



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

Justine Marie Cruz

► To cite this version:

Justine Marie Cruz. 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. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2015. Français. <NNT : 2015BORD0221>. <tel-01359188>

HAL Id: tel-01359188

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01359188>

Submitted on 2 Sep 2016

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 Justine Cruz

**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

Sous la direction de : Hélène BUDZINSKI
Co-encadrement : Marie-Hélène DEVIER

Soutenue le 26 octobre 2015

Membres du jury :

M. GASPERI, Johnny	Université de Paris-Est Créteil	Rapporteur
M. MILLET, Maurice	Université de Strasbourg	Rapporteur
M. ALLAN, Ian	Norwegian Institute of Water Research	Examineur
M. MAZELLIER, Patrick	Université de Bordeaux	Examineur
Mme. DEVIER, Marie-Hélène	Université de Bordeaux	Co-encadrante
Mme. BUDZINSKI, Hélène	CNRS	Directrice de thèse

UMR CNRS EPOC Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux

Affiliation

Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC)

UMR 5805 CNRS

L'équipe de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC)

Université de Bordeaux

Batiment A12, 2^{ème} étage Ouest

351 cours de la Libération

33405 Talence

France

Avant-propos

Avant d'entrer dans le vif du sujet (de thèse), je profite de ces quelques pages de liberté pour exprimer toute ma reconnaissance à ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'élaboration de ces travaux.

Ils ont été menés dans le cadre des programmes de Recherche ETIAGE et ARENBI. Les différents financeurs et partenaires (Région Aquitaine, le CPER A2E, le FEDER, Bordeaux Métropole, SUEZ, l'agence de l'eau Adour-Garonne, l'ONEMA, l'Agence Nationale de la Recherche française (ANR), le Labex COTE) sont vivement remerciés pour leur soutien. Je remercie également l'UMR EPOC pour son accueil au sein du laboratoire.

Je remercie Johnny Gaspéri, Maître de conférences à l'Université de Paris-Est Créteil et Maurice Millet, Professeur à l'Université de Strasbourg de m'avoir fait l'honneur d'accepter de rapporter mon travail. Je vous remercie pour le temps que vous avez consacré à la lecture du manuscrit et la rédaction des rapports. Je remercie également Ian Allan, chercheur au Norwegian Institute of Water Research et Patrick Mazellier, Professeur à l'Université de Bordeaux pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie l'ensemble des membres du jury pour les échanges constructifs que nous avons eu lors de la soutenance et pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

Hélène, je t'adresse mes plus sincères remerciements. Je te remercie bien sûr pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, fait confiance pour le mener à bien et m'avoir permis de le faire dans des conditions exceptionnelles, tant matérielles qu'humaines... Mais je te remercie surtout pour tout le reste ! Merci pour ce cours en mars 2010 où tu as éveillé mon intérêt pour la Recherche ! Ce jour a clairement changé le cours de ma vie. Merci pour tous nos échanges riches et constructifs et ta disponibilité (et ce malgré ton emploi du temps chargé) qui ont fait de ce travail ce qu'il est aujourd'hui.

Marie-Hélène, je te remercie également chaleureusement ! Merci pour tes conseils et tes encouragements tout au long de ma thèse et ton implication dans le projet ARENBI, que ce soit dans la réflexion ou dans la réalisation. Je ne suis pas prête d'oublier que nous avons bravé la gravité à maintes reprises dans les entresols douteux ou au sommet des escabeaux...

Merci à toutes les deux pour votre encadrement ! J'ai énormément appris avec vous, travailler à vos côtés est une chance.

Toute cette aventure a commencé lors d'un stage de Master 1 où j'étais plus que novice dans le domaine... Merci à Angel et Nathalie T. qui ont largement contribué à ma formation.

J'adresse un remerciement particulier à Karyn qui a passé de longues heures à m'accompagner sur les GC-MS/MS. Merci pour ta confiance, grâce à toi les férules n'ont (presque) plus de secrets pour moi ! Je te remercie plus largement pour tout ce que tu m'as apporté pendant ma thèse, tu es une mine de savoir.

Parce que les pesticides s'analysent également en LC... Je remercie également chaleureusement Patrick pour la formation sur les LC-MS/MS ! Merci pour ta patience, ta bonne humeur, les cours de montage/démontage de colonne et tous tes conseils face aux chromatogrammes parfois capricieux.

Je tiens plus généralement à remercier l'ensemble des membres de l'équipe LPTC, permanents et non permanents, qui ont pu m'aider lors de ma thèse et tout simplement pour les bons moments partagés.

J'exprime toute ma gratitude à ceux qui m'ont plus particulièrement aidée pour l'acquisition des données. Merci à ceux qui m'ont accompagnée sur le terrain pour les missions « Estuaire », « STEP » (et ce malgré les loups, n'est-ce pas Julie), merci à ceux qui ont géré les prélèvements en mon absence, merci au Cluster ATMO pour la semaine d'échantillonnage actif. Merci également aux stagiaires que j'ai encadrés, avec un clin d'œil particulier à Ismaël et Anaïs qui ont passé plusieurs mois avec moi.

J'adresse également un clin d'œil particulier à l'ensemble des doctorants que j'ai pu côtoyer. Merci aux « anciens » pour leurs bons conseils, merci à ceux qui m'ont suivie (mention spéciale pour Geoffroy... Du master à la thèse !) pour leur soutien, et j'encourage ceux qui sont en train de constituer leur travail de thèse !

Je souhaite également adresser un remerciement particulier à tous ceux qui ont partagé et partagent « l'antre de la 202 ». Merci Gabriel pour ta gentillesse et nos fous rires, tu as été un élément majeur dans ce vaste éventail. Merci Vincent pour toujours me comprendre, même quand j'ai les « plombs qui pètent ». Merci Virginie pour ton soutien sans faille, tes encouragements qui font toujours du bien, tu as CLAIREment contribué à ce travail. Merci également à ceux qui ont pris le temps de passer tard le soir pour me dire au revoir lors de ma pleine période de rédaction.

Merci encore à tous, pour les bons moments partagés, de la paillasse à la pause-café en passant par le déjeuner.

Parce que sans eux je n'y serais jamais arrivée, je tiens à remercier les membres de ma famille, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, et ce même bien avant le début de cette thèse. Merci de m'avoir toujours laissée suivre mes propres choix tout en m'apportant un soutien sans faille. Evoluer dans un tel environnement est une chance incommensurable. Merci également à mes amis, amies et à ma belle-famille pour leur soutien. J'adresse un remerciement particulier à tous ceux qui m'ont soutenue pendant l'épisode de la jambe cassée, sans vous je ne sais pas ce que j'aurais fait.

Enfin Jérémie, je te remercie simplement pour... Absolument tout.

Finalement je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont partagé avec moi la journée du 26 octobre 2015. Merci à tous d'avoir fait de cette journée un moment très spécial de ma vie professionnelle que je ne suis pas prête d'oublier. Je remercie également ceux qui n'ont pas pu être présents ce jour-là mais qui n'ont pas manqué de me témoigner leurs encouragements.

Sommaire général

ABREVIATIONS	16
INTRODUCTION GENERALE	19
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	23
I. PROBLEMATIQUES LIEES A L'UTILISATION DE PESTICIDES.....	25
II. APPLICATION A L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE.....	40
III. METHODES D'EXTRACTION ET D'ANALYSE	51
ENJEUX LIES A L'ANALYSE DES PESTICIDES EN GIRONDE	68
OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE	70
CONTEXTE DES TRAVAUX DE THESE ET PROGRAMMES DE RECHERCHE ASSOCIES	71
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	73
I. MOLECULES ETUDIEES : CHOIX ET PROPRIETES	75
II. ECHANTILLONNAGE : DESCRIPTION DES SITES/SYSTEMES ETUDIES ET PRELEVEMENTS ASSOCIES	95
III. QUANTIFICATION DES COMPOSES.....	111
IV. VERIFICATION DE LA QUALITE DES ANALYSES.....	113
V. METHODES INSTRUMENTALES	115
CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT ET VALIDATION DES METHODES	135
I. EXTRACTION DES MATRICES SOLIDES.....	137
II. EXTRACTION DES MATRICES AQUEUSES.....	140
PUBLICATION N°1 : STIR-BAR SORPTIVE EXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY TANDEM MASS SPECTROMETRY METHOD FOR HIGH SENSITIVE MONITORING OF FIPRONIL AND ITS METABOLITES IN WATER: APPLICATION TO GARONNE RIVER SYSTEM (FRANCE)	153
BILAN DE L'ECHANTILLONNAGE, MOLECULES RECHERCHEES ET ANALYSES EFFECTUEES	166
CHAPITRE IV : SOURCES ET PRESENCE DES PESTICIDES EN GARONNE ESTUARIENNE	169
I. CARACTERISATION DES STATIONS D'EPURATION DE BORDEAUX	171
II. SUIVI DU COMPARTIMENT AQUATIQUE DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE	189
III. COMPARAISON AVEC UNE RIVIERE A FAIBLE DEBIT : LA JALLE DE BLANQUEFORT	218
IV. CONCLUSION : IMPACTS AGRICOLES ET URBAINS SUR LA CONTAMINATION DE LA GARONNE ESTUARIENNE PAR LES PESTICIDES (SYNTHESE DES RESULTATS DE LA PUBLICATION N°2)	224
PUBLICATION N°2 : AGRICULTURAL AND URBAN CONTRIBUTION TO THE GARONNE RIVER (FRANCE) CONTAMINATION BY PESTICIDES	235

CHAPITRE V : COMPORTEMENT ET DEVENIR DES PESTICIDES EN ESTUAIRE DE LA GIRONDE	259
I. ETUDE D'UN CYCLE DE MAREE	261
II. REPARTITION PHASE DISSOUTE ET PARTICULAIRE	267
III. EXPERIENCES DE DEGRADATION	275
IV. BILAN DU DEVENIR DES PESTICIDES EN GARONNE ESTUARIEENNE	282
CHAPITRE VI : CALIBRATION ET APPLICATION DU POCIS	285
I. SUIVI DE LA CONTAMINATION DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF	287
II. CALIBRATION DU POCIS POUR LE SUIVI DU FIPRONIL ET DES METABOLITES EN ESTUAIRE DE LA GIRONDE (SYNTHESE DES RESULTATS DE LA PUBLICATION N°3)	294
III. TEST DE L'INFLUENCE DE LA MODIFICATION DES MEMBRANES	300
IV. APPORTS ET INCONVENIENTS DE L'ECHANTILLONNAGE PASSIF PAR RAPPORT A L'ECHANTILLONNAGE PONCTUEL	301
PUBLICATION N° 3 : CALIBRATION OF POLAR ORGANIC CHEMICAL INTEGRATIVE SAMPLER (POCIS) AND ITS APPLICATION FOR MONITORING FIPRONIL IN THE GARONNE RIVER (FRANCE)	305
CHAPITRE VII : LE FIPRONIL ET SES METABOLITES DANS LES EAUX DE SURFACE EN FRANCE METROPOLITAINE ET DANS LES DOM	321
I. PRESENCE DU FIPRONIL ET DE SES METABOLITES DANS LES EAUX DE SURFACE DE FRANCE METROPOLITAINE ET DES DEPARTEMENTS D'OUTRE-MER (SYNTHESE DES RESULTATS DE LA PUBLICATION N°4)	323
II. AUTRE VISUALISATION DES DONNEES	328
III. CONCLUSION	329
PUBLICATION N°4 : OCCURRENCE OF FIPRONIL AND ITS METABOLITES IN FRENCH SURFACE WATERS	331
CHAPITRE VIII : IMPACT DES EPANDAGES SUR LES TENEURS EN PESTICIDES DES MILIEUX EAU, AIR ET SOLS D'UN CHATEAU VITICOLE	349
I. TENEURS EN PESTICIDES DANS LES SOLS	352
II. TRANSFERT VERS LE MILIEU ATMOSPHERIQUE : SUIVI PAR ECHANTILLONNAGE ACTIF	364
III. TRANSFERT VERS LE MILIEU ATMOSPHERIQUE : SUIVI PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF DE FEVRIER A DECEMBRE 2013	377
IV. TRANSFERT VERS LES MILIEUX AQUATIQUES.....	393
V. BILAN DES TENEURS EN PESTICIDES DES MILIEUX SOL, AIR ET EAU D'UN CHATEAU VITICOLE	399
SYNTHESE DES TRAVAUX	403
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	410
ANNEXES	413
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	459
LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES	479

Abréviations

ACP	Analyse en Composante Principale
AIRAQ	Association pour la surveillance de la qualité de l'air en aquitaine
AcEt	acétate d'éthyle
AFFSET	Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail
AMPA	acide aminomethylphosphonique
ANSES	Agence Nationale de la Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ASE	Accelerated Solvent Extraction (extraction accélérée par solvant)
BNV-d	Banque Nationale des Ventes pour les Distributeurs
C PRC	concentration du PRC dans l'échantillonneur exposé
C PRC _{non exposé}	concentration du PRC dans l'échantillonneur non exposé
Cm	concentration moyenne du composé dans le milieu
COSV	Composé Organique Semi Volatil
COV	Composé Organique Volatil
CUB	Communauté Urbaine de Bordeaux
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCM	dichlorométhane
DL50	Dose Létale 50 %
DOM	Département d'Outre Mer
EAJ	Emploi Autorisé au Jardin
EDA	Analyse Dirigée par l'Effet
EFSA	European Food Safety Authority (Autorité européenne de sécurité des aliments)
EP	Echantillonneur Passif
GAPS	Global Atmosphérique Passive Sampling
GC	chromatographie en phase gazeuse
GC-MS/MS	chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem
ha	hectare
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
Ka	Constante de dissociation dans l'eau
ke PRC	coefficient de désorption du PRC
ke PRC _{cal}	coefficient de désorption du PRC établi par calibration en laboratoire
ke PRC _{in situ}	coefficient de désorption du PRC in situ
K _{oc}	Coefficient de partage eau/carbone organique (mL/kg)
K _{ow}	Coefficient de partage octanol/eau
LC	chromatographie en phase liquide
LC-MS/MS	chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem
LMRs	Limite Maximale Résidus
MAE	Microwave Assisted Extraction (extraction assistée par microondes)
MeOH	méthanol
métolachlore ESA	métolachlore acide sulfonique

métolachlore OA	métolachlore acide oxanilique
MES	Matière En Suspension
MRM	Multiple Reaction Monitoring
NODU	NOmbre de Doses Unités
NOEC	No Observed Effect Concentration (concentration maximale sans effets observés)
NQE	Norme Qualité Environnementale
NQE-CMA	Norme Qualité Environnementale - Concentration Maximale Admissible
NQE-MA	Norme Qualité Environnementale - Moyenne Annuelle
Ns	quantité du composé dans l'échantillonneur
OC	Carbone Organique
ONEMA	Office National Eau Milieux Aquatiques
PC	Polycarbonate
Pa	Pascal
PCB	polychlorobiphényle
PDMS	polyméthethylsiloxane
PES	polyéthersulfone
pKa	= - log (Ka)
PNEC	Predicted No Effect Concentration (concentration maximale prévue sans effet)
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Sampler
POPs	Polluants Organiques Persistants
PRC	Performance Reference Compounds (composés de référence et de performance)
ps	pois sec
PUF	Polyuréthane Foams (mousses en polyuréthane)
R _s	taux d'échantillonnage
R _{s cal}	taux d'échantillonnage établi par calibration en laboratoire
R _{s in situ}	taux d'échantillonnage in situ
S/N	rapport signal sur bruit
SA	Substance Active
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
SPE	Solid Phase Extraction (extraction sur phase solide)
SPMD	Semi-permeable membrane devices
SPME	Solid Phase Micro-Extraction (micro extraction sur phase solide)
STEP	STation d'Épuration
t	durée d'exposition
TR	Temps de Rétenion
UPJ	Union pour la protection des Jardins
UIPP	Union des Industries pour la Protection des Plantes
ZNA	Zone Non Agricole

Introduction générale

L'usage des pesticides remonte à l'Antiquité, avec l'utilisation de soufre, d'arsenic ou encore de tabac, mais c'est le développement de la chimie organique après la Seconde Guerre Mondiale qui marque l'arrivée des molécules de synthèse. Les pesticides connaissent alors un fort développement car ils permettent de répondre à un enjeu majeur : nourrir la planète. Entre 1945 et 1985 la consommation de pesticides a doublé tous les 10 ans et est devenue presque indispensable à l'agriculture moderne. S'ils ont permis un grand progrès en augmentant les rendements et la production alimentaire, les scientifiques et l'opinion publique s'intéressent aujourd'hui aux conséquences de l'omniprésence de ces molécules sur la santé humaine et l'environnement. Leurs possibles effets cancérogènes, de perturbation endocrinienne (Roberts et al. 2007, Annamalai & Namasivayam 2015), ou encore le lien possible avec l'autisme et la surmortalité des abeilles (EFSA 2013) sont notamment au cœur des problématiques.

La France est le premier consommateur européen en pesticides (quatrième si l'on rapporte la consommation à la production végétale) et le quatrième au niveau mondial. 78000 tonnes de pesticides ont été utilisées en 2008 en France et 2,442 milliards d'euros ont été dépensés en 2006 (Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2015). Cette utilisation n'est pas répartie de manière égale sur l'ensemble du territoire : le Nord, l'Aquitaine et le Bassin Méditerranéen faisant partie des zones les plus consommatrices en France (Ministère de l'Agriculture de l'Alimentation de la Pêche de la Ruralité et de l'Aménagement du Territoire 2011).

La Gironde est un département à forte tradition agricole et se positionne au 5^{ème} rang des départements agricoles français en valeur (Chambre d'agriculture Gironde 2010). La culture prédominante, en termes de nombre d'exploitations mais aussi de surface agricole est la viticulture, qui représente 50 % de la surface cultivée (≈120 000 ha). S'en suivent ensuite les fourrages et les céréales, avec une prédominance de la culture du maïs doux. Ainsi les molécules spécifiques aux traitements des vignes, comme les fongicides, ou les herbicides utilisés pour les traitements en prélevée du maïs, font partie des pesticides les plus vendus en tonnages sur le bassin Adour-Garonne (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2012). En plus de cette pression agricole, des pesticides peuvent être utilisés en milieu urbain, notamment dans les grandes agglomérations comme Bordeaux. Il s'agit de la 6^{ème} métropole française, comptant environ 240 000 habitants, environ 700 000 pour toute la communauté urbaine. L'utilisation d'herbicides y a été supprimée (Ville de Bordeaux 2015) pour l'entretien des parcs et jardins, mais tous les autres usages en milieu urbain (utilisation de désherbants ou d'insecticides par les particuliers pour le jardinage amateur, utilisation d'anti-termite, antiparasitaire, de produits de protection...). Toutes ces molécules peuvent alors constituer une source de contamination pour le réseau d'assainissement ; les stations d'épuration de Bordeaux et *in fine* pour le milieu récepteur, la Garonne.

Introduction générale

Les pesticides s'inscrivent donc dans une dualité agricole/urbaine ce qui complexifie l'étude des sources et des voies d'exposition. Ainsi, l'objectif général de ce travail a été de caractériser la contamination des milieux eau, air et sols en Gironde, d'essayer d'en identifier les sources mais aussi les facteurs pouvant l'influencer.

Il s'est plus particulièrement porté sur deux grandes thématiques, l'une liée à l'impact des apports agricoles et urbains sur la contamination de la Garonne par les pesticides (en lien avec le programme de Recherche ETIAGE) et l'autre liée à l'impact des épandages sur la contamination des milieux eau, air et sols d'un château viticole (en lien avec le programme de Recherche ARENBI). Bien que différentes, ces deux thématiques soulèvent des problématiques communes, comme par exemple l'enjeu de la stratégie d'échantillonnage ou encore le développement de méthodologies d'extraction et d'analyse spécifiques, notamment autour de l'échantillonnage passif.

Une étude menée par échantillonnage passif entre 2010 et 2012 (Belles 2012) avait déjà montré l'impact des apports agricoles sur la contamination de la Garonne par les pesticides avec des pics printaniers en S-métolachlore (un herbicide utilisé pour le désherbage en prélevée du maïs entre avril et juin) mais aussi avec des pics hivernaux en métabolites du S-métolachlore (métolachlore OA et ESA) en lien avec la pluie et/ou la remontée de la nappe phréatique. Les apports urbains en pesticides en revanche n'avaient jamais été caractérisés au sein de l'agglomération bordelaise. Dans le cadre du programme de Recherche ETIAGE, il a donc été entrepris de rechercher des pesticides dans les effluents d'entrée et de sortie des 2 principales stations d'épuration bordelaises. Une campagne d'échantillonnage a été menée de mai 2012 à mars 2013 avec le prélèvement chaque mois de 3 échantillons (3 jours consécutifs) moyennés 24 heures. Deux protocoles d'extraction et d'analyse ont été appliqués pour la recherche de 58 pesticides différents. L'un des enjeux de ce travail de thèse a été d'optimiser ces deux protocoles afin qu'ils soient applicables pour l'analyse ultra-trace des matrices complexes tels que les effluents de station d'épuration mais aussi des milieux dilués tels que l'estuaire de la Gironde. Une fois les données acquises, l'objectif a été d'identifier les pesticides « traceurs » des effluents urbains et d'étudier leur présence dans l'estuaire de la Gironde.

Un travail plus spécifique a été effectué sur le fipronil. Il s'agit d'un insecticide aujourd'hui interdit en France pour une utilisation agricole mais qui reste très présent dans les produits antiparasitaires notamment pour un usage vétérinaire (pipettes antipuces). Cette molécule quantifiée en station d'épuration à des concentrations de l'ordre de la cinquantaine de ng.L^{-1} n'était pas détectée en Garonne, la limite de détection de la méthode alors utilisée étant de $2-4 \text{ ng.L}^{-1}$. Or il s'agit d'un pesticide ayant une toxicité avérée envers les organismes aquatique et sa concentration prédite sans effet (PNEC) est de $0,77 \text{ ng.L}^{-1}$. Un enjeu écologique a donc été identifié et ces travaux de thèse se sont attachés à développer une nouvelle technique basée sur la stir-bar sorptive extraction (SBSE) capable de détecter le fipronil en concentration au moins égale à sa PNEC. De plus, étant donné les avantages majeurs de l'utilisation de l'échantillonnage passif, un développement des Polar Organic Chemical Integrative samplers (POCIS) a été effectué pour le suivi de cette molécule.

Enfin, le dernier objectif de cette première thématique a été de faire une étude préliminaire sur le comportement des pesticides en lien avec les principales caractéristiques de la Garonne comme par exemple l'influence d'un cycle de marée, de la présence des particules du bouchon vaseux sur la répartition des pesticides sur la phase dissoute et particulaire ou encore sur un pouvoir potentiel de dégradation des molécules.

La deuxième grande thématique de ce travail de thèse a été l'étude des pesticides utilisés plus particulièrement en milieu viticole dans le cadre du programme de Recherche ARENBI. L'objectif général était de caractériser l'impact des épandages de pesticides sur les teneurs dans les milieux eau, air et sol du château viticole. Ce programme a permis d'établir un partenariat avec un château viticole et donc d'avoir accès au site pour les prélèvements mais aussi à la liste des molécules appliquées. L'analyse de ces pesticides spécifiques n'était pas établie au laboratoire et un travail de développement analytique a dû être effectué. L'un des premiers objectifs a donc été de sélectionner des molécules pertinentes et de mettre au point des techniques analytiques sensibles, capables de mettre en avant les faibles niveaux de contamination. De plus, étant donné la diversité des milieux étudiés (eau, air et sols), des techniques d'extraction des matrices liquides mais aussi solides ont été développées. Un travail particulier a été effectué sur la mise en œuvre d'échantillonneurs passifs atmosphériques, les mousses en polyuréthane (PUF), car ce sont des outils simples à mettre en œuvre et compatibles avec l'analyse de bon nombre de pesticides appliqués.

Ainsi le **Chapitre I** pose les problématiques liées à l'étude des pesticides dans l'environnement comme les enjeux liés à la recherche de molécules présentes en faibles concentrations et plus particulièrement celles liées à l'estuaire de la Gironde, qui est un milieu changeant et turbide. Les stratégies d'échantillonnage mises en place et les méthodes utilisées ou développées afin de caractériser de manière sensible et robuste les 3 compartiments environnementaux sont décrites **Chapitre II**, et les performances de ces différentes méthodes sont présentées **Chapitre III**.

Le **Chapitre IV** traite des résultats obtenus dans le cadre du programme ETIAGE, à savoir la caractérisation de la contamination de la Garonne estuarienne par les pesticides et plus particulièrement l'étude des sources agricoles et urbaines. Le comportement et le devenir de ces composés sont présentés dans une approche préliminaire, **Chapitre V**.

La suite des travaux se focalise sur une molécule d'intérêt mise en avant par les résultats précédents, le fipronil. Le **Chapitre VI** présente le développement de l'outil POCIS et son application pour le suivi en Garonne et le **Chapitre VII** présente un large screening du fipronil dans les eaux de surface de France métropolitaine et des Départements d'Outre-Mer.

Enfin, le **Chapitre VIII** traite les résultats obtenus dans le cadre du programme ARENBI, à savoir l'étude de l'impact des épandages de pesticides sur la contamination des compartiments sol, air et eau d'un château viticole.

Chapitre I : Bibliographie

I. PROBLEMATIQUES LIEES A L'UTILISATION DE PESTICIDES.....	25
1) <i>Contexte réglementaire et plans de surveillance</i>	25
a. Définitions et contexte réglementaire.....	25
b. Limites règlementaires : denrées alimentaires et eau potable	26
c. Directive Cadre sur l'eau (DCE).....	26
d. Le plan Ecophyto.....	27
2) <i>Les pesticides : utilisations et propriétés physico-chimiques</i>	28
a. Usages et pratiques : sources des pesticides dans l'environnement.....	28
b. Les pesticides : généralités et principales propriétés physico-chimiques.....	29
3) <i>Transfert des composés vers l'environnement et exposition des populations</i>	31
a. Comportement des pesticides dans l'environnement : migration et dégradation	31
i. Volatilisation et contamination du milieu atmosphérique	31
ii. Dépôt et contamination des sols.....	33
iii. Passage vers les eaux de surface et souterraines.....	33
iv. Répartition phase dissoute et particulaire et passage vers le compartiment sédimentaire	36
b. Comportement des pesticides en milieu urbain	36
4) <i>Risques de la présence de pesticides pour la santé humaine et l'environnement</i>	38
a. Effets des pesticides	38
b. Indicateurs de toxicité	39
II. APPLICATION A L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE.....	40
1) <i>Caractéristiques de l'estuaire de la Gironde</i>	40
a. Débits.....	41
b. Impact de la marée.....	42
c. Bouchon vaseux.....	42
2) <i>Sources possibles de la présence de pesticides en Gironde</i>	43
a. Pressions agricoles.....	43
b. Pressions urbaines	45
3) <i>Connaissances sur la contamination de l'estuaire de la Gironde par les pesticides</i>	45
a. Milieu aquatique.....	45
b. Milieu atmosphérique	47
c. Sols.....	48
III. METHODES D'EXTRACTION ET D'ANALYSE	51
1) <i>Techniques d'extraction des matrices solides</i>	51
a. Extraction assistée par micro-ondes (MAE).....	52
b. Extraction accélérée par un solvant à haute température et pression (ASE)	52
2) <i>Techniques d'extraction des matrices liquides</i>	52
a. Extraction sur phase solide (SPE).....	53
b. Micro-extraction sur phase solide (SPME).....	55
c. Stir-bar sorptive extraction (SBSE).....	56
3) <i>Echantillonnage passif</i>	58
a. Echantillonnage passif du milieu atmosphérique	58
i. Semi-permeable membrane devices (SPMD).....	59
ii. Polyurethane foams (PUF).....	59
b. Echantillonnage passif des milieux aquatiques.....	61
c. Echantillonnage passif des sols et sédiments	65
4) <i>Techniques d'analyse</i>	65

I. Problématiques liées à l'utilisation de pesticides

Les pesticides sont connus depuis l'Antiquité, avec par exemple l'utilisation du tabac pour ses propriétés insecticides, mais c'est au XX^{ème} siècle, avec les progrès en chimie organique que les molécules de synthèse apparaissent (Observatoire des résidus de pesticides 2013). Ils constituent un énorme progrès pour l'agriculture moderne, en augmentant les rendements de production et se développent même pour une utilisation domestique. Cependant, étant donné leur potentiel toxique, la contamination avérée des différents compartiments environnementaux est problématique. Leur présence est donc de plus en plus surveillée et leur utilisation encadrée. Cette surveillance comporte de nombreux enjeux, car il existe un grand nombre de pesticides qui sont utilisés pour des usages très variés.

1) Contexte réglementaire et plans de surveillance

a. Définitions et contexte réglementaire

Les pesticides peuvent être classés en fonction du type d'organisme qu'ils combattent. Les herbicides ont été créés pour lutter contre les espèces végétales adventices, c'est-à-dire celles qui se sont développées là où elles n'étaient pas désirées, en empêchant le mécanisme de photosynthèse, en inhibant la synthèse de lipides et d'acides aminés ou encore en perturbant leur croissance. Les insecticides luttent contre les insectes, en bloquant leur développement, en empêchant leur reproduction ou en interférant avec leur système nerveux. Les fongicides eux sont destinés aux champignons, en s'attaquant aux spores ou à leur perméabilité membranaire.

D'un point de vue réglementaire, le mot « pesticide » désigne :

***Les produits phytopharmaceutiques** (encadrés par la Directive 91/414/CEE), qui comprennent « les substances actives (SA) utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes (plantes, animaux, champignons, bactéries) pouvant nuire au développement des cultures ». Ils peuvent être utilisés en agriculture mais aussi pour des usages non agricoles.

La Directive 91/414/CEE de l'Union Européenne encadre et harmonise la mise sur le marché et le suivi post homologation des pesticides. Les molécules dont l'utilisation est autorisée sont inscrites en Annexe 1 de cette Directive. Les textes du « paquet pesticide » adopté en 2009 et entré en vigueur en 2011 complètent ce règlement de manière à « réduire de façon sensible les risques liés aux pesticides ainsi que leur utilisation et ce dans une mesure compatible avec la protection des cultures » (Observatoire des Résidus de Pesticides 2015). Les premiers retours indiquent cependant que cette mesure est difficile à appliquer (Le Monde 2014). La réglementation française peut être plus stricte et les substances actives autorisées et le type d'usage associé sont répertoriées dans la base e-phy, gérée par le Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la forêt (<http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>).

***Les biocides** (encadrés par la Directive 98/8/CE), qui sont « des substances actives ou des préparations contenant une ou plusieurs substances actives destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique ».

La Directive 98/8/CE classe les biocides en 4 groupes : les désinfectants (hygiène humaine ou vétérinaire), les produits de protection (protection des matériaux), les produits antiparasitaires (rodenticides, avicides, mollusquicides...) et les « autres » (produits antisalissure, produits utilisés dans l'embaumement). Les Annexes I et IA recensent les substances biocides autorisées.

***Les antiparasitaires à usage vétérinaire** (encadrés par la Directive 2001/82/CE) qui peuvent être appliqués sur les animaux domestiques ou d'élevage.

b. Limites règlementaires : denrées alimentaires et eau potable

La surveillance de résidus de pesticides dans les denrées alimentaires est très encadrée. Des limites maximales de résidus (LMR) dans les denrées sont établies par couple "matière active-denrée"(Observatoire des résidus de pesticides 2013). Il existe également des limites pour les eaux brutes destinées à la potabilisation (maximum de $2.\mu\text{g.L}^{-1}$ par pesticide et $5.\mu\text{g.L}^{-1}$ au total) et pour les eaux du robinet (maximum de $0,1.\mu\text{g.L}^{-1}$ par pesticide, et $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ au total). En revanche, il n'existe pas de réglementation pour les milieux air et sols.

c. Directive Cadre sur l'eau (DCE)

En ce qui concerne les eaux de surface et souterraines, la DCE a pour objectif global d'atteindre le bon état écologique des masses d'eau pour 2027 (initialement prévu pour 2015). Dans ce contexte, une liste de 45 (liste révisée en 2013) substances dites « prioritaires » ou « pertinentes » a été établie. Des normes de qualité environnementales (NQE) sont associées à ces substances. Il s'agit de la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement » (INERIS 2013a). Ces NQE portent soit sur la concentration moyenne annuelle (NQE-MA) soit sur une concentration maximale (NQE-CMA) à ne pas dépasser.

Les 21 pesticides (ou groupes de pesticides), leur NQE-MA et NQE-CMA associées sont donnés Tableau 1. Il s'agit pour la plupart de molécules dont l'utilisation est d'ores et déjà interdite. Les apports à l'environnement sont donc limités et les NQE, dont les valeurs sont globalement de l'ordre de la dizaine ou la centaine de ng.L^{-1} , sont rarement dépassées. Ainsi, en 2011, les pesticides ne sont pas source de déclassement important au regard de la DCE (Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2013). A noter cependant que ces données ne tiennent pas encore compte des derniers ajouts de molécules dont plusieurs sont encore autorisées comme par exemple le quinoxifène, la cyperméthrine ou le dichlorvos. Les limites de ces composés, qui devront être respectées à partir de 2018 (Actu Environnement 2013), sont plus basses que les autres. Les différentes NQE de la cyperméthrine vont par exemple de la dizaine de pg au ng.L^{-1} .

Tableau 1. Pesticides de la liste prioritaire de la DCE et NQE-MA/CMA ($\mu\text{g.L}^{-1}$) associées (Journal Officiel de l'Union européenne 2013)

	NQE-MA eaux de surfaces intérieures et "autres"	NQE-CMA eaux de surfaces intérieures et "autres"
alachlore	0,3	0,7
atrazine	0,6	2
chlorfenvinphos	0,1	0,3
chlorpyrifos-ethyl	0,03	0,1
aldrine, dieldrine, endrine, isodrine	$\Sigma = 0,01$	sans objet
diuron	0,2	1,8
endosulfan	0,005 et 0,0005	0,01 et
hexachlorobenzène		0,05
lindane	0,02	0,04 et 0,02
isoproturon	0,3	1
simazine	4	4
trifluraline	0,03	sans objet
dicofol	$1,3 \cdot 10^{-3}$ et $3,2 \cdot 10^{-6}$	sans objet
quinoxifène	0,15	2,7
aclonifène	0,12 et 0,012	0,12 et 0,012
bifénox	0,012 et 0,0012	0,04 et 0,004
cybutryne (irgarol)	0,0025	0,016
cyperméthrine	$8 \cdot 10^{-5}$ et $8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$ et $6 \cdot 10^{-5}$
dichlorvos	$6 \cdot 10^{-4}$ et $6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$ et $7 \cdot 10^{-5}$
heptachlore	$2 \cdot 10^{-7}$ et $1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-5}$
terbutryne	0,065	0,34

En revanche, des pesticides très fréquemment détectés et en concentrations importantes comme le glyphosate et son métabolite, l'acide amino méthyl phosphonique (AMPA) (Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2013), ne sont toujours pas suivis. Ainsi, la seule considération de la liste des substances de la liste prioritaire ne reflète pas totalement la contamination du milieu et il est nécessaire de prendre en compte d'autres molécules.

d. Le plan Ecophyto

En complément de ces points réglementaires, la France a initié en 2008, à la suite du Grenelle de l'environnement, le plan Ecophyto qui vise à réduire d'ici 2018 50 % l'utilisation des produits phytosanitaires, tout en maintenant une agriculture économiquement performante (Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt 2014). Pour y parvenir, la démarche générale est de former les utilisateurs à des techniques connues et économes en produits phytopharmaceutiques, d'améliorer les informations sur les conditions météorologiques, la présence de maladies ou de ravageurs afin de mieux cibler les traitements, de garantir les compétences de l'ensemble de la chaîne des différents professionnels, et de dynamiser la recherche agronomique.

Malgré la mise en place de plusieurs dispositifs structurants, le plan Ecophyto n'a pas atteint ses objectifs (Potier 2014), et une augmentation de 9,2 % en produits phytosanitaire a été observée en zone agricole entre 2012 et 2013 (Boughriet 2015). C'est pourquoi une nouvelle orientation du plan Ecophyto a été pensée le 30 janvier 2015. Il s'agit toujours de réduire de 50 % l'utilisation de produits phytosanitaires en France, mais d'ici 2025 (Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la Forêt 2015). Les thématiques liées aux problématiques de l'utilisation des pesticides sont donc plus que jamais ancrées dans l'actualité.

2) Les pesticides : utilisations et propriétés physico-chimiques

a. Usages et pratiques : sources des pesticides dans l'environnement

Le marché mondial des pesticides représente 40 milliards de dollars. Ce chiffre est en légère augmentation depuis 2006 (UIPP 2013) et dépend des conditions météorologiques. L'Europe représente la plus grande part du marché (27,7 %), suivie de près par l'Asie, l'Amérique latine et l'Amérique du Nord. L'Afrique ne représente que 4 % du marché mondial. Au niveau européen, la France représente la plus grande part du marché mais n'est qu'au troisième rang si l'on considère la consommation rapportée au nombre d'hectares cultivés.

Afin d'appréhender de manière pertinente l'étude des pesticides dans l'environnement, il est important d'en connaître les différentes pratiques d'utilisation, afin de cibler les molécules à rechercher mais aussi « les sites » à échantillonner. Depuis 2008, dans le cadre du plan Ecophyto, les ventes de produits phytosanitaires par les distributeurs agréés sont enregistrées dans la BNV-D (Banque Nationale des ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés). Sur la base des informations recueillies, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) a établi une analyse des données pour la période 2008-2011 (INERIS 2013b).

Ce rapport de l'INERIS précise qu'en 2011, sur les 728 substances actives référencées, 478 ont été vendues en France métropolitaine. Ce nombre a augmenté entre 2008 et 2011 mais les quantités ont diminué, ce qui reflète bien les tendances actuelles avec l'utilisation de plusieurs molécules en mélange mais appliquées en faible dose. Ainsi l'indicateur NODU (nombre de doses unités) qui prend en compte la quantité de substance appliquée par rapport à la dose homologuée, a augmenté, ce qui traduit une hausse des traitements à « pleine dose ».

En 2011, les 10 substances actives les plus vendues (en tonnage) étaient le soufre triture ventilé, le glyphosate, le mancozèbe, le chlorméquat chlorure, l'isoproturon, le chlortoluron, le S-métolachlore, le fosetyl-aluminium, le métam sodium et le sulfate de fer. Il s'agit pour la plupart de fongicides et d'herbicides qui représentent approximativement 50 % des ventes. Le glyphosate, à lui seul, représente 13,4 % des ventes.

L'utilisation des pesticides en milieu agricole dépend des pratiques agricoles qui requièrent l'utilisation de produits spécifiques à des moments précis et est directement en lien avec les conditions météorologiques. L'année 2012 a par exemple été marquée par une vague de froid en février, un printemps pluvieux et une fin d'été chaude, ce qui a eu pour conséquence d'augmenter la pression des maladies fongiques, et donc le recours aux fongicides (Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la Forêt 2013).

Même si la plupart des produits phytosanitaires sont employés en agriculture, ils peuvent également être utilisés en zone non agricole (ZNA). Une note de suivi du plan Ecophyto (Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la Forêt 2013) indique que d'après les données de l'Union pour la protection des Jardins (UPJ) la vente de produits phytosanitaires pour les ZNA représenterait environ 10 % des ventes totales (soit 794 t en 2012) ; dont la plupart sont autorisés pour l'emploi en jardin (EAJ). Il y aurait en France 17 millions de jardiniers amateurs. L'utilisation professionnelle de pesticides en ZNA consiste surtout en l'emploi d'herbicides aussi bien sur des surfaces perméables

(parcs, terrains de sport) qu'imperméables (voieries, trottoirs). A noter que l'un des axes du plan Ecophyto vise à réduire l'emploi des pesticides en ZNA.

Une autre catégorie de pesticides utilisée en milieu urbain concerne les produits biocides qui eux ne sont utilisés que pour des emplois en ZNA, que ce soit sous forme de désinfectants (hygiène humaine ou vétérinaire), de produits de protection (du bois, du cuir), de produits antiparasitaires (rodenticides, insecticides) ou encore de peintures antisalissure. Cette catégorie des pesticides regroupe donc un très grand nombre de molécules qui sont omniprésentes que ce soit dans les secteurs industriels, pour assurer l'hygiène des bâtiments ou encore pour un usage domestique. Dans l'état actuel des connaissances, il n'existe pas de données de ventes pour les produits biocides. Un rapport de l'ANSES (Agence Nationale de la Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) a réalisé une synthèse de différents travaux ayant pour but de caractériser l'exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France (ANSES 2010a). Les données concernant l'utilisation de biocides sont celles issues d'études très diverses et ne permettent pas d'appréhender une utilisation globale. Ainsi malgré la complexité de la tâche, il serait pertinent de générer des données globales de l'utilisation des biocides.

Tous comme les usages agricoles, les usages en milieu urbain sont donc très variés. Leur étude est encore plus complexe, puisque les utilisations ne peuvent pas être anticipées (contrairement aux traitements d'une culture spécifique, qui peut se faire à un mois donné). Certains produits, contenus notamment dans les peintures anti-salissures, ne sont d'ailleurs pas « utilisés » à proprement parlé mais diffusés en continu dans l'environnement.

b. Les pesticides : généralités et principales propriétés physico-chimiques

Les pesticides peuvent également être classés en trois grandes catégories : les pesticides inorganiques, les pesticides organométalliques et les pesticides organiques (Calvet 2003). Ces derniers sont très nombreux et appartiennent eux-mêmes à plusieurs grandes familles chimiques, comme par exemple les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les pyréthriinoïdes, les triazines ou les urées. Ces familles sont établies en fonction du groupe fonctionnel principal de la molécule, ce qui est utile pour comprendre ses propriétés physico-chimiques mais non suffisant. En effet, une molécule spécifique appartenant à un groupe peut contenir un groupement particulier qui lui confèrera des propriétés atypiques par rapport aux autres molécules de ce même groupe (Observatoire des résidus de pesticides 2013).

La connaissance de ces propriétés est importante, car ce sont elles qui dictent le comportement des molécules dans l'environnement, leur toxicité ou encore leurs méthodes d'analyse. La liste de paramètres physico-chimiques pertinents à prendre en compte pour l'étude des pesticides est donnée ci-dessous :

- **Pression de vapeur**

Exprimée en Pascal (Pa) ou en millimètre de mercure (mm Hg) la pression de vapeur traduit l'aptitude d'une substance active à se volatiliser : plus cette valeur est élevée et plus la molécule est volatile. Elle dépend de la température et les valeurs sont généralement données pour 25°C. La plupart des pressions de vapeur des pesticides sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} Pa (Calvet 2003). Ceci traduit une volatilité moyenne par rapport à d'autres contaminants. Par exemple, la volatilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est comprise entre 10^{-1} et 10 Pa (INERIS 2010).

- **Constante de Henry**

Exprimée en $\text{Pa}/\text{m}^3/\text{mol}$, la constante de Henry traduit l'aptitude d'une molécule en solution aqueuse à se volatiliser : plus ce coefficient est élevé et plus la molécule aura tendance à passer dans l'atmosphère. Elle dépend également de la température et est généralement donnée pour 25°C. La plupart des constantes de Henry des pesticides sont comprises entre 10^{-8} et 10^{-4} $\text{Pa}/\text{m}^3/\text{mol}$ et les molécules ayant une constante de Henry supérieure à 10^{-5} $\text{Pa}/\text{m}^3/\text{mol}$ sont considérées comme volatiles (Calvet 2003).

- **Coefficient de partage octanol/eau (K_{ow})**

Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) traduit l'hydrophilie ou l'hydrophobicité d'une molécule. Plus ce coefficient est élevé et plus la molécule est considérée comme hydrophobe (ou lipophile). Il dépend de la température et du pH, les valeurs étant généralement données pour 20°C à pH=7. La plupart des K_{ow} des pesticides sont compris entre 10^2 et 10^5 , ce qui traduit une lipophilie moyenne (Calvet 2003). Certains pesticides pouvant se dissocier dans l'eau, il est parfois plus pertinent de considérer le log D qui tient compte de la forme prédominante de la molécule au pH donné. Quand le composé est majoritairement présent sous forme neutre, alors $\log D \approx \log K_{ow}$.

- **Coefficient de partage octanol/air (K_{oa})**

Le coefficient de partage octanol/air (K_{oa}) est l'un des paramètres les plus fiables pour prédire l'affinité d'un composé pour la phase particulaire du compartiment atmosphérique (Hart et al. 2012). Il est lui-même déterminé avec le coefficient de partage octanol/eau et la constante de Henry. Plus un composé a une valeur de K_{oa} élevée et plus il a de probabilités de s'adsorber sur les particules atmosphériques.

- **Coefficient de partage carbone organique/eau (K_{oc})**

Exprimé en $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ de carbone organique (OC), le coefficient de partage carbone organique/eau (K_{oc}) traduit l'affinité d'une molécule pour le carbone organique du sol ou pour l'eau : plus ce coefficient est élevé et plus le pesticide aura une affinité pour le sol, plus il est faible et plus il y a risque de lessivage. Cette valeur dépend fortement du type de sol. Par exemple, les valeurs de K_{oc} déterminées par différentes études pour le metalaxyl varient sur une large gamme, entre 18 et 116 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$, avec une valeur maximale de 1135 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Komárek et al. 2010). Il peut donc avoir deux comportements extrêmes : être très mobile ou au contraire très peu mobile

- **Constante de dissociation dans l'eau (K_a)**

La constante de dissociation dans l'eau donne l'équilibre des formes neutres et ionisées d'une molécule ayant des propriétés acido-basiques. Le plus souvent, c'est le pKa qui est donné à 20°C.

Internet offre un large choix de bases de données recensant toutes ces propriétés mais dont les informations peuvent être contradictoires (ANSES 2010b), d'où l'intérêt d'utiliser des bases de données fiables telles que AGRITOX, qui est gérée par l'ANSES (<http://www.agritox.anses.fr/>).

3) Transfert des composés vers l'environnement et exposition des populations

Les sources de pesticides dans l'environnement sont donc complexes, car ils sont utilisés pour des usages très variés, que ce soit en milieu agricole ou en milieu urbain. En fonction de leurs propriétés physico-chimiques, qui sont également très différentes en fonction des molécules, ils vont migrer dans les différents compartiments de l'environnement et conduire à leur contamination.

a. Comportement des pesticides dans l'environnement : migration et dégradation

Dès son application en milieu agricole (le plus souvent par pulvérisation), le pesticide est en interaction avec l'atmosphère, l'espèce visée et le sol. Ces interactions conditionnent le devenir des pesticides dans l'environnement. La compréhension des phénomènes qui les régissent est donc indispensable afin d'appréhender le mouvement des pesticides dans l'environnement et donc l'éventuelle contamination des différents compartiments.

i. Volatilisation et contamination du milieu atmosphérique

L'épandage est responsable de la présence de la majeure partie des pesticides dans l'atmosphère (Scholtz et al. 2002). Jusqu'à 90 % des pesticides peuvent ne pas atteindre leur cible, rester dans le compartiment atmosphérique (Guigon-Moreau 2006) et se retrouver sous forme d'aérosol. Cette émission dépend de plusieurs facteurs dont la volatilité du produit appliqué, mais aussi de la technique de pulvérisation ou des conditions météorologiques. Il s'agit de processus complexes que la modélisation peut permettre d'anticiper (Bedos et al. 2009). Leur persistance dans l'atmosphère dépend grandement de la photoréactivité de la molécule et de son dépôt. Les pesticides organochlorés par exemple, sont persistants dans l'atmosphère et peuvent être transportés sur de longues distances (Li et al. 2007). Des phénomènes de réémission (des sols ou des plantes) post-application peuvent également avoir lieu (Yusà et al. 2009).

Les pesticides dont la présence est la plus rapportée dans la littérature sont ceux de la classe des organochlorés. Il s'agit de molécules interdites depuis la fin des années 70, mais dont la présence est encore mise en évidence à travers le monde (Gioia et al. 2005, Hung et al. 2005, Scheyer et al. 2005, Park et al. 2011). Les concentrations relevées dans ces différentes études sont assez faibles, de l'ordre du pg à la centaine de pg.m⁻³ et montrent des maximums en cas d'augmentation des températures, ce qui peut être en lien avec une revolatilisation des pesticides contenus dans les sols.

En plus de ces pesticides persistants dans l'atmosphère, il est important de s'intéresser à ceux qui sont « réellement utilisés ». Dès les années 90, la présence de simazine et d'atrazine (dont l'usage était alors encore autorisé) est mise en évidence dans l'atmosphère parisienne à des concentrations de l'ordre du ng.m⁻³ (Chevreuil et al. 1996). Une synthèse des données disponibles sur la présence des pesticides dans l'atmosphère (Yusà et al. 2009) relate que plusieurs dizaines de pesticides appartenant à des classes « d'utilisation récente » (triazines, phénylurées, chloroacétamides...) ont été mis en évidence par différentes études, à des concentrations de l'ordre du pg et du ng par m³

directement en lien avec les applications et dépendant de la localisation du site d'étude par rapport à la zone d'épandage. Ainsi par exemple du parathion-méthyl et du thiobencarbe ont été mis en évidence dans le compartiment atmosphérique dans le Minnesota (Foreman et al. 2000), du chlorotalonil et du metalaxyl au Canada (Yao et al. 2006), du métolachlore, alachlore et trifluraline (Scheyer et al. 2005) et de folpel, kresoxim-méthyl et trifloxystrobine (Schummer et al. 2010) en Alsace et de la trifluraline, de l'acétochlore, de la pendiméthaline et du chlorotalonil dans le centre de la France (Coscollà et al. 2010). Pour ces différentes études, des pics de concentration (de l'ordre de la dizaine de ng.m^{-3}) étaient obtenus après l'application des différents pesticides, ce qui démontre bien d'un impact des traitements sur les concentrations du milieu atmosphérique.

Cette présence n'étant pas réglementée, il n'existe pas de plan de surveillance comme pour l'eau. Néanmoins, un rapport de l'ANSES de 2010 (ANSES 2010c) a réalisé une synthèse de données et dressé un état des lieux de la contamination de l'air en France afin d'initier une réflexion pour la mise en place d'un plan de surveillance (non réglementaire). Parmi les substances les plus fréquemment détectées (de 2001 à 2006) à de fortes concentrations ($> 10 \text{ ng.m}^{-3}$) figurent notamment le folpel, le cyprodonil et l'iprovalicarbe.

Les pesticides étant des composés semi-volatiles, ils peuvent avoir une forte affinité pour la phase particulaire du compartiment atmosphérique (Sauret et al. 2008). Cette répartition entre les deux phases, qui dépend surtout des propriétés physico-chimiques des molécules, peut influencer le transport atmosphérique des pesticides car les molécules peuvent être plus ou moins stables sur la phase particulaire que dans la phase gazeuse. En effet, les temps de demi-vie qui sont donnés par la littérature sont assez courts, de l'ordre de quelques heures, ces temps ont été déterminés par calcul et non expérimentalement, en ne tenant compte que de la part en phase gazeuse. Or les processus de dégradation en phase hétérogène sont différents de ceux en phase homogène et (Pflieger 2009) a par exemple établi expérimentalement un temps de demi-vie de 50 jours pour la terbuthylazine (présente majoritairement en phase particulaire) alors que celui estimé par le modèle est de 1 jour.

Ainsi même si la plupart des études ne présentent que les teneurs globales, certaines s'intéressent à la répartition des pesticides entre les deux phases. (Schummer et al. 2010) rapportent par exemple que si le myclobutanil ou la trifluraline étaient préférentiellement présents en phase gazeuse, l'alachlore ou le métolachlore étaient eux d'avantage présents dans la phase particulaire. Le coefficient de partage octanol/air (K_{oa}), qui tient compte du coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) et de la constante de Henry des molécules apparaît comme étant l'un des paramètres les plus fiables pour prédire la répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire (Hart et al. 2012) mais n'est pas toujours suffisant. Le parathion-méthyl par exemple ($K_{oa} = 8,25$) devrait être préférentiellement présent en phase gazeuse, pourtant (Scheyer et al. 2008) le trouvent majoritairement en phase particulaire. Cette prédominance « inattendue » de la phase particulaire est souvent rapportée et (Yusà et al. 2014) qui expliquent qu'elle peut être liée à la remise en suspension de pesticides contenus dans les sols liés à des petites particules et que l'équilibre n'aurait pas encore été atteint.

ii. Dépôt et contamination des sols

Malgré les innovations qui sont faites dans le domaine de l'application des pesticides, une partie du produit peut être dispersée dans le compartiment atmosphérique ou être déposée sur les sols. Après l'application, les pesticides présents dans l'atmosphère peuvent également se déposer, sous la forme de dépôts secs ou humides (Messing et al. 2013).

Malgré l'impact que les pesticides peuvent avoir sur les écosystèmes édaphiques (Karpouzas et al. 2014, Ng et al. 2014), la contamination des sols est moins bien documentée que celle des autres compartiments et n'est pas réglementée. Tout comme pour le compartiment atmosphérique, c'est la présence des pesticides organochlorés qui est la mieux renseignée. Plusieurs études relèvent leur présence notamment en Asie à des concentrations allant du ng à la centaine de ng.g⁻¹ (Kim & Smith 2001, Sultana et al. 2014, Qu et al. 2015).

Certaines études montrent cependant la présence de pesticides « plus récents » dans les sols, comme par exemple la simazine, le diuron ou le terbuthylazine en Andalousie (Belmonte Vega et al. 2005) ou encore le chorpyrifos et le métolachlore dans des sols prélevés le long d'une rivière en Espagne en concentrations de l'ordre du ng.g⁻¹ (Masiá et al. 2015). Deux études menées sur des sols viticoles de Galice ont montré la présence de certains fongicides comme le cyprodonil et le fludioxonil à des teneurs pouvant aller jusqu'à la centaine de µg.kg⁻¹ après les traitements (Rial-Otero et al. 2004) ou comme le metalaxyl et la procymidone quantifiés également aux plus fortes concentrations (> 1000 µg.kg⁻¹) après les traitements (Bermúdez-Couso et al. 2007). Ceci souligne donc bien l'impact des traitements sur les teneurs en pesticides dans les sols. La teneur des pesticides dans les sols dépend des quantités appliquées mais aussi des propriétés physico-chimiques de la molécule et des sols. Le folpel par exemple n'avait pas été détecté en raison de sa rapide dégradation.

Plus récemment, une étude menée sur des sols viticoles en mars, juin et octobre 2012 en Espagne, a montré la présence des fongicides metalaxyl et triadimenol (concentration maximale = 11,5 et 26,1 µg.kg⁻¹), des herbicides fluometuron et terbuthylazine (concentration maximale = 174,6 et 403,3 µg.kg⁻¹) et de l'insecticide methoxyfenoxyde (concentration maximale = 4,61 µg.kg⁻¹) (Pose-Juan et al. 2015). Les concentrations les plus élevées ont été relevées en mars en lien avec l'application des herbicides.

iii. Passage vers les eaux de surface et souterraines

Les pesticides présents dans le sol après épandage peuvent être lessivés vers des eaux de surface ou souterraines lors des épisodes de pluie. Ce transfert dépend de plusieurs facteurs, dont la valeur du K_{oc} de la molécule, des caractéristiques du sol (teneur en matière organique, pH) et des conditions climatiques (Guimont 2005). Certaines molécules ont déjà été détectées dans des eaux souterraines, comme par exemple l'atrazine et l'un de ses métabolites dans l'aquifère des Trois Fontaines (France), à des niveaux de concentration de l'ordre du µg.L⁻¹ (Baran et al. 2008).

Les pesticides sont recherchés dans le compartiment aquatique depuis plusieurs dizaines d'années (Zoeteman et al. 1980) et leur présence est à l'image des molécules qui sont utilisées. En 1995 par exemple, les cours d'eau français étaient marqués par la présence d'atrazine, simazine, lindane, carbofuran et phénylurées qui étaient alors autorisés (Schiavon et al. 1995).

La contamination par les pesticides des cours d'eau français est actuellement très surveillée par les agences et offices de l'Eau. Ces données (qui regroupent environ 2500 points de mesure) sont synthétisées et publiées chaque année par le ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie. Le rapport des données de 2011 (Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2013) mentionne que sur les 550 pesticides recherchés au total, 377 ont été détectés au moins une fois, sur 93 % des points de mesure. Les concentrations cumulées en pesticides sont les plus élevées pour les régions agricoles (maïsiculture et viticulture), notamment dans le bassin parisien, dans le Sud-Ouest ou le long du Rhône (Figure 1). Les molécules les plus quantifiées en France métropolitaine sont des herbicides ou leurs métabolites : l'AMPA (métabolite du glyphosate), le glyphosate (herbicide largement utilisé) et l'atrazine déséthyl (métabolite de l'atrazine, herbicide dont l'usage est désormais interdit). Les cours d'eau français reflètent donc l'utilisation de molécules actuelles et témoignent encore d'anciennes utilisations.

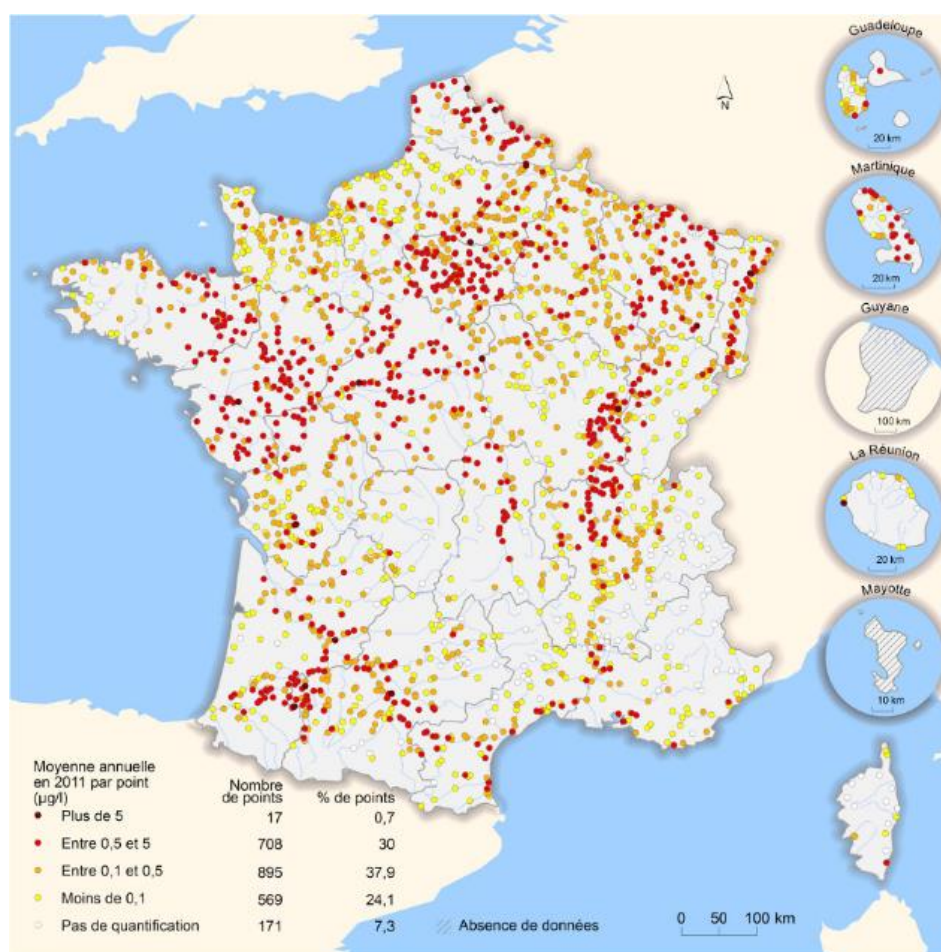


Figure 1. Concentration totale moyenne en pesticides en 2011 (Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2013)

Dans les départements d'outre-mer (DOM), la tendance est différente puisque ce sont des insecticides qui sont le plus souvent quantifiés, comme par exemple la chlordécone, alors que cette molécule est interdite depuis 1993.

Ce rapport indique que seulement 4 % des points suivis en France métropolitaine ne sont pas en bon état chimique, au sens de la DCE, en ce qui concerne les pesticides. Dans les DOM en revanche,

74 % des points en Martinique et 16 % en Guadeloupe dépassent les normes, par exemple pour l'hexachlorocyclohexane, l'alachlore ou le diuron.

En ce qui concerne les eaux souterraines, elles sont de manière générale moins contaminées que les cours d'eau (Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2013). Seulement 4 des 176 eaux souterraines échantillonnées présentaient une concentration totale cumulée supérieure à $0.5 \mu\text{g.L}^{-1}$. En revanche, plusieurs nappes d'eau des DOM dépassent ce seuil (dont 70 % en Martinique).

Ces niveaux de concentrations sont en adéquation avec les niveaux relevés à l'échelle internationale. Le diuron, le diméthoate et le diazinon ont par exemple été mis en évidence dans des cours d'eau en Espagne (décembre 2010 – juillet 2009) à des concentrations maximales de 818, 169 et 132 ng.L^{-1} (Köck-Schulmeyer et al. 2012). A noter qu'hormis pour un échantillon, la somme des pesticides étudiés ne dépassait pas 500 ng.L^{-1} mais que certaines molécules ont été identifiées comme potentiellement problématiques, comme par exemple le diuron et le diazinon. Aux Etats-Unis, une étude a montré que les molécules les plus fréquemment quantifiées dans les cours d'eau sont l'atrazine et l'un de ses produits de dégradation (DEA) (Stone et al. 2014). Cette étude souligne également que la molécule dont les fréquences de quantification ont le plus augmenté entre 2001 et 2010 est le métolachlore.

Finalement, l'ensemble de ces études rapporte des niveaux de pesticides de l'ordre du $\text{ng} - \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui témoigne bien d'une pollution diffuse. Néanmoins, l'un des points les plus importants est le nombre de pesticides recherchés et le choix de ces pesticides en eux-mêmes. En effet, la prise en compte ou non d'une molécule peut modifier les conclusions sur l'état d'un milieu si elle est trouvée en forte concentration, ou si elle est toxique même à faible concentration. (Moschet et al. 2014) expliquent par exemple que les suivis environnementaux sont souvent basés sur la recherche de 15-40 pesticides dont la sélection s'opère en prenant en compte les quantités de pesticides vendues. Ceci peut exclure des listes des pesticides vendus en faibles quantités, comme par exemple certains insecticides (néonicotinoïdes), qui peuvent pourtant être toxiques même à faible concentration. (Moschet et al. 2014) ont ainsi réalisé un très large screening en recherchant dans des cours d'eau suisses en recherchant 249 molécules qui ont pu être utilisées en Suisse entre 2005 et 2011. Pour l'ensemble de la campagne, la médiane de la somme des concentrations relevée est de $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ soit 2 fois plus que s'ils n'avaient suivi que les molécules « habituelles » et 10 fois plus que si seules les molécules de la DCE avaient été prises en compte. Ils concluent néanmoins que la liste de surveillance Suisse reflète plutôt bien l'état de la contamination globale, mais qu'il est important de vérifier que les cours d'eau ne présentent pas certaines spécificités (en particulier pour les petites rivières dont la présence d'un pesticide spécifique peut avoir une importance).

Le fipronil par exemple est un insecticide dont l'utilisation en milieu agricole est suspendue en Europe depuis décembre 2013 et ce en lien avec une potentielle toxicité pour les abeilles (EFSA 2013) mais reste autorisé en tant qu'antiparasitaire à usage vétérinaire, ce qui peut conduire à la contamination des cours d'eau. Il n'est pourtant pas recherché en France et ce malgré une potentielle forte toxicité envers les organismes aquatiques (Gan et al. 2012). Le fipronil a par ailleurs été mis en évidence dans plusieurs cours d'eau aux Etats-Unis, à des concentrations de l'ordre du ng.L^{-1} et ce particulièrement dans les zones urbaines (Weston & Lydy 2014, Weston et al. 2015).

A noter que si cet enjeu de la sélection des molécules est mieux décrit et investigué pour le compartiment aquatique, il reste vrai pour le compartiment sol et le compartiment atmosphérique, d'autant plus qu'il s'agit de milieux dont la présence de pesticides est globalement moins bien renseignée.

iv. Répartition phase dissoute et particulaire et passage vers le compartiment sédimentaire

L'affinité des composés pour la phase particulaire ou le sédiment peut être déterminée en calculant le coefficient de partage entre la phase solide et la phase dissoute (K_d) qui est la concentration adsorbée sur les particules (ng.kg^{-1}) par celle en phase dissoute (ng.L^{-1}). Ce coefficient dépend des propriétés physico-chimiques de la molécule (hydrophobicité, liée au $\log K_{ow}$) mais aussi de celles du sol, des sédiments ou des matières en suspension étudiées. Les pesticides étant des molécules considérées comme plutôt polaires, la plupart des études ainsi que les suivis réglementaires ne prennent en compte que la phase dissoute. Les normes de qualité environnementales (NQE) ne tiennent compte de la partie en phase particulaire que pour les composés ayant un $\log K_{ow}$ supérieur à 6 (INERIS 2011a). Pourtant, la répartition entre la phase dissoute et la phase particulaire peut avoir un impact sur la concentration totale mais aussi sur la biodisponibilité et le devenir des pesticides (Oliver et al. 2012). De plus, des teneurs de l'ordre de $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ ont déjà été observées sur des particules prélevées en Seine (Gasperi et al. 2009).

Des fongicides tels que la pyraclostrobine ($\log K_{ow} = 3,99$) ou le boscalid ($\log K_{ow} = 2,96$) ont eux été mis en évidence dans des échantillons de sédiments et de particules provenant de zones agricoles des Etats-Unis, à des concentrations médianes respectivement de $25,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $2,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ (poids sec) (Smalling et al. 2013a).

Certains pesticides comme ceux de la famille des pyréthrinoïdes sont eux plutôt hydrophobes (Calvet 2003) et peuvent donc s'accumuler dans les sédiments. La bifenthrine a d'ailleurs été reliée à une toxicité observée pour des sédiments prélevés en milieu agricole (Weston et al. 2013).

b. Comportement des pesticides en milieu urbain

Comme discuté en section précédente, les pesticides en plus de leur application en milieu agricole sont largement présents dans le milieu urbain et ce pour de multiples utilisations (désherbage des voiries ou des jardins, traitements des surfaces, désinsectisation...) ce qui peut conduire à la contamination des effluents urbains (Gerecke et al. 2002) et donc des stations d'épuration.

Ainsi la présence de pesticides a été mise en évidence dans des stations d'épuration d'Espagne (Bueno et al. 2009, Campo et al. 2013, Köck-Schulmeyer et al. 2013), de Suisse (Singer et al. 2010), du Danemark et de la Suède (Bollmann, Tang, et al. 2014) mais aussi en France (Choubert et al. 2011). L'un des pesticides majoritairement identifié dans ces différentes études est le diuron, quantifié à des concentrations allant de la dizaine de ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$. D'autres pesticides sont également fréquemment recherchés et quantifiés, comme la carbendazime, le diazinon, le diméthoate et ce à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ng.L^{-1} . Il s'agit donc aussi bien d'herbicides que d'insecticides ou fongicides. Contrairement aux pesticides d'origine agricole dans le milieu, aucune tendance saisonnière n'est observée (Campo et al. 2013, Köck-Schulmeyer et al. 2013) ce qui souligne bien les apports continus du milieu urbain. Un des facteurs identifiés comme influençant les apports en station d'épuration cependant est la pluie. Par exemple, une étude Suisse (Bucheli et al.

1998) a démontré que la présence du mecoprop (un herbicide contenu dans les traitements du béton) en station d'épuration était principalement due au lessivage des toitures. Bollmann et al. (2014) ont comparé les apports en station d'épuration pendant un temps « strictement » sec avec ceux d'un temps de pluie. Leurs résultats témoignent également que si un apport plus important par temps de pluie est observé pour certains pesticides (diuron, carbendazime, terbutryne) ils sont également présents par temps sec, ce qui témoigne que le lessivage des surfaces n'en est pas la seule source. Ainsi, contrairement à d'autres composés organiques comme par exemple les médicaments dont la source domestique est principale, les pesticides sont des composés ubiquistes et plus d'études sont à mener pour en identifier toutes les sources.

De plus, les pesticides sont globalement mal éliminés par les traitements de station d'épuration avec des rendements d'épuration globalement assez faibles (<30 %) et assez variables (Singer et al. 2010, Martin Ruel et al. 2012, Campo et al. 2013). Des rendements négatifs sont parfois observés, les concentrations mesurées dans les eaux de sortie étant supérieures à celles en entrée. (Köck-Schulmeyer et al. 2012) indiquent que cela pourrait être lié à la déconjugaison des pesticides excrétés par le corps humain pendant les traitements de stations d'épuration, qui ne peuvent donc pas être détectés en entrée mais le sont en sortie. Ils précisent également cependant que cet argument ne peut expliquer tous les rendements négatifs puisque la part de pesticides présents en station d'épuration liée à l'alimentation est très faible. Ils précisent également que les échantillons de station d'épuration sont des matrices très complexes à analyser et que l'utilisation d'un étalon interne non adapté peut par exemple conduire à une sous-estimation des concentrations en entrée (extinction matricielle). A noter que de manière générale l'étude des stations d'épuration est complexe. Une mauvaise stratégie d'échantillonnage peut par exemple conduire à de mauvaises interprétations (Ort et al. 2010). Néanmoins, ceci souligne bien le caractère persistant des pesticides qui ne sont pas éliminés par la plupart des traitements de station d'épuration (Gasperi et al. 2010).

Ainsi, les rejets des stations d'épuration peuvent constituer un point d'entrée en pesticides pour le milieu réceptacle. Une étude menée sur des rivières en Espagne montre que si les zones agricoles sont dominées par la présence de molécules utilisées pour l'agriculture, les zones à proximité de stations d'épuration présentent une empreinte plus complexe (Masiá et al. 2013). Une part importante des pesticides utilisés (~75 %) en milieu urbain peuvent en effet être apportés au milieu *via* les stations d'épuration (Gerecke et al. 2002). Cependant, étant donné la complexité des réseaux d'assainissement et « les modes d'utilisation » des pesticides en milieu urbain, les rejets de station d'épuration ne sont pas les seuls points de contamination du milieu. Pour les réseaux d'assainissement de type unitaire (ce qui est le cas dans la plupart des grandes villes), les eaux de pluie sont mélangées aux eaux usées ce qui conduit à une augmentation du volume à traiter. Ces flux sont alors déviés afin d'éviter les débordements et rejetés directement dans l'environnement *via* les déversoirs d'orage ce qui peut constituer une source de contamination pour le milieu notamment pour les pesticides qui sont lessivés des surfaces comme par exemple le diuron ou le glyphosate (Gasperi et al. 2010). De même les exutoires pluviaux, dans le cas des réseaux séparatifs, peuvent également être une source de contamination du milieu. Ainsi la présence du glyphosate dans le Bassin de l'Orge a été reliée au lessivage des surfaces par temps de pluie et, si la source principale a été identifiée comme étant les rejets de station d'épuration, il a également été détecté dans les déversoirs d'orage et les exutoires pluviaux (Botta et al. 2009).

4) Risques de la présence de pesticides pour la santé humaine et l'environnement

La présence avérée de pesticides dans l'environnement a poussé la communauté scientifique à en étudier les risques potentiels. Or, cette contamination est chronique et complexe. Ceci représente un challenge pour les écotoxicologues et il est difficile de pouvoir appréhender le risque global de la contamination par les pesticides, d'autant plus que d'autres types de contaminants sont présents dans l'environnement et peuvent interagir avec les pesticides.

Néanmoins, la multiplication des études écotoxicologiques a permis de mettre au point un certain nombre d'indicateurs utiles pour la détermination du risque et le développement de nouveaux outils a permis d'accéder à une évaluation du risque environnemental plus pertinente.

a. Effets des pesticides

Les pesticides ayant été créés pour détruire des espèces vivantes, leur potentiel toxique sur les humains ou l'environnement a rapidement été incriminé. Si leur toxicité aiguë est avérée (Dawson et al. 2010), les effets d'une exposition à long terme de faibles doses de pesticides sont plus difficiles à évaluer. Cette exposition chronique est suspectée de nuire à la santé humaine en perturbant le système nerveux, endocrinien, immunitaire, reproductif, rénal, cardiovasculaire et respiratoire (Mostafalou & Abdollahi 2013). Plusieurs pesticides, dont certains insecticides (DDT, dieldrine), herbicides (alachlore, atrazine) et fongicides (mancozèbe, vinchlozoline) font partie de la liste des perturbateurs endocriniens (Merhi 2008). Ainsi, des études s'intéressent aux effets des pesticides sur la reproduction, notamment sur la spermatogénèse. Il apparaît que si l'exposition aux pesticides et la qualité du sperme semblent liées, il n'est cependant pas possible de conclure de manière tranchée (Perry 2008). La neurotoxicité étant le mode d'action de beaucoup d'insecticides (en inhibant l'effet de l'acétylcholinestérase, une enzyme régulant l'acétylcholine, un neurotransmetteur qui joue un rôle important pour le système nerveux central), des études posent la question du lien entre l'exposition chronique aux pesticides et la maladie de Parkinson. Une fois de plus, en raison de la complexité de l'exposition il n'est pas possible de trancher, même si un lien semble exister (Franco et al. 2010).

Les risques liés à la présence de pesticides pour l'environnement sont également compliqués à établir et peuvent dans certains cas faire polémique. Le fipronil par exemple a été incriminé dans la mortalité aiguë des abeilles et a donc été interdit en France dès 2004 pour l'enrobage des semences de maïs et de tournesol. Les études se sont multipliées pour tenter de comprendre les effets du fipronil sur les abeilles. Finalement, l'EFSA (Autorité Européenne de Sécurité des Aliments) conclut que le fipronil pose un risque aigu élevé pour les abeilles lors de son utilisation pour l'enrobage des semences de maïs (EFSA 2013) induisant son interdiction pendant 2 ans à partir du 31 décembre 2013 en Union Européenne.

L'accès au risque induit par l'usage des pesticides représente donc un véritable enjeu car il dépend d'un très grand nombre de paramètres : doses et durée d'exposition, organismes étudiés... De plus, les molécules sont souvent testées de manière individuelle ce qui n'est pas représentatif du milieu, puisque les pesticides sont présents sous forme de mélanges complexes avec d'autres types de molécules.

Ainsi, de nouveaux types de tests se sont développés afin de considérer une contamination « plus représentative » du milieu. Par exemple, des extraits provenant d'échantillonneurs passifs tels que les POCIS (Polar Integrative Chemical Integrative Sampler) qui ont été déployés dans le milieu naturel, peuvent être directement utilisés pour tester l'écotoxicité de ce milieu (Pesce et al. 2011, Tapie et al. 2011)

b. Indicateurs de toxicité

Les molécules peuvent être caractérisées par leur toxicité aiguë (à court terme) et leur toxicité chronique (sur le long terme). La toxicité aiguë est souvent définie par la dose létale 50 (DL50), qui correspond à la dose qui entraîne une mortalité de 50 % des individus exposés à la molécule dans des conditions expérimentales données. La DL50 permet de donner une première indication sur la toxicité d'une molécule dans le milieu dans un cas de « forte pollution » (accidents ou période d'épandage). Dans le cas des pollutions diffuses, des indicateurs de toxicité chronique des indicateurs de toxicité chronique comme la NOEC (No Observed Effect Concentration), qui est la concentration maximale sans effets observés (INERIS 2011b), sont plus pertinents à prendre en compte. Des PNEC (Predicted No effect Concentration), qui sont les concentrations maximales sans effets prévisibles, peuvent être déterminées. Elles sont calculées en divisant la NOEC par un facteur de risque déterminé en fonction des informations disponibles sur la molécule : moins la molécule est documentée, plus le facteur de risque est élevé et donc la PNEC calculée sera faible. A titre indicatif, la PNEC pour le milieu aquatique du fipronil est de $0,77 \text{ ng.L}^{-1}$ et celle du S-métolachlore de $6,7 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (ANSES 2010b).

II. Application à l'estuaire de la Gironde

Ces travaux de thèse se sont majoritairement portés sur l'étude des pesticides en estuaire de la Gironde (Figure 2), dont il est important de faire un bilan des connaissances au préalable afin de considérer les enjeux liés aux spécificités locales.

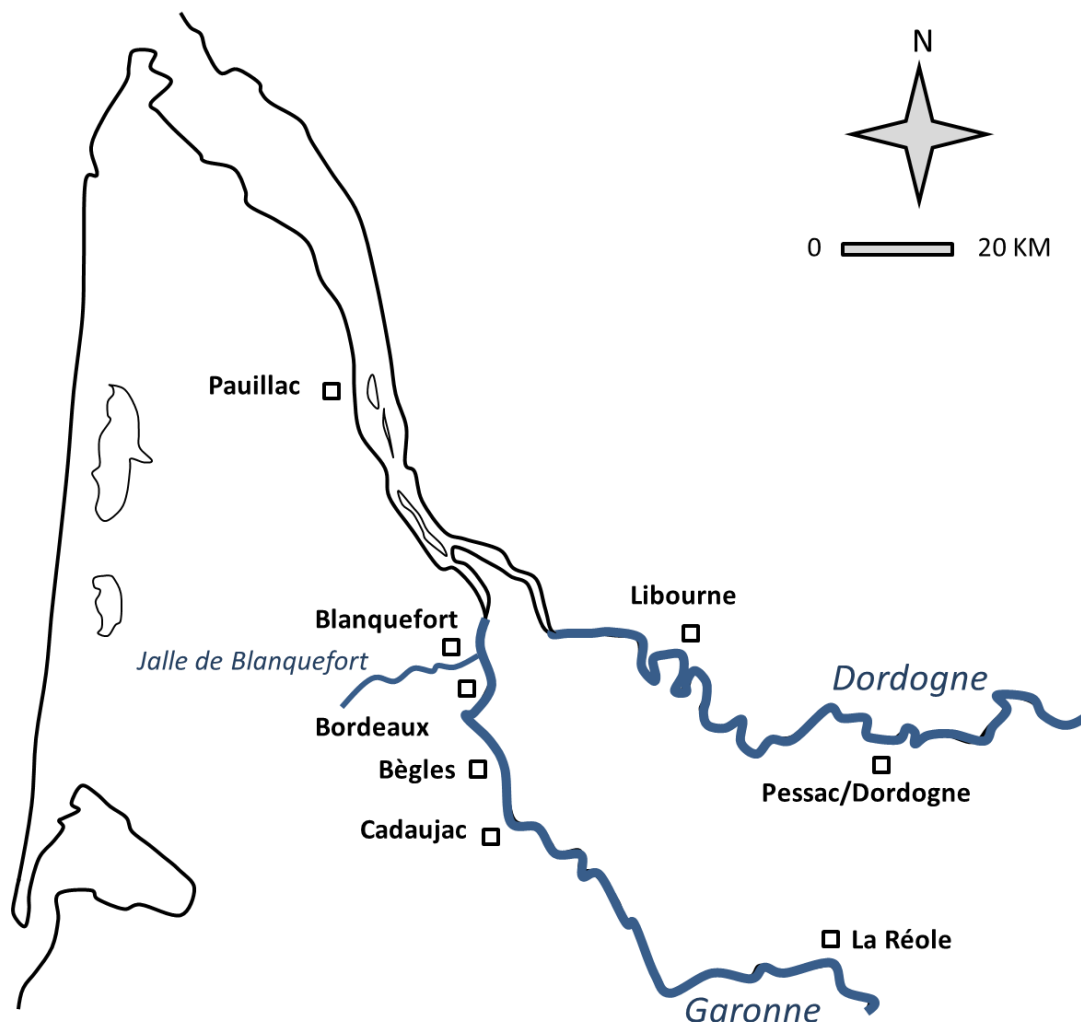


Figure 2. Schéma de l'estuaire de la Gironde

1) Caractéristiques de l'estuaire de la Gironde

Les estuaires sont des milieux complexes, à l'interface des eaux marines et douces, jouent un rôle écologique (habitat et nurserie pour de nombreuses espèces...) et économique (zone de pêche, de tourisme...). Situé dans le sud-ouest de la France, l'estuaire de la Gironde est l'un des plus grands estuaires d'Europe. Considéré pendant longtemps comme un estuaire préservé, les données acquises ces 35 dernières années indiquent un état extrêmement préoccupant de la biodiversité depuis une dizaine d'années (Synthèse du séminaire de restitution du programme ETIAGE 2014). Par ailleurs, des modifications dans la distribution des copépodes (Chaalali et al. 2013) et dans la fonction de nourriceries (Pasquaud et al. 2012) de l'estuaire de la Gironde ont déjà été observées. Dans ce contexte de changement global il est pertinent d'étudier les facteurs pouvant modifier le

fonctionnement de l'estuaire, notamment ceux en lien avec les activités anthropiques comme par exemple la présence de micropolluants organiques tels que les pesticides.

Formé par la confluence de la Garonne et de la Dordogne, il draine un bassin versant de 71 000 km² et est le réceptacle ultime de la contamination anthropique. Il s'agit d'un estuaire macrotidal, caractérisé par une forte turbidité (Savoie et al. 2012). Les caractéristiques de cet hydrosystème ont été documentées par plusieurs auteurs (Castaing & Allen 1981). En voici succinctement quelques caractéristiques qui peuvent être importantes à prendre en compte lors de l'élaboration de la stratégie d'échantillonnage (sites, fréquence, type de prélèvement) et peuvent modifier le comportement des molécules dans le milieu (dégradation, adsorption sur les particules...).

a. Débits

Les débits de la Garonne et de la Dordogne sont évalués depuis de nombreuses années. Ces 20 dernières années, ils étaient en moyenne de 537 m³.s⁻¹ pour la Garonne et de 312 m³.s⁻¹ pour la Dordogne. Depuis 1959, une tendance à la diminution des débits moyens annuels a été observée (diminution de 200 m³.s⁻¹ pour la Garonne) (Etcheber et al. 2013). Sur le long terme, cette diminution des débits implique une baisse du « pouvoir de dilution » de l'estuaire, ce qui peut être problématique face à la population croissante dont les rejets seront de plus en plus importants.

Le régime du système fluvio-estuarien est de type pluvio-nival. De fortes crues ont lieu en période hivernale (décembre à février) et au printemps (avril-mai). Les débits sont au contraire plus faibles, inférieurs à 200 m³.s⁻¹, (étiages) du mois de juillet à octobre (Lanoux 2013). Les débits moyens mensuels de la Garonne à Tonneins, de janvier 2010 à novembre 2013 (Figure 3) illustrent ce comportement.

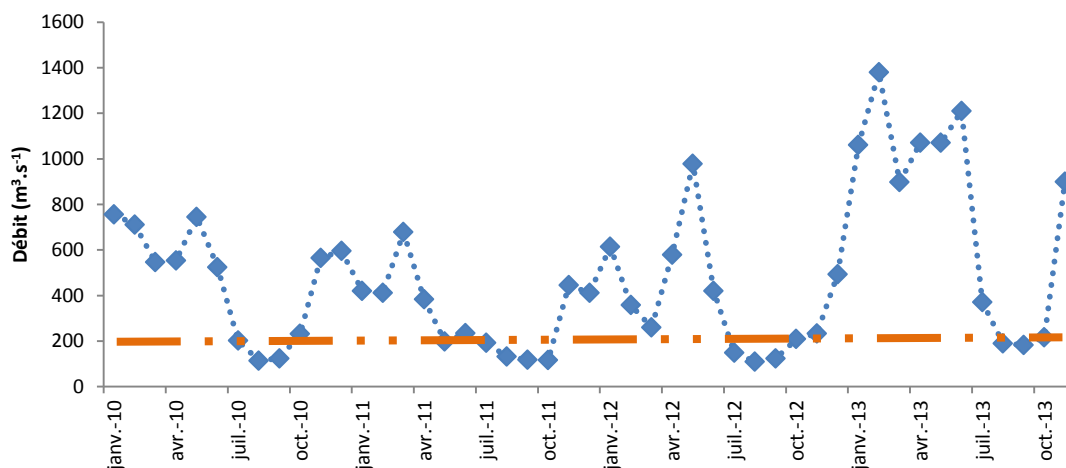


Figure 3. Evolution des débits moyens mensuels de la Garonne à Tonneins de janvier 2010 à novembre 2013

Il est à noter l'étiage particulièrement long de l'année 2011 (de mai à octobre) et celui particulièrement court de l'année 2013 (août, septembre et octobre). D'une année sur l'autre les conditions peuvent donc être très différentes, ce qui peut modifier l'interprétation des données. De plus, sur une même année, les débits peuvent être très contrastés d'un mois à l'autre ce qui implique une très grande variabilité. En effet, une augmentation du débit liée à la fonte des neiges peut avoir un effet de dilution des pesticides présents, tandis qu'une augmentation du débit liée à des fortes

pluies peut constituer un apport supplémentaire en lien avec le lessivage des sols. Ceci souligne l'importance d'accéder à des valeurs de concentrations moyennées dans le temps pour avoir une vision représentative de la contamination.

b. Impact de la marée

L'estuaire de la Gironde est caractérisé par une marée semi-diurne, d'une période de 12h25. L'onde de marée est asymétrique : la durée du jusant (marée descendante) est plus importante que celle du flot (marée montante) (Benadoua 2008). L'impact de la marée dynamique remonte jusqu'à 180 km en amont de l'embouchure (Sottolichio & Castaing 1999), jusqu'à approximativement La Réole (Garonne) et Pessac sur Dordogne (Dordogne). Ceci implique qu'il est impossible de déterminer des débits en aval de ces sites, et donc qu'il est impossible de calculer des flux en contaminants, ce qui pourtant important pour une interprétation globale de la dynamique des pesticides dans l'estuaire. Il est donc nécessaire de se placer au niveau de ces points (ou en amont) pour pouvoir calculer des flux.

Le cycle de marée peut avoir une influence sur la présence des composés dans le compartiment aquatique. Cailleaud et al. (2009) ont par exemple mis en évidence un changement de la répartition des hydrocarbures aromatiques polycycliques entre la phase dissoute et la phase particulaire. Les processus de mélange des masses d'eau peuvent également être modifiés. Sur un site à proximité d'une station d'épuration par exemple, des concentrations en œstrogènes plus importantes ont été mises en évidence pendant la marée montante ce qui pourrait s'expliquer par une accumulation des molécules dans les eaux « basses » de l'estuaire qui sont ensuite perturbées et mélangées lorsque la marée remonte (Ferguson et al. 2013).

c. Bouchon vaseux

L'estuaire de la Gironde, turbide, est caractérisé par la présence d'une zone de forte turbidité communément appelée le bouchon vaseux où la concentration en particules dépasse plusieurs centaines de mg.L^{-1} (Lanoux 2013). La position du bouchon vaseux dans l'estuaire est variable au cours de l'année mais aussi d'une année sur l'autre, car elle dépend du débit fluvial (Sottolichio & Castaing 1999).

Les résultats des campagnes Libellule en 1981 et 1982 (Figure 4) montrent que par fort ou faible débit, une première zone de forte turbidité est observée au niveau de la zone moyenne de l'estuaire, en aval de Pauillac. Par faible débit, une zone de forte turbidité est également centrée au niveau de Bordeaux. De plus, plus les débits diminuent, et plus le bouchon vaseux s'étend, passant de 25 à 70 km de long. La présence de cette zone de forte turbidité joue un rôle clé dans le fonctionnement de l'estuaire. Les périodes d'hypoxie sévères à Bordeaux ont par exemple été observées au niveau du bouchon vaseux (Lanoux 2013). Il accroît également la production de bactéries hétérotrophes, ce qui peut jouer un rôle sur la dégradation des molécules présentes. Des expériences d'incubation d'eau de Garonne mélangées à de l'effluent de station d'épuration en faisant varier les concentrations en matières en suspension (MES) ont montré que certains médicaments comme le kétoprofène, le naproxène ou l'ibuprofène avaient des cinétiques de dégradation plus rapides aux concentrations en MES plus élevées (Aminot 2013).

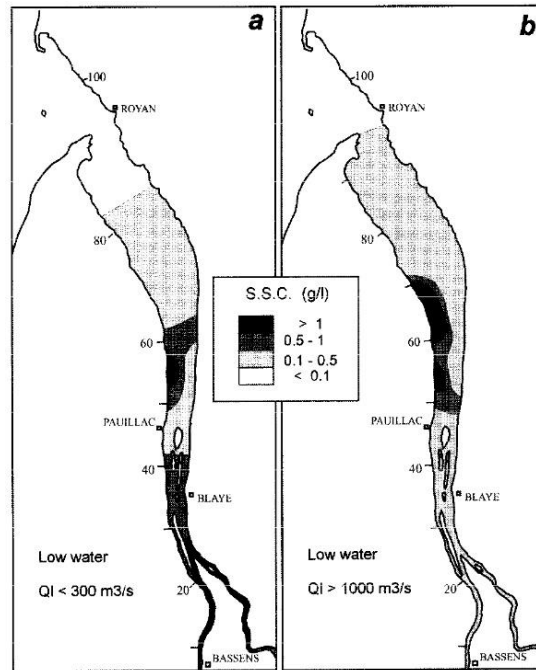


Figure 4. Distribution des concentrations en matières en suspension en surface mesurées pour 2 situations de débit fluvial a) faible débit b) débit moyen à marée basse (Sottolichio et Castaing 1999)

2) Sources possibles de la présence de pesticides en Gironde

Comme précisé dans la première partie de cette étude bibliographique, les pesticides sont majoritairement d'origine agricole mais peuvent également être d'origine urbaine.

a. Pressions agricoles

Bien que la Gironde soit un département périurbain autour de la métropole bordelaise, $\frac{3}{4}$ du territoire est occupé par la forêt et l'agriculture (Chambre d'agriculture Gironde 2014). La culture prédominante, en termes de nombre d'exploitations mais aussi de surface agricole est la viticulture, qui représente 50 % de la surface cultivée ($\approx 120\ 000$ ha), suivie par la culture de céréales ($\approx 47\ 000$ ha) (maïs grain et maïs tendre). A l'échelle plus globale, le bassin Adour-Garonne (Figure 5) est un bassin majoritairement rural marqué par la présence de cultures céréalières et maraîchères (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2013a). Les filières viticoles, arboricoles et « grandes cultures » sont les trois grandes filières agricoles en Aquitaine, les deux premières étant particulièrement « consommatrices » en produits phytosanitaires (Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la Forêt 2012).

Ainsi les 10 substances actives les plus vendues en 2012 pour le bassin Adour-Garonne sont le glyphosate, le soufre pour pulvérisation, le fosetyl-aluminium, le folpel, le métham sodium, le S-métolachlore, le mancozèbe, l'acétochlore, le soufre sublimé et le sulfate de cuivre). A noter que le glyphosate se place de loin en 1^{ère} position avec 1800 tonnes vendues et que ces 10 substances actives représentent à elles seules 60 % des ventes des 427 substances vendues (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2014). La répartition des ventes de produits phytosanitaires pour le bassin Adour-Garonne est donnée Figure 6.

CHAPITRE I : Bibliographie

Occupation des sols

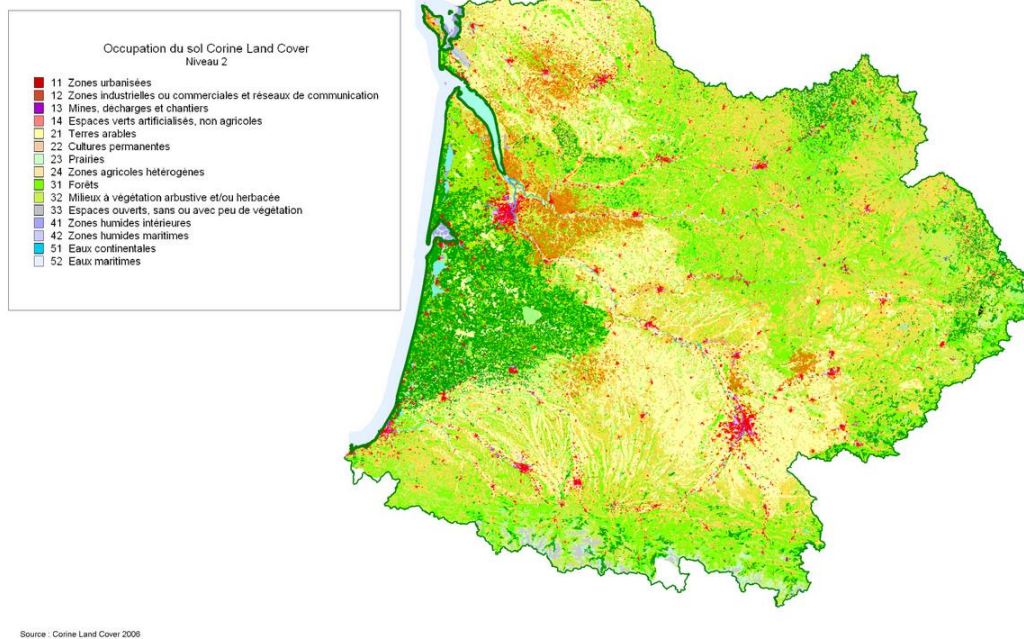


Figure 5. Occupation des sols sur le bassin Adour-Garonne ((Agence de l'Eau Adour-Garonne 2013a)

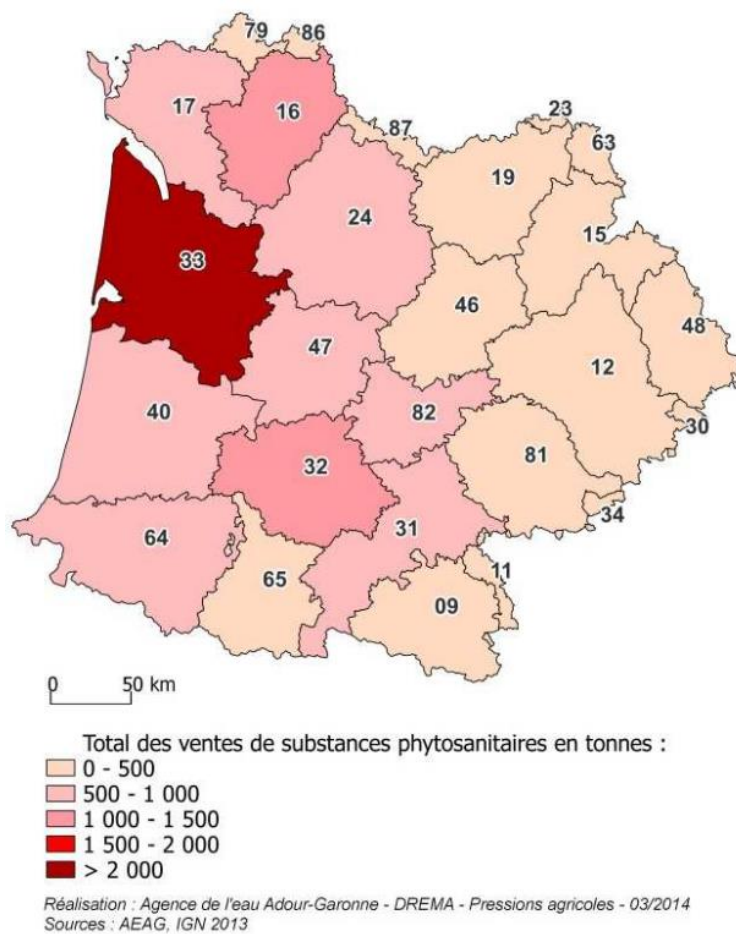


Figure 6. Répartition des ventes de produits phytosanitaires sur le bassin Adour-Garonne (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2014)

Même si cette répartition des ventes n'implique pas forcément le lieu de leur utilisation, il est à noter que plus de ventes sont effectuées à l'ouest (dominé par les grandes cultures, le maraîchage et la viticulture) qu'à l'est (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2014).

b. Pressions urbaines

Bordeaux compte environ 240 000 habitants (Ville de Bordeaux 2013), environ 700 000 si toute la communauté urbaine est considérée, ce qui en fait la 6^{ème} métropole française. L'utilisation d'herbicides y a été supprimée depuis 2010 pour l'entretien des parcs et jardins mais l'utilisation de biocides reste autorisée, bien qu'en cours de réflexion (Sud Ouest 2015). De plus, les pesticides restent utilisés par les particulier que ce soit pour du jardinage amateur, pour la lutte contre les insectes ou encore pour les traitements antiparasitaires vétérinaires pour les animaux de compagnie. A noter que pour le bassin Adour-Garonne la vente de produits estampillés « Emploi autorisé pour les jardins » a baissé de 40 % entre 2008 et 2012 (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2014).

Tous ces pesticides peuvent être lessivés et conduire à la contamination des réseaux urbains, et donc des stations d'épuration. Une étude préliminaire à ces travaux de thèse a montré que les effluents d'entrée des stations d'épurations bordelaises pouvaient être contaminés par les pesticides avec par exemple du diuron ($\approx 100 \text{ ng.L}^{-1}$) ou du fipronil ($\approx 40 \text{ ng.L}^{-1}$) (Cruz 2011). De plus ces travaux ont montré que les traitements biologiques des stations n'étaient pas efficaces pour éliminer ces pesticides et qu'ils étaient donc encore présents dans les rejets.

3) Connaissances sur la contamination de l'estuaire de la Gironde par les pesticides

a. Milieu aquatique

Les premiers contaminants recherchés dans les eaux de l'estuaire ont été les métaux. Dès 1970, le cadmium apparait comme un polluant majoritaire, ce qui a par exemple conduit à l'interdiction de la vente des huîtres de l'estuaire en 1996 (la production a néanmoins été de nouveau autorisée depuis 2014). D'autres métaux, tels que l'argent, l'or, le plomb, le zinc ou l'arsenic ont également été mis en évidence (Lanceleur et al. 2011).

La recherche de contaminants organiques est plus récente et leur présence est moins renseignée. Des HAP ont été mis en évidence dans les sédiments de l'estuaire, à des concentrations comprises entre 1000 et 2000 ng.g^{-1} (poids sec : ps) (Budzinski et al. 1997). Des PCB ont été mis en évidence dans le muscle et le foie d'espèces aquatiques (anguilles, bars, flets, maigres, mullets et soles) à des concentrations de l'ordre de 1000 ng.g^{-1} (ps) (Bodin et al. 2013). Des médicaments, ont également été détectés, notamment le paracétamol à des concentrations pouvant atteindre 200 ng.L^{-1} (Aminot 2013).

En ce qui concerne les pesticides, un suivi de 2 ans par échantillonnage passif (Belles 2012) de l'estuaire de la Gironde (Pauillac, Cadaujac, Bordeaux et Libourne) montre que les molécules les plus quantifiées sont issues de la famille des chloroacétamides (métochlorure, acétochlorure) ainsi que leurs métabolites, à des concentrations allant de 1 à 1500 ng.L^{-1} . Des tendances saisonnières ont été mises en évidence : les concentrations les plus élevées en métochlorure étaient obtenues entre avril et mai, au moment de l'application. Les métabolites du S-métochlorure, le métochlorure acide sulfonique

(ESA) et le métolachlore acide oxanilique (OA) ont également montré des maximums de concentration au printemps, mais aussi en hiver, en lien avec l'élévation du niveau de la nappe phréatique. De plus, les résultats de ces travaux montrent que certaines molécules (comme le DMSA, N,N-diméthyl-N-phenylsulphamide, un métabolite du dichlofluanide) montrent une forte corrélation avec le débit de la Garonne, ce qui indiquerait des apports liés au lessivage des sols. De plus (Belles 2012) a mis en évidence la présence de molécules interdites, telles que l'atrazine ou le diuron, en concentrations inférieures à 10 ng.L^{-1} .

A l'échelle plus globale du bassin Adour-Garonne, l'Agence de l'eau Adour Garonne effectue un suivi des eaux superficielles en recherchant 140 molécules sur 231 stations. Les prélèvements sont effectués 5 fois, de mars à décembre. Les résultats de l'année 2012 (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2013b) montrent que les stations sont en bon état chimique au sens de la DCE. 71 molécules ont été détectées, et les $\frac{3}{4}$ des stations présentent au moins une fois une contamination totale en pesticides recherchés supérieure à $0,1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$. La plupart des molécules retrouvées sont des herbicides : le métabolite du glyphosate, l'AMPA (acide aminométhylphosphonique), S-métolachlore et glyphosate (concentration maximale observée = $5 - 80 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$). Le premier fongicide retrouvé est le tébuconazole (concentration maximale = $2 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) et le premier insecticide est l'imidaclopride (concentration maximale $< 1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) (Figure 7).

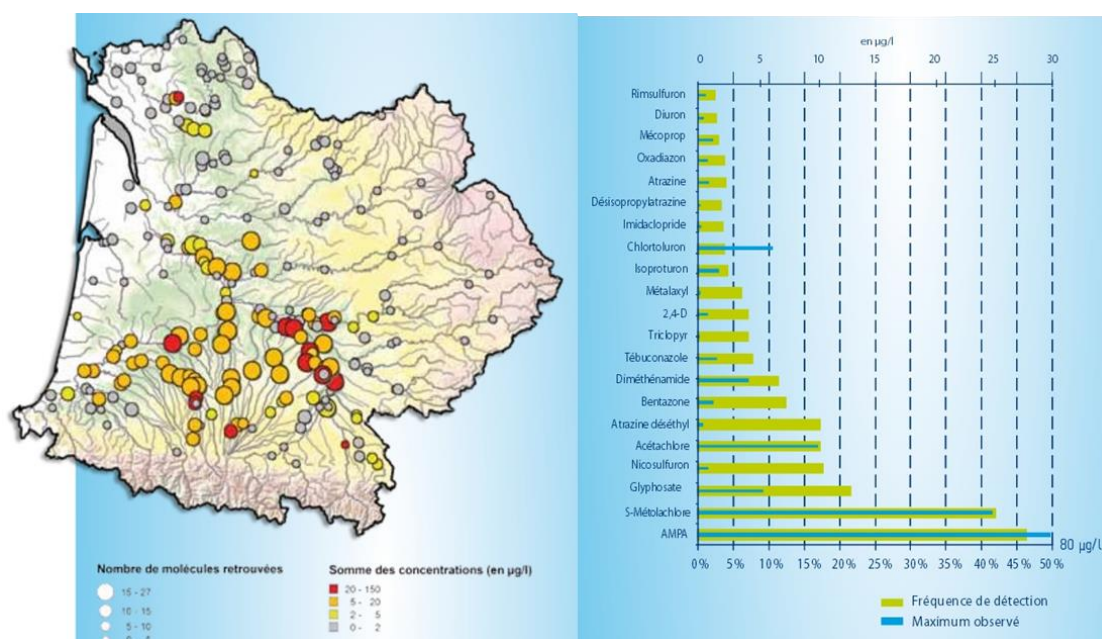


Figure 7. Nombre de molécules retrouvées, concentrations en phytosanitaires et molécules les plus retrouvées dans les rivières en 2012 (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2013).

A noter que, comme énoncé précédemment, les stations du bassin Adour-Garonne font partie des stations qui présentent les plus fortes concentrations en pesticides, avec le bassin parisien et le long du Rhône (Figure 1). Au niveau de l'estuaire fluvial en revanche, la plupart des stations présentent des concentrations totales relativement faibles, inférieures à $2 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$.

b. Milieu atmosphérique

La surveillance de la qualité de l'air en Aquitaine est assurée par AIRAQ. En plus des polluants atmosphériques réglementés (tels que l'ozone, les oxydes d'azote, le dioxyde soufre...) ils sont amenés à déterminer des niveaux de pesticides présents dans l'atmosphère.

Une étude a par exemple été menée de juin à août 2010 à Rauzan et à St Symphorien dans le cadre du projet Phyto'Riv, visant à mieux renseigner les éventuels impacts sanitaires aigus liés aux pesticides, pour les zones proches d'utilisation de produits phytosanitaires (AIRAQ 2012). Sur les 40 molécules recherchées, 9 ont été détectées au moins 1 fois. Trois fongicides ont été détectés sur les deux sites : le folpel, le chorotalonil et le cyprodonil. Le seul composé détecté à une concentration supérieure à ng.m^{-3} est le folpel. Les niveaux observés à Rauzan sont approximativement 20 fois supérieurs à ceux observés à Saint-Symphorien (Figure 8).

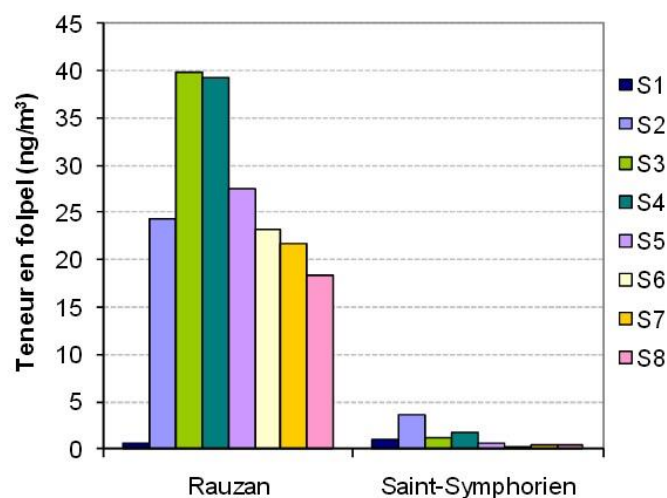


Figure 8 : Evolution hebdomadaire du folpel à Rauzan et Saint-Symphorien(AIRAQ 2013).

Une autre étude a été menée en milieu rural viticole (St-Emilion, St-Estèphe, St-Gervais et St-Sulpice de-Faleyrens), en période printanière (mars-avril 2011) et estivale (mai-juin)(AIRAQ 2013).

Globalement, les pesticides (56 recherchés) ont uniquement été détectés en période estivale. Le site où le plus de pesticides ont été détectés est St-Emilion (11 pesticides détectés) (Figure 9). Le pesticide majoritairement détecté était le folpel, avec des concentrations allant de 13 ng.m^{-3} (St-Estèphe) à 21 ng.m^{-3} (St Emilion et St-Sulpice de-Faleyrens).

Des pesticides ont également été mis en évidence dans l'atmosphère en milieu urbain, au jardin botanique de Bordeaux (AIRAQ 2009). 40 produits ont été recherchés pendant une phase hivernale (novembre-décembre 2008) et une phase estivale (mai-juin 2009). 9 molécules ont été détectées, uniquement en période estivale. Le pesticide majoritairement quantifié était le folpel, à des concentrations comprises entre 3 et 4 ng.m^{-3} .

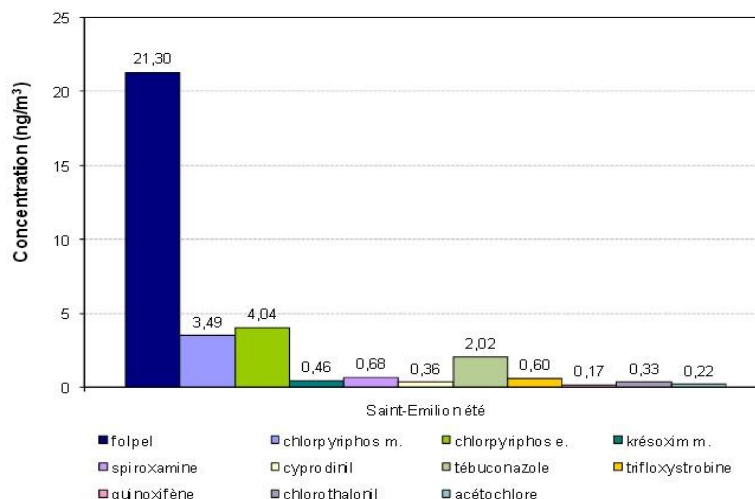


Figure 9 : Résultats obtenus pour les molécules recherchées - St Emilion - période estivale (AIRAQ 2013).

Ainsi, ces 3 études menées en Aquitaine semblent montrer l'impact de l'utilisation de pesticides sur la contamination de l'air en milieu agricole, mais aussi urbain, ce qui suggère un certain transport. La comparaison de ces données avec celles obtenues dans d'autres études en France montre qu'elles sont globalement comprises dans le même ordre de grandeur, les autres études comprenant également des sites à proximité de zones agricoles et viticoles (Tableau 2).

c. Sols

Dans l'état de nos connaissances, la littérature ne reporte pas de données concernant la présence de pesticides dans les sols girondins. Cependant, la Gironde étant un département fortement viticole, il est probable que ses sols soient impactés par des pesticides d'origine viticole, comme par exemple le cyprodonil ou le fludioxonil (Rial-Otero et al. 2004).

Tableau 2. Concentrations (pg.m⁻³) relevées pour certains pesticides en France et en Espagne

	AIRAQ (2009)	AIRAQ (2012)	AIRAQ (2013)	Coscollà et al. (2010)	Schummer et al. (2010)	Coscollà et al. (2009)	Coscollà et al. (2011)	Hart et al. (2012)	Coscollà et al. (2013)
	phase gazeuse + particulaire (PM 10)	phase gazeuse + particulaire (PM 10)	phase gazeuse + particulaire (PM 10)	phase gazeuse + particulaire	phase gazeuse + particulaire	PM 2,5	PM 10	PM 10	PM 10
	Aquitaine (novembre 2008 et juin 2009)	Aquitaine (juin/Aout 2010)	Aquitaine (mars/juin 2011)	Centre de la France (2006-2008)	Alsace	Espagne	Espagne	Espagne	Espagne
azoxystrobine				660-1790		7,3-9,5			6,9-83
boscalid					350-800				
carbendazime						12-320			10,3-367
cyprodonil		100-2500	nd-650	120-3290		11-20,4		nd	
chlorpyrifos-methyl			nd-3490				2,73-10,40	2,7-10,4	
fipronil			nd				14,01	non détecté	
fludioxonil				530-2080	90-450			9-38,8	
folpel	1000-7000	1000-40000	nd-19310	140-82220	390-11300		25,30-83,15	11,4-162	
iprovalicarbe						6,9-10			non détecté
kresoxim-methyl	nd-140	nd-550	nd-490		220-3580			4,2-13,7	
métolachlore	nd-250		nd	120-2490					
myclobutanil					40-3090	17,7-51,7			
quinoxifène			nd-230				1,13-2,16		
spiroxamine			nd-1340	150-2010					
trifloxystrobine			nd-600		490-4580				

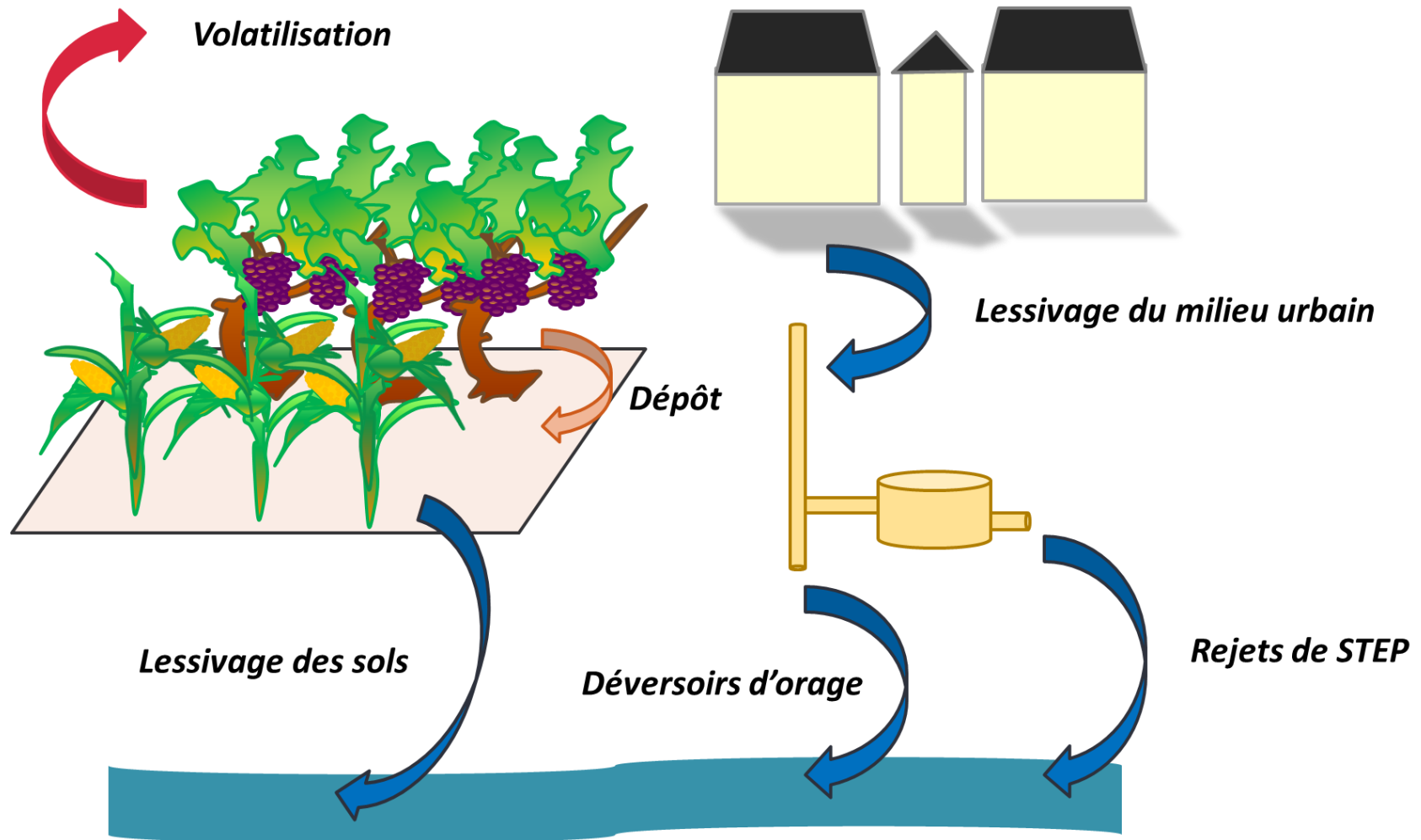


Figure 10 : Différentes voies de contamination des compartiments eau, air et sol par les pesticides

III. Méthodes d'extraction et d'analyse

Les pesticides sont donc présents dans l'ensemble des compartiments environnementaux sous forme de mélanges complexes et le plus souvent à faible niveau de concentration. Leur analyse requiert donc une préparation afin de simplifier et de reconcentrer les échantillons qui doit remplir un certain nombre de critères (Figure 11). En effet les techniques de préparation doivent être performantes, applicables aux matrices complexes tout en permettant l'analyse d'un grand nombre de molécules simultanément et ce de manière simple et rapide.

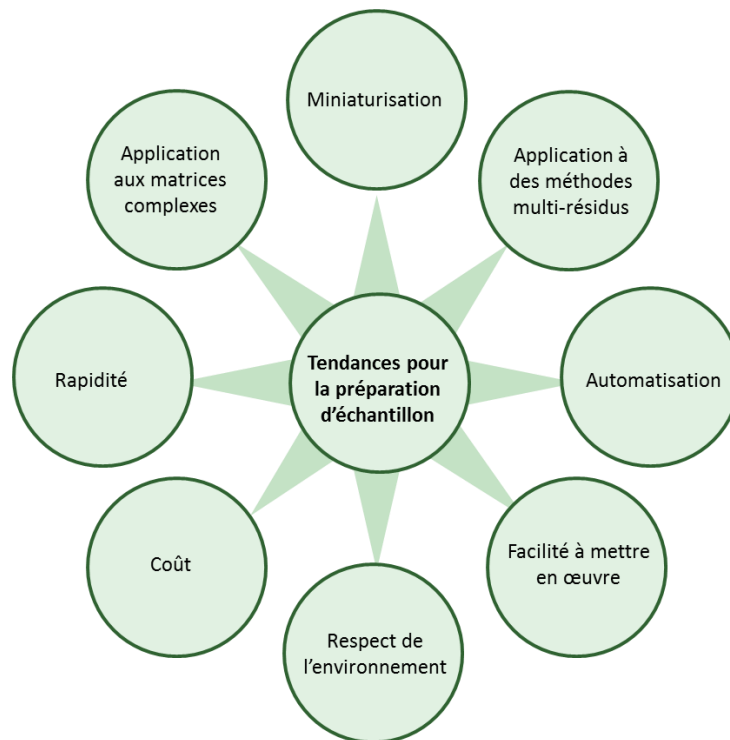


Figure 11. Tendances pour le développement de nouvelles techniques de préparation d'échantillon (d'après (Tankiewicz et al. 2011))

Les échantillons ainsi préparés doivent ensuite être caractérisés grâce à des méthodes d'analyse mettant le plus souvent en jeu des techniques de séparation (chromatographie en phase gazeuse ou liquide) afin de simplifier les mélanges couplées à des techniques de détection, qui doivent être sélectives et sensibles, comme la spectrométrie de masse en tandem.

1) Techniques d'extraction des matrices solides

Les matrices solides peuvent être des sols, des sédiments ou encore des particules (obtenues par filtration d'eaux brutes ou de l'air). L'une des premières techniques à faire référence pour l'extraction de matrices solides était l'extraction par Soxhlet (Tuduri et al. 2006), mais il s'agit d'une technique longue à mettre en œuvre et qui nécessite des volumes de solvants conséquents. Les techniques les plus employées aujourd'hui sont l'extraction assistée par micro-ondes et l'extraction accélérée par un solvant à haute température et pression (Wang et al. 2007).

a. Extraction assistée par micro-ondes (MAE)

Le principe de l'extraction assistée par micro-ondes (MAE) repose sur l'utilisation de l'énergie micro-ondes pour faire passer les pesticides de la phase particulaire de l'échantillon vers le solvant organique. L'énergie des micro-ondes induit un mouvement des molécules et donc une augmentation de la température (Sanchez-Prado et al. 2010). Les paramètres modulables pour améliorer la qualité de l'extraction sont : la puissance des micro-ondes, le type de solvant (qui doit être polaire), son volume ainsi que le temps d'extraction. Cette technique peut être automatisée, ce qui permet de réaliser un grand nombre d'extractions en même temps. En revanche, des composés thermolabiles peuvent être détruits et des composés interférents peuvent être co-extraits.

La MAE peut être utilisée pour l'analyse de pesticides organochlorés dans les denrées alimentaires, comme les céréales ou l'huile d'olive (Fuentes et al. 2008, Wu et al. 2014) mais aussi pour les matrices environnementales. (Merdassa et al. 2013) ont par exemple développé une méthode d'extraction des fongicides dans les sols rapide, sans étape de purification, en utilisant un mélange d'acétone et d'hexane. Les performances de ce protocole sont bonnes, avec une justesse d'extraction de 70-120 % et des LQ de l'ordre du dixième de ng.g^{-1} . (Coscollà et al. 2011) eux proposent un protocole pour l'extraction des pesticides présents dans les particules du compartiment atmosphérique collectées sur des filtres. Le protocole comporte plus d'étapes que le précédent et implique des changements de solvants et une purification sur gel perméable mais ceci permet de réduire les interférences et les performances du protocole sont bonnes avec des justesses d'extraction de 70-120 % et des LQ inférieures à 50 pg.m^{-3} (pour un prélèvement de 760 m^3).

b. Extraction accélérée par un solvant à haute température et pression (ASE)

Le principe de l'extraction accélérée par un solvant à haute température et pression (ASE) repose sur le passage d'un solvant à haute température (maintenu à l'état liquide par haute pression) dans une cellule en acier inoxydable contenant l'échantillon à extraire (Richter & Raynie 2012).

Cette technique est notamment applicable pour l'extraction des pesticides des sols, sédiments ou boues. (Masiá et al. 2015) ont testé l'influence de plusieurs paramètres comme la nature des solvants, la température d'extraction ou le type de purification sur la qualité de l'extraction. Ils ont par exemple mis en évidence que le solvant le plus adapté était l'acétonitrile et que l'efficacité de l'extraction était plus importante à 100°C (1500 psi) qu'à 70°C et qu'une perte des composés thermolabiles était observée à 130°C . Le protocole développé présente de bonnes performances avec des rendements d'extraction (70 % en moyenne) et une bonne sensibilité avec des limites de quantifications faibles, entre le dixième et la dizaine de ng.g^{-1} .

L'ASE permet également d'extraire les pesticides piégés dans les mousses en polyuréthane (PUF) pour les prélèvements atmosphériques. (Coscollà et al. 2010) appliquent par exemple une méthode n'utilisant que du dichlorométhane (100°C , 100 bars) qui leur permet d'obtenir de bonnes performances en termes de rendements (75 - 115 %) et de sensibilité (LQ $\approx 0,05\text{-}0,24 \text{ pg.m}^{-3}$ pour un prélèvement de 168 m^3).

2) Techniques d'extraction des matrices liquides

L'extraction liquide-liquide fut l'une des premières techniques utilisées en chimie analytique pour extraire les composés organiques des matrices liquides. Il s'agit d'une technique efficace, mais qui

comme l'extraction par Soxhlet présente un grand nombre d'inconvénients. Elle nécessite par exemple l'utilisation de grands volumes de solvants (souvent toxiques) et est surtout longue à mettre en œuvre (plusieurs étapes de reconcentration, purification...) (Tankiewicz et al. 2011).

A noter que les progrès en techniques instrumentales permettent aujourd'hui d'analyser des échantillons d'eau sans extraction au préalable tout en ayant une sensibilité compatible avec l'analyse d'un milieu naturel non fortement dilué (limites de quantification de l'ordre de la dizaine de ng.L^{-1}) (Reemtsma et al. 2013). Des améliorations ont été apportées à cette technique notamment avec le développement de la micro-extraction liquide-liquide, qui n'utilise que quelques microlitres de solvants et d'autres méthodes reposant sur d'autres principes, comme l'extraction sur phase solide, ont été développées.

a. Extraction sur phase solide (SPE)

L'extraction sur phase solide (SPE) représente une grande avancée par rapport aux extractions liquide-liquide car elle permet d'extraire plus simplement les composés d'intérêt de la phase aqueuse et de les concentrer dans un faible volume de solvant.

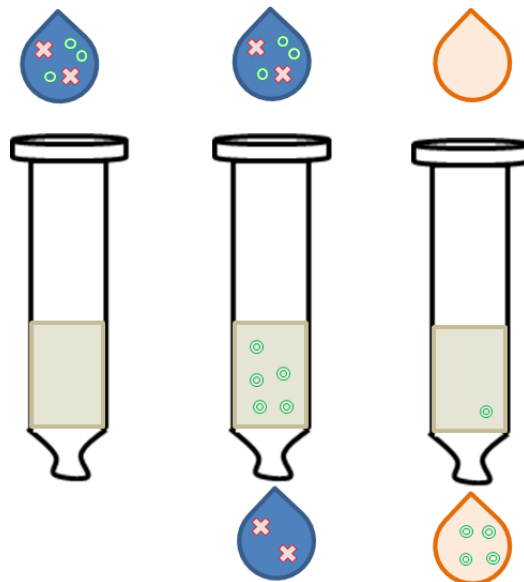


Figure 12 : Principe d'une extraction par SPE.

Les principes de la SPE sont les mêmes que ceux de la chromatographie et reposent sur l'interaction (de polarité ou de charges) des composés présents dans la matrice aqueuse avec une phase solide, généralement contenue dans une cartouche, qui sont ensuite élués par un solvant organique (Figure 12) dont le choix est alors primordial pour l'efficacité de l'extraction. Les adsorbants classiques tels que les phases greffées C18 ou au noir de carbone ne sont pas efficaces pour retenir les composés polaires tels que les pesticides et ce sont plutôt des phases hydrophiles qui sont utilisées (Tankiewicz et al. 2011). Il existe différents types d'adsorbants hydrophiles dont ceux à base d'un copolymère avec un monomère hydrophile. Ceux de type Amberlite XAD® (7 et 8) et Oasis HLB® ont été les premiers commercialisés (Fontanals et al. 2007). La phase Oasis HLB® est constituée d'un copolymère divinylbenzène-n-vinylpyrrolidone, ce qui lui confère des propriétés à la fois hydrophiles et lipophiles et est l'une des plus utilisées pour les matrices biologiques et environnementales notamment pour

l'extraction des pesticides. Le nombre de molécules extraites, les solvants d'élution, les rendements, les limites de détection et les applications de ces protocoles sont donnés Tableau 3.

Tableau 3. Exemples d'utilisation de la phase Oasis HLB® pour l'extraction des pesticides dans les eaux

	Öllers et al. (2001)	Belmonte Vega, Garrido Frenich, et Martínez Vidal (2005)	Hildebrandt et al. (2008)	De Gerónimo et al. (2014)
Nombre de molécules	18	11	8	29
Solvant d'élution	Méthanol/Eau	Méthanol/Dichlorométhane	Acétate d'éthyle/Méthanol	Méthanol
Rendements	71-118 %	> 70 %	83 - 97 %	70 - 120 %
Limite de détection	0,3 - 4,5 ng.L ⁻¹	0,3 - 4,5 ng.L ⁻¹	0,01 µg.L ⁻¹	0,23 - 12 ng.L ⁻¹
Milieu d'étude	Eaux de surface et effluents de station d'épuration (Suisse)	Eaux de surface (Espagne)	Eaux de surface et souterraines (Espagne)	Eaux de surface (Argentine)
Exemples de molécules détectées	atrazine, tebutam, mecoprop	carbendazime, diuron, terbuthylazine	atrazine, desethylatrazine, simazine	atrazine, tebuconazole, diethyltoluamide
Gamme de concentrations	5-3500 ng.L ⁻¹	0,05-2,78 µg.L ⁻¹	0,1-2,46 µg.L ⁻¹	0,035-1,4 µg.L ⁻¹

D'autres phases comme celle des cartouches Chromabond®HR-X, composées d'un copolymère de polystyrène-divinylbenzène peuvent également être utilisées pour l'extraction des pesticides et montrent de bonnes performances, avec des limites de quantification comprises globalement comprises entre 20 et 40 ng.L⁻¹ (Lissalde et al. 2011).

Ces extractions par SPE sont plus souvent réalisées en mode dit « off-line » mais aujourd'hui de plus en plus de techniques dites « en ligne » directement couplées au système d'analyse sont développées qui présentent de nombreux avantages. Les volumes extraits sont plus faibles (quelques millilitres contre plusieurs dizaines ou centaines en SPE classique) et l'automatisation permet d'analyser plus rapidement des grandes séries d'échantillons tout en permettant de limiter les interférences liées à la reconcentration (Idder et al. 2013). (Hurtado-Sánchez et al. 2013) ont par exemple développé une méthode pour l'analyse de 37 pesticides (dont le métolachlore, le diuron et la simazine) avec une prise d'essai de 1,5 mL et de bonnes performances (limites de quantification inférieures à 33 ng.L⁻¹). L'application de cette méthode a permis notamment de mettre en évidence la présence de métolachlore et de terbuthylazine à des concentrations de l'ordre du ng.L⁻¹ dans des eaux de surface en Espagne.

b. Micro-extraction sur phase solide (SPME)

Le principe de la SPME repose sur l'affinité des composés d'intérêt pour une fibre recouverte d'une phase adsorbante placée en agitation dans l'échantillon (Figure 13).

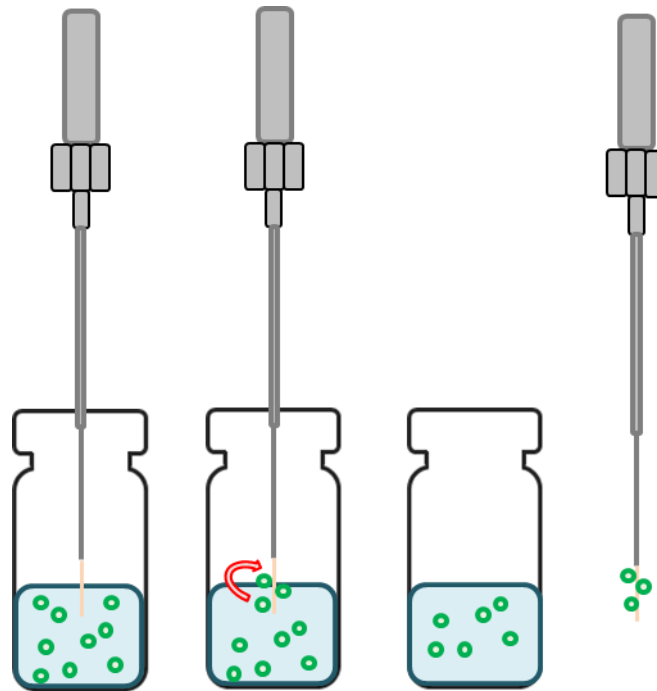


Figure 13 : Schéma d'une extraction SPME en mode immersion.

Il s'agit d'une extraction basée sur le partage (Aulakh et al. 2005) qui ne peut donc pas être totale. Le rendement d'extraction pour une molécule donnée dépend principalement du type d'adsorbant mais aussi de son volume et du volume de l'échantillon et le rendement maximal d'extraction peut être calculé à l'aide de la formule suivante (David 2013) :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{\frac{K_{ow}}{\beta}}{1 + \left(\frac{K_{ow}}{\beta}\right)}$$

m : quantité adsorbée sur la phase

m_0 : quantité « disponible »

K_{ow} : K_{ow} de la molécule d'intérêt

β : rapport de phase (= volume d'eau de l'échantillon / volume de phase)

Les premières phases adsorbantes commercialement disponibles étaient celles composées de polymères comme le polyacrylate (PA) ou de polydiméthylsiloxane (PDMS) (Tankiewicz et al. 2011). Les phases en PA sont plus adaptées aux composés polaires que les phases en PDMS (Tankiewicz et al. 2011). Ainsi, (Sauret-Szczepanski et al. 2006) ont choisi d'utiliser une fibre en PA pour l'extraction de pesticides tels que l'atrazine, l'isoproturon ou le métolachlore. L'utilisation de fibres composées de mélanges de phase comme par exemple de polydiméthylsiloxane et polydivinylbenzène (PDMS–DVB), de carbowax et polydivinylbenzène (CW–DVB) ou de carbowax et résine à empreinte moléculaire (CW–TPR) permet d'extraire des composés plus polaires (Fontanals et al. 2007). Le choix

de la fibre est donc primordial pour la qualité de l'extraction mais d'autres paramètres tels que le temps et la température d'incubation, la température de désorption de la fibre ou encore la modification des propriétés physico-chimiques de l'échantillon (force ionique, pH) peuvent être optimisés. (Sauret-Szczepanski et al. 2006) ont par exemple mis en évidence que certains composés présents dans l'eau étaient en équilibre avec le polyacrylate dès une dizaine de minutes (métochloré) alors que ceux de la famille des triazines n'atteignaient l'équilibre qu'au bout d'une heure. Trois températures d'incubation ont été testées (25, 50 et 80°C), la température optimale étant de 50°C. De même pour la température de désorption de la fibre, aucune amélioration n'a été observée entre 250 et 270°C mais une diminution de la réponse était observée au-delà en lien sûrement avec une dégradation des molécules. Enfin, il a été montré que l'ajout de sel augmentait le rendement d'extraction des molécules les plus polaires.

La SPME est donc une technique entièrement automatisée qui permet d'extraire simplement et sans solvant de faibles volumes d'eau et a pu être appliquée à l'analyse des pesticides dans les matrices environnementales

c. Stir-bar sorptive extraction (SBSE)

La SBSE est une technique d'extraction récente, développée en 1999, qui repose sur le même principe que la SPME. Les composés d'intérêt sont extraits par un barreau magnétique recouvert d'une phase adsorbante de polyméthylsiloxane (PDMS) (Figure 14) que l'on place dans un échantillon sous agitation pendant une durée déterminée (Figure 15).

Ces barreaux sont ensuite désorbés, le plus souvent directement dans un GC. Cette technique est donc semi-automatisée, ce qui est un inconvénient par rapport à la SPME. Cependant, le volume de phase est plus important en SBSE qu'en SPME : de 24 à 100 µL contre 0,5 µL (Sánchez-Rojas et al. 2008). Les rendements maximums d'extraction sont alors obtenus pour des molécules ayant des $\log K_{ow}$ plus faibles qu'en SPME, ce qui permet d'extraire une plus large gamme de composés (Figure 16).

De plus, il est possible d'extraire un plus grand volume d'échantillon ce qui peut permettre de baisser les limites de détection. Cependant, un volume d'échantillon plus important n'est pas favorable pour augmenter les rendements d'extraction, surtout pour les molécules les plus hydrophiles. Un compromis est donc à faire pour obtenir la masse maximale adsorbable.

A noter que d'autres paramètres tels que le temps d'agitation ou l'ajout de chlorure de sodium (NaCl) ou de méthanol pour modifier la matrice peuvent être optimisés pour obtenir les meilleures performances d'extraction (Camino-Sánchez et al. 2014). Actuellement, la SBSE est surtout utilisée pour l'extraction de micropolluants organiques hydrophobes, tels que les pesticides UV ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Elle a néanmoins déjà permis de mettre en évidence du diuron dans une eau de surface à une concentration de 2 µg.L⁻¹ (Margoum et al. 2013).

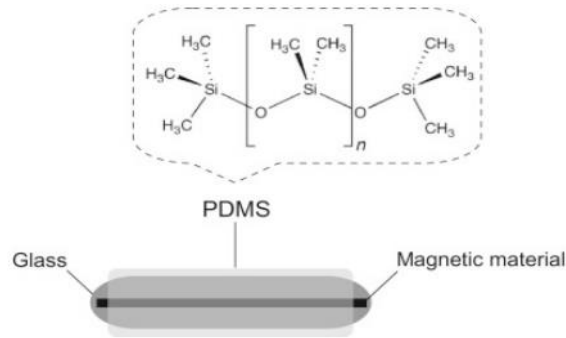


Figure 14. Schéma d'un barreau SBSE (Nogueira 2015)

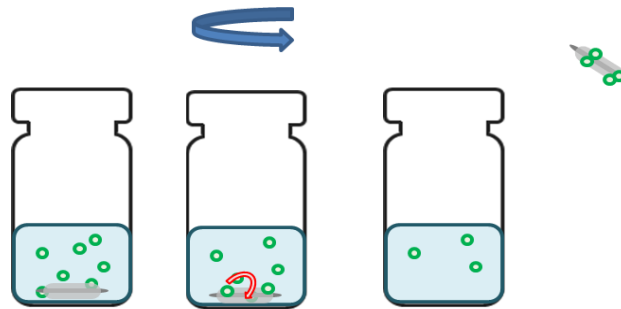


Figure 15 : Schéma d'une extraction SBSE.

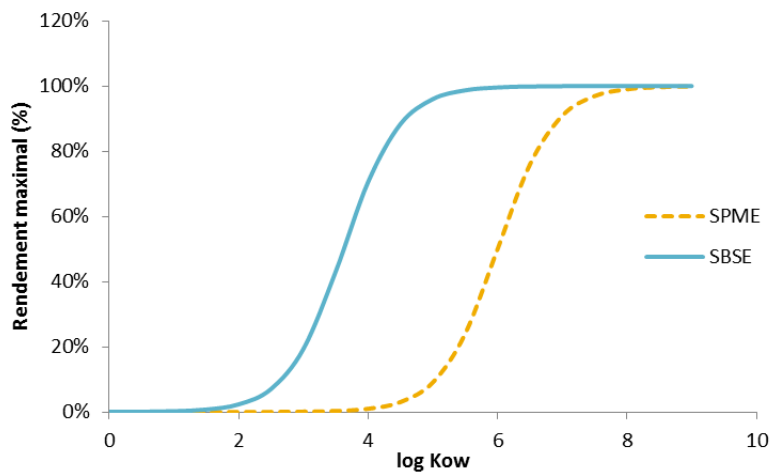


Figure 16 : Rendement maximum en fonction du log K_{ow} en SPME et SBSE.

La SBSE est donc une technique semi automatisée (contrairement à la SPME qui est une technique entièrement automatisée) et qui en raison d'un volume de PDMS plus important peut être plus sensible que la SPME, à condition que la méthode ait été correctement développée et à instruments d'analyse équivalents.

3) Echantillonnage passif

Développé depuis les années 1970 pour le suivi de la qualité de l'air et depuis deux décennies pour l'eau, l'échantillonnage passif constitue une alternative à l'échantillonnage classique, le plus souvent effectué par prélèvements ponctuels (Vrana et al. 2005). Les échantillonneurs passifs intègrent la contamination du milieu pendant la période d'exposition, ce qui offre deux avantages majeurs : l'accès à une concentration moyennée des contaminants pendant la période d'exposition de l'outil et un abaissement des limites de détection grâce à l'accumulation des contaminants (Seethapathy et al. 2008).

Les techniques d'échantillonnage classiques donnent une image de la contamination à un instant donné. Or, les concentrations peuvent rapidement varier dans le milieu en fonction des conditions environnementales ou des apports (Mazzella et al. 2008). Ainsi, un échantillonnage par prélèvement ponctuel classique, s'il n'est pas assez fréquent, peut donner une image faussée de la contamination du milieu en surestimant ou sous-estimant les concentrations. L'échantillonnage passif offre donc une vision plus globale et donc souvent plus pertinente de la contamination des milieux.

Les outils utilisés sont composés d'une phase réceptrice protégée par un support. Le principe de l'échantillonnage passif repose sur la différence de potentiel chimique des molécules entre les deux compartiments (Górecki & Namieśnik 2002). Une fois placé dans le milieu, les molécules sont adsorbées sur le milieu récepteur (ou absorbées dans le milieu récepteur) en suivant le principe de diffusion des lois de Fick : les molécules sont accumulées jusqu'à ce que les concentrations entre le milieu et l'outil soient à l'équilibre (Figure 17).

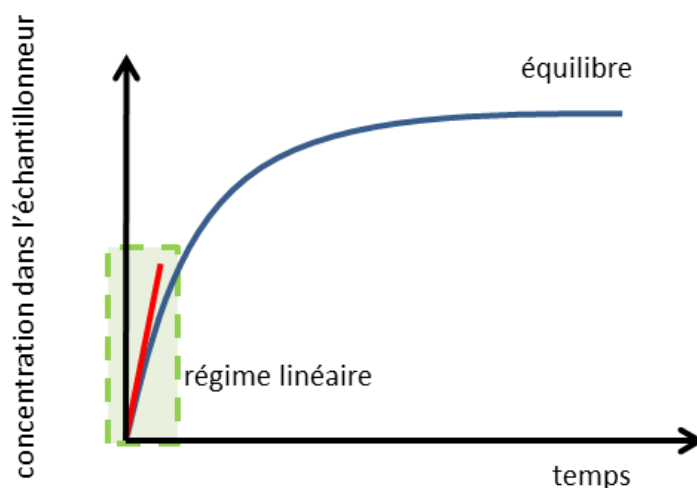


Figure 17 : Profil d'accumulation dans un échantillonneur passif.

a. Echantillonnage passif du milieu atmosphérique

L'échantillonnage passif de l'air a été utilisé pour la première fois en 1927 pour l'analyse semi-quantitative du monoxyde de carbone et il existe maintenant une multitude d'outils capables d'échantillonner des composés inorganiques (Krupa & Legge 2000), mais aussi organiques (Tuduri et al. 2011). Pendant longtemps, la technique de choix pour le suivi de ces composés était le prélèvement actif décrite précédemment puis l'échantillonnage passif s'est développé tout d'abord

pour les composés organiques volatils (COV) puis pour les composés organiques semi-volatils (COSV) tels que les HAP, les PCB (polychlorobiphényles) ou les pesticides organochlorés.

Les échantillonneurs sont souvent protégés par une chambre. Le transfert des composés présents dans l'air jusque sur (ou dans) l'échantillonneur peut alors être décrit en 3 phases comme présenté Figure 18 : transfert des composés de l'air vers la chambre de protection, transfert des composés de la chambre de protection vers l'interface et transfert des composés de l'interface vers l'échantillonneur (Bartkow et al. 2005).

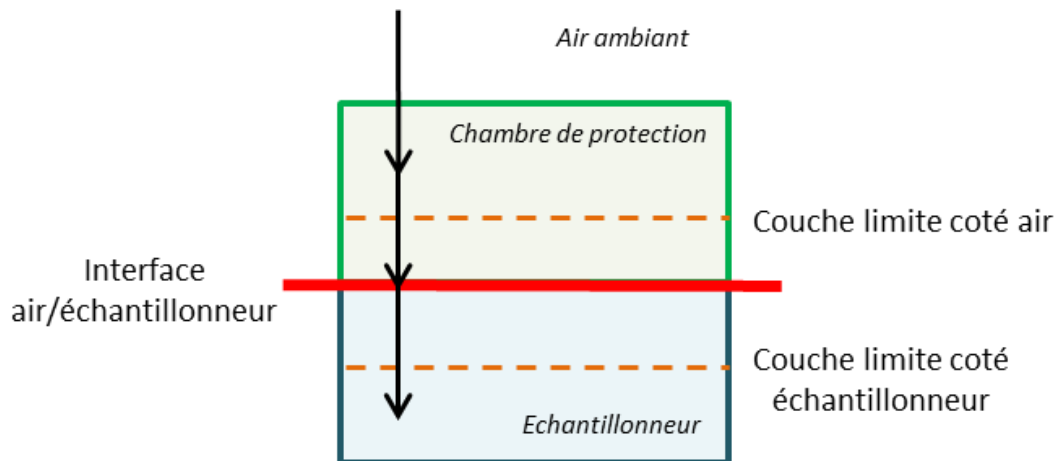


Figure 18 : Passage des composés de l'air ambiant vers l'échantillonneur (Bartkow et al. 2005).

i. Semi-permeable membrane devices (SPMD)

Le SPMD a été développée par Huckins en 1990 pour les milieux aquatiques (Huckins et al. 1990). Il s'agit d'une membrane en polyéthylène basse densité remplie d'une substance lipidique, comme par exemple la trioléine. Les composés d'intérêt diffusent à travers la membrane et s'accumulent dans la phase lipidique. A partir de 1998, leur utilisation pour le milieu atmosphérique se développe : les SPMD sont alors protégées des intempéries par des boîtes en aluminium de Stevenson. L'approche PRC peut être utilisée (Moeckel et al. 2009) et son utilisation a notamment permis de mettre en évidence des traces de PCB à des concentrations inférieures au pg.m^{-3} (Tuduri et al. 2011).

ii. Polyurethane foams (PUF)

Faciles à préparer, exposer et extraire, les mousses en polyuréthane (PUF) (également utilisés pour l'échantillonnage actif) sont souvent préférentiellement utilisées pour le suivi par échantillonnage passif (EP) des contaminants atmosphériques (Chaemfa et al. 2008). Il s'agit de disques de mousses en polyuréthane, de 14 cm de diamètre et 1,4 cm d'épaisseur qui sont placées dans des soucoupes métalliques qui les protègent du contact direct avec la lumière du soleil et les précipitations tout en laissant passer un flux d'air (Figure 19).

Leur utilisation peut être qualitative, afin de mettre en évidence la présence de certains contaminants atmosphériques, mais ils peuvent également être utilisés de manière quantitative.

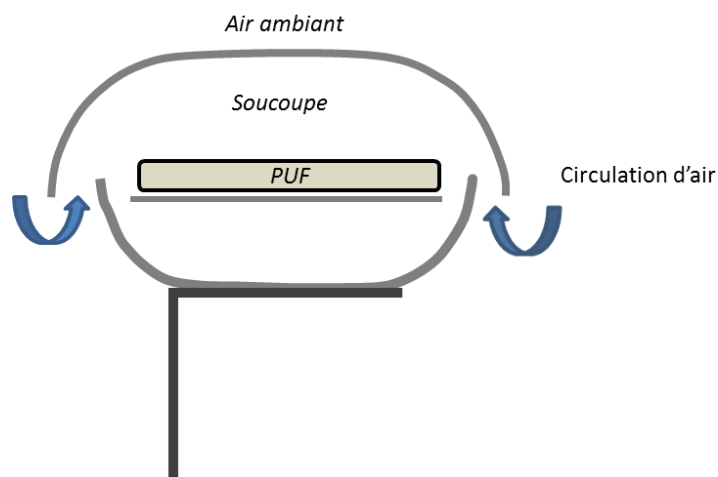


Figure 19. PUF exposée dans une soucoupe métallique

La théorie d'accumulation passive des composés dans les PUF est décrite par (Shoeib & Harner 2002). (Tuduri et al. 2006) reprennent brièvement les points principaux suivants :

L'accumulation des composés dans l'échantillonneur passif (EP) est équivalente au taux d'adsorption moins le taux de perte :

$$V_{EP} \frac{dC_{EP}}{dt} = \frac{D_g A_{EP}}{L} \left(\frac{C_A - C_{EP}}{K_{EP-A}} \right)$$

V_{EP} : volume de l'échantillonneur passif (cm^3)

C_{EP} et C_A : concentration ($ng.m^{-3}$) dans l'échantillonneur passif et l'air, respectivement

D_g : coefficient de diffusion du composé d'intérêt

L : longueur de diffusion (cm)

A_{EP} : surface de diffusion (cm^2)

K_{EP-A} : coefficient de partage entre l'échantillonneur passif et l'air

En considérant qu'au début de l'exposition la concentration dans l'échantillonneur passif est faible et que l'adsorbant se comporte de manière parfaite, la masse de composé accumulée dans l'échantillonneur (M exprimée en ng) peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$M = \frac{D_g A_{EP}}{L} C_A t$$

où t est le temps d'exposition (jours) de l'échantillonneur. En réarrangeant l'équation on obtient :

$$\frac{D_g A_{EP}}{L} = \frac{M}{C_A t} = R_s$$

où R_s est le taux d'échantillonnage, qui équivaut au volume d'air échantillonné par l'échantillonneur passif pendant la période d'exposition et qui peut être déterminé par calibration

Ces calibrations peuvent être réalisées dans des chambres atmosphériques en conditions contrôlées qui sont difficiles à mettre en place et donc souvent remplacées par des calibrations *in situ*, où les échantillonneurs sont placés directement sur le terrain et la concentration des composés d'intérêt est suivie par prélèvements actifs. (Chaemfa et al. 2008) ont calibré des PUF pour le suivi de PCB et de pesticides organochlorés. Les taux d'échantillonnage obtenus étaient de l'ordre de 2 à 5 m³.j⁻¹ après exposition de 2 à 8 semaines, ce qui est relativement comparable aux résultats obtenus par d'autres études. Ils recommandent d'exposer les PUFs à moins de 5 mètres de hauteur, afin de limiter l'influence du vent sur les taux d'échantillonnage qui peut être importante si la vitesse du vent est supérieure à 4-5 m.s⁻¹ (Tuduri et al. 2006).

La « Global Atmosphérique Passive Sampling » (GAPS) a également utilisé les PUFs pour réaliser un suivi à l'échelle mondiale (40 sites répartis sur tous les continents) de la présence de polluants organiques persistants (POPs) (Pozo et al. 2006). L'endosulfan, un insecticide mondialement utilisé, a été détecté à des concentrations de l'ordre de 10 à 100 pg.m⁻³. Les concentrations les plus importantes ont été obtenues en Argentine et aux îles Canaries, et de manière plus globale, pour les zones agricoles.

Les PUFs ont déjà permis de mettre en évidence la présence de pesticides dans l'atmosphère, notamment au Canada où ils ont été détectés à des concentrations de l'ordre du pg.m⁻³ (Gouin et al. 2008). Les PUFs, exposés pendant 1 mois, ont permis de mettre en évidence que les concentrations en pesticides étaient plus importantes au moment des épandages et dans les zones agricoles, notamment pour le chlorotalonil, un fongicide largement utilisé. Plus récemment, Estellano et al. (2015) ont quantifié le chlorpyrifos-méthyl en Italie en concentrations comprises entre 1 et 600 pg.m⁻³. A noter cependant que ces deux études n'ont pas utilisé de taux d'échantillonnage proprement déterminés pour leurs molécules, mais ont utilisé celui décrit par (Shoeib & Harner 2002) qui est de 3,5 m³.j⁻¹.

b. Echantillonnage passif des milieux aquatiques

Ces vingt dernières années, des techniques pour l'échantillonnage passif des milieux aquatiques pour les composés organiques se sont développées avec notamment les SPMD ou encore les Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). Ces outils sont généralement composés d'un milieu adsorbant séparé de l'eau par une membrane (Seethapathy et al. 2008) qui joue un rôle sur la diffusion des composés (Figure 20).

Les SPMD précédemment décrits peuvent également être utilisées pour le suivi des composés hydrophobes dans l'eau. Leur utilisation a permis par exemple d'effectuer un large suivi de la présence de HAP dans le Danube et a permis de mettre en évidence une pollution diffuse, puisqu'il n'y avait pas de différences de concentrations marquées entre les différents sites étudiés (Vrana et al. 2014).

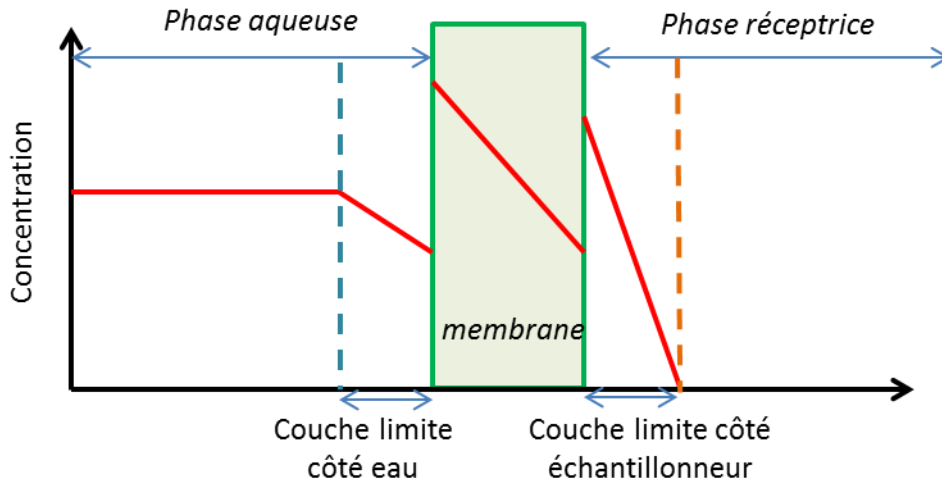


Figure 20. Profil de concentration observé dans un échantillonneur passif de la phase aqueuse (Seethapathy et al. 2008)

Les POCIS sont des échantillonneurs passifs très utilisés pour suivre la contamination des milieux aquatiques (Seethapathy & Górecki 2012) par les molécules polaires ($\log K_{ow} < 4$), dont font partie la plupart des pesticides. Ils sont composés d'une phase adsorbante séquestrée entre deux membranes maintenues par des disques en acier inoxydable (Figure 21).

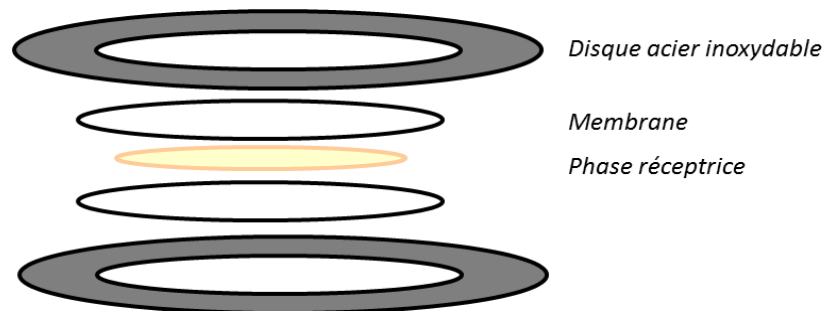


Figure 21 : Vue éclatée d'un POCIS.

Leur version la plus courante, dite « pharmaceutique » consiste en 200 mg de phase Oasis HLB® (copolymère de divinylbenzène et de N-vinylpyrrolidone) maintenues par 2 membranes en polyéthersulfone (PES) (0,1 μm de diamètre de pore). Le changement du type de membrane peut permettre de ralentir ou d'accélérer l'atteinte de l'équilibre, ce qui peut être utile pour l'échantillonnage de molécules plus hydrophobes ou hydrophiles (Belles, Pardon, et al. 2013). Les POCIS peuvent également être miniaturisés pour échantillonner les masses d'eau souterraines dans les piézomètres (Belles 2012).

L'accumulation dans l'échantillonneur passif est supposé proportionnelle à la concentration dans l'eau et l'élimination est supposée proportionnelle à la concentration dans l'adsorbant (Mazzella et al. 2007) :

$$C_{POCIS} = C_{eau} \cdot K_{m-eau} (1 - e^{-ket})$$

C_{POCIS} : concentration du composé dans le POCIS ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

C_{eau} : concentration du composé dans l'eau ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

K_{m-eau} : coefficient de partage entre la membrane et l'eau ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)

ke : constante de désorption (j^{-1})

t : temps d'exposition

Pendant la phase d'accumulation linéaire, la constante de désorption ke est négligeable par rapport à la constante d'accumulation k_u et l'échantillonneur et le POCIS est considéré comme un échantillonneur intégratif :

$$C_{POCIS} = C_{eau} \cdot k_u \cdot t$$

En introduisant la masse d'adsorbant contenue dans le POCIS (M_{POCIS}), on obtient une équation équivalente :

$$C_{POCIS} = \frac{C_{eau} \cdot Rs \cdot t}{M_{POCIS}}$$

où Rs est le taux d'échantillonnage ($\text{L}\cdot\text{j}^{-1}$) au lieu de la constante d'accumulation k_u .

Tout comme pour les PUF, le taux d'échantillonnage peut être défini en effectuant des calibrations en laboratoire (Mazzella et al. 2007). Après exposition d'un POCIS dans le milieu, il est donc possible de remonter à la concentration moyenne de l'eau (C_m) pendant la durée d'exposition (t), en déterminant la concentration composé d'intérêt accumulée dans le POCIS (C_{POCIS}) et en ayant préalablement déterminé le taux d'échantillonnage :

$$C_m = \frac{C_{POCIS}}{Rs \cdot t}$$

Ceci implique que le taux d'échantillonnage du milieu soit le même que celui déterminé en laboratoire. Or, les conditions (débit, température, salinité, pH...) peuvent avoir une influence sur l'accumulation des composés (Harman et al. 2012) et elles sont différentes entre le milieu et la laboratoire. Ainsi, la notion de l'utilisation de composés de performance et de référence (PRC) a été introduite afin de corriger les taux d'échantillonnage du milieu. Cette correction a d'abord été utilisée pour les échantillonneurs hydrophobes (Huckins et al. 2002) et repose sur l'ajout d'un PRC dans un échantillonneur dont on mesure la désorption ($ke_{(PRC)}$) en comparant sa concentration avant et après exposition et ce pendant la calibration en laboratoire, et pendant l'exposition sur le terrain

($k_{e(PRC\ in\ situ)}$). Pour les pesticides, l'un des premiers PRC proposés est la DIA d5 (Mazzella et al. 2007). Dans le cas des échanges isotropes, la désorption du PRC suit l'accumulation du composé d'intérêt dans le POCIS. Le taux d'échantillonnage *in situ* peut alors être corrigé :

$$R_{s\ in\ situ} = R_s \cdot k_{e(PRC\ in\ situ)} / k_{e(PRC)}$$

Cette approche est cependant aujourd'hui de plus en plus critiquée. (Harman et al. 2011) expliquent que cette correction est dérivée des lois théoriques qui régissent les échantillonneurs pour les composés hydrophobes, avec des cinétiques équivalentes entre l'accumulation et la désorption (Huckins et al. 2002). Cependant, les lois qui régissent les échantillonneurs pour les composés hydrophobes sont très différentes de celles des échantillonneurs pour les composés hydrophiles, comme les POCIS. (Harman et al. 2011) soulignent entre autres que des composés ayant de bonnes interactions avec la phase réceptrice peuvent entrer en compétition avec les autres composés et même avec les PRC, ce qui peut mener à une surestimation du coefficient de désorption du PRC (et donc à une sous-estimation de la concentration moyenne dans le milieu). Il y a donc beaucoup d'inconnus sur les processus impliqués dans les échantillonneurs de type POCIS et notamment sur ce qui se passe au niveau des membranes. (Lissalde et al. 2014) ont d'ailleurs par exemple montré que le diuron pouvait s'accumuler dans les membranes en PES et ce à hauteur de 60 % de la masse totale accumulée.

Un certain nombre de facteurs pouvant modifier les taux d'échantillonnage ont déjà été identifiés (Harman et al. 2011). Il a par exemple été montré qu'une modification de température dans une gamme de 15-21 °C ne modifiait pas l'accumulation de certains composés pharmaceutiques (hormis la carbamazépine) (Togola & Budzinski 2008). L'un des paramètres identifiés comme ayant le plus d'influence sur les taux d'échantillonnage est la turbulence du système : une augmentation de la turbulence réduirait l'épaisseur de la couche limite et donc favoriserait la diffusion des composés, ce qui a été montré par plusieurs études (Harman et al. 2011). (Belles 2012) a par exemple montré un taux d'échantillonnage de 0,37 L.j⁻¹ pour l'atrazine en condition de forte agitation, contre 0,16 L.j⁻¹ en condition de faible agitation. Néanmoins des résultats contradictoires ont déjà été observés : Di Carro et al. (2014) n'ont par exemple pas mis en évidence de modification significative des taux d'échantillonnage calculés pour des pesticides et des médicaments pour différentes vitesses (2,0, 5,1, 10,2 et 15,3 cm.s⁻¹).

Globalement, il existe encore beaucoup d'inconnus sur les processus d'accumulation et de désorption dans les POCIS. Malgré tout, l'outil a déjà montré de bonnes performances. (Mazzella et al. 2010) a par exemple montré l'efficacité de l'utilisation de POCIS avec l'approche PRC pour la détermination de concentrations moyennes en triazines. Ils indiquent également que l'une des approches prometteuses est l'utilisation de la correction PRC en utilisant des données de calibrations réalisées *in situ*. De même, (Belles, Tapie, et al. 2013) ont validé l'utilisation du POCIS avec correction PRC pour le suivi de pesticides (diuron, irgarol) dans le bassin d'Arcachon. D'ailleurs, de plus en plus d'études s'intéressent à l'utilisation du POCIS dans un contexte réglementaire (Poulier et al. 2014), afin d'obtenir une image plus globale de la contamination.

Une autre des applications du POCIS est son utilisation pour les bioessais. Ils permettent en effet de pouvoir effectuer des tests en intégrant une grande partie de la contamination d'un milieu, y compris avec des « molécules inconnues » (Tapie et al. 2011, Harman et al. 2012).

Un autre outil pouvant être utilisé en tant qu'échantillonneur passif est la SBSE, précédemment décrite dans les techniques d'extraction pour les échantillons ponctuels. (Assoumani et al. 2013) ont ainsi directement exposés les barreaux dans le milieu pendant des périodes d'une semaine. Les barreaux utilisés de manière passive ont permis d'obtenir une meilleure sensibilité que pour ceux ayant extrait des échantillons ponctuels, et cette technique est apparue comme complémentaire à l'exposition des POCIS, étant donné les gammes de polarité des composés étudiés.

c. Echantillonnage passif des sols et sédiments

L'échantillonnage des matrices solides est une approche relativement récente. En revanche, ce n'est pas la partie solide qui est directement échantillonnée, mais essentiellement la phase gazeuse

L'échantillonnage passif de la phase gazeuse peut être réalisé par 2 types d'échantillonneurs, le PETREX ou le GORE SORBER (Kot-Wasik et al. 2007). Dans sa forme originale, un échantillonneur de type PETREX est composé de 2 câbles ferromagnétiques enrobés de charbon actif maintenu par un tube. La durée d'exposition de l'échantillonneur dépend de la volatilité des composés. Le GORE SORBER est composé de plusieurs unités de collectes qui contiennent chacune des adsorbants spécifiques (INERIS 2011c). Une gaine d'insertion (et de retrait) perméable à la vapeur maintient ces unités et les protège du milieu. Le GORE SORBER est également composé d'une membrane en GORE-TEX®, qui est imperméable mais laisse passer des gaz.

Dans l'état actuel de nos connaissances, ces dispositifs n'ont jamais permis de mettre en évidence la présence de pesticides dans des sols.

4) Techniques d'analyse

Les échantillons, après avoir été extraits par l'une des techniques précédemment décrites, doivent ensuite être analysés afin d'identifier les pesticides présents. Si les techniques ont énormément évolué au cours de ces dernières années, les enjeux liés à l'analyse sont restés sensiblement les mêmes. Dès les années 80, (Stöber & Schulten 1980) décrivent que leur méthode d'analyse doit répondre à des critères de sélectivité (étant donné le nombre de polluants pouvant être présent dans l'échantillon), de sensibilité (les concentrations attendues en pesticides étant faibles) et de rapidité, afin de pouvoir multiplier les analyses.

Les échantillons à analyser étant des mélanges complexes, les systèmes analytiques sont souvent constitués d'une partie de chromatographie, en phase gazeuse (GC) ou liquide (LC) et d'une partie de détection (détecteur ultraviolet, à capture d'électrons, spectromètre de masse...). L'une des premières méthodes de choix pour l'analyse des pesticides a été la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) (Benfenati et al. 1990), les systèmes en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) étant arrivés plus tard sur le marché. Sont ensuite arrivés les systèmes équipés de spectrométrie de masse en tandem, plus sélectifs, ce qui dans certains cas permet de réduire le bruit, et donc d'améliorer la sensibilité.

La question du choix du système analytique se pose alors. (Alder et al. 2006) ont comparé pour 500 pesticides des méthodes d'analyse basés sur la GC-MS et la LC-MS/MS. Ils indiquent que pour la plupart des pesticides la LC-MS/MS offre une meilleure sensibilité, mais que la GC-MS reste indispensable pour certains pesticides, dont les pesticides organochlorés. A noter que la GC-MS/MS peut également être performante (Scheyer et al. 2007a).

Ces techniques basées sur la séparation chromatographie et la détection par spectrométrie de masse en tandem ont permis de développer des méthodes d'analyses sensibles tout en étant multi résidus. (Camino-Sánchez et al. 2011) ont par exemple développé une méthode en GC-MS/MS pour l'analyse de 86 polluants organique persistants dans des sédiments marins et ont obtenu des limites de quantifications inférieures à 1 ng.g^{-1} . En plus des molécules mères, les métabolites des pesticides sont également à considérer. (Reemtsma et al. 2013) ont par exemple développé une méthode spécifique à l'analyse de 150 métabolites de pesticides, basée sur une injection directe en LC-MS/MS. A noter que cette technique d'injection directe permet de s'affranchir de l'étape d'extraction ce qui constitue un gain de temps considérable, notamment lorsque la technique n'est pas couplée en ligne. Néanmoins cette étape d'extraction permet de concentrer l'échantillon et de le purifier ce qui peut s'avérer indispensable si l'instrument de détection n'est pas suffisamment sensible.

La sensibilité est d'ailleurs l'un des enjeux des méthodes multi-résidus. En effet, elles regroupent souvent des molécules aux propriétés différentes et ne peuvent pas être optimales pour chacune des molécules, il s'agit donc de faire des compromis (Berlioz-Barbier et al. 2014). Ces compromis peuvent néanmoins être gênants lorsque les exigences de sensibilité sont élevées pour certaines molécules. Par exemple, la concentration sans effet prévisible du fipronil est de $0,77 \text{ ng.L}^{-1}$ (ANSES 2014a) et il convient donc d'utiliser des méthodes capables de détecter des niveaux d'au moins cette valeur.

De plus, même si les méthodes multi-résidus peuvent analyser près d'une centaine de molécules en même temps, il s'agit quand même d'une analyse ciblée, dont le choix des molécules doit être effectué en amont. Pour les pesticides, le choix s'opère souvent selon des critères de quantités utilisées autour de la zone étudiée, ce qui exclut des listes des molécules appliquées en faibles quantités mais qui peuvent potentiellement être toxiques mêmes à faible concentration comme par exemple certains insecticides (Moschet et al. 2014). C'est pourquoi de plus en plus de méthodes non ciblées basées sur la spectrométrie de masse haute résolution se développent de nos jours afin de déterminer des « composés inconnus » dans des échantillons (Hernández et al. 2012). (Guibal et al. 2015) ont par exemple combiné l'utilisation des échantillonneurs intégratifs de type POCIS avec une recherche d'inconnus opérée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie à temps de vol (UHPLC-(Q)-TOF). Ces techniques non ciblées, couplées à des tests biologiques, peuvent également permettre de mettre en évidence des composés responsables d'une activité biologique, grâce à l'approche dirigée par l'effet (EDA) (Dévier et al. 2011, Gardia-parege 2015)

Enjeux liés à l'analyse des pesticides en Gironde

Cette étude bibliographique a permis de mettre en avant un certain nombre de points importants à prendre en compte pour l'étude de la contamination de l'environnement par les pesticides en Gironde, qui seront à considérer pour établir les objectifs de ces travaux de thèse :

❖ **Enjeu de la stratégie d'échantillonnage**

Les pesticides sont des molécules majoritairement d'origine agricole mais qui sont également utilisées en milieu urbain. Ces deux sources sont à prendre en compte afin de réaliser un suivi pertinent, ce qui demande un échantillonnage du milieu naturel mais aussi des stations d'épuration.

❖ **Enjeu du choix du compartiment à étudier**

Il s'agit également d'une classe de composés dont les molécules peuvent appartenir à différentes familles, dont les propriétés physico-chimiques ne sont pas les mêmes. Il n'y a donc pas de comportement type des pesticides dans l'environnement, et tous les compartiments eau, air et sols peuvent être impactés par leur présence.

❖ **Enjeu du choix d'une méthode analytique à la fois multi-résidus et sensible**

Les niveaux de concentration observés sont généralement relativement faibles, cependant étant donné le potentiel toxique de ces molécules, il est important de les renseigner. Ceci implique l'utilisation de méthodes analytiques sensibles, capables de mettre en évidence de faibles niveaux de contamination. De plus, étant donné le grand nombre de molécules utilisées et leur potentiel de dégradation, les méthodes d'analyse doivent en plus être capables de suivre un grand nombre de composés en même temps (méthode dite multi-résidus).

❖ **Enjeu du choix d'une méthode d'analyse rapide et facile à mettre en œuvre, afin de multiplier les analyses.**

Enfin, les mesures réglementaires étant de plus en plus exigeantes, il est nécessaire de multiplier les analyses afin de pouvoir effectuer un large suivi spatio-temporel qui soit représentatif de la contamination.

A ces considérations générales, s'ajoutent les contraintes propres au milieu Girondin. Globalement, peu de données sont disponibles sur la contamination des différents compartiments Girondins. La Garonne, réceptacle d'une partie de la contamination, a un fonctionnement complexe (influence de la marée, variation des débits, présence du bouchon vaseux...). Ces différents paramètres peuvent influencer la présence des pesticides dans le milieu.

Les sources de contamination à considérer sont multiples (viticulture, maïsiculture, usage en milieu urbain...) ce qui conduit à de nombreuses voies de contamination des différents compartiments (Figure 10).

Afin de les caractériser, la dernière partie de cette étude bibliographique a présenté différentes techniques capables d'extraire les pesticides des différents compartiments de l'environnement, et ce par des techniques « classiques » (ASE, SPE, SBSE...) mais aussi plus innovantes, par échantillonnage passif (POCIS, PUF).

Couplées aux techniques de chromatographie et de spectrométrie de masse modernes, elles permettent de répondre aux enjeux précédemment énoncés (sensibilité, diversité des molécules à étudier, représentativité...).

L'enjeu analytique est alors de choisir la bonne méthode, en fonction de la problématique posée et des besoins en termes de sensibilité mais aussi de robustesse. Ainsi pour ses travaux de thèse, l'accent sera mis sur des développements et des applications de techniques en ligne telles que la SPME et la SBSE.

Objectifs des travaux de thèse

L'objectif général de ces travaux de thèse est de caractériser la contamination des milieux eau, air et sols de la Gironde et d'essayer d'en identifier les sources, mais aussi les facteurs pouvant l'influencer.

Pour cela, un échantillonnage conséquent de l'estuaire de la Gironde, des stations d'épuration de Bordeaux mais aussi d'un château viticole a été entrepris. Cet échantillonnage a été mis en place en adéquation avec les diverses questions posées (comme qualifier l'impact des épandages par exemple).

De nouvelles méthodes analytiques ont dû être développées, que ce soit pour l'extraction de nouvelles molécules ou de nouveaux types de matrices. L'un des enjeux majeurs a été que les méthodes mises en place soient robustes et sensibles tout en étant rapides à mettre en œuvre pour être compatibles avec l'analyse de grandes séries d'échantillons et ce pour les différents types de matrices. Un travail particulier autour de l'échantillonnage passif, avec les POCIS pour l'eau et les PUF pour l'atmosphère a été entrepris.

Parmi les développements majeurs, un travail spécifique a été réalisé pour l'analyse du fipronil dans les milieux aquatiques dilués tel que la Garonne. Deux approches ont été effectuées : une pour l'échantillonnage ponctuel par Stir-Bar Sorptive Extraction et l'autre par échantillonnage passif par POCIS.

Un travail de développement analytique a également été effectué pour les pesticides utilisés spécifiquement pour la viticulture et ce pour tous les types d'échantillons (sols, PUF et POCIS).

Ces différentes méthodes ainsi que celles déjà préexistantes au laboratoire ont été appliquées pour réaliser un suivi des pesticides en Gironde et ce pour les deux grandes thématiques de ces travaux, à savoir l'étude des apports urbains à la Garonne et l'étude de l'épandage de pesticides en milieu viticole sur la contamination des milieux eau, air et sols (récapitulatif donné page 166).

Enfin, le dernier objectif de ces travaux de thèse a été d'interpréter les différents résultats obtenus et d'essayer de définir les points clés de la contamination de la Gironde par les pesticides.

Contexte des travaux de thèse et programmes de recherche associés

Ces travaux de thèse ont été interconnectés à deux programmes de recherche : le programme ETIAGE et le programme ARENBI.

Le programme ETIAGE (ETude Intégrée de l'effet des Apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne), soutenu par la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB), la Lyonnaise des eaux, l'Agence de l'eau Adour-Garonne et le Fonds européen de développement régional (FEDER) monté en 2012 visait, de manière générale, à évaluer l'impact des rejets de la CUB sur le fonctionnement de la Garonne estuarienne. Ce programme pluridisciplinaire se découpe en 4 axes thématiques et une synthèse. C'est dans le cadre de l'Axe 2, caractérisation et flux de contaminants (classiques et émergents) dans les eaux de la Garonne estuarienne, porté par Hélène Budzinski, que se sont déroulés ces travaux avec l'étude des pesticides dans les stations d'épuration bordelaises et dans le milieu naturel.

Le programme ARENBI (Analyse des Risques ENvironnementaux, Biodisponibilité et Impacts liés aux pollutions diffuses), soutenu par la région Aquitaine, le FEDER et l'ADEME est également un programme pluridisciplinaire qui visait de manière générale à apporter des éléments de réponse sur la caractérisation des pollutions diffuses (méthodes d'échantillonnage, indicateurs à choisir...) et sur l'effet des pratiques culturales sur les teneurs en contaminants organiques et en métaux. Grâce à ce projet, un travail commun a pu être réalisé entre bureaux d'études et laboratoires universitaires sur un site Atelier, un château viticole. Ces travaux de thèse se sont portés sur la présence de pesticides organiques dans les milieux eau, air et sols du château viticole.

De manière générale, ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité de ceux effectués par Angel Belles (Belles 2012), ayant développé des échantillonneurs passifs pour, entre autre, le suivi des pesticides dans l'estuaire de la Gironde, et d'un stage de Master 2 effectué au sein du laboratoire, de janvier à juin 2011 portant sur l'étude des pesticides en estuaire de la Gironde (Cruz 2011).

Ils sont également à placer en parallèle des travaux de thèse de Yann Aminot (Aminot 2013) ayant travaillé sur l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne (médicaments et filtres UV) et de Vincent Dufour (soutenance prévue fin 2016) travaillant sur la présence de micropolluants organiques dans les réseaux de Bordeaux Métropole.

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. MOLECULES ETUDIÉES : CHOIX ET PROPRIÉTÉS	75
1) <i>Molécules déjà étudiées au laboratoire</i>	75
2) <i>Molécules développées dans le cadre de cette thèse</i>	88
II. ECHANTILLONNAGE : DESCRIPTION DES SITES/SYSTEMES ETUDIÉS ET PRELEVEMENTS ASSOCIÉS	95
1) <i>Etudes in situ</i>	95
a. Estuaire de la Gironde et rivières affluentes	95
i. Suivi de l'estuaire de février 2012-février 2013	97
ii. Etude de l'amont de l'estuaire (mars-avril 2012).....	98
iii. Suivi de l'estuaire de mars 2013-septembre 2013	98
iv. Calibration POCIS in situ à Cadaujac.....	99
v. Jalle de Blanquefort.....	100
vi. Cycle de marée	101
vii. Prélèvements du Gestas	101
b. Stations d'épuration de Bordeaux	102
c. Château viticole girondin	105
d. Campagne nationale	108
2) <i>Expérimentations en laboratoire</i>	109
a. Expérience de dégradation <i>in-vitro</i>	109
b. Calibration POCIS menée en conditions contrôlées de laboratoire.....	110
III. QUANTIFICATION DES COMPOSÉS.....	111
1) <i>Etalonnage externe</i>	111
2) <i>Etalonnage interne</i>	111
3) <i>Ajout-dosé</i>	113
IV. VÉRIFICATION DE LA QUALITÉ DES ANALYSES.....	113
1) <i>Origine des consommables</i>	113
2) <i>Vérification des performances instrumentales</i>	114
a. Limites de détection	114
b. Justesse de la quantification.....	114
3) <i>Vérification des blancs de manipulation</i>	114
4) <i>Vérification de la justesse de l'extraction</i>	115
V. MÉTHODES INSTRUMENTALES	115
1) <i>Retraitement des données</i>	115
2) <i>LC-MS/MS</i>	115
a. Analyse des pesticides de la liste « classique ».....	116
a. Analyse des pesticides de la liste viticole.....	120
1) <i>GC-MS/MS</i>	127
a. Analyse du fipronil et de ses métabolites.....	127
b. Analyse des pesticides de la liste viticole.....	128

I. Molécules étudiées : choix et propriétés

Malgré le récent essor des analyses non ciblées et tous les avantages qu'elles offrent (Godejohann et al. 2011), la plupart des suivis environnementaux s'opèrent sur une liste plus ou moins restreinte de pesticides, dont le choix est alors à effectuer avec rigueur. Cette sélection est difficile à effectuer car elle doit prendre en compte la probabilité de présence de la molécule (qui dépend des quantités épandues, des conditions de l'environnement, des propriétés physico-chimiques) (Narita et al. 2014) mais aussi de l'impact potentiel de cette présence en fonction de la toxicité.

1) Molécules déjà étudiées au laboratoire

Les pesticides déjà développés au laboratoire ont été sélectionnés en fonction de leur forte utilisation en France et dans le monde, de leur toxicité et de leur occurrence dans les milieux aquatiques (Belles 2012).

Les 58 molécules sélectionnées, leur type d'usage ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques sont présentés Tableau 4. Il s'agit majoritairement d'herbicides et de métabolites, et parmi les 44 molécules « mères », 36 sont soit utilisées pour un usage agricole, soit sont interdites (Figure 22). Ce type de sélection permet donc de refléter l'impact d'usages agricoles mais aussi de mettre en avant d'éventuels « témoignages du passé » ou de potentielles fraudes.

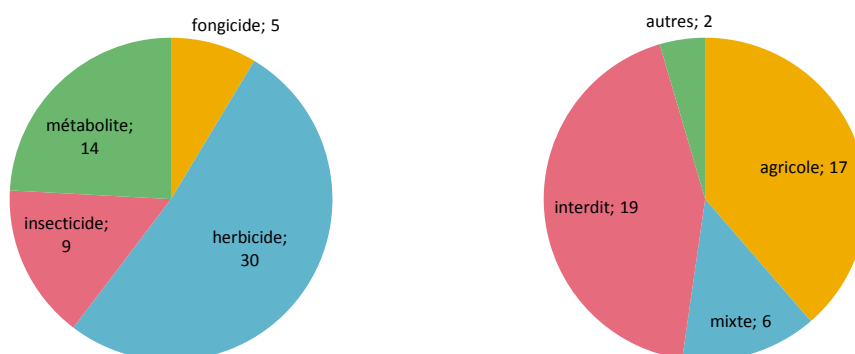
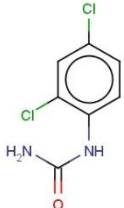
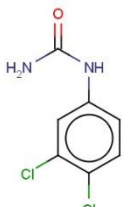
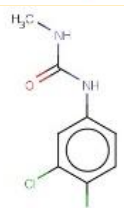
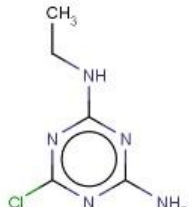

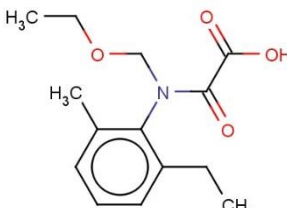
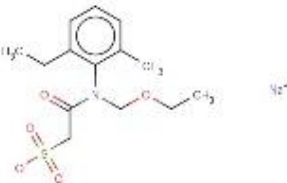
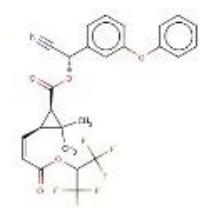
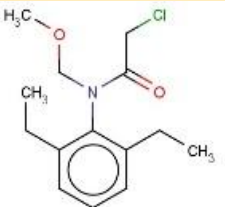


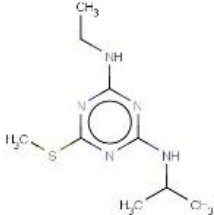
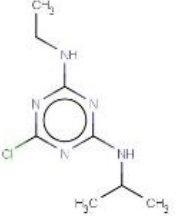
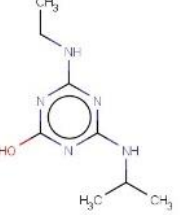
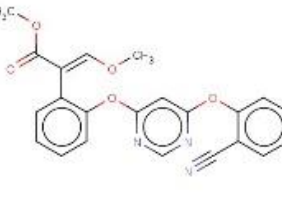
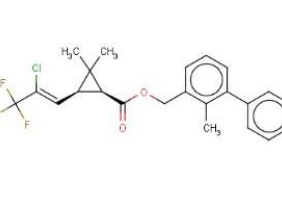
Figure 22. Répartition des différents pesticides analysés par classe et type d'usage (nombre de molécules)

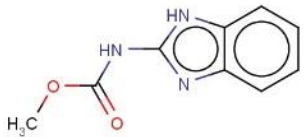
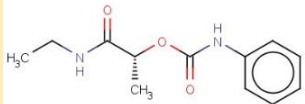
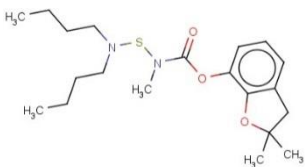
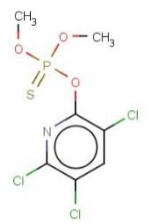
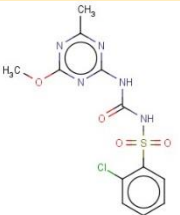
Tableau 4. Usage et propriétés des différents pesticides déjà développés au laboratoire (x = pas d'information ; na = non applicable pour la molécule)

		No. CAS	Classe	Utilisation		Propriétés physico-chimiques (données FootPrint PPDB)					
				Incription Annexe I de la directive 91/414/CEE	Autorisée en France (OUI/NON, date d'interdiction)	Type d'usage en France	log K _{ow} (pH7, 20 °C)	pKa (25°C)	Constante de Henry à 20 °C (s.d.)	DT 50	K _{oc}
1-(2,4 dichlorophényl)-urée (DCPU)		5428-50-2	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	x	x	x	x	x
1-(3,4 dichlorophényl)-urée (DCPU)		2327-02-8	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	2,35	x	x	x	695
1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée (DCPMU)		3567-62-2	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	x	x	x	x	x
6-deisopropyl atrazine (DIA)		1007-28-9	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	1,15	x	x	x	130

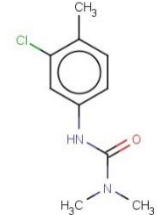
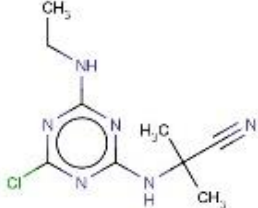
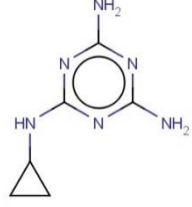
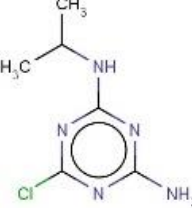
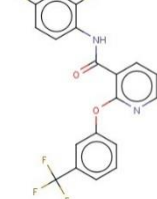
acétochlore		34256-82-1	herbicide	NON	NON (juin 2013)	interdit	4,14	na	$8,64 \times 10^{-9}$	14	156
acétochlore t-oxalinic acide (OA)		194992-44-4	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	x	x	x	59	24,3
acétochlore t-sulfonique acide (ESA)		947601-84-5	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	x	x	x	90	28,8
acrinathrine		101007-06-1	insecticide	OUI	OUI	agricole	6,3	na	$8,5 \times 10^{-7}$	39,2	48231
alachlore		15972-60-8	herbicide	NON	NON (18 juin 2008)	interdit	3,09	0,62 (acide fort)	$1,31 \times 10^{-6}$	14	335

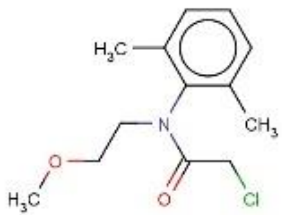
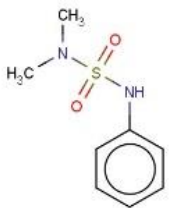
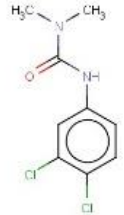
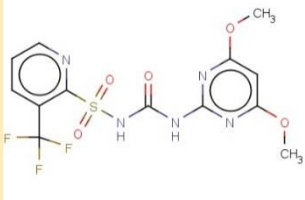
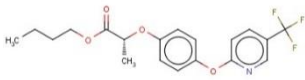
CHAPITRE II : Matériels et méthodes

améthryne		834-12-8	herbicide	NON	NON	interdit	2,63	10,07 (acide faible)	$1,70 \times 10^{-7}$	37	316
atrazine		1912-24-9	herbicide	NON	NON (30 juin 2003)	interdit	2,7	1,7 (base faible)	$1,20 \times 10^{-7}$	75	100
atrazine 2 hydroxy		2163-68-0	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	2,09	na	$1,55 \times 10^{-5}$	164	x
azoxystrobine		131860-33-8	fongicide	OUI	OUI	agricole	2,5	na	$2,72 \times 10^{-12}$	78	589
bifenthrine		82657-04-3	insecticide	OUI	NON	interdit	6,6	na	$4,10 \times 10^{-2}$	26	236610

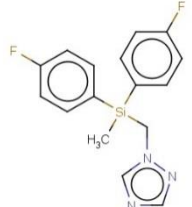
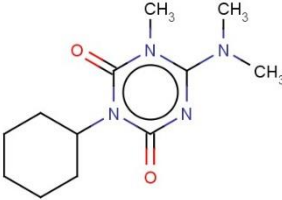
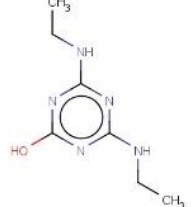
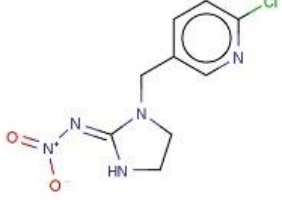
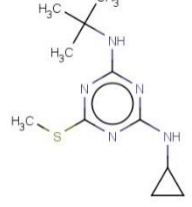
carbendazime		10605-21-7	fongicide	OUI (restrictions)	NON	interdit	1,48	4,2 (base faible)	$8,82 \times 10^{-7}$	40	x
carbétamide		16118-49-3	herbicide	OUI	OUI	agricole	1,78	11,3 (acide faible)	$1,83 \times 10^{-5}$	12,4	x
carbosulfan		55285-14-8	insecticide	NON	NON	interdit	7,42	na	$2,80 \times 10^{-10}$	21	x
chlorpyrifos methyl		5598-13-0	insecticide	OUI	OUI	mixte	4	x	$1,91 \times 10^{-4}$	3	4645
chlorsulfuron		64902-72-3	herbicide	OUI	OUI	agricole	-0,99	3,4 (acide faible)	$3,61 \times 10^{-14}$	160	x

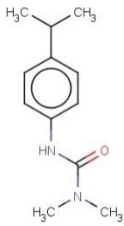
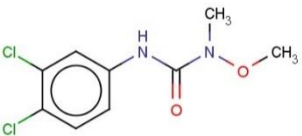

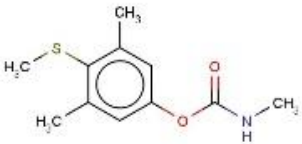
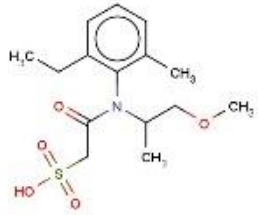
CHAPITRE II : Matériels et méthodes

chlortoluron		15545-48-9	herbicide	OUI	NON	interdit	2,5	na	$2,10 \times 10^{-8}$	45	196
cyanazine		21725-46-2	herbicide	NON	NON	interdit	2,1	12,9 (acide faible)	$1,20 \times 10^{-10}$	16	190
cyromazine		66215-27-8	insecticide	OUI	OUI	agricole	0,069	5,22 (base faible)	$8,10 \times 10^{-10}$	93	x
deethylatrazine (DEA)		6190-65-4	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	1,51	x	$3,55 \times 10^{-7}$	45	110
diflufénican		83164-33-4	herbicide	OUI	OUI	mixte	4,2	na	$9,90 \times 10^{-5}$	180	x

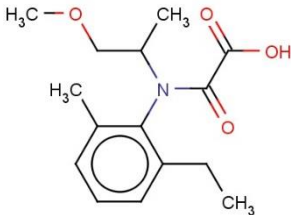
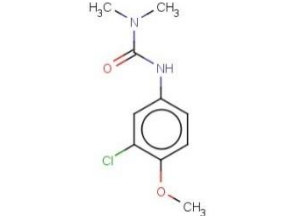
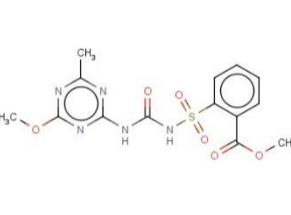
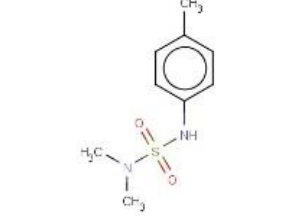
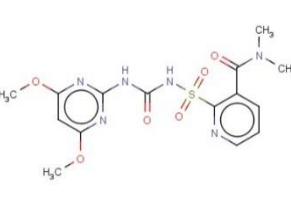
<p>dimétachlore</p>		<p>50563-36-5</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agricole</p>	<p>2,17</p>	<p>na</p>	<p>$2,92 \times 10^{-8}$</p>	<p>7</p>	<p>x</p>
<p>dimethylaminosulfanilide (DMSA)</p>		<p>4710-17-2</p>	<p>métabolite</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>1,59</p>	<p>8,7 (acide faible)</p>	<p>$1,58 \times 10^{-9}$</p>	<p>78</p>	<p>53</p>
<p>diuron</p>		<p>330-54-1</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>NON</p>	<p>(présent dans les peintures)</p>	<p>2,87</p>	<p>na</p>	<p>$2,06 \times 10^{-8}$</p>	<p>75,5</p>	<p>813</p>
<p>flazasulfuron</p>		<p>104040-78-0</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agricole</p>	<p>-0,06</p>	<p>4,37 (acide faible)</p>	<p>$1,06 \times 10^{-9}$</p>	<p>10</p>	<p>46</p>
<p>fluazifop-p-butyl</p>		<p>79241-46-6</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agricole</p>	<p>4,5</p>	<p>na</p>	<p>$4,9 \times 10^{-02}$</p>	<p>1</p>	<p>41,4</p>

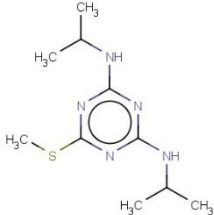
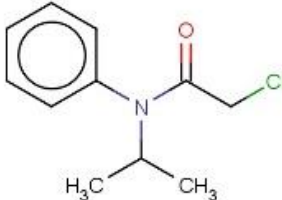
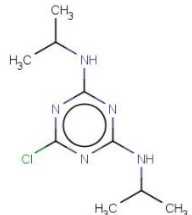
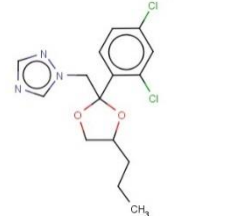
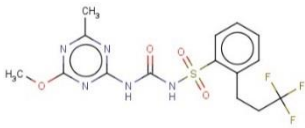
CHAPITRE II : Matériels et méthodes

<p>flusilazole</p>		<p>85509-19-9</p>	<p>fongicide</p>	<p>NON</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>3,87</p>	<p>2,5 (base faible)</p>	<p>$3,5 \times 10^{-5}$</p>	<p>300</p>	<p>1664</p>
<p>hexazinone</p>		<p>51235-04-2</p>	<p>herbicide</p>	<p>NON</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>1,17</p>	<p>2,2 (base faible)</p>	<p>$8,30 \times 10^{-11}$</p>	<p>105</p>	<p>54</p>
<p>hydroxysimazine</p>		<p>2599-11-3</p>	<p>métabolite</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>1,67</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>5</p>
<p>imidaclopride</p>		<p>138261-41-3</p>	<p>insecticide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>mixte</p>	<p>0,57</p>	<p>na</p>	<p>$4,10 \times 10^{-11}$</p>	<p>191</p>	<p>x</p>
<p>irgarol</p>		<p>28159-98-0</p>	<p>herbicide</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>antifouling</p>	<p>2,8</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>x</p>

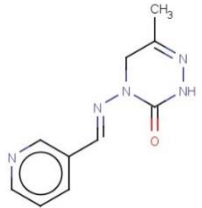
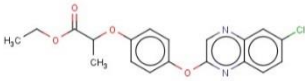
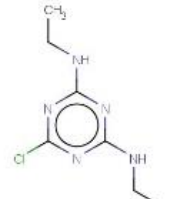
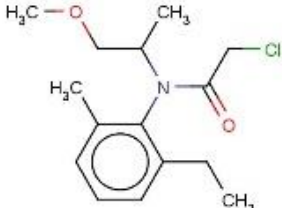
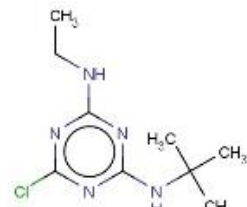
isoproturon		34123-59-6	herbicide	OUI	OUI	agricole	2,5	na	$3,80 \times 10^{-9}$	12	x
linuron		330-55-2	herbicide	OUI	OUI	agricole	3	na	$2,50 \times 10^{-6}$	48	739
métazachlore		67129-08-2	herbicide	OUI	OUI	agricole	2,49	na	$1,80 \times 10^{-7}$	8,6	54
methiocarb		2032-65-7	insecticide	OUI	OUI	agricole	3,18	na	$1,08 \times 10^{-7}$	1,4	x
métolachlore éthane sulfonique acide (ESA)		171118-09-5	métabolite	x pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	x	x	x	127,5	17

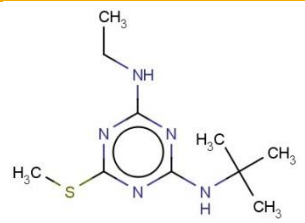
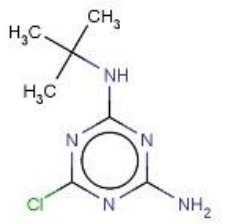
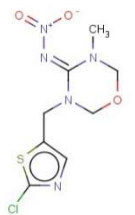
CHAPITRE II : Matériels et méthodes

<p>métolachlore oxalinic acide (OA)</p>		<p>152019-73-3</p>	<p>métabolite</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>-1,89</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>132</p>	<p>9</p>
<p>metoxuron</p>		<p>19937-59-8</p>	<p>herbicide</p>	<p>NON</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>1,6</p>	<p>na</p>	<p>$6,4 \times 10^{-10}$</p>	<p>18,5</p>	<p>120</p>
<p>metsulfuron-methyl</p>		<p>74223-64-6</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agricole</p>	<p>-1,7</p>	<p>3,75 (acide faible)</p>	<p>$6,17 \times 10^{-15}$</p>	<p>10</p>	<p>x</p>
<p>N,N-dimethyl-N'-p-tolylsulphamide (DMST)</p>		<p>66840-71-9</p>	<p>métabolite</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>pas d'objet</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>3,5</p>	<p>x</p>
<p>nicosulfuron</p>		<p>111991-09-4</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agricole</p>	<p>0,61</p>	<p>4,78 (acide faible)</p>	<p>$2,21 \times 10^{-19}$</p>	<p>26</p>	<p>30</p>

<p>prometryne</p>		<p>7287-19-6</p>	<p>herbicide</p>	<p>NON</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>3,34</p>	<p>4,1 (base faible)</p>	<p>$2,75 \times 10^{-7}$</p>	<p>41</p>	<p>400</p>
<p>propachlore</p>		<p>1918-16-7</p>	<p>herbicide</p>	<p>NON</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>1,6</p>	<p>na</p>	<p>$4,30 \times 10^{-6}$</p>	<p>5</p>	<p>80</p>
<p>propazine</p>		<p>139-40-2</p>	<p>herbicide</p>	<p>NON</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>3,95</p>	<p>1,7 (base faible)</p>	<p>$4,30 \times 10^{-8}$</p>	<p>131</p>	<p>154</p>
<p>propiconazole</p>		<p>60207-90-1</p>	<p>fongicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>mixte</p>	<p>3,72</p>	<p>1,9 (base faible)</p>	<p>$1,70 \times 10^{-7}$</p>	<p>214</p>	<p>1086</p>
<p>prosulfuron</p>		<p>94125-34-5</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agricole</p>	<p>1,5</p>	<p>3,76 (acide faible)</p>	<p>$1,48 \times 10^{-10}$</p>	<p>62,1</p>	<p>x</p>

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

<p>pymethroline</p>		<p>123312-89-0</p>	<p>insecticide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>mixte</p>	<p>-0,19</p>	<p>4,06 (acide faible)</p>	<p>$1,53 \times 10^{-7}$</p>	<p>5</p>	<p>1510</p>
<p>quiazalofop-ethyl</p>		<p>76578-14-8</p>	<p>herbicide</p>	<p>NON</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>4,28</p>	<p>na</p>	<p>$1,50 \times 10^{-5}$</p>	<p>45</p>	<p>540</p>
<p>simazine</p>		<p>122-34-9</p>	<p>herbicide</p>	<p>NON</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>2,3</p>	<p>1,62 (base faible)</p>	<p>$1,30 \times 10^{-8}$</p>	<p>60</p>	<p>130</p>
<p>S-métolachlore</p>		<p>51218-45-2</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agricole</p>	<p>3,4</p>	<p>na</p>	<p>$4,13 \times 10^{-7}$</p>	<p>90</p>	<p>120</p>
<p>terbutylazine</p>		<p>5915-41-3</p>	<p>herbicide</p>	<p>OUI</p>	<p>NON</p>	<p>interdit</p>	<p>3,4</p>	<p>1,9</p>	<p>$1,64 \times 10^{-6}$</p>	<p>75,1</p>	<p>x</p>

terbutryne		886-50-0	herbicide	NON	NON	interdit	3,66	4,3 (base faible)	$5,76 \times 10^{-7}$	74	2432
terbutylazine desethyle		30125-63-4	métabolite	pas d'objet	pas d'objet	pas d'objet	2,3	x	$8,86 \times 10^{-8}$	70,5	x
thiaméthoxam		153719-23-4	insecticide	OUI	OUI	mixte	-0,13	na	$1,93 \times 10^{-13}$	50	56,2

2) Molécules développées dans le cadre de cette thèse

Afin de compléter les molécules déjà analysées au laboratoire, l'analyse de nouvelles molécules a été développée dans le cadre de cette thèse. Ainsi, le fipronil et deux de ses métabolites, le fipronil sulfide et le fipronil sulfone ont été ajoutés à la liste des pesticides analysés. Le fipronil est un pesticide dont l'usage agricole est très restreint en France depuis 2003 (Roche et al. 2009) en raison d'un lien possible avec une surmortalité des abeilles, mais qui reste utilisé en milieu urbain en entrant dans la composition d'antipuces pour le traitement des animaux domestiques (ex : Frontline®) et dans celle d'anti-termites (Termidor®). Il est également autorisé pour un usage restreint de cultures sous serre. Récemment, une utilisation non homologuée en tant qu'anti-poux pour les enfants a été rapportée par l'ANSES (ANSES 2014b). Il s'agit donc d'une molécule peu utilisée en termes de quantités mais étant donné sa haute toxicité (PNEC = 0,77 ng.L⁻¹, donnée ANSES) elle apparaît comme pertinente à rechercher notamment dans le cadre de la problématique du programme ETIAGE (étude de l'impact des rejets urbains). A noter que le fipronil a d'autres métabolites connus, comme par exemple le fipronil desulfinyl et le fipronil carboxamide qui n'ont pas été recherchés en raison, respectivement, de la disponibilité de l'étalon commercial et de la non compatibilité avec la méthode d'extraction.

En lien avec le programme ARENBI, l'analyse de pesticides utilisés en viticulture a été développée. La liste des différents pesticides utilisés par le château viticole partenaire a été obtenue, ce qui était une réelle opportunité puisque généralement peu de données sont disponibles sur ce type d'application. Seules les molécules organiques dont l'analyse était compatible avec un protocole global d'extraction ont été retenues. Ainsi, le mancozèbe par exemple n'a pas été choisi puisque son analyse est très spécifique car il n'est pas soluble dans la plupart des solvants organiques. De plus, certaines molécules n'ont pas pu être analysées à cause de la non-disponibilité de l'étalon commercial au moment des développements analytiques.

Les 58 molécules sélectionnées, leur type d'usage ainsi que leurs principales propriétés physico chimiques sont présentés Tableau 5.

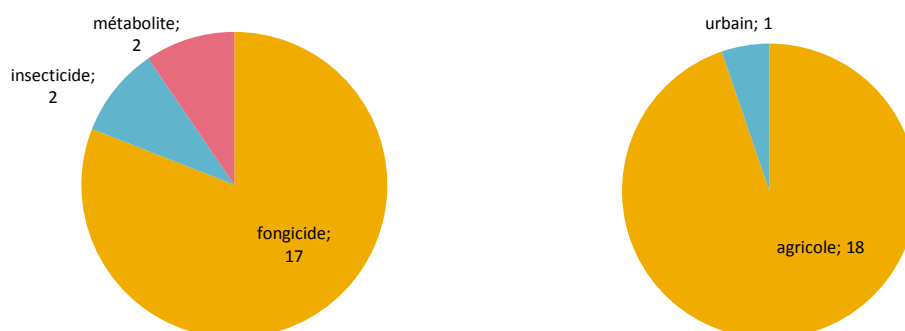


Figure 23. Répartition par classe et par type d'usage des pesticides développés dans le cadre de cette thèse

Contrairement aux pesticides déjà développés au laboratoire, il ne s'agit que de molécules autorisées, principalement des fongicides (Figure 23), ce qui reflète bien l'utilisation pour la viticulture. Cette sélection a été opérée sur la base du suivi des apports de ce type d'utilisation, mais

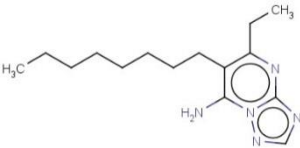
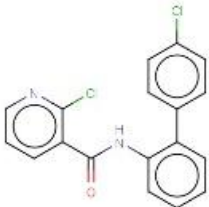
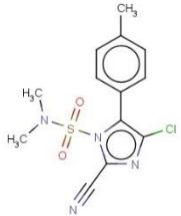
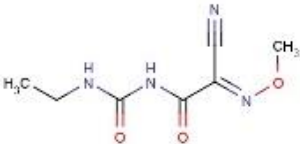
aussi ceux du milieu urbain, grâce au suivi du fipronil et de ses métabolites, ce qui est complémentaire de la sélection précédente.

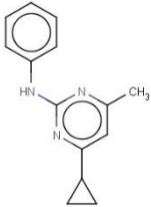
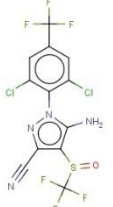
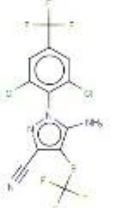
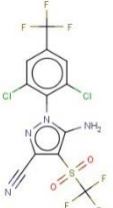

Etant donné le nombre et les différences de propriétés chimiques de toutes les molécules décrites précédemment, un seul type d'extraction et d'analyse par échantillon n'était pas réalisable. Ainsi, en fonction de la problématique et des enjeux associés, seulement certaines molécules étaient recherchées. Globalement, 3 grandes « listes » peuvent être établies :

- La liste « classique » qui ne comporte que les molécules déjà développées au laboratoire
- La liste « viticole » étendue qui comporte les nouvelles molécules ainsi que certaines de la liste classique (sélectionnées au regard de résultats préliminaires) ainsi que le fipronil et ses métabolites.
- La liste « fipronil » qui ne contient que le fipronil et ses deux métabolites

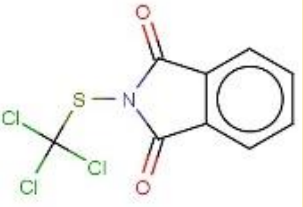
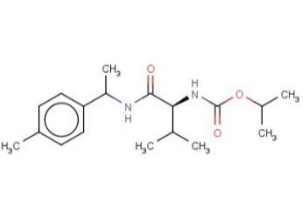
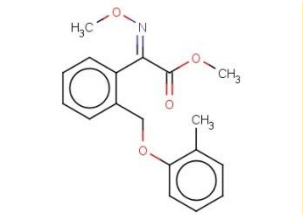
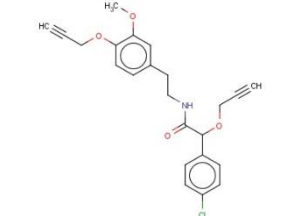
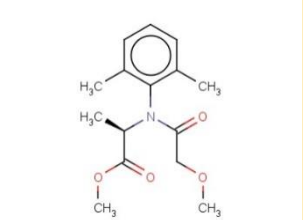
Le détail des molécules de chaque liste, les méthodes d'analyse et d'extraction associées sont décrites section V de ce chapitre.

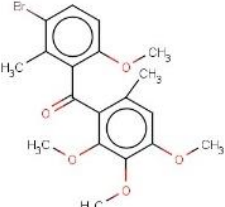
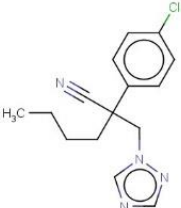
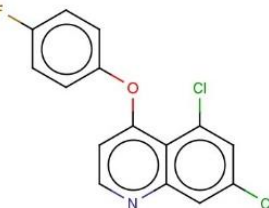
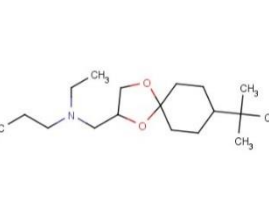
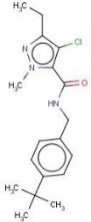
Tableau 5. Usage et propriétés des molécules développées dans le cadre de ces travaux de thèse (x= pas d'information ; na= non applicable pour la molécule)

	No. CAS	Classe	Utilisation		Type d'usage en France	Propriétés physico-chimiques (données FootPrint PPDB)			DT 50	K _{oc}
			Incription Annexe I de la directive 91/414/CEE	Autorisée en France (OUI/NON, date d'interdiction)		log K _{ow} (pH 7, 20 °C)	pKa (25°C)	Constante de Henry 20 °C (s.d.)		
amétoctradine 	865318-97-4	fongicide	OUI	OUI	agriculture	4,4	2,78 (acide fort)	1,58 x 10 ⁻¹⁰	1,8	7713
boscalid 	188425-85-6	fongicide	OUI	OUI	agriculture	2,96	na	2,12 x 10 ⁻⁸	200	x
cyazofamide 	120116-88-3	fongicide	OUI	OUI	agriculture	3,2	na	1,56 x 10 ⁻⁵	10	x
cymoxanil 	57966-95-7	fongicide	OUI	OUI	agriculture	0,67	9,3 (acide faible)	6,40 x 10 ⁻¹²	0,7	x

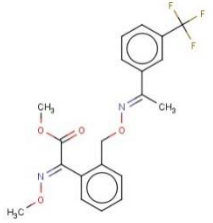
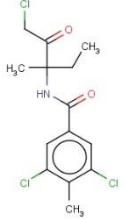
<p>cyprodinil</p>		<p>121552-61-2</p>	<p>fongicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agriculture</p>	<p>4</p>	<p>4,44 (base faible)</p>	<p>$2,46 \times 10^{-6}$</p>	<p>37</p>	<p>x</p>
<p>fipronil</p>		<p>120068-37-3</p>	<p>insecticide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>urbain</p>	<p>3,75</p>	<p>na</p>	<p>$1,60 \times 10^{-7}$</p>	<p>142</p>	<p>x</p>
<p>fipronil sulfide</p>		<p>120067-83-6</p>	<p>métabolite</p>	<p>sans objet</p>	<p>sans objet</p>	<p>sans objet</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>229</p>	<p>x</p>
<p>fipronil sulfone</p>		<p>120068-36-2</p>	<p>métabolite</p>	<p>sans objet</p>	<p>sans objet</p>	<p>sans objet</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>x</p>	<p>347</p>	<p>2909</p>
<p>fludioxonil</p>		<p>131341-86-1</p>	<p>fongicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agriculture</p>	<p>4,12</p>	<p>0 (base)</p>	<p>$2,15 \times 10^{-8}$</p>	<p>164</p>	<p>145600</p>

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

folpel		133-07-3	fongicide	OUI	OUI	agriculture	3,02	na	$1,57 \times 10^{-4}$	4,7	304
iprovalicarbe		140923-17-7	fongicide	OUI	OUI	agriculture	3,2	na	$5,84 \times 10^{-10}$	15,5	160
kresoxim-méthyl		143390-89-0	fongicide	OUI	OUI	agriculture	3,4	na	$1,48 \times 10^{-7}$	16	x
mandipropamide		374726-62-2	fongicide	OUI	OUI	agriculture	3,2	na	$3,79 \times 10^{-8}$	49,1	x
mefenoxam (metalaxyl-m)		70630-17-0	fongicide	OUI	OUI	agriculture	1,71	na	$1,46 \times 10^{-8}$	39	x

<p>metrafenone</p>		<p>220899-03-6</p>	<p>fongicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agriculture</p>	<p>4,3</p>	<p>na</p>	<p>$5,23 \times 10^{-5}$</p>	<p>250,6</p>	<p>7061</p>
<p>myclobutanil</p>		<p>88671-89-0</p>	<p>fongicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agriculture</p>	<p>2,59</p>	<p>2,3 (acide fort)</p>	<p>$1,75 \times 10^{-7}$</p>	<p>560</p>	<p>x</p>
<p>quinoxifène</p>		<p>124495-18-7</p>	<p>fongicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agriculture</p>	<p>4,66</p>	<p>na</p>	<p>$3,23 \times 10^{-5}$</p>	<p>97</p>	<p>?</p>
<p>spiroxamine</p>		<p>118134-30-8</p>	<p>fongicide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agriculture</p>	<p>2,89</p>	<p>6,9 (base)</p>	<p>$9,09 \times 10^{-7}$</p>	<p>25</p>	<p>?</p>
<p>tebufenpyrad</p>		<p>119168-77-3</p>	<p>insecticide</p>	<p>OUI</p>	<p>OUI</p>	<p>agriculture</p>	<p>4,93</p>	<p>na</p>	<p>$5,56 \times 10^{-7}$</p>	<p>14</p>	<p>5992</p>

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

trifloxystrobine	 <p>The chemical structure of trifloxystrobine consists of a central benzene ring. At the 1-position, there is a methoxy group (-OCH₃). At the 2-position, there is a nitro group (-NO₂). At the 3-position, there is a methoxy group (-OCH₃). At the 4-position, there is a methoxy group (-OCH₃). At the 5-position, there is a methoxy group (-OCH₃). At the 6-position, there is a trifluoromethyl group (-CF₃).</p>	141517-21-7	fongicide	OUI	OUI	agriculture	4,5	na	$9,18 \times 10^{-7}$	7	x
zoxamide	 <p>The chemical structure of zoxamide features a central benzene ring with a methyl group (-CH₃) at the 1-position and two chlorine atoms (-Cl) at the 3 and 5 positions. At the 4-position, there is a carbonyl group (-C(=O)-) attached to a nitrogen atom (-NH-). This nitrogen atom is further attached to a carbon atom that is bonded to a methyl group (-CH₃) and a chlorine atom (-Cl). This carbon atom is also bonded to another carbon atom that is bonded to a methyl group (-CH₃) and a chlorine atom (-Cl).</p>	156052-68-5	fongicide	OUI	OUI	agriculture	3,76	na	$2,70 \times 10^{-6}$	60	1224

II. Echantillonnage : description des sites/systèmes étudiés et prélèvements associés

1) Etudes in situ

a. Estuaire de la Gironde et rivières affluentes

Des échantillons de l'estuaire de la Gironde et des rivières affluentes ont été prélevés de mai 2011 à septembre 2013. Globalement, deux grandes campagnes ont été menées, une de février 2012 à février 2013 et une autre de mars à septembre 2013, qui ont permis de suivre régulièrement 9 points au total (Figure 24).

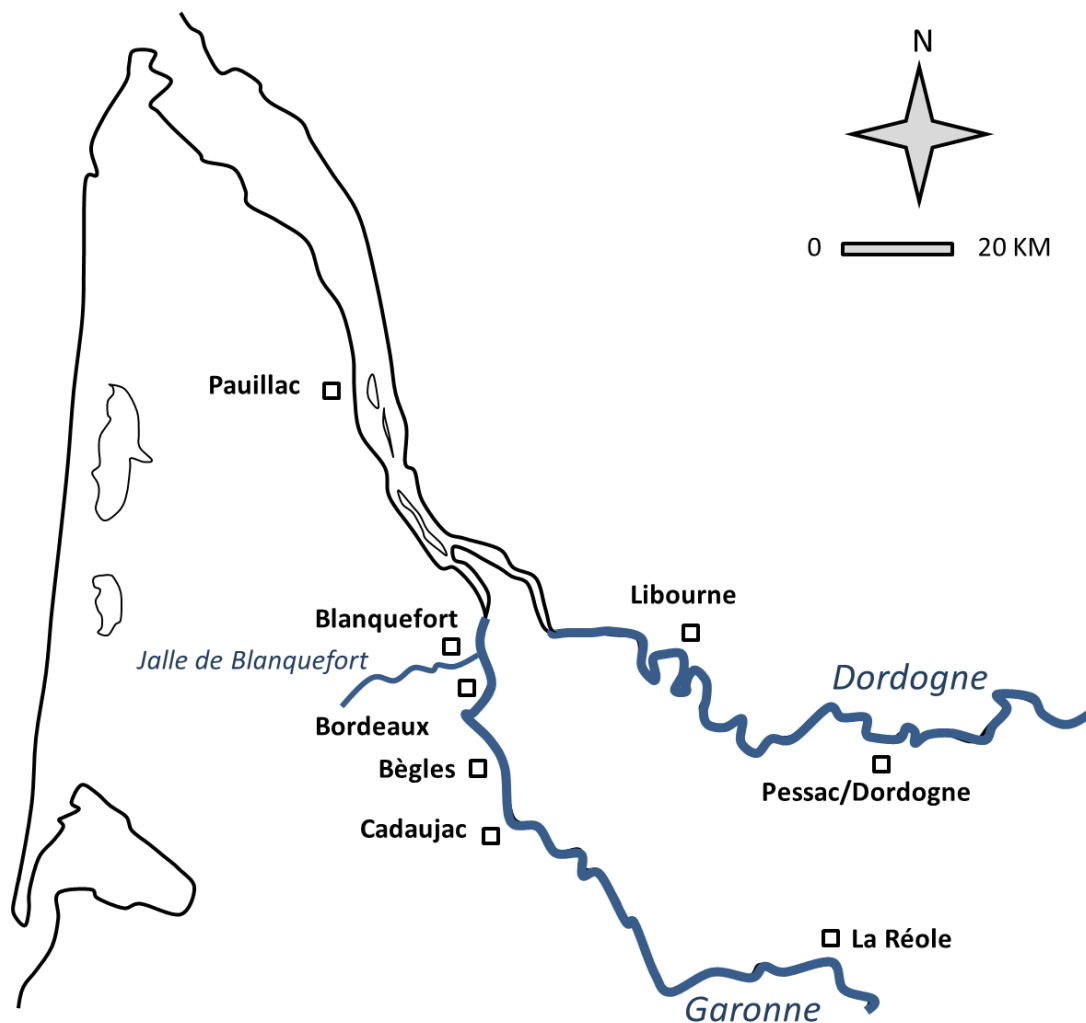


Figure 24. Localisation des points de prélèvements suivis régulièrement

Ces 9 points ont été sélectionnés dans une logique d'étude de la Gironde estuarienne au niveau de la CUB afin de la comparer aux sites amont et aval, à la Dordogne et à une rivière à plus faible débit (la Jalle de Blanquefort) (Tableau 6). Il s'agit des sites de Pauillac, Blanquefort, Bordeaux (Figure 25), Bègles, Cadaujac, Saint-Macaire, La Réole, Libourne et Pessac-sur-Dordogne.

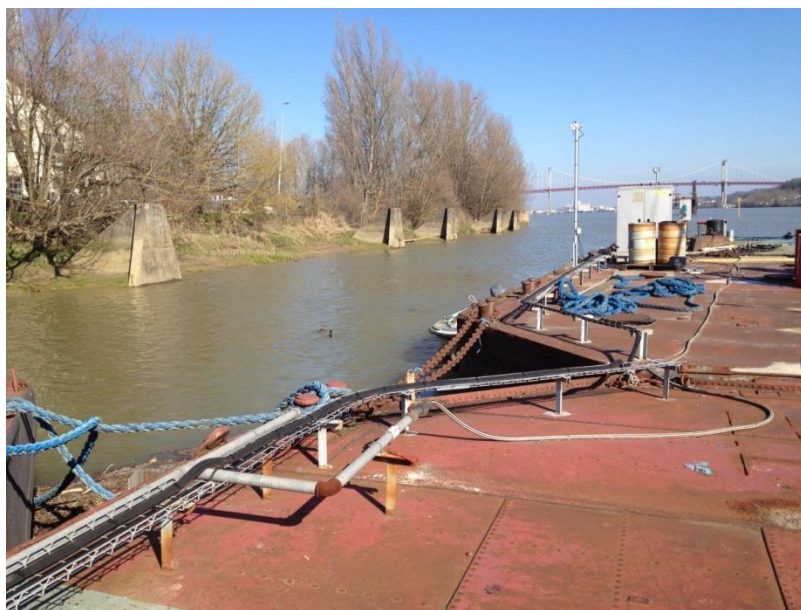


Figure 25. Point de prélèvement au site de Bordeaux (coordonnées GPS : 44.864117,-0.54568)

Tableau 6. Caractéristique des points de prélèvement

		Impact de la marée dynamique	Coordonnées GPS (°D)	Précisions du point de prélèvement
La Réole	Garonne	<i>non</i>	44.578168, -0.033590	rive gauche - ponton du club de Kayac de La Réole
Saint-Macaire	Garonne	<i>oui</i>	44.563211,-0.220167	rive droite - ponton privé
Cadaujac	Garonne	<i>oui</i>	44.740408,-0.506479	rive gauche - ponton du port de l'Esquillot
Bègles	Garonne	<i>oui</i>	44.799561,-0.527292	rive gauche - pontons de port Garonne - proximité rejet STEP Clos de Hilde
Bordeaux	Garonne	<i>oui</i>	44.864117,-0.54568	rive gauche - pontons du Port Autonome de Bordeaux - proximité rejet STEP Louis Fargue
Pauillac	Garonne	<i>oui</i>	45.218052,-0.746113	rive gauche - ponton AIRBUS
Blanquefort	Jalle d'Eysines	<i>oui</i>	44.913756, -0.561157	pont des Religieuses
Pessac/Dordogne	Dordogne	<i>non</i>	44.819453, 0.076468	rive gauche - quais de Pessac/Dordogne
Libourne	Dordogne	<i>oui</i>	44.91389,-0.24885	rive droite - ponton de la ville de Libourne

D'autres études plus spécifiques ont également été menées en parallèle, soit par un échantillonnage plus fréquent de points déjà suivis régulièrement, soit par un échantillonnage exceptionnel de nouveaux points.

Les échantillons issus de l'estuaire de la Gironde et des rivières affluentes ont, dans la mesure du possible, été prélevés et stockés dans les mêmes conditions.

- **Prélèvement ponctuel d'eau**

Les prélèvements d'eau ponctuels ont été réalisés à 50 cm sous la surface de l'eau à l'aide de bouteilles en verre de 2,5 L (préalablement calcinées pendant 12 heures à 450°C) à l'aide d'un préleveur manuel lesté (Figure 26). Dès le retour au laboratoire (dans les 6 heures), les échantillons étaient filtrés sur fibre de verre de porosité 0,7 µm (Whatman GF/F ; VWR International ; Fontenay-sous-bois, France) préalablement calcinés à 450°. La phase dissoute était ensuite conservée à -18°C dans des bouteilles en polyéthylène haute densité (PEHD) (Nalgene®). Lorsque la phase particulaire

était conservée, les filtres utilisés étaient préalablement pesés et le volume d'eau percolé associé mesuré. Les filtres étaient ensuite placés dans une barquette préalablement pesée puis stockés à -18°C.



Figure 26. Réalisation d'un prélèvement d'eau

- **Echantillonnage passif du compartiment aquatique par POCIS**

Tous les POCIS exposés dans le cadre de ces travaux de thèse ont été montés au laboratoire et contenaient 0,2 g de phase adsorbante (copolymère de divinylbenzène et de N-vinylpyrrolidone) Oasis® HLB (Waters ; St Quentin en Yvelines, France). Cette phase était préalablement nettoyée par 3 immersions de 10 minutes dans du méthanol (MeOH), séchée sous vide et enrobée de caféine C13 et DIA d5 pour l'approche PRC (composés de performance et de référence). Cette approche (détaillée Chapitre I, section III) consiste en la comparaison de la quantité initiale en PRC avec celle contenue dans des POCIS exposés dans le milieu afin de corriger l'accumulation des composés avec les conditions du milieu. Les membranes en polyéthersulfone (PES) de diamètre de pore 0,1 µm (VWR ; Strasbourg, France) étaient nettoyées par 3 immersions de 10 minutes dans du MeOH puis séchées à l'étuve. Après le montage réalisé en laboratoire, les POCIS sont conservés sous poche scellée à -18°C. Avant exposition, ils sont montés sur support et placés dans une cage de protection. Pour réaliser l'approche PRC, lors de chaque campagne 3 POCIS ne sont pas exposés et conservés à -18°C afin de déterminer la concentration du PRC avant exposition (T0).

Après exposition, les POCIS sont ramenés au laboratoire, rincés par quelques millilitres d'eau-ultra pure puis conservés à -18°C jusqu'à leur extraction.

i. Suivi de l'estuaire de février 2012-février 2013

Cette campagne de prélèvements longue durée a été menée afin d'étudier la contamination de la Garonne estuarienne par les pesticides et de déterminer éventuellement des tendances saisonnières ou des caractéristiques géographiques. Pour cela, un continuum de l'amont vers l'aval (Saint-Macaire, Cadaujac, Bègles, Bordeaux et Pauillac) et un point de la Dordogne (Libourne) ont été échantillonnés mensuellement de février 2012 à février 2013. Des POCIS étaient exposés en parallèle

(durée d'exposition : 30 en moyenne, les temps d'exposition exacts étant référencés pour chaque campagne).

Les échantillons d'eau ont été analysés pour la recherche des pesticides de la liste classique et les POCIS pour la recherche des pesticides de la liste classique et du fipronil.

La quantité de pluie tombée (à Mérignac) dans les 7 jours précédant l'échantillonnage ainsi que le débit de la Garonne (à Tonneins) et celui de la Dordogne (à Pessac-sur-Dordogne), donnés Figure 27, renseignent sur les conditions de prélèvement. A noter que celles-ci ont été très variables pendant la période d'échantillonnage ce qui démontre bien la complexité du milieu d'étude.

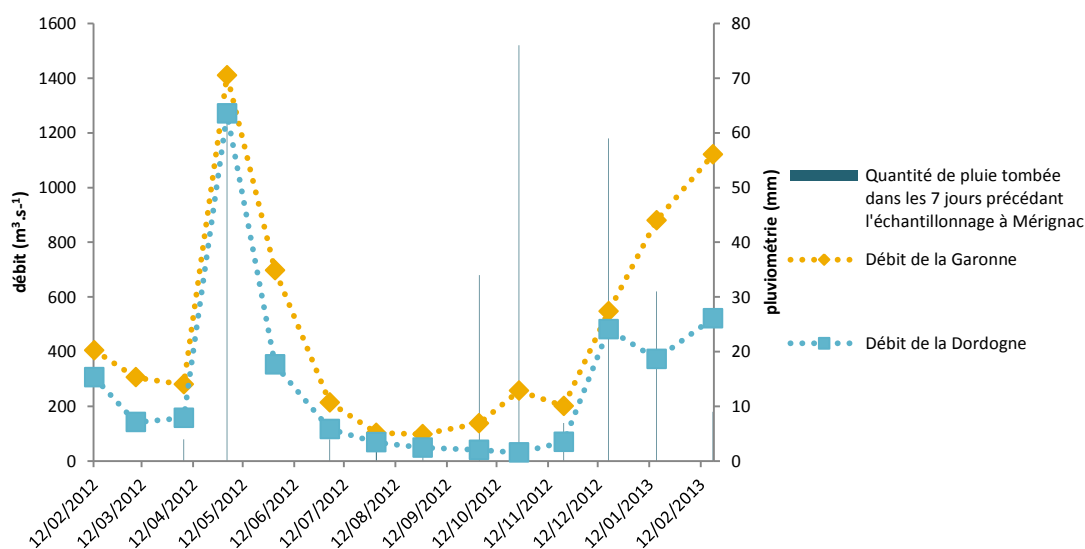


Figure 27. Conditions (pluviométrie et débit) aux différentes dates de prélèvement (2012-2013)

ii. Etude de l'amont de l'estuaire (mars-avril 2012)

Une étude spécifique de l'amont a été menée du 12 mars au 14 avril 2012. Les campagnes de prélèvements ont été effectuées à 3 jours d'intervalle environ (14 prélèvements au total) et ce sur 3 sites de l'estuaire de la Gironde non impactés par la marée dynamique : La Réole (Garonne), Pessac-sur-Dordogne (Dordogne), Guîtres (l'Isle). Un point de la Jalle de Blanquefort (effluent de la Garonne dans laquelle se déverse la STEP de Cantinolles), Blanquefort, a également été échantillonné. En parallèle des prélèvements ponctuels, des POCIS ont été exposés pendant toute la durée de la campagne (33 jours).

Les échantillons d'eau et les POCIS ont été analysés pour la recherche des pesticides de la liste classique.

iii. Suivi de l'estuaire de mars 2013-septembre 2013

Cette étude a été menée dans la même logique que celle menée pendant l'année précédente, cependant, pour s'affranchir de l'impact de la marée dynamique, les points « amont » étudiés étaient La Réole et Pessac-sur-Dordogne. Le site de Blanquefort a également été suivi. Ces 3 points ainsi que ceux de Bègles et Bordeaux ont été échantillonnés mensuellement de mars à septembre 2013 avec un échantillonnage plus fréquent du 8 avril au 22 mai (9 dates de prélèvement au total). Les points

de Bègles et Bordeaux ont systématiquement été échantillonnés à marée basse. Des POCIS étaient exposés en parallèle (durée d'exposition : 30 jours en moyenne). La phase particulière a été gardée pour les points de Bègles et Bordeaux.

Les échantillons d'eau et les POCIS ont été analysés pour la recherche des pesticides de la liste classique et du fipronil. La phase particulière a été analysée pour les points de Bègles et Bordeaux pour la recherche du fipronil et ses métabolites.

Les conditions de pluviométrie et de débit (Figure 28) sont assez comparables à celles observées lors de la campagne de l'année précédente. Les débits sont importants (supérieurs à $700 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) lors de la période comprise entre mars et juin, puis sont nettement réduits (inférieurs à $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) à partir de mai. De fortes pluies sont observées pour le prélèvement effectué en juin (contre en mai l'année précédente).

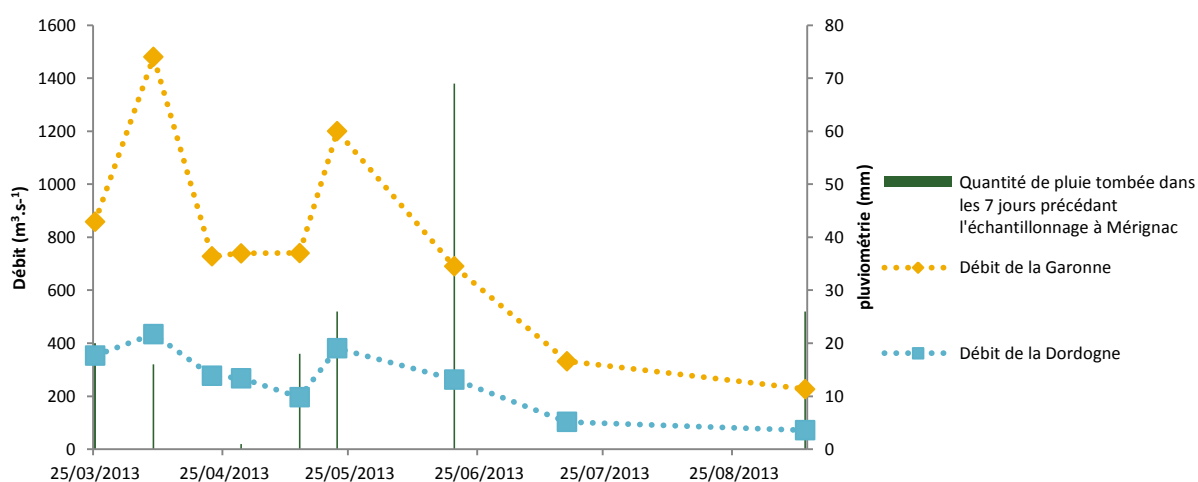


Figure 28. Conditions (pluviométrie et débit) aux différentes dates de prélèvement (2013)

iv. Calibration POCIS in situ à Cadaujac

Afin de déterminer des taux d'échantillonnage dans des conditions environnementales, une calibration *in situ* a été réalisée au point de Cadaujac du 18 novembre au 15 décembre 2011. Pour cela, 4 lots de POCIS en triplicat (Figure 29) ont été exposés pendant 5, 10, 18 et 28 jours. Pour déterminer la concentration moyenne dans l'eau pendant les différentes périodes d'exposition, des échantillons ont été prélevés quotidiennement.



Figure 29. Exposition de 4 lots de POCIS en triplicat

Cette campagne a été réalisée pour la calibration du fipronil et de ses métabolites.

v. Jalle de Blanquefort

La Garonne estuarienne étant un système complexe (impact de la marée, fort débit), une étude spécifique a été menée sur la Jalle de Blanquefort, un affluent de la Garonne. Située dans une zone maraîchère, la Jalle de Blanquefort est caractérisée par un faible débit ($0,5-20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et reçoit le rejet de la STEP de Cantinolle (environ $10000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). Ce rejet (Figure 30) est alors très peu dilué (facteur 5-170) et peut donc constituer une source non négligeable de contamination pour le milieu pour les pesticides qui y sont présents.



Figure 30. Rejet de la STEP de Cantinolle dans la Jalle de Blanquefort (23 juillet 2012)

Afin de caractériser l'influence de la STEP, un continuum de 6 points et un point sur un bras non impacté par le rejet ont été échantillonnés (Figure 31) lors de deux campagnes de prélèvements, le 12 décembre 2012 et le 23 juillet 2012. Pour chaque point, 20 L d'eau ont été prélevés dans un bidon PEHD. Pour la deuxième campagne, la phase particulaire a été conservée et une barquette de sédiments a été prélevée avec une cuillère à sédiments ou une benne Ekman.

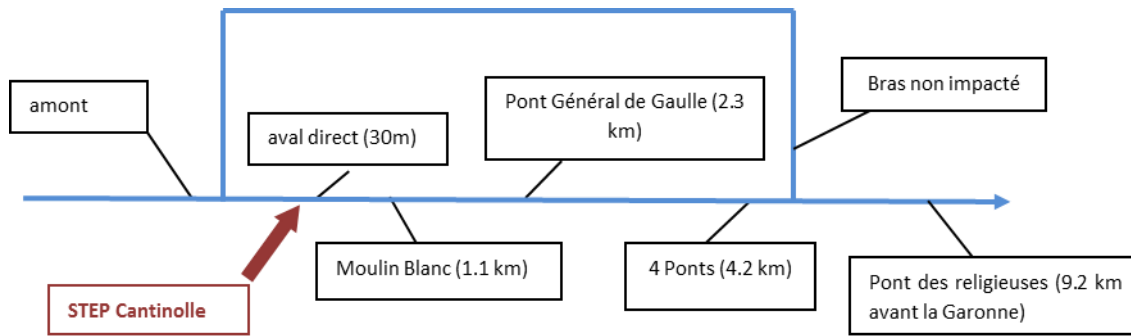


Figure 31. Sites d'échantillonnage de la Jalle d'Eysines (12 décembre 2012 et 23 juillet 2013)

vi. Cycle de marée

La Garonne estuarienne étant impactée par la marée dynamique, il est intéressant de déterminer l'importance de cet impact sur les concentrations en pesticides. Pour cela, 2 campagnes ont été menées au site de Bordeaux du 26 au 27 mars (coefficient de marée = 100) et du 4 au 5 avril (coefficient de marée = 50). Les échantillons ont été prélevés toutes les heures pendant 14 heures à l'aide d'un préleveur automatique (Figure 32) de 16h30 à 05h30 pendant la première campagne et de 17h50 à 06h50 pendant la seconde et conservés dans des flacons en PEHD à 12°C.

Ces échantillons ont été extraits pour l'analyse des pesticides de la liste classique et du fipronil.



Figure 32. Echantillonnage par préleveur automatique au site de Bordeaux

vii. Prélèvements du Gestas

Une étude spécifique a été menée sur le Gestas, un petit effluent de la Dordogne, caractérisé par une prédominance de la viticulture. Des échantillons d'eau ont été prélevés le 24 avril 2013 sur 4 points du Gestas (Cursan, Camarsac, Saint-Germain du Puch et Vayres) ainsi que dans un petit ruisseau passant à Saint-Emilion, le Taillas (Figure 33).

Ces échantillons ont été extraits pour les pesticides de la liste viticole.

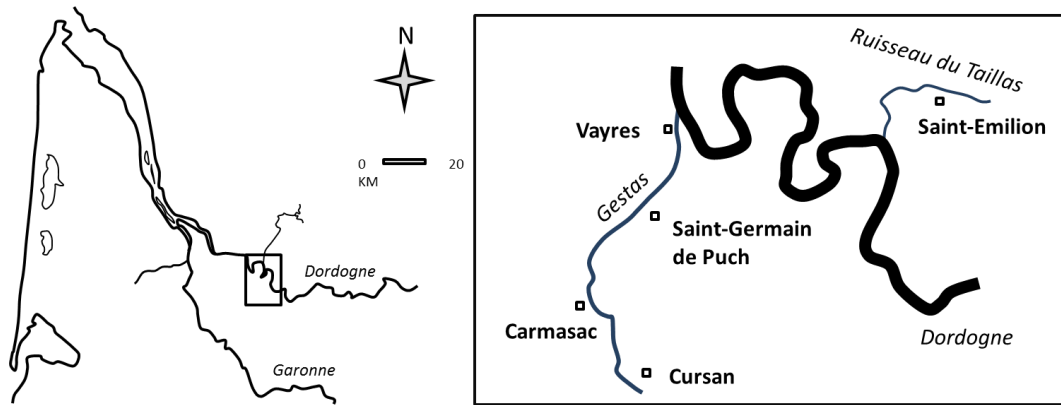


Figure 33. Points de prélèvements du Gestas

b. Stations d'épuration de Bordeaux

Les STEP étant des sources possibles de pesticides pour le milieu naturel, les deux principales STEP de la CUB ont été étudiées, Louis Fargue à Bordeaux et Clos de Hilde à Bègles, de mai 2012 à mars 2013. Des prélèvements en entrée et en sortie des stations ont été effectués pendant la période de mai 2012 à mars 2013 mensuellement pendant 3 jours consécutifs (afin d'effectuer une moyenne des concentrations en entrée et en sortie et de pouvoir les comparer de manière significative). Les échantillons, moyennés 24 heures proportionnellement au débit, ont été prélevés par un préleveur automatique. Ils ont été conservés à 4°C puis récupérés le lendemain et filtrés dans les 2 heures sur fibre de verre, de porosité 0,7 µm, puis conservés à -18°C dans des bouteilles en PEHD (Nalgene®).

L'échantillonnage a été réalisé dans une logique de prélèvement mensuel (premier lundi, mardi et mercredi de chaque mois dans la mesure du possible), ce qui correspond à une récupération des échantillons chaque lendemain. A noter que dans la suite de ce document, les dates correspondront au jour de récupération de l'échantillon. Ainsi les conditions (de pluviométrie notamment) n'ont pas été prises en compte pour l'échantillonnage. Il est cependant important de les connaître pour l'interprétation des données (Tableau 7).

Sur la période de mai à octobre, les prélèvements au niveau des deux stations ont été réalisés par temps sec (ou presque, l'exploitant considérant comme temps de pluie des précipitations au-delà de 0,6 mm par jour). Les données seront alors parfaitement comparables entre elles. Entre novembre 2012 et mars 2013 en revanche, des jours de pluie voire de forte pluie peuvent s'intercaler pendant les 3 jours de prélèvements. Ceci peut introduire de la variabilité pour l'interprétation globale des 3 jours mais permettra de comparer la différence des apports entre temps de pluie et temps sec sur une période courte (où l'on pourra supposer que les utilisations sont comparables).

Le débit entrant en eaux usées strictes est équivalent entre les 2 STEP ($\approx 40\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$). Les réseaux n'étant pas parfaitement étanches, les 2 STEP reçoivent une proportion importante d'eaux claires parasites permanentes. De plus, le réseau de collecte de la station Clos de Hilde est à 87 % séparatif et celui de la station Louis Fargue à 40 % : la station Louis Fargue est donc plus impactée par les événements pluvieux qui diluent alors les eaux usées arrivant en entrée. Les traitements effectués par les deux stations avant le rejet dans le milieu (Figure 34) sont équivalents : traitement physico-chimique primaire (dégrillage, dessablage, dégraissage et décantation) puis traitement biologique par

biofiltration (support filtrant de billes d'argiles expansées). A noter que la station Louis Fargue a été réhabilitée fin 2011 et qu'avant cette date les traitements biologiques étaient des traitements par boues activées. De plus, pour la station Clos de Hilde, l'effluent est traité sur 2 voies de sortie différentes (appelées 1 et 2) qui se rejoignent ensuite avant le rejet en Garonne.



Figure 34. Rejet de la station Louis Fargue à Bordeaux

Tableau 7. Conditions de pluviométrie et de débit aux différentes dates de prélèvement à la station Clos de Hilde et celle de Louis Fargue

CLOS DE HILDE							LOUIS FARGUE			
	Date	pluviométrie (mm)	Débit eau brute (m ³ .j ⁻¹)	Débit sortie générale (m ³ .j ⁻¹)	Débit sortie 1 (m ³ .j ⁻¹)	Débit sortie 2 (m ³ .j ⁻¹)	Date	Pluviométrie (mm)	Débit eau brute (m ³ .j ⁻¹)	Débit sortie générale (m ³ .j ⁻¹)
mai-12	30	0,0	61002	69216	29608	28384	29	0,0	72160	72160
	31	0,0	60216	68448	28560	27448	30	0,0	76890	76890
	1	0,0	60040	67904	28816	27656	31	0,0	77320	77320
juin-12	26	0,0	55216	61488	29200	25903	26	0,1	73840	73840
	27	0,1	55048	60944	18232	37435	27	0,0	71480	71480
	28	0,0	54024	61504	28176	30498				
juil-12	24	0,0	46400	51440	0	50158	24	0,0	60920	60920
	25	0,0	44762	49648	0	47568	25	0,0	61220	61220
	26	0,0	44020	49104	0	46202	26	0,0	61560	61560
sept-12	4	0,0	50188	52869	0	49569	4	0,0	60330	60330
	5	0,0	50430	51758	0	49191	5	0,0	60580	60580
	6	0,0	51274	53621	0	49531	6	0,0	60240	60240
oct-12	2	0,0	54638	56496	0	53423	2	0,0	64500	64500
	3	2,2	58766	62080	24090	32220				
nov-12	4	0,2	58138	57584	24774	28008				
	7	0,9	80920	86720	33742	50948	6	14,1	162590	162590
	9	0,0	65648	68032	27469	32105	7	1,0	157520	157520
déc-12							8	0,1	100160	100160
	4	12,5	82808	91264	33478	52374	4	12,0	178560	178560
	5	16,2	94772	104928	33479	62733	5	13,5	200550	200550
	6	17,7	138466	118704	43377	67553	6	15,2	200110	200110
janv-13	9	0,2	71100	76416	160	72479	8	0,1	102430	102430
	10	1,2	68402	73648	0	69954	9	0,2	90820	90820
	11	6,0	82782	88416	0	85448	10	1,5	99960	99960
mars-13	19	11,5	87136	95472	0	94267	19	12,7	179112	179112
	20	0,6	76736	84352	0	69915	20	0,5	188976	188976
	21	3,0	76000	83792	23663	56147	21	2,6	139224	139224

c. Château viticole girondin

Afin de caractériser l'impact de l'utilisation de pesticides sur leur présence dans l'air et les sols, le suivi d'un château viticole girondin a été réalisé de février à décembre 2013. Un schéma simplifié des points de prélèvement pour chaque compartiment est donné Figure 35.

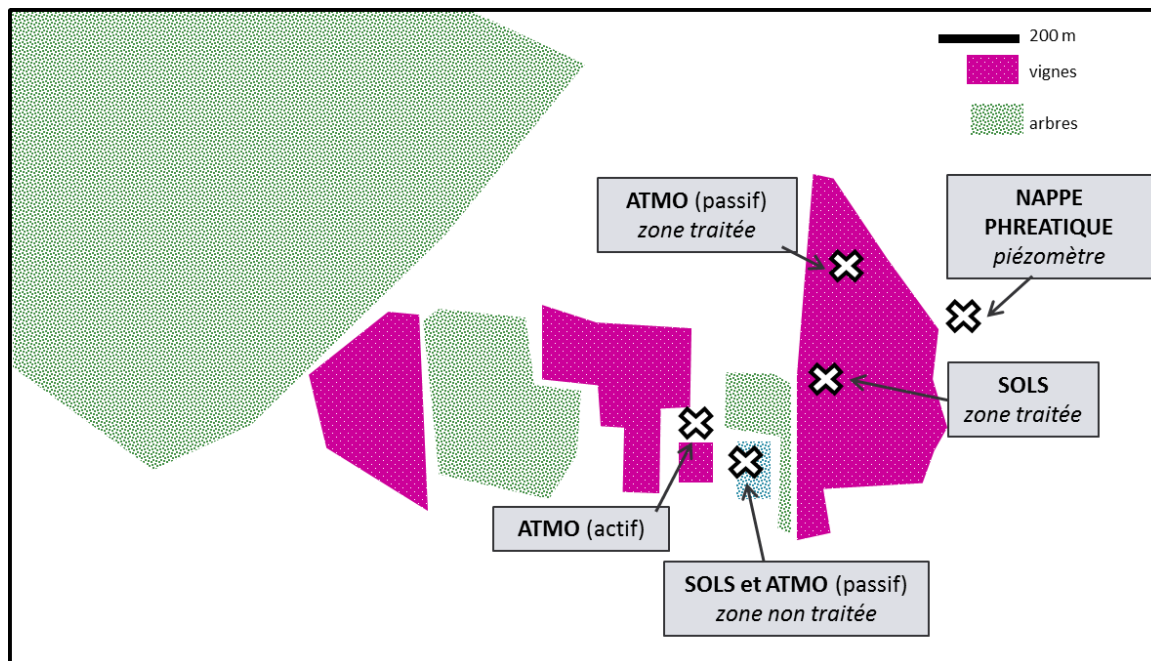


Figure 35. Schéma du château viticole et des points de prélèvements pour les sols, le compartiment atmosphérique (ATMO) et la nappe phréatique

Pour l'échantillonnage des sols, 2 zones du château viticole ont été échantillonnées, une sur une parcelle traitée (entre deux pieds de vigne, Figure 36) et une sur une zone non traitée (située à 100 mètres de la parcelle la plus proche). Les échantillons de sols étaient prélevés mensuellement à l'aide d'une cuiller dédiée ou d'une pelle, transférés dans une barquette de 250 g en aluminium et conservés à -18°C jusqu'à lyophilisation et tamisage (maille 2 mm). Afin de caractériser la variabilité temporelle, les échantillons ont été prélevés pendant 3 jours consécutifs à 2 reprises au mois de juillet (la veille, le jour et le lendemain des traitements). Afin d'en caractériser la variabilité spatiale, en plus du prélèvement habituel (noté A), 2 échantillons étaient prélevés à 50 cm à gauche et à 50 cm à droite (respectivement notés B et C). Au total, 28 échantillons de la zone traitée et 28 de la zone non traitée ont été prélevés.

Pour l'échantillonnage passif du milieu atmosphérique, des mousses en polyuréthane (PUF), préalablement conditionnées par la méthode d'extraction ASE et protégées par des soucoupes ont été exposés dans 2 zones : une traitée (au milieu des parcelles, Figure 37) et une non traitée (à 100 m de la parcelle la plus proche, Figure 38). Les PUF ont été exposés soit 1 mois, soit 2 mois de février à décembre 2013 : au total, 7 PUF ont été exposés 1 mois et 7 ont été exposés 2 mois sur la zone traitée ainsi que sur la zone non traitée.



Figure 36. Site du prélèvement de sol de la zone traitée



Figure 37. Soucoupes exposées au niveau de la zone traitée en février (à gauche) et en juin (à droite) 2013



Figure 38. Soucoupes exposées au niveau de la zone non traitée

Une campagne de prélèvements par échantillonnage actif a également été menée avec un camion laboratoire (Figure 39) installé dans une cours du château du 4 au 9 juin 2013. Un collecteur atmosphérique de type DA80 prélevait pendant 24 heures à haut débit ($30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) constant la phase particulaire (PM 10) sur un filtre en fibre de quartz (150 mm de diamètre, préalablement calciné à 450°C pendant 12 heures) et la phase gazeuse sur des PUF (préalablement conditionnés par la méthode d'extraction ASE). Un prélèvement bas débit ($0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) de particules était également effectué sur un filtre en fibre de verre (GF/F ; 47 mm, préalablement calciné à 450°C pendant 12 heures). Un blanc était effectué quotidiennement pour chaque type de mesure. Les données météorologiques (température, pression, direction et vitesse du vent) ont été acquises en parallèle. Des PUF pour le prélèvement passif du milieu atmosphérique ont également été exposés (du 29 mai au 26 juin et du 29 mai au 24 juillet) pour comparaison.



Figure 39. Le camion laboratoire installé dans la cour du château viticole



Figure 40. POCIS miniaturisés (à gauche) pour exposition dans le piézomètre (à droite)

Un suivi de la nappe phréatique a également pu être réalisé grâce à la pose de POCIS miniaturisés (3,5 cm de diamètre) dans un piézomètre (diamètre 51/60 mm, niveau d'eau rencontré 1,70 mL) (Figure 40) installé sur le site fin avril. Cette installation a été effectuée dans le cadre du projet ARENBI par la S.A.R.L GAIA.

Deux types de POCIS ont été exposés, des « classiques » préparés avec 80 mg phase OASIS®HLB et des membranes en PES (0,1 µm de diamètre de pore) et d'autres préparés avec des membranes en Nylon (30 µm de diamètre de pore). Un lot de 6 POCIS miniaturisés (3 PES et 3 Nylon) était exposé pendant une durée d'un mois sur la période du 29 mai au 17 octobre (4 lots récupérés au total). Les molécules recherchées dans les différents échantillons étaient celles de la liste viticole.

d. Campagne nationale

Une étude prospective d'envergure nationale, s'intégrant dans les travaux du plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques avec la mise à jour des listes de substances qui doivent faire l'objet d'une surveillance et pilotée par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Environnement, l'ONEMA et l'INERIS a été menée en 2012, afin de renseigner la présence de molécules dites « émergentes » dans les cours d'eau français (INERIS 2014).

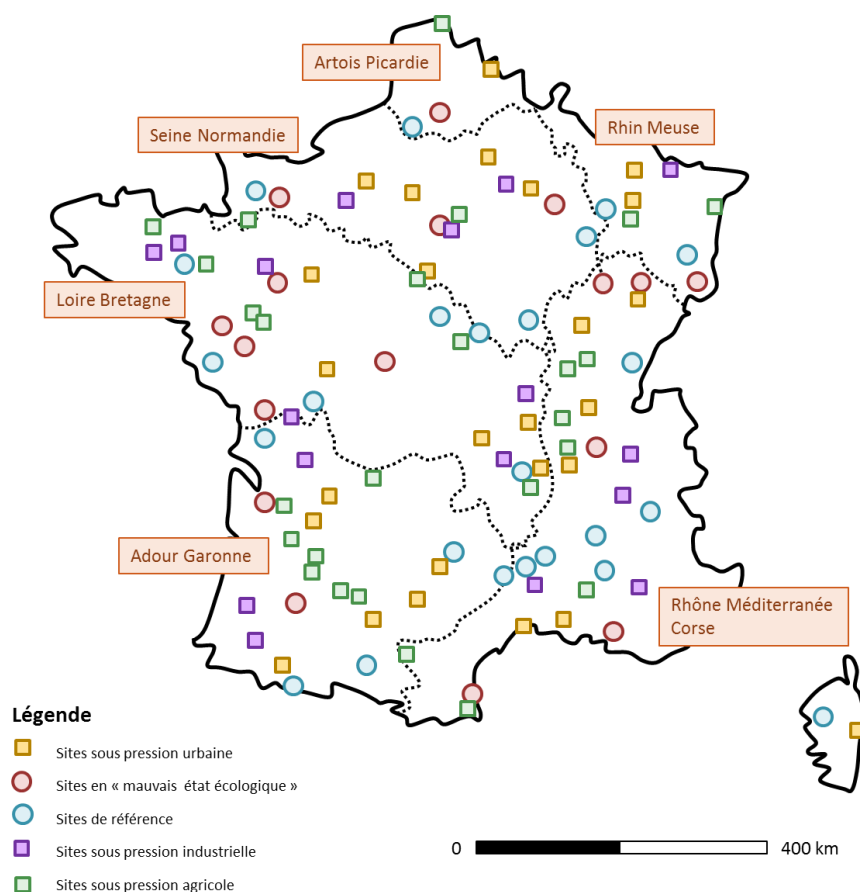


Figure 41. Localisation géographique des points de prélèvement en France métropolitaine et type de pression associé (adapté de INERIS, (2014))

Des échantillons d'eau de surface ont été prélevés pour 115 sites de France métropolitaine (Figure 41) répartis dans les 6 bassins des agences de l'eau (Artois Picardie, Rhin Meuse, Seine Normandie, Loire Bretagne, Adour Garonne et Rhône Méditerranée Corse) au cours de 3 campagnes (avril-juin,

septembre-octobre et novembre-décembre). Ces trois campagnes ont été menées afin de tenir compte de la variabilité saisonnière. A noter que l'un des points forts de cette étude était la classification des sites selon leur type de pression, définis par la Direction de l'Eau et de la Biodiversité, avec des pressions de type agricole, industrielle ou urbaine en comparaison avec des sites dits de référence ou en mauvais état écologique.

Finalement, 326 échantillons ont été collectés pour les eaux de surface de France métropolitaine. 3 campagnes ont également été réalisées pour échantillonner les eaux de surfaces des départements d'outre-mer (DOM) pour la Guadeloupe, la Martinique, la Guyane, Mayotte et l'île de la Réunion (5 sites par DOM). Les sites des DOM n'étaient pas répartis selon leur type de pression, mais il s'agit de points déjà suivis dans le cadre de la Directive cadre sur l'Eau.

Les prélèvements ont été effectués en respectant autant que possible le cahier des charges AQUAREF (<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/guide-des-prescriptions-techniques-aquaref-version-juin-2011>) avec des spécificités pour les prélèvements effectués dans les DOM (http://www.aquaref.fr/system/files/u599/MOD_DOM_V3.pdf). Les échantillons ont été transportés jusqu'au laboratoire en enceinte thermostatée ($5\pm 3^{\circ}\text{C}$, la température étant vérifiée à la réception), filtrés sur filtre GF/F ($0,7\ \mu\text{m}$) juste après la réception et conservés à -18°C dans des bouteilles en verre ou en PEHD jusqu'à extraction.

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons ont été analysés pour la recherche du fipronil et de ses métabolites. Les données pour les autres pesticides sont données dans le rapport final de l'étude (INERIS 2014).

2) Expérimentations en laboratoire

a. Expérience de dégradation *in-vitro*

Afin d'étudier le comportement des composés présents dans les eaux de sortie de STEP dans le milieu récepteur, la Garonne, une expérience en conditions contrôlées de laboratoire a été menée (Aminot 2013). De l'eau de sortie de station d'épuration (échantillon de Clos de Hilde du 01 octobre 2012) a été mélangée dans des aquariums à de l'eau provenant de la Garonne (échantillon de Bègles prélevé le 28 septembre 2012 à mi-jusant à turbidité maximale) dont on fait varier la concentration en matières en suspension (MES). Pour cela, une partie de l'eau de la Garonne a été laissée à décanter pendant 3 jours afin de recueillir le surnageant pauvre en MES d'une part et un concentrât de MES d'autre part. Le reste de l'eau a été laissé sous agitation magnétique. Au total, 6 conditions, réparties dans 6 aquariums ont été testées (Tableau 8).

L'aquarium 1 correspond au mélange en proportions égales d'eau de sortie avec le surnageant d'eau de Garonne et l'aquarium 3 correspond au mélange en proportions égales d'eau de sortie avec le concentrât d'eau de Garonne. L'aquarium 2 lui correspond au mélange en proportions égales d'eau de sortie avec l'eau de la Garonne homogénéisée et l'aquarium 5 correspond à ce même mélange mais a été empoisonné avec du chlorure mercurique ($100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). L'aquarium 4 correspond au mélange en proportions égales d'eau d'entrée de station d'épuration avec l'eau de la Garonne homogénéisée. Enfin, l'aquarium 6 correspond au mélange de sortie avec l'eau de la Garonne en proportion 1/10.

Tableau 8. Détail des conditions expérimentales des incubations

	Description	Volume eau de STEP	Volume eau de Garonne	Remarques
Aquarium 1	Eau de sortie + eau de Garonne pauvre en MES (1/1, v/v)	12,5 L de sortie	12,5 L de surnageant d'eau de Garonne	Aquarium pauvre en MES
Aquarium 2	Eau de sortie + eau de Garonne (1/1, v/v)	12,5 L de sortie	12,5 L d'eau de Garonne	Concentration en MES à 1 g.L ⁻¹ visée dans l'aquarium final
Aquarium 3	Eau de sortie + eau de Garonne riche en MES (1/1, v/v)	12,5 L de sortie	12,5 L d'eau de Garonne concentrée en MES	Concentration en MES à 5 g.L ⁻¹ visée dans l'aquarium final
Aquarium 4	Eau d'entrée + eau de Garonne (1/1, v/v)	12,5 L d'entrée	12,5 L d'eau de Garonne	
Aquarium 5	Eau de sortie + eau de Garonne (1/1, v/v) en condition abiotique	12,5 L de sortie	12,5 L d'eau de Garonne	Ajout de chlorure mercurique (concentration de 100 mg.L ⁻¹ visée dans l'aquarium final)
Aquarium 6	Eau de sortie + eau de Garonne (1/10, v/v)	2,5 L de sortie	22,5 L d'eau de Garonne	

Les aquariums 1, 2 et 3 permettent de déterminer l'influence de la concentration en MES. L'aquarium 5 est un témoin abiotique et permet de déterminer l'influence de la présence de bactéries sur une éventuelle dégradation des composés. L'aquarium 6 permettra de caractériser le comportement des composés en conditions plus proches de la dilution d'un rejet de STEP en milieu environnemental. Enfin, l'aquarium 4 permet de tester l'influence de l'effluent d'entrée par rapport à celui de sortie.

Les aquariums ont été placés dans une pièce thermostatée (20°C) et lumière éteinte, sous bullage d'air continu (pour s'affranchir d'une éventuelle dégradation anaérobie) et homogénéisés par des hélices en verre pendant 28 jours afin d'évoluer naturellement. Des prélèvements ont été réalisés juste après les mélanges (T0) puis après 7, 14, 21 et 28 jours. Les échantillons ont été filtrés sur filtre GF/F (0,7 µm) puis conservés à -18°C jusqu'à analyse. Les échantillons ont été extraits et analysés pour les pesticides de la liste classique et le fipronil.

b. Calibration POCIS menée en conditions contrôlées de laboratoire

Afin de déterminer des taux d'échantillonnage en conditions contrôlées, une calibration en laboratoire a été menée (Dufour 2013).

Brièvement, l'objectif était de calibrer de nouvelles molécules et de tester de nouveaux types de membranes : des membranes en PES (0,1 µm de diamètre de pore) des membranes en Nylon (0,1 et 30 µm de diamètre de pore) et des membranes en Polycarbonate.

Le dispositif expérimental consistait en 4 aquariums (un par type de membrane) artificiellement contaminés par flux continu en composés d'intérêt à une concentration d'environ 1 µg.L⁻¹. Les POCIS ont été retirés en triplicat après une période d'exposition de 3, 6, 8, 12 et 15 jours. En parallèle, de l'eau de chaque aquarium était également prélevée afin de suivre le niveau de contamination.

Dans le cadre de cette thèse, les différents échantillons ont été analysés pour réaliser la calibration du fipronil et de ses métabolites.

III. Quantification des composés

1) Étalonnage externe

L'étalonnage externe repose sur le principe qu'en chromatographie, l'aire d'un composé obtenue pour un chromatogramme est proportionnelle à la concentration de ce composé dans l'échantillon. Une courbe d'étalonnage est établie en analysant des échantillons d'eau de concentration connue. Cette technique présente des désavantages majeurs : elle ne tient pas compte de la perte éventuelle de composés pendant les étapes de préparation ni des effets éventuels de la matrice de l'échantillon sur la réponse des composés d'intérêt. Ainsi, elle n'a été utilisée que pour la quantification de composés lors d'études préliminaires.

2) Étalonnage interne

L'étalonnage interne a été la technique de quantification majoritairement utilisée dans les travaux de cette thèse. Son principe repose sur l'ajout d'un composé de référence dans l'échantillon. Ce composé de référence, appelé étalon interne, doit être le plus proche possible en termes de propriétés physico-chimiques de celui que l'on cherche à analyser et ne doit pas être présent dans l'échantillon initial. Idéalement, c'est la molécule marquée isotopiquement qui est choisie. Les étalons internes sont ajoutés au début de la préparation des échantillons, et auront (dans le cas idéal) le même comportement que les molécules à analyser vis-à-vis des différentes étapes d'extraction et d'analyse.

Pour pouvoir effectuer la quantification, le coefficient de réponse de la molécule par rapport à son étalon interne (K_i) doit être déterminé. Pour cela, au début de chaque séquence d'analyses, une solution de référence de concentration connue en composés à analyser (natifs) et en étalons internes est analysée:

$$K_i = \frac{m_x \times \mathcal{A}_{EI}}{m_{EI} \times \mathcal{A}_x}$$

K_i : Coefficient de réponse du composé par rapport à son étalon interne

m_x : Masse du composé d'intérêt dans la solution de référence

\mathcal{A}_{EI} : Aire de l'étalon interne

m_{EI} : masse de l'étalon interne dans la solution de référence

\mathcal{A}_x : Aire du composé d'intérêt

La masse des composés d'intérêt dans les échantillons est ensuite déterminée avec la formule suivante :

$$m_x = \frac{K_i \times m_{EI} \times \mathcal{A}_x}{\mathcal{A}_{EI}}$$

m_x : Masse du composé d'intérêt dans l'échantillon

K_i : Coefficient de réponse du composé par rapport à son étalon interne

m_{EI} : masse de l'étalon interne ajoutée à l'échantillon

\mathcal{A}_x : Aire du composé d'intérêt

\mathcal{A}_{EI} : Aire de l'étalon interne

L'étalonnage interne permet de corriger les éventuelles pertes lors des étapes de préparation ou les effets matriciels sur la réponse des composés (inhibition ou exaltation du signal). Cependant, l'étalon

interne doit être ajouté en quantité proche de celle de la molécule à doser (un facteur 10 est communément admis) ce qui demande une connaissance préalable des niveaux de contamination. De plus, l'étalon interne doit avoir exactement le même comportement que la molécule d'intérêt, ce qui n'est pas toujours le cas. En effet, les molécules homologues ne sont pas toujours disponibles dans le commerce : au moment des analyses, le fipronil isotopiquement marqué n'était par exemple pas disponible. Ainsi, chacun des composés étudiés dans ces travaux de thèse n'a pas pu être quantifié par son propre composé marqué. De plus, le comportement d'un composé pouvant varier d'une matrice à une autre, chaque molécule n'a pas toujours été quantifiée par le même étalon interne, le choix s'étant porté sur celui qui donnait la meilleure quantification (calculée avec le pourcentage de justesse) pour l'extraction de matrice artificiellement enrichies. Le ou les étalons internes utilisés pour les molécules analysées dans le cadre de ces travaux sont donnés Tableau 9.

Tableau 9. Etalon interne associé à chaque composé

Composé	Etalon interne associé	Composé	Etalon interne associé
124 DCPU	diuron d6	folpet	folpet d4
134 DCPU	simazine d10	hexazinone	hexazinone d6
1343 DCPMU	diuron d6	hydroxy simazine	thiaméthoxam d3 ou simazine
acétochlore	alachlore d13	imidaclopride	imidaclopride d4
acétochlore ESA	alachlore d13	iprovalicarbe	metolachlor d6
acétochlore OA	alachlore d13	irgarol	irgarol d9
acrinathrine	chlorpyrifos-ethyl d10	isoproturon	diuron d6
alachlore	alachlore d13	kresoxim-methyl	atrazine d5
amétoctradine	thiaméthoxam d3	linuron	diuron d6
amétryne	terbutylazine d5	mandipropamide	terbutylazine d5
atrazine	atrazine d5	metalaxyl m	hexazinone d6
atrazine-2-hydroxy	terbutylazine d5 ou atrazine d5	métazachlore	alachlore d13
azoxystrobine	irgarol d9 ou metolachlore d6	methiocarb	simazine d10
bifenthrine	Chlorpyrifos-ethyl d10	métolachlore	metolachlor d6
boscalid	terbutylazine d5	métolachlore ESA	thiaméthoxam d3 ou DIA d5
carbendazime	thiaméthoxam d3	métolachlore OA	thiaméthoxam d3 ou simazine
carbétamide	atrazine d5	metoxuron	diuron d6
carbosulfan	métolachlore d6	metrafenone	terbutylazine d5
chlorotoluron	diuron d6	metsulfuron-methyl	thiaméthoxam d3
chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos-ethyl d10	myclobutanil	metolachlor d6
chlorsulfuron	diuron d6	nicosulfuron	simazine d10
cyanazine	hexazinone d6	promethryne	irgarol d9
cyazofamide	atrazine d5	propachlore	alachlore d13
cymoxanil	atrazine d5	propazine	terbutylazine d5
cyprodinil	atrazine d5	propiconazole	métolachlore d6 ou atrazine d5
cyromazine	simazine d10	prosulfuron	diuron d6
DEA	atrazine d5	pymethrozine	terbutylazine d5
DIA	DIA d5 ou atrazine d5	quinoxifène	chlorpyrifos ethyl d10
diflufenican	métolachlore d6	quizalofop-ethyl	métolachlore d6
dimétachlore	alachlore d13	simazine	simazine d10
diuron	diuron d6	spiroxamine	atrazine d5
DMSA	thiaméthoxam d3	tebufenpyrad	atrazine d5
DMST	simazine d10	terbutryne	irgarol d9
fipronil	paration-methyl d6 ou chlorpyrifos	terbutylazine	terbutylazine d5
fipronil sulfide	paration-methyl d6 ou chlorpyrifos	terbutylazine	simazine d10
fipronil sulfone	paration-methyl d6 ou chlorpyrifos	tetraconazole	chlorpyrifos-ethyl d10
flazasulfuron	diuron d6 ou simazine d10	thiaméthoxam	thiaméthoxam d3
fluazifop-p-butyl	métolachlore d6	trifloxystrobine	atrazine d5
fludioxonil	chlorpyrifos-ethyl d10	zoxamide	atrazine d5
flusilazole	irgarol d9 ou hexazinone d6		

3) Ajout-dosé

La technique de quantification par ajout dosé permet de pallier ce problème. Son principe repose sur l'ajout du composé d'intérêt en quantité connue dans l'échantillon que l'on cherche à doser, qui a préalablement été analysé. L'ajout doit être en quantité voisine de celle initialement présente dans l'échantillon. Idéalement, l'analyse de 9 échantillons doit être réalisée : l'échantillon sans ajout, l'échantillon avec une certaine quantité ajoutée et l'échantillon avec une autre quantité ajoutée à chaque fois en triplicat. Une droite de l'aire en fonction de la quantité ajoutée dans l'échantillon peut alors être obtenue. L'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées donne le nombre opposé de la quantité initialement présente dans l'échantillon (Figure 42).

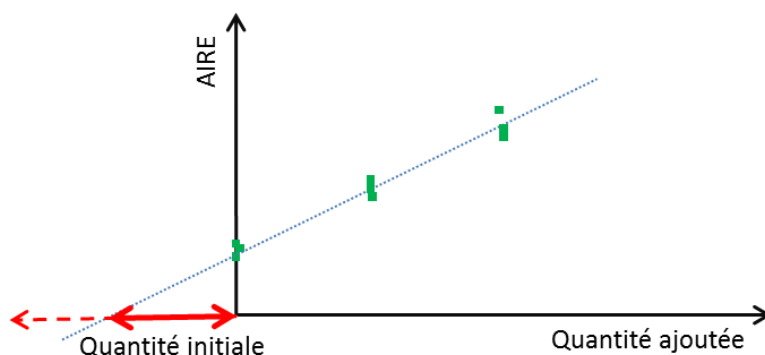


Figure 42. Courbe d'étalonnage par ajout dosé

Ce type de quantification présente un intérêt majeur pour l'analyse de composés présents à l'état de traces notamment dans les matrices complexes. Cependant, la quantification d'un seul échantillon requiert l'analyse de 9 fois ce même échantillon. Ceci présente un double inconvénient, tout d'abord lié à la quantité nécessaire d'échantillon. Les prises d'essai sont souvent comprises entre 100 et 250 mL ce qui demande alors un volume initial de 900 à 2250 mL ce qui est compliqué en termes de logistique, notamment pour le stockage. De plus, la multiplication du nombre d'analyses est incompatible avec la réalisation de grandes séries surtout pour les extractions non automatisées, qui est pourtant un enjeu majeur pour s'affranchir de la variabilité spatiale et temporelle des échantillons. Ainsi, la quantification par ajout dosé n'a été réalisée que dans certains cas spécifiques, notamment pour l'analyse du fipronil qui ne dispose pas de sa molécule marquée.

IV. Vérification de la qualité des analyses

Dans un souci d'assurance qualité des résultats, des contrôles sont opérés à différents niveaux.

1) Origine des consommables

Afin de s'assurer de la qualité des résultats obtenus, il est avant tout primordial d'utiliser des consommables compatibles avec l'analyse ultra-traces. Les solvants utilisés sont de qualité HPLC. Le dichlorométhane (DCM) et l'acétate d'éthyle (AcEt) sont de marque Scharlau, fournis par ICS (Belin Beliet, France). Le méthanol (MeOH) est de marque Baker, fourni par Atlantic Labo (Eysines, France).

Les composés étalons sont de haute pureté chimique (supérieure à 90%) et les étalons internes ont une pureté isotopique supérieure à 97 %. La pureté et le fournisseur de chaque composé utilisé dans ces travaux sont donnés ANNEXE 1.

L'acétate d'ammonium et l'acide acétique utilisés pour la préparation de la phase aqueuse de l'analyse en chromatographie en phase liquide sont respectivement de marque Fluka (Saint Quentin Fallavier, France) et Baker (Atlantic Labo, Eysines, France).

L'eau ultra-pure est produite au laboratoire par un système Milli-Q Milipore (Molsheim, France) selon les critères suivants : carbone organique total < 2 ppb, résistivité à 25 °C : 18,2 MΩ ° 20 °C. La cartouche utilisée un Polisseur EDS-Pak® 001 et le distributeur un Q-POD® (Quality-Point-Of-Delivery).

2) Vérification des performances instrumentales

Avant chaque série d'analyse, les performances instrumentales (limites de détection ou la justesse de quantification), sont mesurées afin de s'assurer que l'instrument analytique est en bonnes conditions afin de répondre aux exigences de qualité pour l'analyse d'échantillons environnementaux. Les performances sont compilées dans des cartes de contrôle afin d'en effectuer le suivi et pouvoir diagnostiquer d'éventuelles anomalies.

a. Limites de détection

L'évaluation des limites de détection et de quantification de l'instrument analytique utilisé est primordiale, car elle permet de s'assurer que la sensibilité est compatible avec la sensibilité requise pour l'analyse des échantillons. Elle se calcule par l'analyse d'une solution de référence de concentration connue et relativement faible (proche des limites de détection attendues). Le rapport du signal sur bruit (S/N) est alors déterminé pour chaque molécule avec la méthode en « peak to peak » qui prend en compte la valeur maximale du bruit. La zone de bruit est de 0,1 min, 0,5 min avant le pic chromatographique. La limite de détection est calculée pour S/N = 3 et la limite de quantification pour S/N = 10.

b. Justesse de la quantification

La justesse de la quantification est vérifiée à chaque début de séquence d'analyse par l'injection d'une solution de référence en concentration connue en natifs et en étalons internes. La quantité de composés est calculée avec la technique de l'étalonnage interne. Le rapport de la quantité calculée sur la quantité réelle donne le pourcentage de justesse de quantification.

3) Vérification des blancs de manipulation

Dans le domaine environnemental, les quantités de composés recherchés étant présents à l'état de traces, il est important de pouvoir discriminer les quantités réellement présentes dans l'échantillon de celles potentiellement apportées par le milieu extérieur lors des différentes étapes de préparation. Pour cela, des blancs de manipulation sont réalisés lors de chaque extraction et permettent de quantifier une éventuelle contamination extérieure qui est alors soustraite à la quantité déterminée dans les « vrais » échantillons. A noter que les analyses automatisées de type SPME ou SBSE permettent de limiter les contaminations extérieures. Néanmoins, les pesticides ne sont pas des composés pour lesquels les problèmes de contamination sont fréquents. Dans ces

travaux, aucun problème majeur de contamination n'a été identifié (hormis un problème de contamination au diuron pour l'extraction des PUF utilisés pour le milieu atmosphérique, discuté Chapitre VIII).

4) Vérification de la justesse de l'extraction

La justesse de l'extraction est vérifiée pour chaque série de manipulation par l'extraction et l'analyse d'une matrice de référence enrichie artificiellement en composés d'intérêt en concentration connue. Cette matrice de référence dépend de la matrice d'intérêt et de la technique d'extraction. Pour ces travaux de thèse, le type de matrice de référence est précisé pour chacun des protocoles présentés Chapitre III. Le rapport de la quantité de composés calculée sur la quantité réelle donne la justesse de l'extraction que l'on exprime en pourcentage.

V. Méthodes instrumentales

Etant donné les différences de propriétés physico-chimiques des molécules étudiées, elles ne pouvaient pas être toutes analysées par la même méthode. La majorité ont été analysées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) et les autres par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS). Ces deux techniques permettent de simplifier l'échantillon grâce à la chromatographie en séparant les différents composés présents, puis de les analyser de manière sélective et sensible grâce à la spectrométrie de masse en tandem en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring). Dans ce mode, un ion formé dans la source du spectromètre de masse est tout d'abord sélectionné dans le premier quadripôle, fragmenté dans la cellule de collision, puis un de ces fragments, appelé « ion fils », est sélectionné dans le second quadripôle. Ce passage de l'ion parent à l'ion fils est appelé « transition ». Ces transitions sont obtenues en injectant les composés individuellement soit automatiquement avec l'optimisation des logiciels (infusion des composés), soit manuellement en sélectionnant les ions-parents, faisant varier les énergies de collision et en sélectionnant les ions-fils donnant le signal le plus abondant. Pour chaque composé 2 transitions sont sélectionnées : une pour la quantification et une autre pour la confirmation. Après injection d'une solution de référence, le temps de rétention ainsi que le rapport des réponses de la transition de quantification et de confirmation étaient déterminés pour chaque composé.

1) Retraitement des données

Les données acquises ont été retraitées avec un logiciel de quantification automatique, le logiciel MassHunter d'Agilent Technologies. Les quantifications n'étaient cependant pas effectuées par le logiciel mais manuellement avec des tableurs de calcul Excel de Microsoft. L'identification des composés dans les échantillons s'est effectuée selon le respect de ces critères : présence d'un pic au temps de rétention (TR) de référence du composé et adéquation du rapport des deux transitions (10 % de marge communément admise). A noter que le logiciel donne le « ratio », qui est le rapport de l'aire de la transition de confirmation sur celle de quantification, multiplié par 100.

2) LC-MS/MS

L'instrument utilisé était un système HPLC Infinity 1290 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle 6460 Agilent Technologies. Après injection de

5 μL d'échantillon (MeOH), les composés sont séparés par une colonne Kinetex (100 x 2.1 mm ; 1,7 μm , Phenomenex, Torrance CA, USA) en phase inverse greffée C18, maintenue à 35 °C avec un gradient de phase mobile (0,5 mL.min⁻¹) composée d'eau ultra-pure acidifiée avec 0,1 % d'acide acétique tamponnée avec de l'acétate d'ammonium (5 mM) et de MeOH. Le gradient commence à 100 % de phase aqueuse et passe à 100 % de phase organique en 14 minutes puis repasse à 100 % de phase aqueuse pour conditionner le système (pendant 4 minutes) pour une nouvelle injection (18 minutes d'analyse au total). Après séparation, les composés sont ionisés avec une source de type électrospray et analysés en spectrométrie de masse en tandem en mode dynamique MRM. Les paramètres de source sont donnés ANNEXE 2.

A noter que ce système peut être sensible aux contaminations croisées : afin de les éviter, l'injection de chaque échantillon était suivie de l'injection d'un blanc méthanol de rinçage et d'un blanc méthanol pour qualifier l'état du système avant l'injection d'un nouvel échantillon. De plus, des maintenances (nettoyage) au niveau de la source étaient régulièrement effectuées entre chaque série d'analyse (soit une trentaine d'échantillon environ, à ajuster en fonction du type d'échantillon) afin d'assurer la bonne ionisation des molécules et donc ne pas perdre en sensibilité.

a. Analyse des pesticides de la liste « classique »

Les paramètres de la méthode d'analyse (temps de rétention, transitions de quantification et de confirmation) ainsi que les performances (linéarité et sensibilité) sont donnés Tableau 10. La linéarité instrumentale a été déterminée par l'injection de solutions de mélanges des étalons analytiques à 6 niveaux (ou 5 pour les composés les moins sensibles) de concentration allant de 0,5 à 500 ng.g⁻¹ (MeOH), soit de 2 à 2000 pg injectés (volume injecté = 5 μL). La régression linéaire a été effectuée par la méthode des moindres carrés et l'ordonnée à l'origine a été forcée à 0. Ici la pente exprime l'aire en fonction de la concentration (exprimée en ng.g⁻¹) de la solution injectée.

La sensibilité donnée est la moyenne des 3 valeurs calculées pour le point le plus bas ayant donné une réponse (avec S/N = 10 en mode peak to peak). Sur les 55 molécules d'intérêt, 50 ont une LQ inférieure à 4 pg injectés, ce qui correspond en extrapolant, pour l'extraction de 250 mL d'eau, à une LQ de 1 ng.L⁻¹ pour un extrait reconcentré dans 300 μL de MeOH.

Pour illustration, le TIC (total ion chromatogramme, somme de l'ensemble des transitions suivies pendant l'analyse) est donné Figure 43 et la réponse à la transition de quantification du S-métolachlore dans 2 échantillons et la solution étalon est donnée Figure 44.

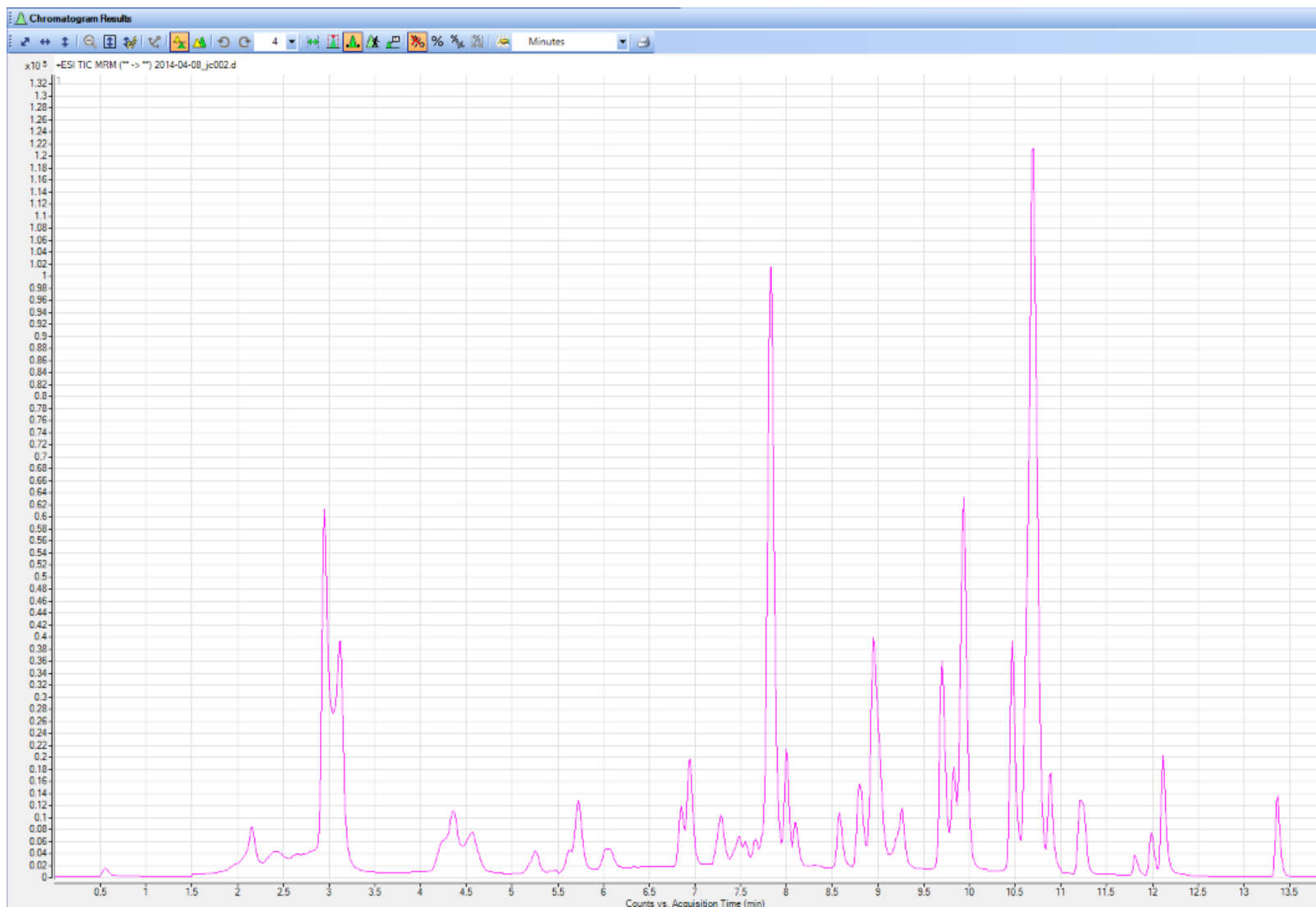


Figure 43. TIC de la méthode "classique"

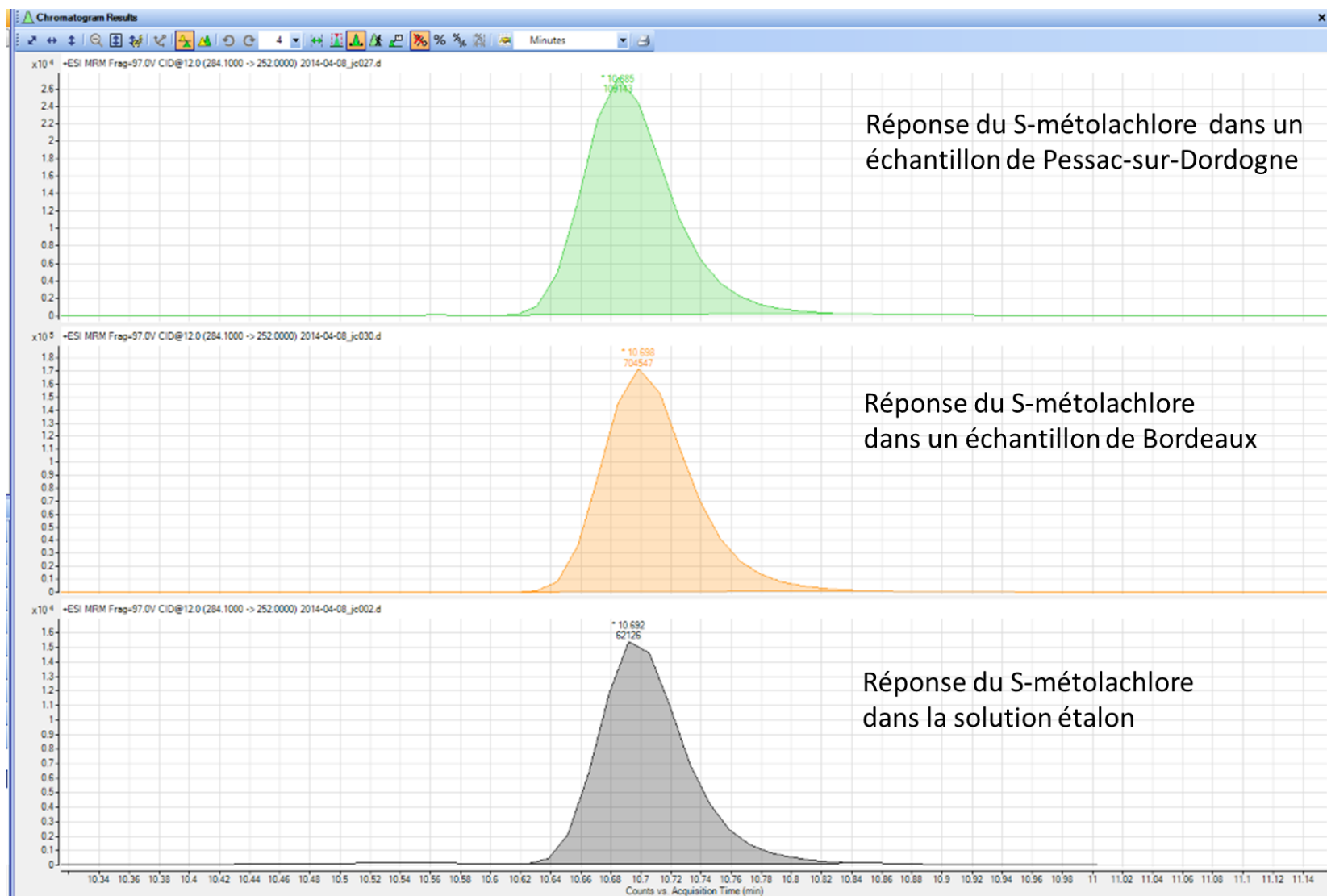


Figure 44. Réponse à la transition de quantification du S-métolachlore

Tableau 10. Paramètres et performances de la méthode LC-MS/MS pour les pesticides de la liste classique

	TR (min)	Transition de quantification		Transition de confirmation		Ratio	Linéarité		Sensibilité	
		Ion précurseur	Ion fils	Ion précurseur	Ion fils		Pente	Incertitude sur la pente		r ²
124 DCPU	7,0	205,0	127,0	205,0	161,9	87	57	1,0	0,9955	4,25
134 DCPU	7,5	205,0	127,0	205,0	161,9	91	122	2,6	0,9929	2,45
1343 DCPMU	8,0	219,0	127,0	219,0	161,9	65	48	0,7	0,9969	3,85
acétochlore	9,9	270,1	224,0	270,1	148,1	22	202	3,7	0,9946	2,65
acétochlore ESA	6,9	270,1	148,1	270,1	120,1	22	93	0,9	0,9984	3,23
acétochlore OA	6,4	220,1	174,0	220,1	146,0	58	158	1,4	0,9987	1,36
alachlore	9,9	270,1	238,0	270,1	162,1	50	292	5,7	0,9939	7,14
alachlor d13	9,8	283,2	251,1				189	3,6	0,9942	37,87
amétryne	9,0	228,1	186,0	228,1	68,0	61	2343	31,7	0,9971	0,10
atrazine	8,0	216,1	174,0	216,1	68,0	48	636	6,9	0,9981	0,78
atrazine 2 hydroxy	4,9	198,1	156,0	198,1	86,0	67	519	4,1	0,9990	0,76
atrazine d5	8,0	221,1	179,0				2782	41,2	0,9965	0,60
azoxystrobine	9,3	404,1	372,1	404,1	344,1	27	3823	82,5	0,9922	0,17
carbendazime	5,0	192,1	160,0	192,1	105,0	17	1601	49,5	0,9849	0,47
carbetamide	6,4	237,1	192,1	237,1	118,1	92	962	14,4	0,9964	0,34
carbofuran	7,0	222,1	165,0	222,1	123,0	88	2513	80,9	0,9837	0,12
carbosulfan	13,0	381,2	118,0	381,2	160,1	74	983	7,4	0,9991	0,07
chlorotoluron	7,8	213,1	72,0	213,1	46,1	44	1185	15,0	0,9974	0,38
chlorsulfuron	6,6	358,0	141,0	358,0	167,0	78	95	0,3	0,9998	1,44
cyanazine	6,8	241,1	214,0	241,1	43,0	25	360	2,6	0,9992	1,66
cyromazine	1,9	167,1	85,0	167,1	43,1	48	664	12,0	0,9948	0,60
DEA	5,3	188,1	146,0	188,1	43,1	25	217	2,2	0,9984	1,10
DIA	4,0	174,1	68,0	174,1	96,0	63	98	0,9	0,9988	2,59
DIA d5	3,9	179,1	101,0					x		x
diflufenican	11,3	395,1	266,0	395,1	246,0	16	202	3,1	0,9963	0,73
diméthachlore	8,5	256,1	224,0	256,1	148,1	47	198	60,6	0,4007	0,49
diuron	8,2	233,0	72,0	233,0	46,1	38	430	14,4	0,9823	0,20
diuron d6	8,2	239,1	78,0				459	13,5	0,9863	0,20
DMSA	6,0	201,1	92,1	201,1	65,1	88	460	3,3	0,9992	0,93
DMST	7,2	215,1	106,1	215,1	77,1	62	972	9,6	0,9985	1,01
flazasulfuron	8,2	408,1	182,0	408,1	83,0	29	265	2,1	0,9990	1,08
fluzifop-p-butyl	11,6	384,1	282,0	384,1	328,1	68	2170	16,3	0,9991	0,54
flusilazole	10,3	316,1	165,0	316,1	247,0	92	373	2,3	0,9994	0,71
hexazinone	7,0	253,2	171,0	253,2	71,0	50	3084	73,5	0,9910	0,24
hexazinone d6	7,0	259,2	177,1				2547	78,4	0,9851	0,21
hydroxy simazine	3,7	184,1	114,0	184,1	69,0	92		x		x
imidaclopride	4,5	256,0	209,0	256,0	175,0	105	151	3,0	0,9938	1,01
imidaclopride d4	4,5	260,1	179,1				144	2,7	0,9945	1,00
irgarol	10,1	254,2	198,0	254,2	83,0	19	3483	61,0	0,9951	0,07
isoproturon	8,2	207,2	72,0	207,2	46,1	44	2036	35,8	0,9951	0,00
linuron	8,9	249,0	159,9	249,0	182,0	87	174	3,4	0,9939	1,49
méthachlore	8,2	278,1	134,1	278,1	210,0	48	2622	32,4	0,9976	0,15
methiocarb	9,1	226,1	169,0	226,1	121,0	80	1431	20,9	0,9966	1,24
métolachlore	10,0	284,1	252,0	284,1	176,1	45	2110	38,5	0,9947	2,86
métolachlore d6	10,0	290,2	258,1				2369	54,5	0,9916	0,19
métolachlore ESA	7,1	352,1	230,1	352,1	208,1	60	28	0,5	0,9951	5,60
métolachlore OA	7,1	280,2	248,1	280,2	146,1	15	402	2,8	0,9992	2,50
metoxuron	6,1	229,1	72,0	229,1	46,1	45	1159	21,1	0,9947	0,87
metsulfuron-methyl	6,4	382,1	167,0	382,1	77,0	11	503	2,0	0,9997	0,74
nicosulfuron	6,6	411,1	182,0	411,1	212,9	43	215	1,1	0,9996	0,37
prometryn	9,8	242,2	158,0	242,2	200,0	53	2520	49,5	0,9939	0,08
propachlore	8,1	212,1	170,0	212,1	94,0	45	1132	13,0	0,9979	0,43
propazine	9,0	230,1	188,0	230,1	146,0	96	734	8,6	0,9978	0,74
propiconazole	10,6	342,1	158,9	342,1	69,0	71	298	0,9	0,9998	1,12
prosulfuron	8,4	420,1	141,0	420,1	167,0	74	149	0,7	0,9996	0,68
pyméthrozine	3,7	218,1	105,0	218,1	51,0	18	1056	11,3	0,9982	0,41
quizalofop-ethyl	11,5	373,1	299,0	373,1	91,0	25	1082	6,5	0,9994	0,33
simazine	6,9	202,1	68,0	202,1	103,9	75	228	3,8	0,9956	5,87
simazine d10	6,9	212,1	104,9				173	2,5	0,9968	6,72
terbutryne	10,0	242,2	186,0	242,2	68,0	32	4073	77,2	0,9943	0,19
terbutylazine	9,2	230,1	174,0	230,1	68,0	24	1070	24,7	0,9915	0,20
terbutylazine d5	9,2	235,0	179,0				1014	25,3	0,9901	0,23
terbutylazine desethyl	7,3	202,1	145,9	202,1	43,1	17	497	4,3	0,9988	0,13
thiaméthoxam	3,6	292,0	211,0	292,0	181,0	32	311	9,9	0,9841	0,14
thiaméthoxam d3	3,6	295,1	214,4				147	4,5	0,9855	0,84

a. Analyse des pesticides de la liste viticole

Les paramètres de la méthode d'analyse (temps de rétention, transitions de quantification et de confirmation) ainsi que les performances (linéarité et sensibilité) sont donnés Tableau 11.

La linéarité instrumentale a été déterminée par l'injection de solutions de mélanges des standards analytiques à 6 niveaux (ou 5 pour les composés les moins sensibles) de concentration allant de 1 à 1000 ng.g⁻¹ (MeOH), soit de 4 à 4000 pg injectés (volume injecté = 5 µL). La régression linéaire a été effectuée par la méthode des moindres carrés et l'ordonnée à l'origine a été forcée à 0. Ici la pente exprime l'aire en fonction de la concentration (exprimée en ng.g⁻¹) de la solution injectée.

La sensibilité donnée est la moyenne des 3 valeurs calculées pour le point le plus bas ayant donné une réponse (avec S/N = 10 en mode peak to peak). Sur les 32 molécules d'intérêt, seul le cymoxanil n'a pas une LQ inférieure à 1,6 pg injectés, ce qui correspond à l'extrapolation pour l'extraction de 1 g de matrice solide, à une LQ de 0,1 ng.g⁻¹ pour un extrait reconcentré à 300 µL de MeOH.

Un exemple de suivi des performances analytiques (limites de quantification, coefficients de réponse et justesse de quantification) est donné Tableau 12, Tableau 13 et Tableau 14.

Pour illustration, le TIC (total ion chromatogramme, somme de l'ensemble des transitions suivies pendant l'analyse) est donné Figure 45 et la réponse à la transition de quantification du boscalid dans 2 échantillons et la solution étalon est donnée Figure 46

Tableau 11. Paramètres et performances de la méthode LC-MS/MS pour les pesticides de la liste viticole

	TR (min)	Transition de quantification		Transition de confirmation		Ratio		Linéarité		Sensibilité
		Ion précurseur	Ion fils	Ion précurseur	Ion fils	Pente	Incertitude sur la pente	r ²	LQ (pg injectés)	
améctrotradrine	11,3	276,22	176,1	276,22	149,1	96,0	327	7	0,9923	0,08
atrazine	8,1	216,1	174	216,1	68	49,6	632	5	0,9989	0,20
atrazine 2 hydroxy	4,9	198,1	156	198,1	86	66,9	525	5	0,9987	0,34
atrazine d5	8,1	221,1	179				560	6	0,9983	0,15
azoxystrobine	9,4	404,1	372,1	404,1	344,1	27,5	3518	76	0,9921	0,05
boscalid	9,5	343	306,9	343	139,9	29,6	198	2	0,9974	0,36
carbendazime	5,0	192,1	160	192,1	105	17,5	1579	39	0,9900	0,11
carbétamide	6,6	237,1	192,1	237,1	118,1	79,6	1066	13	0,9973	0,05
cyazofamide	10,2	325,1	108	325,1	44,1	23,0	561	14	0,9890	0,11
cymoxanil	5,2	221,1	175,9	221,1	149,9	58,9	11	0	0,9889	10,00
cyprodinil	10,6	226,1	93	226,1	77	83,7	459	6	0,9976	0,16
DIA	4,0	174,1	68	174,1	96	60,6	97	1	0,9989	1,46
diuron	8,4	233	72	233	46,1	36,6	422	11	0,9888	0,07
diuron d6	8,3	239,1	78				449	10	0,9910	0,17
flazasulfuron	8,4	408,1	182	408,1	83	31,1	259	2	0,9990	0,07
flusilazole	10,4	316,1	165	316,1	247	104,0	368	2	0,9994	0,35
hexazinone d6	7,1	259,2	177,1				2526	62	0,9897	0,07
imidaclopride	4,6	256	209	256	175	100,8	148	2	0,9956	0,70
imidaclopride d4	4,5	260,09	213,1				131	2	0,9951	0,07
iprovalicarbe	10,0	321,2	119	321,2	203	29,8	2950	45	0,9960	0,09
kresoxim-methyl	10,5	314,1	267	314,1	222	70,7	507	7	0,9964	0,19
mandipropamide	9,7	412,13	328,1	412,13	356,1	36,9	913	17	0,9943	0,09
metalaxyl m	8,5	280,16	220,1	280,16	192,1		1275	36	0,9864	0,10
métolachlore	10,1	284,1	252	284,1	176,1	43,3	2072	32	0,9960	0,12
métolachlore d6	10,1	290,2	258,1				2313	44	0,9939	0,11
métolachlore ESA	7,3	352,1	230,1	352,1	208,1	54,5	28	0	0,9995	0,13
métolachlore OA	7,2	280,2	248,1	280,2	146,1	11,5	400	2	0,9995	0,50
metrafenone	11,1	409,07	209	409,07	226,9	42,3	982	16	0,9956	0,11
myclobutanil	9,7	289,1	70	289,1	125	29,2	530	5	0,9982	0,09
propiconazole	10,8	342,1	158,9	342,1	69	74,9	287	1	0,9997	0,38
simazine	7,0	202,1	68	202,1	103,9	75,5	172	2	0,9976	0,55
simazine d10	6,9	212,1	104,9				227	2	0,9981	2,29
spiroxamine	9,5	298,3	144	298,3	100	54,3	5737	317	0,9506	0,04
tebufenpyrad	11,8	334,17	145	334,17	117	104,3	361	3	0,9984	0,15
terbutylazine	9,5	230,1	68				225	4	0,9940	0,42
terbutylazine d5	9,3	235	179				1021	20	0,9934	0,11
thiaméthoxam	3,7	292	211	292	181	41,6	303	8	0,9878	0,20
thiaméthoxam d3	3,6	295,05	214,1				286	8	0,9880	0,27
trifloxystrobine	11,4	409,1	186	409,1	145	58,2	2155	34	0,9958	0,14
zoxamide	10,7	336	186,9	336	158,9	54,0	531	9	0,9950	0,49

Tableau 12. Carte de contrôle liste « viticole » : suivi des limites de quantification instrumentales (pg injectés)

	pg injectés	02/05/2014	03/05/2014	04/05/2014	10/06/2014	11/06/2014	10/07/2014	11/07/2014	28/07/2014	04/09/2014
amétoctradine	41,5	0,02	0,03	0,10	0,53	0,48	0,58	0,83	0,25	0,04
atrazine	7,5	0,38	0,13	0,45	0,54	0,36	6,34	0,57	0,29	0,29
azoxystrobine	8,7	0,03	0,06	0,08	0,06	0,07	0,07	0,20	0,11	0,05
boscalid	33,2	0,57	0,73	0,49	1,01	1,59	3,10	3,44	2,25	1,98
carbendazime	17,0	0,11	0,05	0,17	0,11	0,78	2,45	2,53	0,22	0,12
carbetamide	8,3	0,04	0,04	0,10	0,14	0,09	4,43	4,49	0,13	0,09
cyazofamide	45,0	0,02	0,25	0,03	0,10	0,54	0,24	0,09	0,31	0,07
cymoxanil	33,2	1,42	8,09	7,53	6,50	3,98	4,12	4,12	8,50	2,99
cyprodinil	31,6	0,19	0,17	0,07	0,52	1,18	0,35	0,29	0,16	0,51
diuron	16,6	0,01	0,04	0,28	0,11	0,28	0,75	0,73	1,03	0,27
flazasulfuron	9,1	0,02	0,03	0,02	0,01	0,37	0,02	0,02	0,59	0,11
flusilazole	7,5	0,88	0,30	0,48	0,28	0,24	0,37	0,39	0,85	0,43
imidaclopride	10,7	0,23	0,63	0,77	0,72	0,08	0,01	0,01	0,63	0,48
iprovalicarbe	32,8	0,10	0,11	0,06	0,06	0,11	0,00	0,00	0,99	0,15
kresoxim-methyl	31,6	0,16	0,03	0,04	0,18	0,26	13,36	10,12	0,06	0,13
mandipropamide	42,3	0,02	0,01	0,04	0,28	0,21	0,03	0,03	0,31	0,08
metalaxyl-m	59,2	0,18	0,14	0,08	0,04	0,07	0,11	0,09	0,17	0,04
métolachlore ESA	11,5	1,02	0,17	0,37	0,35	2,49	0,00	0,00	0,89	0,50
métolachlore OA	9,1	1,22	0,23	0,29	0,31	0,60	0,04	0,04	0,58	0,53
métolachlore	11,1	0,13	0,11	0,07	0,22	0,12	0,04	0,04	0,38	0,48
metrafénone	47,8	0,05	0,13	0,05	0,09	0,51	0,30	0,33	0,46	0,02
myclobutanil	30,0	0,03	0,16	0,05	0,23	0,28	1,46	1,65	0,11	0,04
propiconazole	11,1	0,53	0,06	0,08	0,27	0,81	0,13	0,14	1,72	0,31
simazine	10,3	0,41	0,44	0,30	1,02	0,82	0,13	0,13	1,56	1,38
spiroxamine	32,8	0,04	0,03	0,06	0,07	0,07	0,27	0,27	0,03	0,02
tebufenpyrad	37,9	1,55	0,01	0,05	0,33	0,78	2,06	1,98	1,21	0,47
terbutylazine	10,7	0,62	0,29	0,22	0,40	0,80	0,50	0,50	1,58	0,42
thiamétoxame	12,6	0,38	0,37	0,13	0,18	0,25	2,85	3,01	0,15	0,16
trifloxystrobine	31,6	0,12	0,14	0,06	0,08	0,13	0,08	0,13	0,15	0,17
zoxamide	32,4	0,70	0,37	0,56	0,22	0,77	0,28	0,66	9,08	5,30

Tableau 13. Carte de contrôle liste « viticole » : suivi des coefficients de réponse

	02/05/2014	03/05/2014	04/05/2014	10/06/2014	11/06/2014	10/07/2014	11/07/2014	28/07/2014	04/09/2014
amétoctradine	1,0	0,8	1,0	1,0	1,1	0,8	0,9	1,1	0,8
atrazine	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1
azoxystrobine	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5
boscalid	6,2	6,8	6,0	6,7	6,9	6,8	6,7	6,1	6,8
carbendazime	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4
carbetamide	0,6	0,7	0,5	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9
cyazofamide	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1	1,8	1,8	1,4	1,8
cymoxanil	33,3	20,2	42,7	33,5	34,7	42,8	40,4	28,2	42,8
cyprodinil	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	2,1	2,1	1,9	2,1
diuron	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1
flazasulfuron	0,8	0,6	0,8	0,8	0,8	0,5	0,5	0,6	0,5
flusilazole	8,7	8,4	9,8	9,0	9,4	7,8	7,8	9,0	7,8
imidaclopride	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
iprovalicarbe	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,7	0,6	0,7	0,7
kresoxim-methyl	1,1	1,3	1,0	1,1	1,1	2,0	2,0	1,7	2,0
mandipropamide	1,2	1,4	1,2	1,3	1,3	1,4	1,4	1,2	1,4
metalaxyl-m	1,7	1,3	1,9	1,7	1,7	1,3	1,3	1,2	1,3
métolachlore ESA	79,3	71,3	107,3	99,8	98,7	40,3	41,7	51,9	40,3
métolachlore OA	0,5	0,3	0,5	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3
métolachlore	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,9	0,9	1,0	0,9
metrafénone	1,2	1,2	1,1	1,1	1,2	1,8	1,8	1,5	1,8
myclobutanil	4,2	5,1	5,2	5,4	5,3	4,2	4,3	4,8	4,2
propiconazole	2,3	2,2	2,3	2,3	2,3	2,1	2,1	2,1	2,1
simazine	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
spiroxamine	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
tebufenpyrad	1,6	1,5	1,6	1,6	1,7	2,4	2,5	2,0	2,4
terbutylazine	4,4	6,5	4,5	4,5	4,6	3,9	3,9	3,8	3,9
thiamétoxame	0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0
trifloxystrobine	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,6	0,6	0,5	0,6
zoxamide	1,0	1,1	1,0	1,1	1,1	1,6	1,5	1,3	1,6

Tableau 14. Carte de contrôle liste « viticole » : suivi des % de quantification

	02/05/2014	03/05/2014	04/05/2014	10/06/2014	11/06/2014	10/07/2014	11/07/2014	28/07/2014	04/09/2014
amétoctradine	100%	100%	101%	103%	101%	101%	98%	101%	101%
atrazine	96%	100%	100%	101%	102%	100%	99%	100%	100%
azoxystrobine	107%	101%	102%	101%	100%	98%	100%	102%	98%
boscalid	97%	101%	99%	102%	98%	98%	100%	98%	98%
carbendazime	100%	100%	95%	101%	100%	100%	97%	98%	100%
carbetamide	97%	99%	99%	98%	100%	99%	102%	99%	99%
cyazofamide	102%	100%	100%	100%	99%	104%	103%	100%	104%
cymoxanil	100%	95%	104%	100%	103%	99%	101%	103%	99%
cyprodinil	99%	99%	102%	100%	102%	100%	101%	99%	100%
diuron	99%	100%	98%	102%	101%	102%	100%	100%	102%
flzasulfuron	99%	97%	96%	103%	104%	101%	102%	103%	101%
flusilazole	104%	103%	106%	96%	106%	102%	103%	99%	102%
imidaclopride	99%	97%	103%	97%	100%	100%	101%	99%	100%
iprovalicarbe	107%	100%	99%	100%	99%	100%	99%	99%	100%
kresoxim-methyl	102%	102%	99%	101%	104%	102%	103%	97%	102%
mandipropamide	101%	102%	97%	99%	99%	101%	101%	100%	101%
metalaxyl-m	100%	101%	101%	100%	101%	101%	101%	100%	101%
métolachlore ESA	99%	104%	102%	98%	103%	99%	99%	102%	99%
métolachlore OA	93%	100%	99%	97%	100%	109%	103%	101%	109%
métolachlore	115%	103%	103%	99%	100%	99%	99%	100%	99%
metrafénone	100%	103%	99%	99%	99%	100%	102%	98%	100%
myclobutanil	106%	102%	101%	100%	98%	99%	98%	99%	99%
propiconazole	100%	100%	100%	102%	96%	101%	102%	99%	101%
simazine	99%	101%	99%	99%	98%	98%	100%	100%	98%
spiroxamine	98%	99%	102%	99%	103%	100%	100%	98%	100%
tebufenpyrad	100%	99%	102%	102%	101%	100%	101%	100%	100%
terbutylazine	98%	99%	100%	100%	102%	101%	101%	97%	101%
thiamétoxame	99%	105%	100%	102%	101%	100%	99%	100%	100%
trifloxystrobine	99%	100%	102%	102%	101%	101%	102%	97%	101%
zoxamide	97%	99%	101%	99%	102%	101%	103%	99%	101%

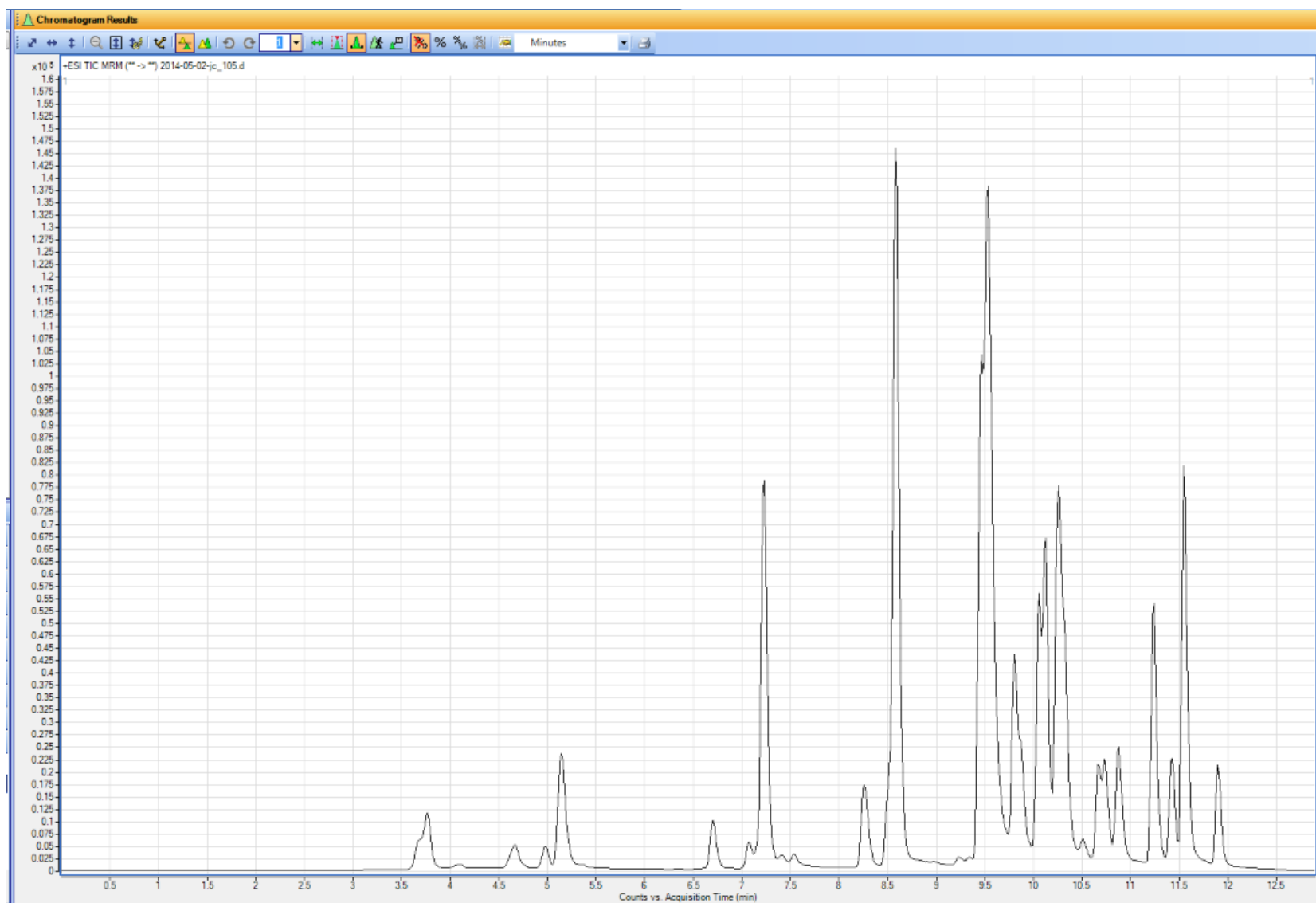


Figure 45 TIC de la méthode viticole

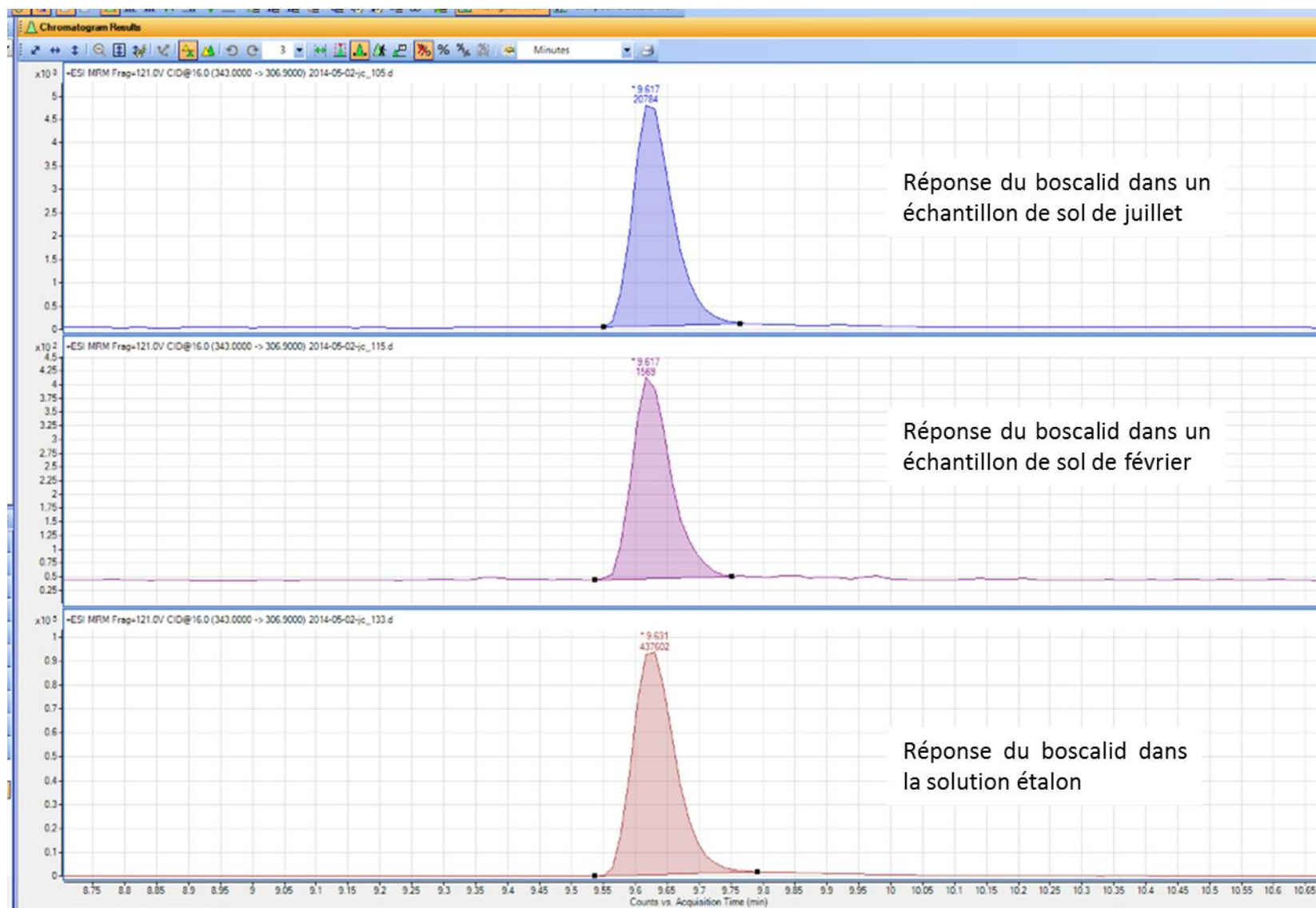


Figure 46. Réponse à la transition de quantification du boscalid

1) GC-MS/MS

L'appareillage utilisé était un chromatographe en phase gazeuse Agilent Technologies 7890 couplé à un spectromètre de masse en tandem Agilent Technologies 7000 A (Agilent technologies, Santa Clara, CA, USA). Les composés sont séparés par une colonne capillaire HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm d'épaisseur de film, 5 % Phényl-Méthyl-Siloxane, Agilent Technologies) avec comme gaz vecteur l'hélium (de pureté 6.0) configuré en mode débit constant (1,3 mL.min⁻¹). Après séparation, les composés sont ionisés par impact électronique (70 eV) et détectés en mode MRM (gaz de collision : azote, pureté 6.0). La ligne de transfert, la source et les quadrupôles étaient respectivement maintenus à 290 °C, 230 °C et 150 °C.

A noter que deux systèmes de technologie équivalente ont été utilisés mais le deuxième plus récent, était équipé d'une lentille supplémentaire au niveau de la source. Cette lentille d'extraction permet un meilleur tri des ions ce qui diminue le bruit du signal et permet donc d'augmenter la sensibilité. Le second appareil n'ayant été acquis que récemment et ne disposant pas du dispositif permettant l'analyse des barreaux SBSE, il a été utilisé pour les analyses en injection liquide pour l'analyse des pesticides de la liste viticole et pour l'analyse par SPME des échantillons de STEP.

A noter que des maintenances (changement du liner, du plancher, coupure de colonne) ont régulièrement été effectuées entre chaque série d'analyse afin de prévenir les phénomènes de dégradation dans l'injecteur ou le piégeage en tête de colonne chromatographique.

a. Analyse du fipronil et de ses métabolites

Contrairement aux autres méthodes d'analyses présentées dans ces travaux de thèse qui sont multi-résidus, il s'agit ici une méthode d'analyse spécifique à 3 molécules et à un étalon interne nécessaire pour l'obtention de limites de quantification suffisamment basses. Cette méthode a exclusivement été appliquée pour l'analyse en ligne couplée aux techniques d'extraction par SPME et SBSE. Les performances instrumentales sont donc indissociables des performances méthodologiques, qui sont détaillées Chapitre III et plus particulièrement la méthode SBSE Publication n°1. Néanmoins, Les paramètres de la méthode d'analyse (temps de rétention, transitions de quantification et de confirmation) ainsi que les performances (linéarité et sensibilité) sont donnés Tableau 15. La linéarité instrumentale a été déterminée par l'injection de solutions de mélanges des standards analytiques à 7 niveaux de concentration allant de 1 à 1000 ng.g⁻¹ (AcEt), soit de 1 à 1000 pg injectés (volume injecté = 1 μL). La régression linéaire a été effectuée par la méthode des moindres carrés et l'ordonnée à l'origine a été forcée à 0. Ici la pente exprime l'aire en fonction de la concentration (exprimée en ng.g⁻¹) de la solution injectée.

A noter que la linéarité de la plupart des molécules est nettement moins bonne que celle obtenue par les méthodes LC, ce qui peut parfois être le cas en impact électronique (Bergh et al. 2010). La bonne linéarité n'est observée que sur un domaine restreint (Figure 47), ce qui démontre bien de l'importance d'ajouter les étalons internes en concentration proche de celle du composé à doser (ce qui est la plupart du temps le cas, puisque les quantités de composés mises en jeu sont très faibles).

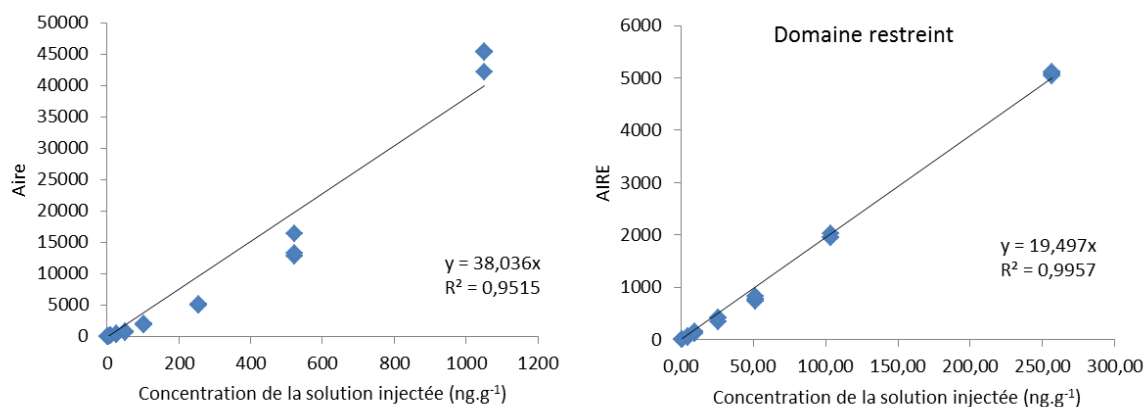


Figure 47. Linéarité obtenue pour le fipronil pour tout le domaine d'étude (à gauche) et pour le domaine restreint (à droite)

b. Analyse des pesticides de la liste viticole

Après injection d'1 μL d'échantillon (dans l'AcEt) dans un injecteur à 250 °C en mode pulse splitless (25 psi pendant 1,5 min), les composés sont séparés par une colonne capillaire HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm d'épaisseur de film, 5 % Phényl-Méthyl-Siloxane, Agilent Technologies) avec comme gaz vecteur l'hélium (de pureté 6.0) configuré en mode débit constant (1,3 mL.min⁻¹). La température du four de la colonne commence à 60 °C (température maintenue 2 min), s'élève à 233 °C (en 25 °C.min⁻¹), s'élève à 245 °C (en 3 °C.min⁻¹) puis s'élève à 310 °C (en 25 °C.min⁻¹, température maintenue pendant 3 min). Le temps total d'analyse est de 19,17 min.

Les paramètres de la méthode d'analyse (temps de rétention, transitions de quantification et de confirmation) ainsi que les performances (linéarité et sensibilité) sont donnés Tableau 15. La linéarité instrumentale a été déterminée par l'injection de solutions de mélanges des standards analytiques à 7 niveaux de concentration allant de 1 à 1000 ng.g⁻¹ (AcEt), soit de 1 à 1000 pg injectés (volume injecté = 1 μL). La régression linéaire a été effectuée par la méthode des moindres carrés et l'ordonnée à l'origine a été forcée à 0. Ici la pente exprime l'aire en fonction de la concentration (exprimée en ng.g⁻¹) de la solution injectée.

La sensibilité donnée est la moyenne des 3 valeurs calculées pour le point le plus bas ayant donné une réponse (avec S/N = 10 en mode peak to peak). Sur les 9 molécules d'intérêt, seuls l'acrinathrine et le fludioxonil ont une LQ inférieure à 1,5 pg injectés, ce qui correspond à l'extrapolation de l'extraction de 1 g de matrice solide à 0,5 ng.g⁻¹ reconcentré à 300 μL d'AcEt.

A noter que les LQ obtenues pour le fipronil et ses métabolites sont effectivement meilleures que celles données par le système sans la lentille d'extraction (données Publication n°1) d'un facteur 5, alors que la méthode n'est pas spécifique.

Un exemple de suivi des performances analytiques (limites de quantification, coefficients de réponse et justesse de quantification) est donné Tableau 17. Pour illustration, le TIC (total ion chromatogramme, somme de l'ensemble des transitions suivies pendant l'analyse) est donné Figure 48 et la réponse à la transition de quantification du folpel dans 2 échantillons et la solution étalon est donnée Figure 49.

Tableau 15. Paramètres et performances de la méthode GC-MS/MS pour l'analyse du fipronil et de ses métabolites

	TR (min)	Transition de quantification		Transition de confirmation		Ratio	Linéarité			Linéarité pour le domaine restreint (1-100 pg injectés)			Sensibilité LQ (pg injectés)
		Ion précurseur	Ion fils	Ion précurseur	Ion fils		Pente	Incertitude sur la pente	r ²	Pente	Incertitude sur la pente	r ²	
<i>parathion-methyl d6</i>	10.2	269	115	269	131	6	47	2	0,9655	26	0	0,9977	
fipronil	11.6	367	213	367	255	34	38	1	0,9625	19	0	0,9971	1,6
fipronil sulfide	11.5	351	255	351	228	30	80	3	0,9696	42	1	0,9956	0,7
fipronil sulfone	12.8	383	255	213	178	29	37	1	0,9615	18	0	0,9970	1,9

Tableau 16. Paramètres et performances de la méthode GC-MS/MS pour les pesticides de la liste viticole

	TR (min)	Transition de quantification		Transition de confirmation		Ratio	Linéarité			Linéarité pour le domaine restreint (1-100 pg injectés)			Sensibilité LQ (pg injectés)
		Ion précurseur	Ion fils	Ion précurseur	Ion fils		Pente	Incertitude sur la pente	r ²	Pente	Incertitude sur la pente	r ²	
acrinathrine	15,1	181,0	152,0	208,0	181,0	88	52	2	0,9740	27	1	0,9908	3,70
bifenthrine	14,1	181,0	166,0	181,0	165,0	38	1213	58	0,9561	344	8	0,9928	0,28
chlorpyrifos ethyl d10	10,3	324,0	260,0				323	6	0,9930	159	4	0,9901	0,06
chlorpyrifos methyl	9,8	286,0	93,0	286,0	271,0	62	286	5	0,9937	144	3	0,9919	0,09
fipronil	10,8	367,0	213,0	367,0	255,0	35	83	4	0,9466	25	1	0,9942	0,32
fipronil sulfide	10,7	351,0	255,0	351,0	228,0	33	307	14	0,9592	80	2	0,9932	0,23
fipronil sulfone	11,7	383,0	255,0	213,0	178,0	32	105	7	0,9194	27	1	0,9831	0,57
fludioxonil	11,6	247,8	153,9	247,8	126,9	97	159	11	0,9113	43	2	0,9647	1,52
folpet	11,0	259,7	129,9	261,7	130,0	79	143	6	0,9650	33	2	0,9689	0,64
folpet d4	11,0	263,7	134,0	265,7	134,0	67	125	6	0,9608	31	1	0,9752	0,83
malathion d6	10,1	174,0	100,0				219	8	0,9727	62	2	0,9883	0,22
parathion methyl d6	9,8	269,0	115,0	269,0	131,0	6	187	10	0,9491	67	2	0,9906	0,13
quinoxifène	13,1	272,0	237,0	237,0	208,0	167	504	21	0,9676	163	5	0,9865	0,17
tetraconazole	10,4	336,0	204,0	171,0	136,0	75	142	5	0,9770	142	5	0,9770	0,51

Tableau 17. Carte de contrôle de la liste viticole GC : limites de quantification (pg injectés), coefficients de réponse (ki) et justesse de quantification (%)

	18/06/2014	19/06/2014	20/06/2014	28/07/2014	30/07/2014	03/09/2014	
	pg injectés	pg injectés	pg injectés	pg injectés	pg injectés	pg injectés	
acrinathrine	10,14	6,04	11,35	0,16	5,31	7,71	1,28
chlorpyrifos methyl	20,00	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	0,15
fipronil	8,93	0,20	0,08	0,16	0,33	0,03	0,69
fipronil sulfide	13,86	0,04	0,01	0,05	0,15	0,06	0,20
fipronil sulfone	9,75	1,19	0,11	0,13	0,53	0,33	0,52
fludioxonil	9,78	3,14	3,80	0,05	0,56	0,25	0,30
folpel	20,53	0,98	0,29	0,21	0,48	0,37	1,01
quinoxifen	11,11	0,23	0,04	0,02	0,03	0,04	0,13
	ki	ki	ki	ki	ki	ki	
acrinathrine	0,3	0,3	0,6	0,7	0,7	0,7	
chlorpyrifos methyl	8,4	8,4	8,7	7,7	7,4	2,7	
fipronil	1,5	1,6	1,7	1,3	1,2	1,2	
fipronil sulfide	3,5	3,4	3,9	2,9	3,0	2,9	
fipronil sulfone	0,7	0,7	0,8	0,9	1,0	0,7	
fludioxonil	1,2	1,2	2,4	2,3	2,2	1,2	
folpel	1,0	1,0	1,1	1,4	1,2	0,7	
quinoxifen	0,6	0,6	1,1	1,0	0,9	0,9	
	justesse quant.	justesse quant.	justesse quant.	justesse quant.	justesse quant.	justesse quant.	
acrinathrine	103%	94%	99%	101%	101%	98%	
chlorpyrifos methyl	102%	100%	97%	101%	74%	95%	
fipronil	103%	102%	101%	101%	92%	101%	
fipronil sulfide	100%	101%	98%	97%	76%	97%	
fipronil sulfone	96%	95%	107%	96%	103%	98%	
fludioxonil	101%	98%	87%	92%	84%	94%	
folpel	105%	91%	89%	93%	90%	88%	
quinoxifen	100%	100%	100%	100%	99%	102%	

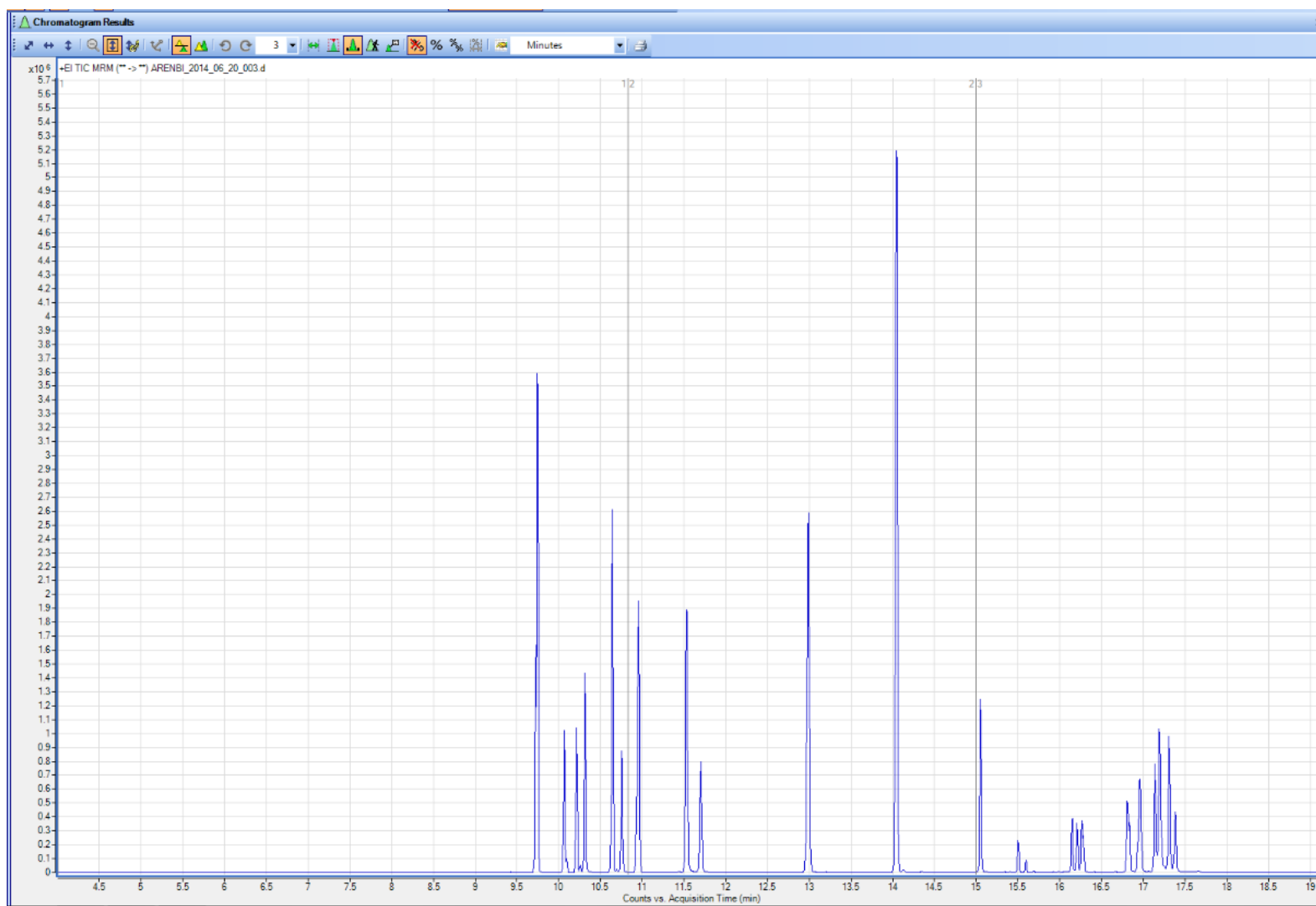


Figure 48. TIC de la méthode viticole GC

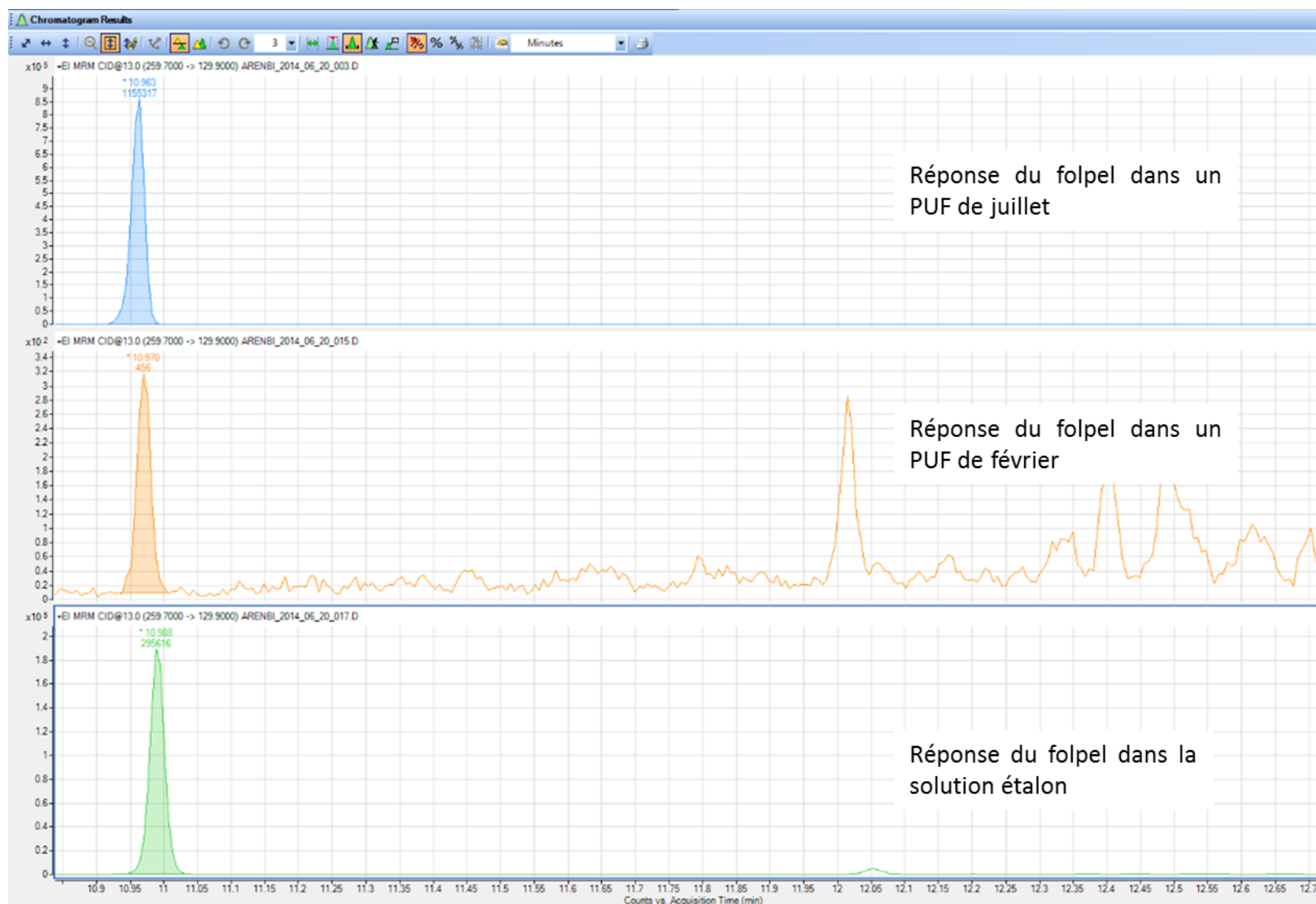


Figure 49. Réponse à la transition de quantification du folpel

Chapitre III : Développement et validation des méthodes

I. EXTRACTION DES MATRICES SOLIDES.....	137
1) <i>Méthode micro-ondes pour l'extraction des échantillons de sols</i>	137
a. Protocole utilisé pour l'extraction des échantillons	137
b. Performances.....	137
2) <i>Méthode ASE pour l'extraction de PUF</i>	138
a. Protocole	139
b. Performances.....	139
II. EXTRACTION DES MATRICES AQUEUSES.....	140
1) <i>Extraction sur phase solide</i>	140
a. Protocole	140
b. Performances.....	141
c. Test de volume de fuite	143
d. Conservation des échantillons	145
2) <i>SPME</i>	146
a. Protocole	146
b. Performances.....	146
3) <i>SBSE</i>	146
a. Protocole et performances (synthèse des résultats de la Publication n°1)	146
b. Test de conservation et de stabilité.....	147
4) <i>Echantillonnage passif (POCIS)</i>	148
a. Protocole d'extraction	148
b. Justesse de l'extraction.....	148
c. Calcul des concentrations moyennes pendant la période d'exposition	149
PUBLICATION N°1 : STIR-BAR SORPTIVE EXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY TANDEM MASS SPECTROMETRY METHOD FOR HIGH SENSITIVE MONITORING OF FIPRONIL AND ITS METABOLITES IN WATER: APPLICATION TO GARONNE RIVER SYSTEM (FRANCE)	153
BILAN DE L'ECHANTILLONNAGE, MOLECULES RECHERCHEES ET ANALYSES EFFECTUEES.....	166

Ces travaux de thèse portant sur les trois compartiments environnementaux, des techniques d'extraction pour les matrices solides (pour les échantillons de sol et les échantillons atmosphériques) et les matrices aqueuses précédemment décrites en Chapitre I ont été utilisées. Toutes ces différentes techniques étaient déjà développées au laboratoire mais étaient dans la plupart des cas appliquées pour d'autres molécules. Il a donc fallu les adapter aux molécules d'intérêt afin d'obtenir le protocole le plus simple et rapide à appliquer, tout en ayant des performances en termes de sensibilité et de robustesse compatibles avec l'analyse de matrices environnementales faiblement chargées.

I. Extraction des matrices solides

1) Méthode micro-ondes pour l'extraction des échantillons de sols

L'extraction par micro-ondes a été utilisée pour l'extraction des sols viticoles et de la phase particulaire obtenue par filtration pour l'analyse des molécules de la liste « viticole ». Des protocoles pour l'extraction de pesticides hydrophiles et hydrophobes étaient préexistants, mais étant donné le nombre d'échantillons à extraire, un protocole global a été mis en place, afin d'extraire le maximum de composés d'intérêt en une seule manipulation. L'influence de différents solvants tels ou mélange de solvants (méthanol, eau, méthanol/eau (50/50, v/v), dichlorométhane/méthanol (50/50, v/v), acétone, cyclohexane et dichlorométhane) a été testée sur la justesse d'extraction.

Pour la plupart des molécules, le solvant n'a pas d'influence sur la justesse de l'extraction. Ainsi, c'est le dichlorométhane (DCM) qui a été choisi car il s'agit du solvant le plus volatile, facilitant ainsi les étapes d'évaporation et le changement de solvant pour l'injection.

a. Protocole utilisé pour l'extraction des échantillons

Les échantillons (lot de filtres ou 1 g de matrice solide), placés dans un réacteur en verre (Matra®) avec 13,5 mL de DCM et les étalons internes, ont été extraits 5 minutes à 800 W et 5 minutes à 400 W (Start E®, Milestone). Le surnageant a été séparé de la matrice solide par filtration sur coton de verre puis évaporé jusqu'à 2 mL sous flux d'azote (pureté 99.995 %). La moitié de cet extrait a été basculée dans du méthanol (MeOH) et évaporée jusqu'à 300 µL pour une analyse en LC-MS/MS, l'autre moitié a été basculée dans de l'acétate d'éthyle (AcEt) et évaporée jusqu'à 300 µL pour une analyse en GC-MS/MS. Les extraits ont été conservés à -18°C jusqu'à leur injection.

b. Performances

Les performances (justesse d'extraction et limites de quantification) de la méthode ont été déterminées pour l'extraction de 1 g de sol (n=8) artificiellement enrichi (une extraction préliminaire de ce sol avait montré l'absence des composés d'intérêt dans la matrice) à une concentration comprise entre 20 et 50 ng.g⁻¹ (Tableau 18).

Ce protocole d'extraction global montre de très bonnes performances en termes de justesse d'extraction. Sur les 40 molécules, 27 présentent une justesse comprise entre 80 et 120 % et 5 entre 60 et 80 % ou 120 et 140 %. En termes de sensibilité, 17 molécules ont une LQ inférieure à 0,1 ng.g⁻¹ et 13 molécules ont une LQ comprise entre 0,1 et 0,5 ng.g⁻¹. Ces bonnes performances et la rapidité de mise en œuvre de ce protocole font qu'il est tout à fait applicable pour l'analyse de grandes séries d'échantillons de sols viticoles. Un protocole d'extraction assez similaire (extraction de 1 g de matrice

extrait avec 12 mL d'un mélange acétone/hexane par micro-ondes automatisé, sans purification) proposé par Merdassa et al. (2013) montre des LQ supérieures, de 0,29 ng.g⁻¹ et 0,33 ng.g⁻¹ pour le metlaxyl-m et le kresoxim-methyl respectivement.

Tableau 18. Performances de la méthode micro-ondes (n=8)

		Justesse d'extraction		LQ (ng.g ⁻¹)	
		moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
acrinathrine	GC-MS/MS	48%	11%	17,98	8,93
bifenthrine	GC-MS/MS	87%	17%	0,40	0,27
chlorpyrifos methyl	GC-MS/MS	104%	7%	0,02	0,02
fipronil	GC-MS/MS	103%	13%	0,12	0,14
fipronil sulfide	GC-MS/MS	104%	6%	0,06	0,06
fipronil sulfone	GC-MS/MS	136%	41%	1,03	0,74
fludioxonil	GC-MS/MS	120%	27%	1,97	1,80
folpet	GC-MS/MS	x	x	x	x
quinoxifène	GC-MS/MS	101%	36%	0,58	0,21
tetraconazole	GC-MS/MS	61%	15%	2,26	1,96
amétoctradine	LC-MS/MS	141%	46%	0,15	0,12
atrazine	LC-MS/MS	102%	5%	0,08	0,08
atrazine 2 hydroxy	LC-MS/MS	x	x	x	x
azoxystrobine	LC-MS/MS	95%	15%	0,03	0,02
boscalid	LC-MS/MS	98%	6%	0,28	0,13
carbendazime	LC-MS/MS	66%	68%	0,29	0,30
carbétamide	LC-MS/MS	83%	15%	0,03	0,02
cyazofamide	LC-MS/MS	94%	13%	0,04	0,05
cymoxanil	LC-MS/MS	46%	12%	1,91	1,53
cyprodinil	LC-MS/MS	74%	17%	0,11	0,07
DIA	LC-MS/MS	89%	14%	0,28	0,15
diuron	LC-MS/MS	104%	6%	0,07	0,05
flusilazole	LC-MS/MS	193%	91%	0,12	0,09
imidaclopride	LC-MS/MS	105%	6%	0,07	0,07
iprovalicarbe	LC-MS/MS	85%	16%	0,05	0,04
kresoxim-methyl	LC-MS/MS	102%	10%	0,02	0,01
mandipropamide	LC-MS/MS	91%	11%	0,03	0,04
metalaxyl m	LC-MS/MS	85%	12%	0,09	0,07
métolachlore	LC-MS/MS	103%	3%	0,03	0,02
métolachlore ESA	LC-MS/MS	x	x	x	x
métolachlore OA	LC-MS/MS	1%	1%	3,66	3,60
metrafenone	LC-MS/MS	96%	7%	0,04	0,03
myclobutanil	LC-MS/MS	104%	27%	0,07	0,04
propiconazole	LC-MS/MS	96%	6%	0,34	0,19
simazine	LC-MS/MS	104%	4%	0,05	0,03
spiroxamine	LC-MS/MS	6%	15%	1,73	1,51
tebufenpyrad	LC-MS/MS	96%	9%	0,12	0,09
thiaméthoxam	LC-MS/MS	119%	35%	0,27	0,22
trifloxystrobine	LC-MS/MS	99%	11%	0,03	0,02
zoxamide	LC-MS/MS	94%	12%	0,14	0,04

2) Méthode ASE pour l'extraction de PUF

L'extraction accélérée par solvant (ASE) a été utilisée pour l'extraction de PUF (dans le cadre du suivi atmosphérique) pour l'analyse des pesticides de la liste viticole. Un protocole pour l'extraction des HAP (extraction 100 % DCM) dans les PUF pour l'échantillonnage actif était préexistant. D'autres solvants d'extraction (DCM/MeOH (50/50, v/v) et MeOH) ont été testés mais des phénomènes de précipitation des extraits au cours des différentes étapes de reconcentration rendant impossible la fin de la manipulation ont été observés (Figure 50). Une précipitation des extraits a également été

observée avec le protocole 100 % DCM, mais uniquement lors du passage dans le MeOH pour l'analyse en LC-MS/MS. Ceci a pu être corrigé en ajoutant une étape de filtration de l'extrait MeOH sur un filtre seringue.



Figure 50. Exemple d'un extrait en présence d'un précipité

a. Protocole

Les PUF, enroulés sur eux même et protégés par du papier adsorbant (Kimtech Science) ont été placés dans des cellules de 100 mL contenant un filtre de cellulose et des billes de verre (2,0 mm de diamètre, A556, Roth Sochiel) afin de compléter le volume restant. Après ajout des étalons internes (ajout volumétrique après étalonnage gravimétrique de la pipette), l'extraction a été réalisée par un appareil de type ASE 350© (Dionex, 100 % DCM, pression : 100 bars, température : 90 °C, chauffe : 5 min, statique : 8 min, purge – 300 s, 2 cycles). Les cellules, les filtres et les billes ont préalablement été conditionnés en effectuant ce même cycle d'extraction. L'extrait est ensuite évaporé au RapidVap® (300 min, 45°C, 750 mbar) jusqu'à 3 mL. La moitié de cet extrait est basculée dans du MeOH, filtrée sur filtre seringue (0,2 µm GHP membrane, certifié HPLC, Pall) et évaporée jusqu'à 300 µL pour une analyse en LC-MS/MS, l'autre moitié a été basculée dans de l'acétate d'éthyle (AcEt) et évaporée jusqu'à 300 µL pour une analyse en GC-MS/MS. Les extraits sont conservés à -18°C jusqu'à leur injection.

b. Performances

Les performances (justesse d'extraction et limites de quantification) de la méthode ont été déterminées pour l'extraction de PUF (n=5) artificiellement enrichis avec 100-500 ng de composés (Tableau 19).

Globalement, le protocole d'extraction global montre de très bonnes performances en termes de justesse d'extraction. Sur les 42 molécules, 25 présentent une justesse comprise entre 80 et 120 % et 9 entre 60 et 80 % ou 120 et 140 %. En termes de sensibilité, 25 molécules ont une LQ inférieure à 2 ng par PUF et 5 molécules ont une LQ comprise entre 2 et 5 ng par PUF. Un protocole d'extraction assez similaire (100 % DCM, pression : 100 bars température : 90 °C, chauffe : 5 min, statique : 5 min, purge – 150 s, 4 cycles) proposé par (Chaemfa et al. 2008) rapporte des LQ de 0,5 ng par PUF pour l'extraction des pesticides organochlorés. Ces pesticides étant assez différents de ceux analysés dans le cadre de cette étude, il est difficile de pouvoir comparer les valeurs. Le protocole utilisé par

Coscollà et al., (2010) est également assez similaire et cible des molécules similaires à cette étude, mais aucune LQ n'est donnée.

Tableau 19. Performances de la méthode d'extraction ASE pour les PUF (n=5)

		Justesse d'extraction		LQ (ng)	
		moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
acrinathrine	GC-MS/MS	207%	249%	183,76	130,76
bifenthrine	GC-MS/MS	126%	19%	27,82	63,98
chlorpyrifos methyl	GC-MS/MS	98%	12%	1,55	1,35
fipronil	GC-MS/MS	110%	14%	1,36	0,61
fipronil sulfide	GC-MS/MS	99%	29%	1,63	0,57
fipronil sulfone	GC-MS/MS	102%	21%	2,09	0,98
fludioxonil	GC-MS/MS	105%	22%	5,59	5,78
folpel	GC-MS/MS	97%	18%	8,56	8,10
quinoxifène	GC-MS/MS	107%	14%	2,13	1,81
amétoctradine	LC-MS/MS	117%	47%	0,70	1,04
atrazine	LC-MS/MS	135%	21%	0,64	0,30
atrazine 2 hydroxy	LC-MS/MS	3%	2%	13,29	9,71
azoxystrobine	LC-MS/MS	75%	17%	0,23	0,22
boscalid	LC-MS/MS	83%	11%	2,20	1,37
carbendazime	LC-MS/MS	55%	21%	0,41	0,36
carbétamide	LC-MS/MS	160%	23%	0,06	0,02
cyazofamide	LC-MS/MS	135%	60%	0,33	0,38
cymoxanil	LC-MS/MS	104%	74%	34,67	57,96
cyprodinil	LC-MS/MS	135%	77%	2,70	1,92
DIA	LC-MS/MS	105%	68%	168,57	372,37
diuron	LC-MS/MS	116%	16%	0,40	0,34
flazasulfuron	LC-MS/MS	36%	11%	0,63	0,70
flusilazole	LC-MS/MS	82%	31%	1,12	1,35
imidaclopride	LC-MS/MS	101%	41%	0,67	0,30
iprovalicarbe	LC-MS/MS	81%	14%	0,19	0,16
kresoxim-methyl	LC-MS/MS	120%	68%	0,55	0,99
mandipropamide	LC-MS/MS	86%	13%	0,43	0,26
metalaxyl m	LC-MS/MS	107%	45%	0,15	0,11
métolachlore	LC-MS/MS	90%	10%	34,10	76,00
métolachlore ESA	LC-MS/MS	14%	31%	105,04	73,57
métolachlore OA	LC-MS/MS	6%	5%	39,23	23,88
metrafenone	LC-MS/MS	78%	37%	0,79	0,65
myclobutanil	LC-MS/MS	81%	18%	0,22	0,23
propiconazole	LC-MS/MS	149%	64%	12,38	12,06
simazine	LC-MS/MS	75%	22%	3,31	5,31
spiroxamine	LC-MS/MS	119%	39%	0,07	0,05
tebufenpyrad	LC-MS/MS	114%	54%	1,47	0,96
terbutylazine	LC-MS/MS	98%	13%	0,69	0,40
thiaméthoxam	LC-MS/MS	94%	15%	1,11	1,59
trifloxystrobine	LC-MS/MS	109%	52%	0,11	0,05
zoxamide	LC-MS/MS	135%	52%	0,97	1,05

II. Extraction des matrices aqueuses

1) Extraction sur phase solide

L'extraction sur phase solide (SPE) a été utilisée pour la reconcentration des échantillons du milieu naturel et de station d'épuration en vue d'une analyse par LC-MS/MS pour les composés de la liste « classique » ou « viticole ». Le protocole pour les composés de la liste « classique » était préexistant au laboratoire, et il a été directement testé sur les molécules de la liste « viticole ». Aucune modification du protocole n'a été amenée.

a. Protocole

Après acidification à pH 2 et ajout des étalons internes pour la quantification, les échantillons (prise d'essai de 250 mL pour les eaux naturelles et de 100 mL pour les eaux de STEP) ont été percolés sur

des cartouches Oasis HLB® (Waters, St Quentin en Yvelines, France) préalablement conditionnées avec 3 mL méthanol puis 3 mL d'eau Vittel® (France Boisson, Lormont, France) acidifiée à pH=2 afin d'éliminer d'éventuelles impuretés de la phase adsorbante et de préparer les sites d'adsorption. La percolation a été réalisée sous vide avec un goutte à goutte rapide (quelques gouttes par seconde). Après séchage sous vide (45 minutes), les cartouches ont été éluées avec 3 mL de méthanol. Les extraits ont ensuite été reconcentrés sous flux d'azote de pureté 99,995 % à 40°C jusqu'à 300 µL. Ces extraits ont été conservés à -18°C jusqu'à injection par LC-MS/MS.

b. Performances

Les performances (justesse d'extraction et limites de quantification) de la méthode pour l'analyse des composés de la liste classique ont été déterminées pour l'extraction de 250 mL d'eau Vittel (n=12) artificiellement enrichie à une concentration de 20 ng.L⁻¹ (Tableau 20).

Globalement, le protocole d'extraction montre de très bonnes performances en termes de justesse d'extraction. Sur les 55 molécules, 45 présentent une justesse comprise entre 80 et 120 % et 5 entre 60 et 80 % ou 120 et 140 %. En termes de sensibilité, 25 molécules ont une LQ inférieure à 0,5 ng.L⁻¹ et 19 molécules ont une LQ comprise entre 0,5 et 2 ng.L⁻¹. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite plusieurs étapes et peut être longue à mettre en œuvre. La SPE en ligne et l'injection directe peuvent alors apparaître comme de bonnes alternatives, cependant la plupart des méthodes développées n'offrent pas de limites de quantification suffisantes pour les milieux très dilués tels que les estuaires. Par exemple, la méthode de SPE en ligne développée par (Hurtado-Sánchez et al. 2013) et la méthode d'injection directe développée par Díaz et al., (2008) offrent des limites de détection du diuron respectivement de 5 et 8 ng.L⁻¹ contre 1 ng.L⁻¹ pour la nôtre.

Tableau 20. Performances de la méthode d'extraction par SPE pour les molécules de la liste classique (n=12)

	Justesse d'extraction		LQ (ng.L ⁻¹)	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
124 DCPU	87%	13%	4,86	4,50
134 DCPU	118%	29%	6,25	6,62
1343 DCPMU	96%	16%	4,14	3,74
acétochlore	102%	5%	1,36	0,63
acétochlore ESA	121%	17%	0,68	0,38
acétochlore OA	118%	18%	5,20	1,14
alachlore	103%	6%	3,42	1,06
amétryne	106%	21%	0,07	0,03
atrazine	95%	16%	1,14	1,43
atrazine 2 hydroxy	53%	16%	0,69	0,36
azoxystrobine	95%	14%	0,16	0,09
carbendazime	54%	21%	0,46	0,43
carbetamide	101%	15%	0,26	0,32
carbofuran	0%	0%	0,06	0,04
carbosulfan	x	x	x	x
chlorotoluron	94%	13%	0,22	0,21
chlorsulfuron	76%	21%	1,88	2,74
cyanazine	85%	16%	0,39	0,35
cyromazine	2%	0%	10,72	9,59
DEA	103%	14%	1,76	2,01
DIA	97%	20%	0,92	0,42
diflufénican	84%	15%	0,34	0,36
dimétachlore	115%	12%	3,56	5,13
diuron	97%	13%	1,02	0,65
DMSA	80%	28%	0,73	1,19
DMST	107%	22%	0,31	0,45
flazasulfuron	80%	21%	1,03	0,97
fluazifop-p-butyl	59%	13%	0,22	0,21
flusilazole	99%	17%	0,81	0,32
hexazinone	95%	15%	0,15	0,08
hydroxy simazine	18%	8%	0,84	0,52
imidaclopride	97%	15%	0,29	0,13
irgarol	94%	14%	0,04	0,02
isoproturon	95%	16%	0,03	0,04
linuron	95%	17%	0,96	0,38
métazachlore	118%	15%	0,08	0,04
methiocarb	108%	24%	0,33	0,47
métolachlore	92%	34%	5,20	1,95
métolachlore ESA	89%	31%	3,09	2,38
métolachloreOA	93%	14%	3,25	3,19
metoxuron	89%	13%	0,35	0,50
metsulfuron-methyl	77%	28%	0,72	0,64
nicosulfuron	102%	20%	0,67	0,39
promethryn	102%	18%	0,06	0,03
propachlor	94%	8%	1,28	2,24
propazine	96%	15%	0,49	0,31
propiconazole	102%	17%	2,83	2,06
prosulfuron	69%	17%	1,62	1,48
pymethroline	7%	5%	4,72	8,58
quizalofop-ethyl	76%	15%	0,34	0,12
simazine	97%	17%	0,99	0,76
terbutryne	96%	17%	0,08	0,02
terbutylazine	96%	15%	0,18	0,10
terbutylazine desethyl	96%	16%	1,03	0,89
thiaméthoxam	86%	19%	0,20	0,06

Les performances (justesse d'extraction et limites de quantification) de la méthode pour l'analyse des composés de la liste viticole ont été déterminées pour l'extraction de 250 mL d'eau Vittel (n=3) artificiellement enrichie à une concentration de 20 ng.L⁻¹ (Tableau 21).

Le protocole d'extraction montre de très bonnes performances en termes de justesse d'extraction. Sur les 32 molécules, 22 présentent une justesse comprise entre 80 et 120 % et 6 entre 60 et 80 % ou 120 et 140 %. En termes de sensibilité, 26 molécules ont une LQ inférieure à 0,5 ng.L⁻¹ et 5 molécules ont une LQ comprise entre 0,5 et 2 ng.L⁻¹.

Contrairement aux triazines ou aux phénylurées extraites par le premier protocole, peu de données sont disponibles sur la présence de fongicides dans les milieux aquatiques, car étant donné les faibles doses appliquées, leur probabilité de présence en forte concentration est faible (Reilly et al. 2012a). Ainsi, avec ses faibles limites de détection, le protocole d'extraction SPE ici développé est tout à fait pertinent et applicable à des matrices diluées.

Tableau 21. Performances de la méthode SPE pour l'analyse des pesticides de la liste viticole (n=3)

	Justesse d'extraction		LQ (ng.L ⁻¹)	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
amétoctradine	78%	5%	0,17	0,02
atrazine	31%	2%	0,31	0,00
atrazine 2 hydroxy	93%	5%	0,35	0,01
azoxystrobine	91%	4%	0,04	0,00
boscalid	97%	3%	0,80	0,11
carbendazime	28%	0%	0,12	0,00
carbétamide	92%	2%	0,05	0,00
cyazofamide	66%	13%	0,24	0,05
cymoxanil	108%	7%	1,77	0,19
cyprodinil	88%	2%	1,35	0,22
DIA	105%	4%	0,19	0,03
diuron	89%	1%	0,07	0,01
flazasulfuron	67%	14%	0,28	0,01
flusilazole	16%	1%	0,14	0,01
imidaclopride	90%	2%	0,25	0,04
iprovalicarbe	97%	5%	0,03	0,00
kresoxim-methyl	85%	2%	0,17	0,03
mandipropamide	95%	2%	0,07	0,01
metalaxyl m	95%	4%	0,05	0,00
métolachlore	90%	5%	0,62	0,06
métolachlore ESA	92%	1%	0,24	0,03
métolachlore OA	99%	12%	0,06	0,01
metrafenone	79%	4%	0,11	0,02
myclobutanil	94%	5%	0,20	0,02
propiconazole	17%	0%	8,26	0,36
simazine	93%	2%	0,37	0,03
spiroxamine	92%	4%	0,02	0,00
tebufenpyrad	73%	2%	0,43	0,01
terbutylazine	96%	2%	0,80	0,06
thiaméthoxam	88%	1%	0,06	0,01
trifloxystrobine	69%	3%	0,08	0,01
zoxamide	92%	2%	0,34	0,03

c. Test de volume de fuite

Le phénomène de volume de fuite peut expliquer des pertes obtenues lors de l'extraction SPE. Il s'agit du volume au-delà duquel l'eau de l'échantillon agit comme un solvant et élue les composés adsorbés. Si ce volume de fuite est plus faible que la prise d'essai, la molécule peut alors être perdue au cours de l'extraction.

Afin de renseigner le comportement des molécules étudiées dans ces travaux de thèse, une étude de leur volume de fuite a été conduite en extrayant une même quantité de composés présents dans des volumes d'eau différents. Pour cela, 5-10 ng de composés ont été introduits dans 5, 50, 250 et 500

mL (en triplicat) d'eau Vittel® acidifiée à pH 2 ainsi que directement sur la cartouche SPE (0 mL). Ils ont ensuite été extraits selon le protocole SPE classique à la différence près que les étalons internes ont été ajoutés dans les flacons d'éluion afin de ne pas corriger les rendements obtenus. L'ensemble des résultats (rendements d'extraction en fonction du volume d'eau percolé) sont présentés ANNEXE 3.

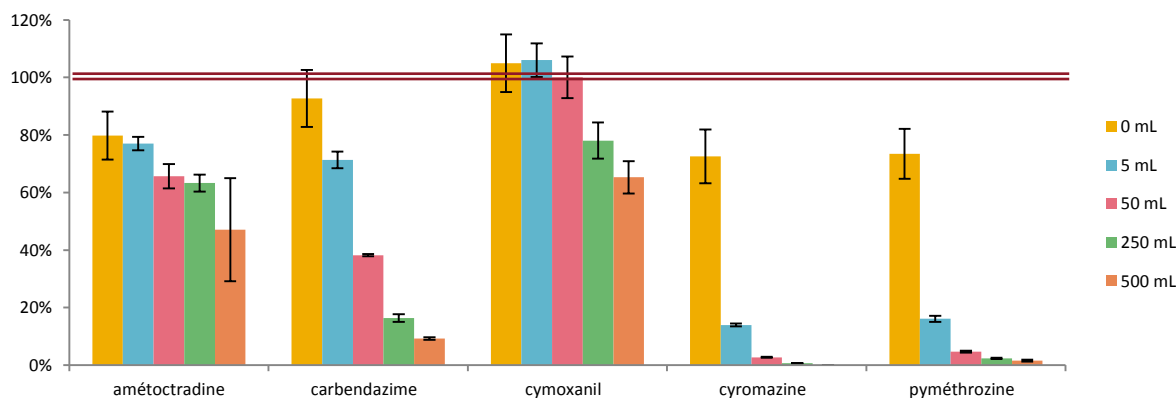


Figure 51. Rendements d'extraction en fonction du volume percolé pour les molécules ayant un volume de fuite (n=3)

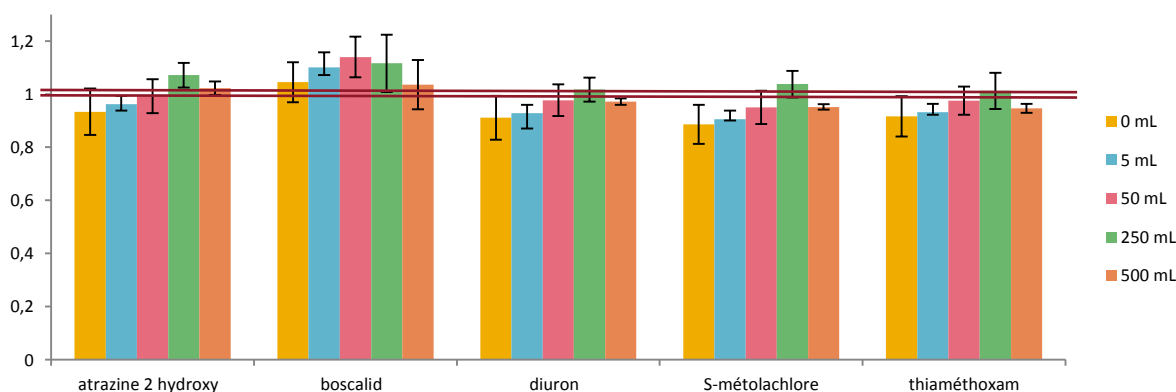


Figure 52. Exemples de rendements d'extraction en fonction du volume percolé pour des molécules n'ayant pas de volume de fuite (n=3)

Globalement, seuls les rendements de 5 molécules (amétoctradine, carbendazime, cymoxanil, cyromazine et pyméthrozine) semblent être affectés par le volume percolé. Pour la cyromazine et la pyméthrozine, les rendements sont inférieurs à 20 % dès que le volume d'eau est de 5 mL alors que pour la carbendazime le rendement est inférieur à 20 % à partir de 250 mL percolés (Figure 51). Pour l'amétoctradine et la cymoxanil, les rendements sont respectivement de 40 et 60 % pour 500 mL percolé, soit une perte d'environ moitié par rapport à l'extraction où les composés ont directement été déposés sur la cartouche.³

Pour les 65 autres molécules en revanche, comme par exemple l'atrazine-2-hydroxy, le boscalid, le diuron, le S-métolachlore ou le thiaméthoxam, aucune modification significative du rendement d'extraction n'est observée lorsque le volume de prise d'essai est augmenté (Figure 52).

d. Conservation des échantillons

Avant même la question de l'extraction d'un échantillon se pose celle de sa conservation. En effet, pour des aspects pratiques, les échantillons ne peuvent généralement pas être extraits juste après prélèvement et sont alors congelés à -18 °C. L'influence de cette congélation a été testée. Pour cela, 2 L d'eau ont été prélevés dans une mare, homogénéisés puis séparée en deux : une partie filtrée (GF/F) et une partie non filtrée, « brute ». Ces deux parties ont été artificiellement enrichies avec une dizaine de molécules d'intérêt à une concentration d'environ 1 µg.L⁻¹. Ces échantillons ont été extraits en triplicat par SPE afin de servir de référence (T0). A noter qu'avant chaque extraction, les échantillons « bruts » étaient filtrés sur filtre GF/F. La partie restante a été ensuite conditionnée soit dans des bouteilles en verre, soit dans des bouteilles en PEHD (Nalgene®) et conservée à -18°C. Les échantillons ont ensuite été décongelés et extraits à T0 + 1 jour, T0 + 1 semaine, T0 + 1 mois et T0 + 8 mois. L'ensemble des résultats sont présentés ANNEXE 4.

Globalement les concentrations observées pour les différents composés sont stables au cours du temps dans les deux types de contenants. L'exemple du diuron est donné Figure 53. Une plus grande variabilité (25 % en moyenne pour les 14 molécules étudiées) est cependant observée pour les T0 de l'échantillon brut, contre 8 % en moyenne pour les T0 de l'échantillon filtré ce qui démontre bien de l'hétérogénéité de la matrice initiale. Seules les concentrations en simazine semblent diminuer pour l'échantillon congelé 8 mois (Figure 54) et ce pour les 4 conditions (81 % restant pour la condition verre filtré). Ainsi, la quasi intégralité des échantillons traités dans cette thèse ont été filtrés puis conservés à -18°C dans des flacons PEHD (Nalgène®) et extraits au maximum dans les 6 mois suivants.

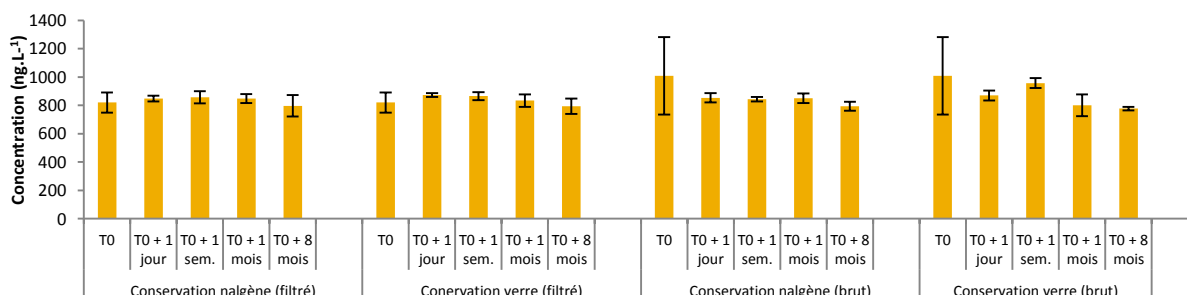


Figure 53. Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en diuron en fonction des différentes conditions de conservation (n=3)

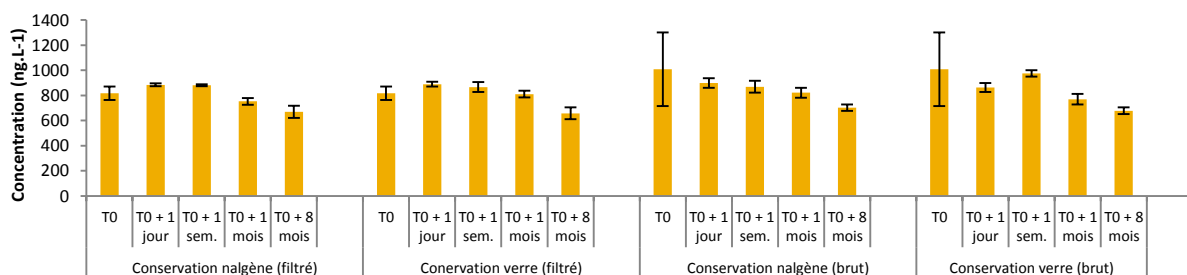


Figure 54. Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en simazine en fonction des différentes conditions de conservation (n=3)

2) SPME

La micro-extraction sur phase solide a été réalisée pour l'analyse du fipronil et ses métabolites dans les eaux de station d'épuration et les eaux de la calibration POCIS menée en laboratoire. Le protocole d'extraction par SPME était déjà préexistant au laboratoire, aucune modification des conditions d'injection n'a été amenée.

a. Protocole

Après ajout du parathion-méthyl d6 comme étalon interne, les échantillons (9 mL) ont été extraits pendant 30 minutes à 50°C avec une fibre en PDMS/DVB qui a ensuite été désorbée pendant 10 minutes à 250°C dans l'injecteur du GC. Les composés ont alors été séparés puis analysés par spectrométrie de masse en tandem (détail de l'analyse donné page 127).

b. Performances

Les performances (justesse d'extraction et limites de quantification) de la méthode SPME pour l'analyse du fipronil et de ses métabolites ont été déterminées pour l'extraction de 9 mL d'eau Milli-Q (n=16) artificiellement enrichie à une concentration de 2-10 ng.L⁻¹

Le protocole d'extraction SPME spécifique à l'analyse du fipronil montre de très bonnes performances. Les justesses d'extraction sont comprises entre 92 et 96 % et les LQ sont inférieures à 0,3 ng.L⁻¹ (Tableau 22).

Peu de données font état de l'extraction par SPME du fipronil, il est donc difficile de comparer les performances obtenues avec d'autres. (Vílchez, Prieto, Araujo, & Navalón 2001) par exemple utilisent la SPME mais avec une fibre en polyacrylate.

Tableau 22. Performances du protocole SPME

	Justesse d'extraction		LQ (ng.L ⁻¹)	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
fipronil	96%	16%	0,22	0,12
fipronil sulfide	95%	16%	0,12	0,05
fipronil sulfone	92%	15%	0,26	0,13

Lors des travaux de Master 2 précédemment effectués (Cruz 2011), l'appareil utilisé était celui ne contenant pas la lentille d'extraction, les LQ obtenues étaient alors supérieures d'un facteur 10 à 20 (2 à 4 ng.L⁻¹).

3) SBSE

a. Protocole et performances (synthèse des résultats de la Publication n°1)

La stir-bar sorptive extraction est une technique récemment utilisée au laboratoire. Les premières optimisations ont été conduites dans le cadre du stage de Caroline Martin (Martin 2010) puis plusieurs développements ont été effectués dans le cadre de cette thèse pour l'analyse spécifique et ultra-sensible du fipronil. L'optimisation des paramètres est présentée Publication n°1.

Brièvement, après ajout d'un barreau magnétique en PDMS (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany) enrobé de PDMS (24 µL) dans une bouteille contenant l'échantillon, l'extraction était réalisée à température ambiante (20°C) à 800 rpm avec une Tableu d'agitation à positions multiples.

Deux volumes (50 et 100 mL) et cinq temps (1, 6, 12, 16 et 24 heures) d'extraction ont été testés. Après optimisation, 100 mL d'échantillon a été extrait pendant 16 heures.

Après agitation, les barreaux ont été retirés, rincés à l'eau MQ, soigneusement séchés et placés dans des tubes en verre pour le passeur automatique. Les tubes étaient ensuite introduits dans l'unité de désorption thermique (TDU). Les composés adsorbés sur le barreau ont été désorbés à 280°C pendant 5 minutes et piégés dans le système d'injection contrôlé (CIS) maintenu à -50°C. Les composés ont ensuite été désorbés du CIS dont la température s'est élevée à 208°C, séparés par GC et analysés par spectrométrie de masse en tandem.

La méthodologie développée a montré de bonnes performances que ce soit en termes de sensibilité (limites de quantification inférieures à 0,2 ng.L⁻¹) ou en termes de quantification (justesse d'extraction comprise entre 81 et 118 %) et a donc pu être appliquée pour l'analyse d'échantillons provenant de l'estuaire de la Gironde.

A noter que le système utilisé était celui ne contenant pas la lentille d'extraction. A système équivalent, la SBSE offre donc un véritable gain en termes de sensibilité avec des LQ inférieures à 0,2 ng.L⁻¹ (contre 2 à 4 ng.L⁻¹ en SPME) et a permis la quantification du fipronil dans les eaux de l'estuaire à des concentrations non détectables par SPME. Le nouveau système équipé de la lentille d'extraction en revanche donne une sensibilité équivalente en SPME à celle obtenue par SBSE sur l'ancien. Il est cependant possible d'imaginer que, la SBSE permettant d'extraire de plus grandes quantités de composés le volume de phase étant plus important (Sánchez-Rojas et al. 2008), d'excellentes limites de détection pourraient être obtenues avec le nouveau système s'il était équipé du module SBSE.

b. Test de conservation et de stabilité

Un test de conservation similaire à celui effectué pour les molécules extraites par SPE (présenté page 145) a été réalisé pour le fipronil et ses métabolites mais les échantillons n'ont été congelés qu'une journée. Les résultats sont présentés ANNEXE 5.

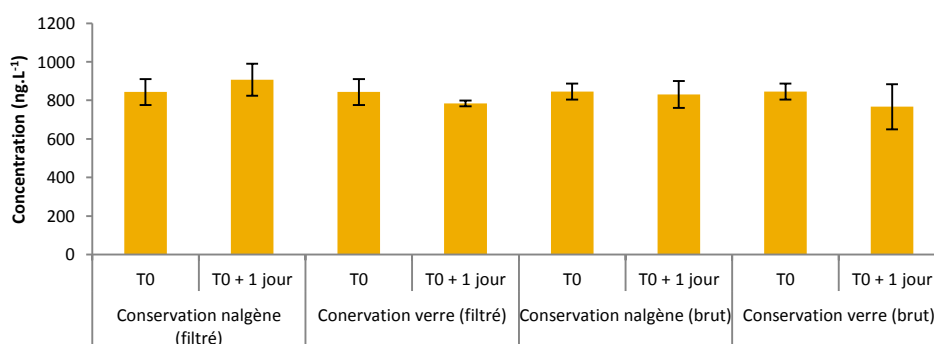


Figure 55. Concentrations en fipronil après une journée de congélation en fonction des différentes conditions

Le fipronil (Figure 55) ne semble pas affecté par une journée de congélation, et ce peu importe les conditions. Des tests supplémentaires seraient à effectuer sur une durée de congélation plus longue, mais l'ensemble des échantillons traités pour l'analyse du fipronil dans le cadre de cette thèse ont été filtrés et conservés à -18 °C dans les flacons Nalgene® et extraits au maximum dans les 6 mois

suivants. En complément de ce test de congélation, un test de stabilité a été effectué. Parfois, il n'est pas possible de congeler les échantillons après prélèvement et ceux-ci ne peuvent être conservés que dans des glacières équipées de pains de glace et ce potentiellement sur plusieurs jours. Afin d'en tester le potentiel impact, 1 L d'eau de surface (Eau de Bourde, Gironde) a été artificiellement enrichi en fipronil et ses métabolites (10-50 ng.L⁻¹). Une partie de l'échantillon a été extraite en triplicat par SBSE pour définir la référence (T0) et le restant a été placé en chambre froide (4 °C). Les échantillons ont ensuite été extraits au bout de 1, 3 puis 7 jours (en triplicat). Les résultats (Figure 56) montrent que le fipronil et les métabolites sont stables à 4 °C pendant une semaine ce qui suggère que les eaux peuvent être transportées au frais sans incidence sur la qualité de l'échantillon.

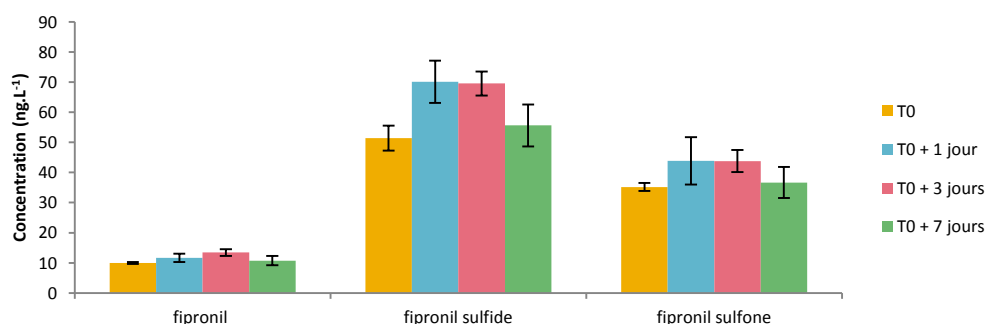


Figure 56. Evolution des concentrations en fipronil et ses métabolites au cours du test de stabilité

4) Echantillonnage passif (POCIS)

Les POCIS extraits et analysés dans le cadre de ces travaux de thèse ont été exposés pour du développement méthodologique (calibration POTOMAC et *in situ*) et pour du suivi environnemental (suivi de l'estuaire de la Gironde et de la nappe phréatique du château viticole). Le protocole d'extraction des POCIS était préexistant au laboratoire et a directement été appliqué pour l'analyse du fipronil et des pesticides de la liste viticole.

a. Protocole d'extraction

La phase réceptrice des POCIS a été transférée dans des cartouches en verre préalablement tarées avec quelques mL d'eau Vittel. Après séchage sous vide (1h), les composés ont été élués successivement avec 10 mL de MeOH, 10 mL d'un mélange MeOH/DCM (40/40, v/v) et 10 mL de DCM. Les cartouches sont pesées après élution afin de déterminer la masse de phase récupérée. L'extrait a été reconcentré avec un RapidVap (15 min, 40°C, 750 mbar + 30 minutes, 50°C, 600 mbar) jusqu'à 3 mL. La moitié de cet extrait a été basculée dans du MeOH et évaporée jusqu'à 300 µL pour une injection LC, l'autre moitié a été basculée dans de l'AcEt et évaporée jusqu'à 300 µL pour une injection en chromatographie en phase gazeuse. Les extraits ont été conservés à -18°C jusqu'à leur injection.

b. Iustesse de l'extraction

Les protocoles d'extraction pour les POCIS (Tableau 23) et les POCIS miniaturisés (Tableau 24) montrent de très bonnes performances et de sensibilité. Il est intéressant d'extrapoler la LQ obtenue en ng à une LQ en ng.L⁻¹ en la calculant à l'aide des taux d'échantillonnage des molécules (Rs).

Les LQ ainsi obtenues sont toutes inférieures à $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ ce qui traduit bien le caractère accumulatif du POCIS. Ce calcul n'a cependant pas été effectué pour les molécules de la liste viticole car celles-ci n'ont pas été calibrées. Les résultats obtenus pour ces molécules seront donc de l'ordre du qualitatif, ou du semi-quantitatif obtenu par l'établissement d'hypothèses.

c. Calcul des concentrations moyennes pendant la période d'exposition

L'analyse des extraits POCIS permet de déterminer la concentration des composés d'intérêt par gramme de phase adsorbante. Les concentrations moyennes dans le milieu sont calculées en utilisant les valeurs des taux d'échantillonnage obtenues par calibration des échantillonneurs passifs (calcul détaillé Chapitre 1).

Dans le cadre de ces travaux, seule la calibration du fipronil et de ses métabolites a été réalisée (en laboratoire et sur le terrain). Pour les autres molécules, les valeurs utilisées ont été celles établies par (Belles 2012).

Tableau 23. Performances du protocole d'extraction POCIS pour les molécules de la liste classique

	Justesse d'extraction		LQ (ng)		Extrapolation (exposition 30)	
	moyenne	écart-	moyenne	écart-	RS	LQ (ng.L ⁻¹)
124 DCPU	115%	12%	1,15	0,12	0,2	0,2
134 DCPU	109%	15%	1,09	0,15	0,23	0,2
1343 DCPMU	109%	5%	1,09	0,05	0,2	0,2
acétochlore	102%	4%	1,02	0,04	0,49	0,1
acétochlore ESA	129%	17%	1,29	0,17		
acétochlore OA	116%	18%	1,16	0,18		
alachlore		x		x		
amétryne	96%	5%	0,96	0,05	0,21	0,2
atrazine	97%	8%	0,97	0,08	0,3	0,1
atrazine 2 hydroxy	105%	4%	1,05	0,04	0,3	0,1
azoxystrobine	118%	19%	1,18	0,19	0,2	0,2
carbendazime	83%	12%	0,83	0,12	0,3	0,1
carbetamide	109%	9%	1,09	0,09	0,1	0,4
carbosulfan	109%	13%	1,09	0,13	0,3	0,1
chlorotoluron	109%	6%	1,09	0,06	0,21	0,2
chlorsulfuron	120%	13%	1,20	0,13	0,06	0,7
cyanazine	104%	5%	1,04	0,05	0,12	0,3
cyromazine	99%	11%	0,99	0,11	0,1	0,3
DEA	104%	9%	1,04	0,09	0,19	0,2
DIA	78%	25%	0,78	0,25	0,12	0,2
diflufénican	93%	6%	0,93	0,06		
dimétachlore	124%	21%	1,24	0,21	0,42	0,1
diuron	92%	5%	0,92	0,05	0,29	0,1
DMSA	142%	19%	1,42	0,19	0,2	0,2
DMST	159%	33%	1,59	0,33	0,3	0,2
flazasulfuron	110%	14%	1,10	0,14	0,11	0,3
fluazifop-p-butyl	91%	8%	0,91	0,08		
flusilazole	137%	33%	1,37	0,33	0,51	0,1
hexazinone	100%	2%	1,00	0,02	0,24	0,1
imidaclopride	100%	4%	1,00	0,04	0,13	0,3
irgarol	104%	5%	1,04	0,05	0,28	0,1
isoproturon	100%	6%	1,00	0,06	0,14	0,2
linuron	100%	6%	1,00	0,06	0,28	0,1
métazachlore	118%	8%	1,18	0,08	0,44	0,1
methiocarb	72%	15%	0,72	0,15		
métolachlore	114%	14%	1,14	0,14	0,4	0,1
métolachlore ESA	131%	20%	1,31	0,20	0,21	0,2
métolachloreOA	92%	14%	0,92	0,14	0,13	0,2
metoxuron	105%	4%	1,05	0,04	0,27	0,1
metsulfuron-methyl	131%	30%	1,31	0,30	0,12	0,4
nicosulfuron	99%	9%	0,99	0,09	0,05	0,7
promethryn	105%	4%	1,05	0,04	0,29	0,1
propachlor	94%	10%	0,94	0,10	0,2	0,2
propazine	97%	6%	0,97	0,06	0,24	0,0
propiconazole	113%	14%	1,13	0,14	0,26	0,1
prosulfuron	118%	20%	1,18	0,20	0,17	0,2
pymethrozine	105%	8%	1,05	0,08		
quizalofop-ethyl	96%	12%	0,96	0,12		
simazine	91%	11%	0,91	0,11	0,17	0,2
terbutryne	104%	4%	1,04	0,04	0,29	0,1
terbutylazine	95%	5%	0,95	0,05	0,11	0,3
terbutylazine desethyl	95%	11%	0,95	0,11	0,11	0,3
thiaméthoxam	98%	6%	0,98	0,06	0,1	0,3
cafeine C13	101%	10%	0,48	0,61		
DIA d5	93%	13%	1,25	0,64		

Tableau 24. Performances du protocole d'extraction des POCIS miniaturisés pour les molécules de la liste viticole

		Justesse d'extraction		LQ (ng)	
		moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
acrinathrine	GC-MS/MS	58%	35%	7,91	4,92
bifenthrine	GC-MS/MS	133%	18%	0,18	0,09
chlorpyrifos methyl	GC-MS/MS	100%	11%	0,33	0,32
fipronil	GC-MS/MS	56%	15%	1,43	1,51
fipronil sulfide	GC-MS/MS	109%	17%	0,22	0,22
fipronil sulfone	GC-MS/MS	125%	30%	1,10	1,39
fludioxonil	GC-MS/MS	103%	19%	1,20	0,89
folpet	GC-MS/MS		x		x
quinoxifène	GC-MS/MS	138%	23%	0,19	0,19
tetraconazole	GC-MS/MS	106%	28%	0,09	0,13
amétoctradine	LC-MS/MS	110%	10%	0,16	0,23
atrazine	LC-MS/MS	110%	7%	0,29	0,20
atrazine 2 hydroxy	LC-MS/MS	104%	3%	0,64	1,11
azoxystrobine	LC-MS/MS	112%	9%	0,04	0,06
boscalid	LC-MS/MS	111%	7%	0,53	0,69
carbendazime	LC-MS/MS	101%	3%	0,07	0,06
carbétamide	LC-MS/MS	112%	6%	0,03	0,01
cyazofamide	LC-MS/MS	92%	6%	0,04	0,01
cymoxanil	LC-MS/MS	65%	19%	9,14	16,56
cyprodinil	LC-MS/MS	108%	6%	1,90	3,07
DIA	LC-MS/MS	113%	4%	0,67	0,61
diuron	LC-MS/MS	108%	7%	0,09	0,06
flazasulfuron	LC-MS/MS	105%	1%	0,11	0,13
flusilazole	LC-MS/MS	100%	5%	0,24	0,18
imidaclopride	LC-MS/MS	113%	5%	0,14	0,13
iprovalicarbe	LC-MS/MS	109%	8%	0,04	0,04
kresoxim-methyl	LC-MS/MS	108%	5%	0,01	0,02
mandipropamide	LC-MS/MS	110%	6%	0,14	0,19
metalaxyl m	LC-MS/MS	103%	7%	0,03	0,04
métolachlore	LC-MS/MS	109%	7%	0,04	0,03
métolachlore ESA	LC-MS/MS	113%	10%	3,43	6,74
métolachlore OA	LC-MS/MS	101%	7%	2,93	5,48
metrafenone	LC-MS/MS	110%	6%	0,03	0,01
myclobutanil	LC-MS/MS	111%	10%	0,05	0,02
propiconazole	LC-MS/MS	104%	4%	6,04	5,60
simazine	LC-MS/MS	109%	6%	0,23	0,19
spiroxamine	LC-MS/MS	102%	5%	0,01	0,01
tebufenpyrad	LC-MS/MS	104%	5%	0,18	0,13
terbutylazine	LC-MS/MS	109%	9%	0,45	0,45
thiaméthoxam	LC-MS/MS	109%	8%	0,18	0,27
trifloxystrobine	LC-MS/MS	107%	4%	0,01	0,00
zoxamide	LC-MS/MS	106%	4%	0,59	0,28

Publication n°1 : Stir-bar Sorptive Extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry method for high sensitive monitoring of fipronil and its metabolites in water: application to Garonne River system (France)

Pour soumission à Journal of Chromatography A

Justine Cruz¹, Marie-Hélène Dévier¹, Karyn Le Menach², Hélène Budzinski²

(1) University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France.

(2) CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France

ABSTRACT

Fipronil is an insecticide which agricultural application is restricted but widely used in urban areas for flea treatments or termite control. The aim of this study was to develop a method based on stir-bar sorptive extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry targeting low detection limits considering fipronil high toxicity. The influence of time, volume extraction and matrix effects were tested. The optimized method showed good performances in terms of linearity, sensitivity (limits of detection under 0.2 ng.L⁻¹) and quantification (recoveries between 81 and 118 %). It was successfully applied for the determination of fipronil and its metabolites in Garonne River system (France) with observed concentrations ranging from 0.1 to 8.0 ng.L⁻¹.

1) Introduction

As they are designed to kill living targeted organisms, pesticides have been pollutants of interest since a long time and their toxicity and presence in the environment have been investigated. How perform a relevant monitoring in order to establish significant levels of exposure quickly became a fundamental issue (Moore 1975). It is still a challenging task as the number of molecules is increasing by the commercialization of new classes (Sánchez-Bayo & Hyne 2014) while old ones are still present in the environment (Garrison et al. 2014) and unexpected metabolites are found (Reemtsma et al. 2013). Even if non targeted monitoring appears to be a very promising approach (Godejohann et al. 2011), it is not yet suitable for performing large environmental screening or for regulatory supervision and then only few molecules are targeted. The latter are mainly selected depending on the quantities used for pesticide application (Moschet et al. 2014).

Fipronil for instance is not targeted by the Water Framework Directive (WFD; Directive 2000/60/EC). The use of this insecticide was suspended in the European Union in December 2013, due to its high acute risk to honeybees when used as a seed treatment for maize, reported by the European Food Safety Authority (EFSA) statement (EFSA 2013). Its use has been banned in France (Roche et al. 2009) since 2005 for similar reasons but it is still applied for flea and termite treatments and for limited agricultural applications (glasshouse specific crops). Fipronil is now mainly used in France for urban applications. It can be washed off during rainy periods (Gan et al. 2012) and be directly transported to surface waters if urban sewer system is separated, or to wastewater treatment plants (WWTP) if it is a combined one (Hanke et al. 2010). If WWTP treatments are not effective enough to remove fipronil, effluents may be a source of contamination for aquatic compartment (Singer et al. 2010). This may be problematic as fipronil is suspected to be toxic for aquatic organisms too (Wirth et al. 2004, Margarido et al. 2013). Predicted no effect concentration (PNEC) is 0.77 ng.L^{-1} which is very low in comparison to other pesticides. Moreover, its degradation products, such as fipronil sulfide or fipronil sulfone are suspected to be more toxic than fipronil itself (Kurz et al. 2013). Even if expected concentrations are low (as urban use implies lower quantities of products than agricultural one) their presence in surface water needs to be investigated. It is then required to develop sensitive tools able to detect fipronil at concentrations inferior to fipronil PNEC as most techniques described in literature are not suitable for fipronil monitoring in diluted waters as their limits of detection are too high (2.5 and 80 ng.L^{-1}) (Vílchez, Prieto, Araujo, & Navalón 2001, Kurz et al. 2013) or they are time and solvent consuming (liquid-liquid extraction) (Wu et al. 2010).

Stir-bar sportive extraction (SBSE) appeared to be an interesting alternative. This technique is based on the partitioning of the analytes between the matrix and a magnetic stir-bar placed in the sample under agitation: compounds are sorbed into the stir-bar coated with polydimethylsiloxane (PDMS) (Baltussen et al. 1999). The principle is the same as SPME but because of the larger volume of PDMS, SBSE can extract higher amounts of analytes (Rodríguez-Gómez et al. 2014). Moreover, it is a semi-automatic extraction which requires minimum sample preparation (Camino-Sánchez et al. 2011). The main purpose of the present work was to develop a fast and sensitive SBSE method to easily analyze fipronil and its metabolites in diluted environments such as the Garonne estuary, one of the largest estuaries in Western Europe. It is essential to describe the Garonne estuary contamination as it is a zone of economic interest (Selleslagh et al. 2012) which has recently showed some changes such as

significant increase in water temperatures (0.9 °C) from 1982 to 2009, a decrease in river flow and a decline in diadromous species and an increase in marine juvenile abundance (Pasquaud et al. 2012).

2) Experimental

a. Chemicals and solutions

Solvents were HPLC grade quality. Methanol (MeOH) was supplied by Atlantic Labo (Eysines, France) and ethyl acetate (EtAc) was supplied by ICS (Belin-Beliet, France). Milli-Q grade water was prepared from a Milli-Q system (Millipore SA, St Quentin les Yvelines, France) according to following criteria: total organic carbon < 2 ppb, resistivity 18,2 MΩ ° at 20 °C. Fipronil, fipronil sulfide, fipronil sulfone were high purity grade (99 % for fipronil and its metabolites, 99.8 % for parathion-methyl d6) from Cluzeau Info Labo (Ste Foy la Grande, France).

b. Materials and methods

i. Gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis (GC-MS/MS)

The chromatographic instrument was a 7890 A system from Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Compounds were separated on a HP 5 MS UI column (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film thickness; 5 % phenylmethylsiloxan) (Agilent J&W GC columns, Santa Clara, CA, USA) with helium (6.0) as carrier gas set at constant flow (1.1 mL.min⁻¹). The column oven program started at 60 °C (hold for 2 min), then the temperature was raised by 25°C.min⁻¹ to 209 °C, increased at 230 °C by 5 °C.min⁻¹ and finally programmed at 325 °C by 25 °C.min⁻¹ (hold for 2 min). Total runtime was 17.96 min. Detector was a 7000 A GC MS Triple Quadrupole tandem mass spectrometer (Agilent technologies, Santa Clara, CA, USA) operated under multi reaction monitoring (MRM) mode (nitrogen was used as collision gas, 6.0 purity, Linde Gas), with an electronic impact (EI) source operated at 70 eV. The transfer line, ion source and quadrupole analyzer temperatures were maintained at 290 °C, 230 °C and 150 °C respectively.

Transitions for each compound were optimized by injections of individual standards (at 10 µg.g⁻¹, EtAc): first, injections in full scan mode were performed to select most intense precursor ions and then injections in daughter scan mode were performed at different collision energy levels, in order to select most intense product ions. The two selected transitions (quantification and qualification), the ratio (the software gives the ratio between qualification and quantification responses multiplied by 100), collision energies (CE), approximated retention time (RT) and response coefficients (ki) are gathered in Tab. 1. Dwell time was 45 ms (2.7 cycle.ms⁻¹).

Tab. 1. GC-MS/MS analysis parameters : retention time, quantification and qualification transitions and ratio

	RT(min)	Quantification Transition			Qualification Transition			Ratio	ki
		precursor ion	product ion	CE (eV)	precursor ion	product ion	CE (eV)		
parathion-methyl d6	10.2	269	115	10	269	131	12	6	x
fipronil sulfide	11.5	351	255	15	351	228	35	30	0.72
fipronil	11.6	367	213	25	367	255	25	34	2.31
fipronil sulfone	12.8	383	255	25	213	178	15	29	2.23

ii. Sample pretreatment

Spiked samples were obtained by addition of 20 or 40 μL of a solution of native compounds ($10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, MeOH) in 50 or 100 mL (0.02 to 0.04 % of MeOH in final sample) of Milli-Q water or by addition of 18 to 800 μL of a solution of native compounds ($0.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, MeOH) in 100 mL (0.02 to 0.8 % of MeOH in final sample) of Milli-Q water.

Natural samples were filtered less than 5 hours after sampling through glass fiber filter (pore size 0.7 μm , Whatman, VWR International, Fontenay-sous-Bois, France) and stored at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ in Nalgene® bottles until SBSE extraction.

iii. Quantification

Quantification was performed by adding 100 μL of a solution of methyl-parathion d6 ($10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, MeOH) in samples (0.1 % of MeOH in final sample). Methyl-parathion d6 was chosen (in preliminary tests) as an internal standard as no fipronil, fipronil sulfide or fipronil sulfone isotopically labelled were available.

iv. Stir-bar sorptive extraction (SBSE)

After introducing a PDMS stir-bar (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany) coated with 24 μL of PDMS (10 mm length \times 0.5 mm thickness) in the bottle containing the sample, extraction was carried out at controlled room temperature ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) and stirred to 800 rpm with a multiple position magnetic stirrer. Five times of extraction were tested (1, 6, 12, 16 and 24 hours) by extracting spiked samples at $3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ prepared with Milli-Q water. Once the sorption step was over, the stir-bars were removed, rinsed with 1 mL of Milli-Q water, carefully dried with a paper tissue and transferred into clean glass tubes placed in an autosampler

v. Thermal desorption

Glass tubes were automatically introduced in a thermal desorption unit (TDU). Compounds were thermally desorbed (splitless mode) from stir-bars and trapped in a continuous injection system (CIS) kept at $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ (solvent vent mode, vent flow: $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ vent pressure: 0.99999 psi). TDU temperature program started at $40 \text{ }^\circ\text{C}$, set at $120 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (held for 5 min). After desorption (total time: 8 min), CIS (splitless mode) program temperature was set at $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ to $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (held for 5 min).

c. Method validation

Several points of the optimized extraction method were evaluated for validation. Instrumental linearity was determined by injecting in triplicate 1 μL of a standard mixture of the analytes at concentrations from 5 to $1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (in EtAc) and instrumental limits of detection (ILOD) and quantification (ILOQ) were calculated from the injection of 5 pg of targeted compounds. Signal to noise ratio (S/N) was determined by peak to peak method. If no noise was observed, peak height was used as S/N. IDLs were calculated for $S/N > 3$ and IQLs were calculated for $S/N > 10$.

Method linearity was determined by extracting spiked samples (100 mL, Milli-Q water) from 0.1 to $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (100 mL, Mili-Q water) in triplicate. Method detection limits (MLOD) and method quantification limits (MLOQ) were determined by extracting spiked samples (100 mL, Mili Q Water) at $0.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ in triplicate. Signal to noise ratio (S/N) was determined by peak to peak method. If no noise was

observed, peak height was used as S/N. MDLs were calculated for S/N > 3 and MQLs were calculated for S/N > 10.

Spiked samples (100 mL, Milli-Q water) at 0.5 and 5.0 ng.L⁻¹ were extracted in triplicate in order to evaluate the trueness and the reproducibility of the optimized method. Method trueness (Q (%)) was calculated by using:

$$Q (\%) = \frac{C_{measured}}{C_{theoretical}} \times 100$$

where C_{theoretical} is the real concentration of the spiked sample and C_{measured} is the experimental concentration determined by internal calibration.

d. Application to natural samples

The optimized extraction method was applied to the analysis of water samples from the Gironde estuary.

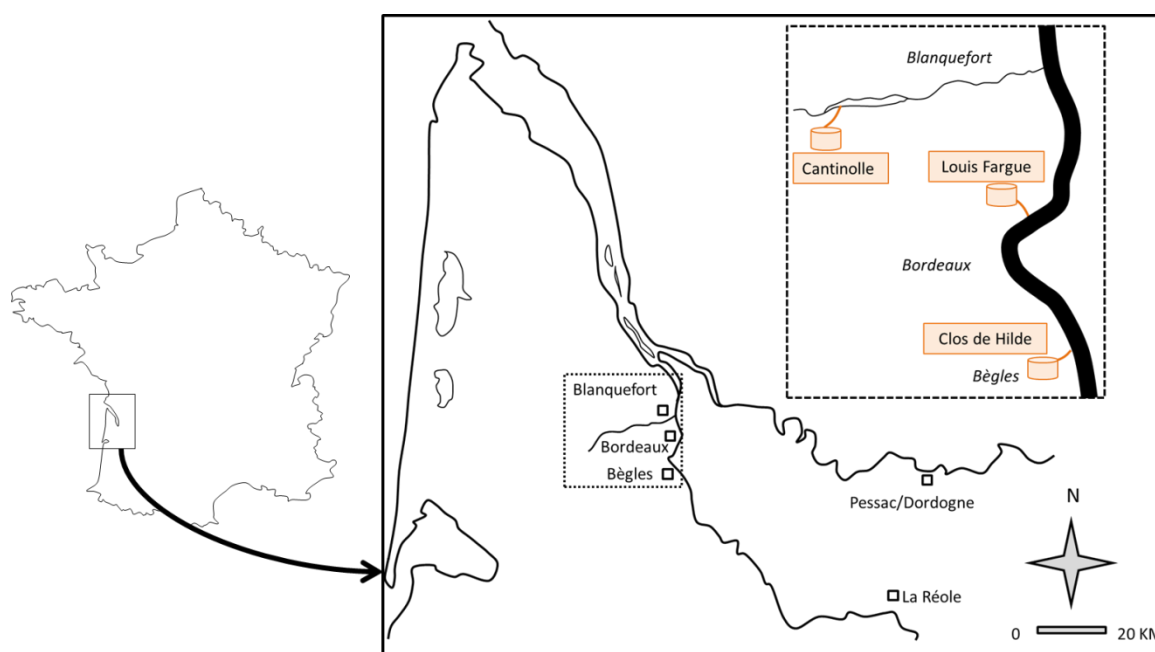


Fig. 1. Sampling sites (Gironde estuary, France).

Five sites were studied: Bordeaux, Bègles, La Réole (Garonne River upstream), Pessac-sur-Dordogne (Dordogne River upstream) and Blanquefort (Jalle de Blanquefort River, affluent of the Garonne River) (Fig. 1). Sampling sites were under different hydrodynamic conditions: Garonne River flow ranges between 200 to 1200 m³.s⁻¹, Dordogne River flow ranged from 50 to 1200 m³.s⁻¹ whereas Jalle de Blanquefort River flow ranges from 1 to 10 (m³.s⁻¹). Water samples were collected between April and September 2013 (7 campaigns) in glass bottles, 50 cm under water surface. For quality assurance, LOQ, recoveries and blanks (desorption of empty glass tubes) were verified before every sequence of analysis.

3) Results and discussion

a. Instrumental performances

Determination coefficients (r^2) of linear regression were calculated for a large concentration range (from 5 to 1000 ng.g^{-1} ; 4.5 to 900.1 injected pg) and for a concentration range restricted to lower concentrations (from 5 to 300 ng.g^{-1} ; 4.5 to 270.0 injected pg). As given in Tab. 2, linearity was acceptable ($r^2 > 0.95$) in the range 4.5-900.1 injected pg but was good ($r^2 > 0.99$) in the range 4.5-270.0 injected pg. Instrumental sensitivity was good (LOQ < 2 injected pg). Then, instrumental performances are compatible with ultra-trace levels analysis of fipronil and its metabolites.

Tab. 2. Instrumental performances.

	r^2 (4.5-900.1 injected pg)	r^2 (4.5-270.1 injected pg)	LOD (pg)	LOQ (pg)
Fipronil	0.9515	0.9957	0.5	1.6
Fipronil sulfide	0.9604	0.9935	0.2	0.7
Fipronil sulfone	0.9504	0.9955	0.6	1.9

b. SBSE extraction optimization: sample volume and agitation time influence

Results of sample volume and agitation time influence on fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone responses are presented Fig. 2 a, b and c respectively.

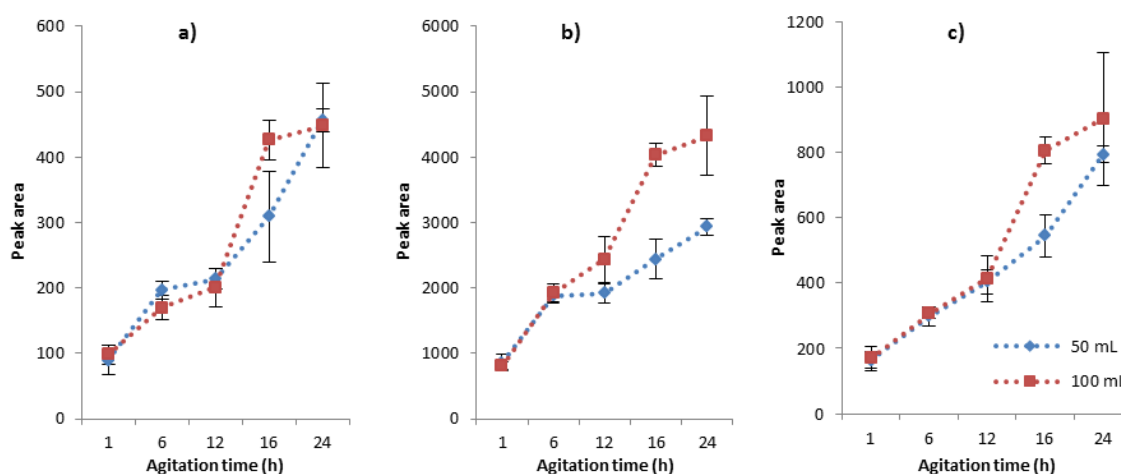


Fig. 2. Extraction profile of fipronil a), fipronil sulfide b), and fipronil sulfone c) for 50 mL and 100 mL of a spiked sample at 3 ng.L^{-1} .

More intense signals were obtained for the extraction of the 100 mL samples, agitated during 16 and 24 hours. We selected 16 h as the optimum agitation time as it is more convenient: agitation can be started by the end of afternoon and stopped the next morning.

c. Method validation performance

i. Linearity

Fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone showed good linearity (r^2 : 0.9429-0.9713) in the range of tested concentrations ($0.5\text{-}10 \text{ ng.L}^{-1}$).

ii. Method limits of detection and quantification (MLOD and MLOQ)

The aim of this study was to develop a very sensitive method of extraction of fipronil and its metabolites with MLOQ at least under 0.77 ng.L^{-1} . All MLOD were under 0.05 ng.L^{-1} and MLOQ were comprised between $0.10\text{-}0.16 \text{ ng.L}^{-1}$ for fipronil, $0.01\text{-}0.02 \text{ ng.L}^{-1}$ for fipronil sulfide and $0.06\text{-}0.10 \text{ ng.L}^{-1}$ for fipronil sulfone. The optimized method was sensitive enough to be applied to diluted natural samples.

iii. Accuracy

Recoveries were close to 100 % for each compound at 0.5 and 5.0 ng.L^{-1} and showed good repeatability (variation coefficient < 15 %) (Fig. 3). That indicates that the methodology is accurate to quantify fipronil and its metabolites in diluted and more concentrated samples.

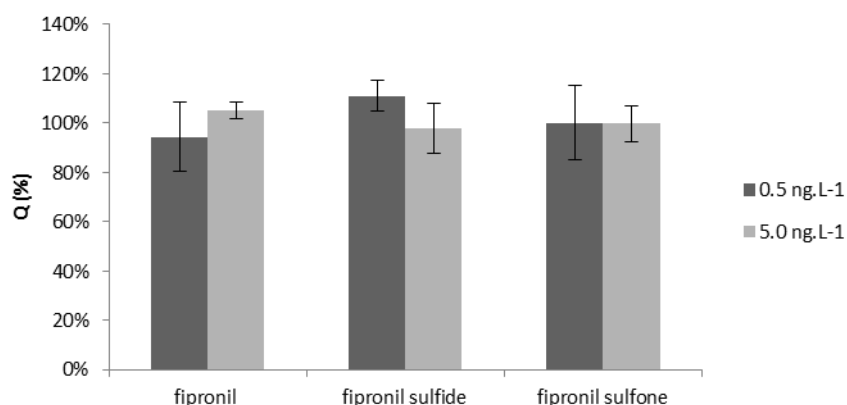


Fig. 3. Recoveries obtained with parathion-methyl d6 quantification for 2 levels of concentration (n=3).

iv. Verification of matrix influence

To evaluate matrix influence on method performances, MLOD, MLOQ and recoveries determined for several matrices (tap water, drinking water (Volvic) and natural water from pond) were compared to those obtained for Milli-Q water analysis (100 mL spiked at 1.0 ng.L^{-1}). Results (Fig. 4) showed no significant influence of the matrix on the compound responses. Fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone MLOQ were in a range of $0.12\text{-}0.19$, $0.03\text{-}0.05$ and $0.11\text{-}0.16 \text{ ng.L}^{-1}$ respectively.

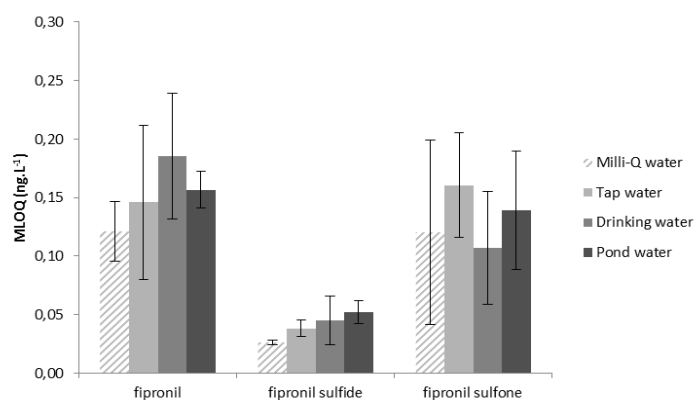


Fig. 4. MLOQ obtained for different matrix analysis.

v. Verification of the quantification method by standard addition

Performances of quantification were evaluated with standard addition for 2 natural samples formerly analyzed and quantified with internal calibration. Known amounts of standard were added in order to obtain 3 levels of concentrations: initial concentration (C), C x 0.5 and C x 2. Samples were extracted and analyzed with the optimized method and area-added standard amount calibration curve were established. Extrapolation to zero area of the linear regression gives the initial amount. Concentrations obtained with internal calibration (IC_c), r^2 of the standard addition calibration curve and concentrations given by standard addition (SA_c), are shown Tab. 3.

Tab. 3. Comparison between internal calibration and standard addition quantification.

		IC_c (ng.L ⁻¹)	r^2	SA_c (ng.L ⁻¹)	IC_c/SA_c (%)
Sample 1	Fipronil	0.55	0.9385	0.6	109 %
	Fipronil sulfide	0.09	0.9993	0.10	111 %
	Fipronil sulfone	0.26	0.9698	0.24	92 %
Sample 2	Fipronil	6.15	0.9714	7.61	124 %
	Fipronil sulfide	0.15	0.9927	0.29	193 %
	Fipronil sulfone	0.42	0.9950	0.32	100 %

According to the results, concentrations given by internal calibration are close to those given by standard addition. Internal calibration can then be applied to quantify precisely fipronil and its metabolites in natural samples. This is very suitable for analyzing large sample series as quantification by standard addition is time consuming: the analysis of one sample requires the analysis of at least 6 samples (9 if calibration curve is performed in triplicate).

d. Application to real samples

Fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone median concentrations and corresponding variability observed at the five sampling sites are given Fig. 5. To our knowledge, these molecules were detected for the first time in French surface water. Median concentrations ranged from 0.26 to 1.76 ng.L⁻¹ for fipronil, from 0.04 to 0.36 ng.L⁻¹ for fipronil sulfide and from 0.13 to 0.51 ng.L⁻¹ for fipronil sulfone

Fipronil concentrations were higher at Blanquefort site. This may be related to discharge an important WWTP (flow: 6000 m³.d⁻¹) in the Jalle river which is characterized by a low flow (1-10 m³.s⁻¹). Then, compounds present in WWTP effluents are not diluted in the same way than in Garonne River. This highlights that even if pesticides are mostly used for agricultural application, urban use cannot be denied and WWTP may be a significant source of pesticides for the aquatic compartment (Gerecke et al. 2002). Higher levels of fipronil were also observed in U.S. streams and rivers located on urban influence watersheds (Stone et al. 2014).

Fipronil metabolites were also quantified, but in lower concentrations. Fipronil sulfide median concentrations ranged from 0.04 to 0.36 ng.L⁻¹ and fipronil sulfone median concentrations ranged from 0.12 to 0.51 ng.L⁻¹.

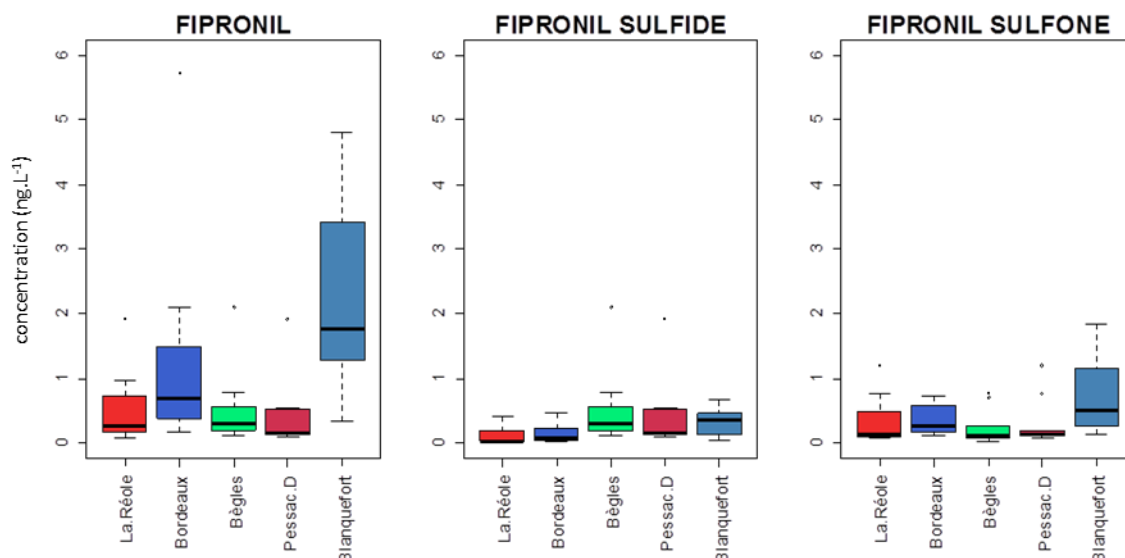


Fig. 5. Fipronil and its metabolites concentrations (ng.L^{-1}) at La Réole, Bordeaux, Bègles, Pessac-sur-Dordogne and Blanquefort sites ($n=7$).

Temporal variation results (Fig. 6) showed that higher fipronil concentrations are obtained in July and September which corresponds to low flow periods (Tab. 4). Other parameters are however to consider, like potential seasonal use patterns and pluviometry which may increase inputs into aquatic compartment (Gan et al. 2012) by leaching.

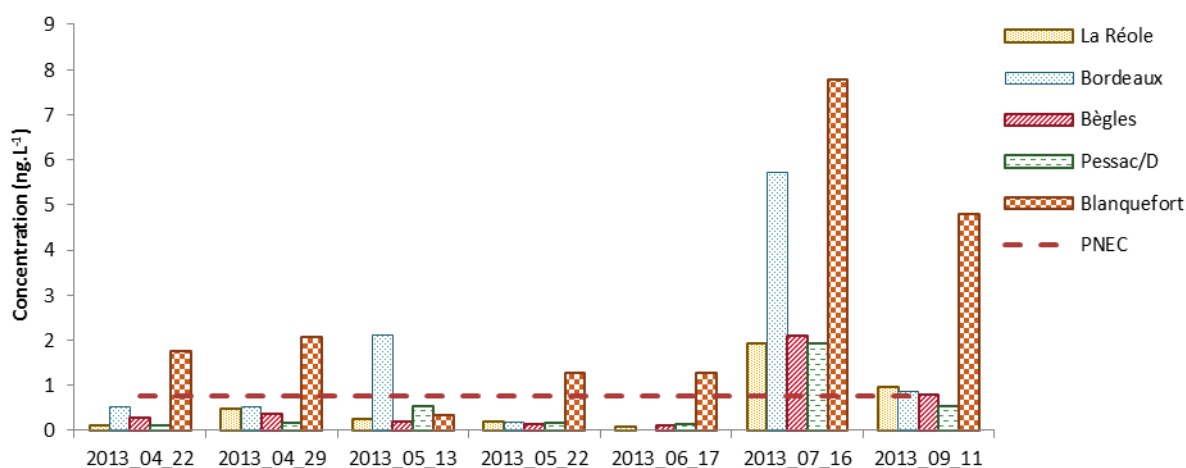


Fig. 6. Fipronil concentration (ng.L^{-1}) evolution in La Réole and Blanquefort sites (April-September 2013).

Tab. 4. Garonne River and Jalle River flows

	22-Apr-13	29-Apr-13	13-May-13	22-May-13	17-Jun-13	16-Jul-13	11-Sep-13
Garonne River flow ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	728	739	740	1200	859	332	227
DordogneRiver flow ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	277	268	196	381	263	103	72
Jalle River flow ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	1.04	0.87	0.90	2.60	1.99	0.67	0.64

Observed concentrations ranged from 0.12 to 7.77 ng.L⁻¹. These ultra-trace levels of concentration were expected as fipronil is only used for domestic applications, which implies smaller quantities than for agricultural ones. They are however sometimes superior to fipronil PNEC (0.77 ng.L⁻¹) particularly in Blanquefort site. This highlights the need to further monitor fipronil and its metabolites at such low levels of concentration but also to understand processes that lead to environmental contamination. Similar levels of concentration have been reported for samples collected in Connecticut (Gunasekara et al. 2007) where fipronil is only used for urban applications.

4) Conclusions

A sensitive and performant method based on SBSE and GC-MS/MS was developed for the analysis of fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone in aqueous samples. Its application to real samples from the Garonne estuary revealed the presence of fipronil and its metabolites at trace levels (0.1-8.0 ng.L⁻¹). These low levels of concentration (but potentially concerning if > 0.77 ng.L⁻¹) would not have been detected with classical extraction techniques like SPME. Then, a new compound of interest for Garonne River monitoring has been highlighted and this justify further investigations and to understand environmental ways of contamination.

AKNOWLEDGMENTS

The authors also acknowledge funding from the INTERREG ORQUE SUDOE project (SOE3/P2/F591), the ETIAGE project (Agence de l'Eau Adour-Garonne, Lyonnaise des eaux), the program ARENBI, as well as the Aquitaine Regional Council and the European Union (CPER A2E project). Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund (ERDF).

This study has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the "Investments for the future "Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45).

Bilan de l'échantillonnage, molécules recherchées et analyses effectuées

Campagnes de prélèvement		Type d'échantillonnage associé	Nombre approximatif d'échantillons	Liste de molécules ciblées	Méthode d'extraction et d'analyse associée
Estuaire de la Gironde et rivières affluentes	Février 2012-Février 2013	eaux naturelles	84	Liste pesticides classiques	SPE-LC-MS/MS
		POCIS	84	Liste pesticides classiques + Fipronil et métabolites	SPE-LC-MS/MS + SPE-GC-MS/MS
	Février - septembre 2013	eaux naturelles	45	Liste pesticides classiques + Fipronil et métabolites	SPE-LC-MS/MS + SBSE-GC-MS/MS
		POCIS	20	Liste pesticides classiques + Fipronil et métabolites	SPE-LC-MS/MS + SPE-GC-MS/MS
	Calibration POCIS <i>in situ</i>	eaux naturelles	30	Fipronil+métabolites	SBSE-GC-MS/MS
		POCIS	15	Fipronil+métabolites	SPE-GC-MS/MS
	Jalle d'Eysines	eaux naturelles + eaux usée	16	Liste pesticides classiques + Fipronil et métabolites	SPE-LC-MS/MS + SBSE-GC-MS/MS
		sédiments	7	Liste viticole	μondes-LC-MS/MS + μondes-GC-MS/MS
		phase particulière (filtres)	7	Liste viticole	μondes-LC-MS/MS + μondes-GC-MS/MS
	Etude amont : mars-avril 2012	POCIS	4	Liste pesticides classiques	SPE-LC-MS/MS
		eaux naturelles	60	Liste pesticides classiques	SPE-LC-MS/MS
	Cycle de marée	eaux naturelles	28	Liste pesticides classiques + Fipronil et métabolites	SPE-LC-MS/MS + SBSE-GC-MS/MS
	VitH2O	eaux naturelles	5	Liste viticole (LC)	SPE-LC-MS/MS

<i>Campagnes de prélèvement</i>		<i>Type d'échantillonnage associé</i>	<i>Nombre approximatif d'échantillons</i>	<i>Liste de molécules ciblées</i>	<i>Méthode d'extraction et d'analyse associée</i>
Stations d'épuration de Bordeaux	Suivi mai 2012 - mars 2013	eaux usées	150	Liste pesticides classiques + Fipronil et métabolites	SPE-LC-MS/MS + SPME-GC-MS/MS
Château viticole Girondin	Suivi des sols	échantillons de sol	52	Liste viticole	μondes-LC-MS/MS + μondes-GC-MS/MS
	Suivi atmosphérique	PUF passifs	67	Liste viticole	ASE-LC-MS/MS + ASE-GC-MS/MS
	Suivi atmosphérique	PUF actifs	7	Liste viticole	ASE-LC-MS/MS + ASE-GC-MS/MS
	Suivi atmosphérique	Filtres	7	Liste viticole	μondes-LC-MS/MS + μondes-GC-MS/MS
	Suivi de la nappe phréatique	mini POCIS	24	Liste viticole	SPE-LC-MS/MS + SPE-GC-MS/MS
Campagne nationale		eaux naturelles	412	Fipronil+métabolites	SBSE-GC-MS/MS
Expériences de dégradation in vitro	eaux usées diluées		90	Liste pesticides classiques + Fipronil et métabolites	SPE-LC-MS/MS + SPME-GC-MS/MS
	phase particulaire (filtres)		27	Liste pesticides classiques + Fipronil et métabolites	μondes-LC-MS/MS + μondes-GC-MS/MS
Calibration POCIS en laboratoire	eaux de calibration		44	Fipronil+métabolites	SPME-GC-MS/MS
	POCIS		60	Fipronil+métabolites	SPE-GC-MS/MS

Chapitre IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

I. CARACTERISATION DES STATIONS D'EPURATION DE BORDEAUX	171
1) <i>Caractérisation des apports aux stations d'épuration</i>	171
a. Molécules prédominantes et niveaux de concentrations observés	171
b. Variabilité saisonnière	175
2) <i>Caractérisation des rejets</i>	183
II. SUIVI DU COMPARTIMENT AQUATIQUE DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE	189
1) <i>Définition des molécules d'intérêt</i>	189
a. Taux de quantification	189
b. Gammes de concentrations observées.....	192
c. <u>Choix des molécules d'intérêt</u>	193
2) <i>Comparaison des sites</i>	193
3) <i>Evolution temporelle des concentrations</i>	196
4) <i>Comparaison avec les points amont</i>	196
a. Molécules d'intérêt pour les points amont	196
b. Comparaison avec les autres sites de l'estuaire	199
c. Apports à l'estuaire.....	201
5) <i>Suivi de l'estuaire de la Gironde de février 2012 à septembre 2013</i>	205
a. S-métolachlore et ses métabolites	206
b. Autres molécules	206
c. Suivi spécifique du fipronil.....	211
d. Bilan des impacts directs et indirects des épandages.....	214
e. Bilan des impacts d'anciennes contaminations ou de sources non agricoles.....	215
f. Calcul des flux	215
III. COMPARAISON AVEC UNE RIVIERE A FAIBLE DEBIT : LA JALLE DE BLANQUEFORT	218
1) <i>Caractérisation de l'effluent de la station de Cantinolle</i>	218
2) <i>Caractérisation du milieu naturel</i>	221
IV. CONCLUSION : IMPACTS AGRICOLES ET URBAINS SUR LA CONTAMINATION DE LA GIRONNE ESTUARIENNE PAR LES PESTICIDES (SYNTHESE DES RESULTATS DE LA PUBLICATION N°2)	224
PUBLICATION N°2 : AGRICULTURAL AND URBAN CONTRIBUTION TO THE GARONNE RIVER (FRANCE) CONTAMINATION BY PESTICIDES.....	235

Le premier chapitre de ces travaux de thèse a mis en avant que si les pesticides sont majoritairement utilisés en milieu agricole ils peuvent également être utilisés en milieu urbain et être rejetés dans l'environnement *via* les rejets de station d'épuration ou les déversoirs d'orage. Ainsi ce chapitre vise à caractériser les apports urbains (par une étude des stations d'épuration) à la Garonne estuarienne et à les comparer aux apports d'origine agricole.

I. Caractérisation des stations d'épuration de Bordeaux

Cette section présente les résultats obtenus pour l'analyse des échantillons des stations Clos de Hilde à Bègles et Louis Fargue à Bordeaux. Des échantillons moyennés 24 h en entrée et en sortie ont été prélevés sur la période de mai 2012 à mars 2013 mensuellement, pendant 3 jours consécutifs (détail de l'échantillonnage présenté Chapitre II). L'ensemble des concentrations calculées sont données ANNEXE 6. Afin de traiter les données de manière homogène, les même LQ ont été appliquées pour l'ensemble des échantillons (ANNEXE 7). En effet, le traitement des valeurs proches des LQ est délicat et peut entraîner des erreurs d'interprétation (de Solla et al. 2012).

1) Caractérisation des apports aux stations d'épuration

a. Molécules prédominantes et niveaux de concentrations observés

Sur les 57 molécules recherchées, 9 ont des taux de quantification supérieurs à 90 % et 28 ne sont jamais détectées (Tableau 25 et Tableau 26). A noter qu'il s'agit des concentrations moyennes pour les 3 jours d'échantillonnage consécutifs et l'écart-type associé. Les molécules les plus quantifiées sont le diuron, la terbutryne, la carbendazime, l'azoxystrobine, l'imidaclopride, le fipronil et ses deux métabolites (fipronil sulfide et fipronil sulfone) et l'atrazine-2-hydroxy. Le diuron et la terbutryne sont deux herbicides dont l'utilisation en milieu agricole et urbain est interdite mais qui peuvent encore être présents dans les peintures de protection. La carbendazime est un fongicide interdit d'utilisation mais qui peut être contenu dans des produits de protection. L'azoxystrobine est également un fongicide qui est autorisé pour des usages en agriculture mais aussi dans les jardins. L'imidaclopride est un insecticide qui était autorisé pour l'enrobage des semences jusqu'en décembre 2013 et qui est encore présent dans des produits vétérinaires. Le fipronil est également un insecticide à usage très restreint en agriculture mais présent dans les produits antipuces ou de lutte contre les termites. L'atrazine-2-hydroxy est un métabolite de l'atrazine, herbicide interdit en France depuis 2003, mais qui fut largement utilisé en agriculture et en milieu urbain.

Les gammes de concentration relevées pour ces composés pour la période de mai 2012 à mars 2013 (Figure 57) sont de l'ordre de la dizaine de ng.L^{-1} et sont similaires entre les deux stations. Le composé majoritaire est le diuron (concentration médiane = 70 ng.L^{-1}). Suivent l'imidaclopride, la terbutryne et le fipronil avec des concentrations médianes autour de 50 ng.L^{-1} . La carbendazime, l'azoxystrobine et les métabolites sont présents en plus faibles concentrations, inférieures à 10 ng.L^{-1} .

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 25. Fréquence de quantification, concentration moyenne (ng.L-1) et écart-type en pesticides à l'entrée de la station Louis Fargue pour chaque mois d'échantillonnage (n=3)

LOUIS FARGUE	% quanti.	mai_12		juin_12		juillet_12		septembre_12		octobre_12		novembre_12		décembre_12		janvier_13		mars_13	
		Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.
ENTREE	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
124 DCPU	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
134 DCPMU	19%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		19,4	5,5	23,5		<LQ		<LQ	
acétochlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore ESA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore OA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
alachlore	0%	<LQ		<LQ		0,0		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
amétrine	14%	<LQ		<LQ		<LQ		0,6		<LQ		0,2	0,1	<LQ		<LQ		<LQ	
atrazine	19%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		4,7	0,8	7,3	1,6
atrazine 2 hydroxy	86%	16,0	4,2	11,2	3,8	10,1	8,9	5,7	5,8	<LQ		6,1	2,8	6,9	0,4	12,0	0,4	11,5	2,5
azoxystrobine	100%	3,2	0,7	1,4	0,4	2,7	0,0	3,5	0,4	2,9		2,1	0,2	2,2	0,6	6,2	0,7	1,7	0,1
carbendazime	100%	12,5	5,8	5,1	1,8	13,1	2,6	13,5	1,9	13,3		9,5	2,8	9,9	5,6	36,9	31,4	8,5	0,5
carbetamide	14%	<LQ		<LQ		<LQ		1,3		<LQ		2,3	1,0	<LQ		<LQ		<LQ	
carbofuran	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
carbosulfan	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
chlorotoluron	5%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		1,3		<LQ		<LQ		<LQ	
chlorsulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyanazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyromazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
DEA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
DIA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diflufenican	38%	<LQ		<LQ		<LQ		1,9		2,1		3,9	1,0	4,7		<LQ		5,2	0,8
dimétachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diuron	100%	55,2	18,6	42,2	25,1	120,6	17,6	166,7	170,3	30,5		166,8	23,9	171,9	36,2	39,3	8,3	84,5	3,6
DMSA	95%	8,5	2,1	6,3	5,3	12,9	1,2	17,5	6,5	20,5		8,0	2,9	6,6	2,8	7,7	1,3	5,7	0,4
DMST	67%	10,5		12,1		14,5		12,0		<LQ		4,0	0,7	5,3	0,6	3,2	0,6	5,0	1,7
fipronil	100%	x		53,8	2,0	51,2	1,0	64,8	5,3	61,3		18,5	2,1	17,1	11,4	38,4	2,8	40,9	21,1
fipronil sulfide	100%	x		1,7	0,0	1,2	0,1	1,9	0,0	1,4		0,6	0,1	0,9	0,1	1,1	0,2	1,1	0,1
fipronil sulfone	100%	x		15,8	1,4	12,3	1,2	15,4	0,5	18,3		4,4	0,9	8,9	2,0	10,2	2,0	11,3	4,7
flazasulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
fluazifop-p-butyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
flusilazole	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
hexazinone	95%	2,8	0,0	1,3	0,4	3,3	1,4	3,0	1,1	2,7		2,7	1,4	2,3	0,6	6,4	0,6	3,9	0,5
hydroxy simazine	62%	10,7	3,4	6,7	4,1	5,3	2,2	5,8	0,5	8,1		3,1	0,7	<LQ		<LQ		<LQ	
imidaclopride	100%	34,3	2,2	27,1	16,8	70,9	0,8	56,6	8,5	76,9		16,3	8,9	15,6	5,2	15,3	4,0	22,5	7,7
irgarol	14%	<LQ		0,1		<LQ		0,3		<LQ		0,2		<LQ		<LQ		<LQ	
isoproturon	48%	<LQ		0,3		0,3		0,5		<LQ		0,8	0,2	1,0	0,4	<LQ		0,9	0,2
linuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métazachlore	5%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		1,6		<LQ		<LQ		<LQ	
methiocarb	10%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		76,7		<LQ		2,4	
métolachlore	14%	12,5	1,5	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachlore ESA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachloreOA	5%	<LQ		<LQ		<LQ		23,0		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
metoxuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
metsulfuron-methyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
nicosulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
promethryn	19%	0,2	0,0	0,3		3,8		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propachlor	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propiconazole	52%	16,8		12,2		<LQ		<LQ		<LQ		18,6	9,0	44,1	1,3	7,8	2,4	14,5	5,7
prosulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
pymethroline	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
quizalofop-ethyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
simazine	10%	<LQ		<LQ		3,5		<LQ		3,5		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
terbutryne	100%	81,3	50,6	38,3	18,2	73,3	29,3	44,6	9,1	30,5		40,7	3,2	29,4	13,0	27,8	7,6	36,1	2,6
terbutylazine	62%	<LQ		0,9	0,4	1,2		1,2		1,0		1,6	0,4	2,9		1,1	0,1	1,2	0,2
terbutylazine desethyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
thiaméthoxam	5%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 26. Fréquence de quantification, concentration moyenne (ng.L⁻¹) et écart-type en pesticides à l'entrée de la station Clos de Hilde pour chaque mois d'échantillonnage (n=3)

CLOS DE HILDE		mai_12		juin_12		juillet_12		septembre_12		octobre_12		novembre_12		décembre_12		janvier_13		mars_13	
		% quanti.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.
ENTREE	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
124 DCPU	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
134 DCPU	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	15%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	19,0	24,2	3,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore OA	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
alachlore	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	19%	<LQ	<LQ	0,5	0,1	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	73%	3,9	4,7	1,8	8,0	1,4	6,3	2,8	4,1	2,1	20,1	18,6	4,0	0,2	5,6	1,1	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	92%	6,9	1,7	7,9	1,2	14,0	4,3	6,4	0,4	13,3	8,2	14,4	8,8	4,7	13,6	2,7	16,8	5,7	<LQ
azoxystrobin	96%	3,0	0,2	21,2	6,0	4,1	0,7	2,7	0,4	2,3	0,6	2,3	0,1	3,6	1,2	3,2	0,1	2,2	0,5
carbendazime	100%	14,4	1,5	13,5	3,0	13,0	2,0	13,3	0,4	11,8	1,8	7,4	2,5	11,6	3,0	6,8	1,0	14,4	6,9
carbetamide	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbofuran	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	8%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorsulfuron	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diflufenican	15%	1,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,6	0,8	<LQ	<LQ	4,6	<LQ
dimétochlore	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	100%	74,1	19,5	65,1	20,5	97,7	15,8	34,2	3,1	81,5	37,6	142,4	80,5	121,7	18,9	44,0	23,0	86,4	28,8
DMSA	100%	9,3	2,2	14,1	2,2	18,3	1,2	17,5	3,9	10,1	1,8	10,3	1,1	7,9	0,8	6,9	0,3	9,9	2,7
DMST	69%	7,9	1,2	9,1	1,5	<LQ	<LQ	10,6	<LQ	<LQ	<LQ	5,0	1,0	5,6	0,8	4,1	0,6	5,6	2,5
fenitrothion	100%	50,3	19,8	x	<LQ	99,6	45,2	60,9	10,0	48,1	7,1	81,6	19,0	33,5	2,6	45,0	3,8	91,3	43,0
fenitrothion sulfide	100%	1,1	0,2	x	<LQ	3,1	2,1	2,0	0,2	1,5	0,2	2,3	0,2	1,5	0,3	1,4	0,1	2,0	0,4
fenitrothion sulfone	100%	10,8	5,2	x	<LQ	21,5	9,5	15,0	3,0	14,6	1,9	13,6	2,8	9,7	1,4	11,2	1,2	16,2	7,4
flazasulfuron	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flurazifop-p-butyl	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	100%	4,3	0,1	5,3	0,4	1,7	0,3	3,3	0,7	2,0	0,9	3,9	1,3	2,3	0,5	5,1	1,6	2,9	1,1
hydroxy simazine	35%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,9	1,7	4,2	<LQ	3,7	2,3	4,2	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	100%	93,5	26,7	121,0	10,0	65,3	1,0	64,1	13,4	37,0	2,9	25,7	2,6	16,9	1,9	19,9	4,2	28,3	15,0
irgarol	4%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	88%	<LQ	1,4	0,8	1,6	0,4	1,1	0,3	1,1	0,7	1,2	0,2	1,8	0,6	0,9	0,3	0,8	0,2	<LQ
linuron	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	4%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
methiocarb	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore ESA	8%	8,8	3,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachloreOA	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metoxuron	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	8%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	62%	<LQ	<LQ	12,2	<LQ	7,0	0,0	30,2	19,1	15,3	7,7	46,9	8,1	49,7	38,0	330,0	521,0	<LQ	<LQ
prosulfuron	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethozine	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	8%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,1	2,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	100%	25,0	2,1	32,5	6,2	44,5	12,2	81,4	13,7	41,3	10,7	38,2	5,5	29,3	2,8	22,6	7,3	32,8	6,8
terbutylazine	65%	0,5	<LQ	0,9	<LQ	0,8	0,1	1,3	1,2	<LQ	<LQ	0,5	0,2	1,8	0,2	0,8	0,3	2,6	1,8
terbutylazine desethyl	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiamétoxam	0%	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

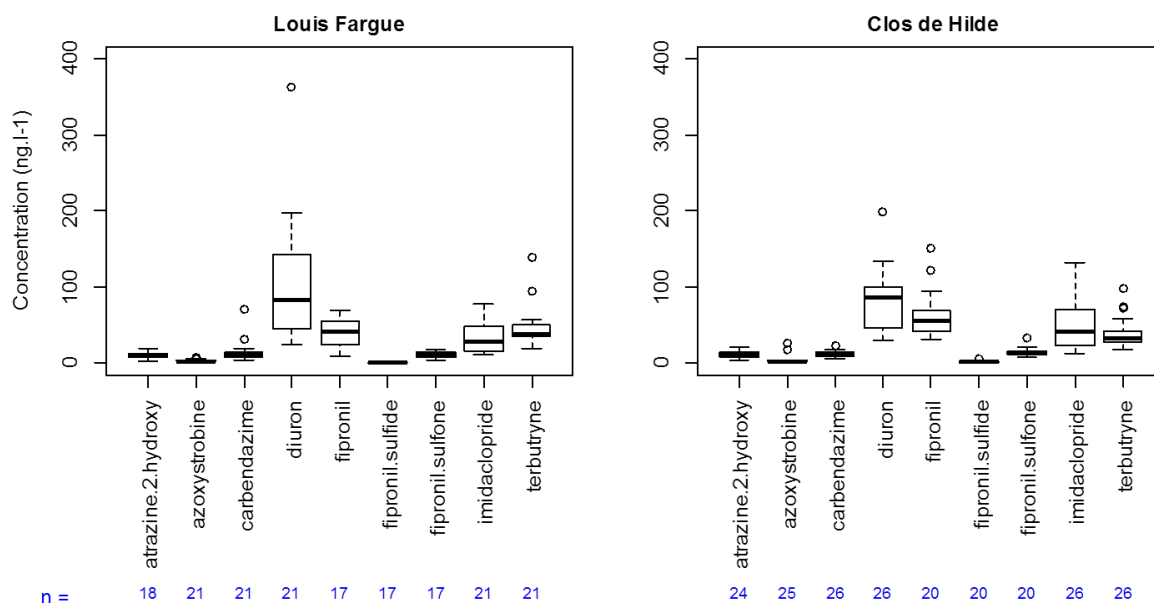


Figure 57. Gamme de concentrations (ng.L⁻¹) des principales molécules en entrée des stations Louis Fargue et Clos de Hilde pour tous les échantillons d'entrée prélevés pour la période de mai 2012 à mars 2013 (nombre d'échantillons)

Ces gammes de concentrations relevées pour les stations d'épuration de Bordeaux sont comparables à celles observées dans des suivis menés dans des stations d'épuration d'Espagne (Bueno et al. 2009, Campo et al. 2013, Köck-Schulmeyer et al. 2013), de Suisse (Singer et al. 2010), du Danemark et de la Suède (Bollmann, Tang, et al. 2014) ou encore de Chine (Qi et al. 2015) (Tableau 27). A noter que le diuron apparait comme une molécule prédominante. Dans l'état actuel des connaissances, une seule étude rapporte la présence de fipronil dans des stations d'épuration en Californie (Etats-Unis) (Weston & Lydy 2014), les concentrations relevées (39-119 ng.L⁻¹) étant comparables à celles relevées aux stations d'épuration de Bordeaux. Les métabolites du fipronil n'ont cependant pas été détectés (LQ = 6 ng.L⁻¹). En revanche, dans l'état actuel des connaissances, aucune donnée de présence de l'azoxystrobine en station d'épuration n'est publiée.

Tableau 27. Concentrations typiques relevées (ng.L⁻¹) dans d'autres études

	Bueno et al. 2009	Singer et al. 2010	Campo et al. 2013	Köck-Schulmeyer et al. 2013	Bollmann et al. 2014	Qi et al., 2015
atrazine-2-hydroxy		40,0				
carbendazime		110,0	268,9			360-580
diuron	203,0	60,0	158,7	93,0	9-26	14-31
imidaclopride			34,4			45-100
terbutryne		70,0	18,1		5-62	

Globalement ces niveaux de concentration sont assez faibles en comparaison avec d'autres micropolluants organiques tels que les médicaments (paracétamol, ibuprofène) qui peuvent être présents en entrée de station d'épuration à des concentrations pouvant largement dépasser le seuil du µg.L⁻¹ (Aminot 2013). A noter que le glyphosate, un herbicide emblématique du milieu urbain (Botta et al. 2012) n'a pas été recherché dans cette étude étant donné sa spécificité d'analyse, malgré sa forte probabilité de présence. Il a en effet été mis en évidence à des concentrations de l'ordre du µg.L⁻¹ dans les stations d'épuration de Bordeaux lors d'une étude préliminaire (Cruz 2011).

b. Variabilité saisonnière

Une étude approfondie de l'ensemble des molécules ne pouvant être réalisée, la suite de ces travaux ne se focalisera que sur les molécules d'intérêt préalablement sélectionnées au regard de leur occurrence. Les gammes de concentrations présentées précédemment montrent une certaine variabilité, notamment pour le diuron et l'imidaclopride dont il est pertinent de s'interroger sur l'origine. Wittmer et al. (2010) classifient les pesticides d'origine urbaine en différentes catégories : ceux qui sont liés à des apports constants des foyers, ceux qui sont liés à des apports ponctuels résultant du lessivage des façades ou encore ceux liés à des apports ponctuels corrélés à des applications saisonnières. L'évolution des concentrations en diuron, imidaclopride, fipronil, terbutryne, carbendazime, azoxystrobine et atrazine-2-hydroxy aux stations Clos de Hilde et Louis Fargue (Figure 58) peut renseigner la variabilité saisonnière. A noter que pour certains mois, seuls 1 ou deux prélèvements ont pu être effectués (le nombre de prélèvements effectués est indiqué au-dessus des graphiques), ce qui peut biaiser l'information statistique.

Les concentrations médianes en diuron varient entre 30,5 ng.L⁻¹ (octobre) et 171,9 ng.L⁻¹ (décembre) à la station Louis Fargue. A noter la grande variabilité de l'échantillon de septembre liée à la forte concentration de l'échantillon prélevé le 4 septembre (362 ng.L⁻¹). Aucun événement particulier n'a pourtant été relevé pour cette date. A la station Clos de Hilde, les variations sont comparables : de 32,5 ng.L⁻¹ en septembre à 142, ng.L⁻¹ en novembre. Le test statistique de Kruskal-Wallis ne permet pas de différencier significativement les différents mois d'échantillonnage, et ce pour les deux stations.

Les concentrations médianes en imidaclopride varient entre 11,30 ng.L⁻¹ (novembre) et 76,9 ng.L⁻¹ (octobre) à la station Louis Fargue et entre 17,5 ng.L⁻¹ (décembre) et 115,6 ng.L⁻¹ (juin) à la station Clos de Hilde ces deux mois étant statistiquement différents. Les concentrations semblent donc diminuer entre le mois de juin et de décembre ce qui peut être lié à une diminution de l'utilisation du produit ou à une dilution des eaux d'entrée.

Les concentrations médianes en fipronil varient entre 17,8 ng.L⁻¹ (novembre) et 64,8 ng.L⁻¹ (septembre) à la station Louis Fargue et entre 32,8 ng.L⁻¹ (décembre) et 78,2 ng.L⁻¹ (juillet) à la station Clos de Hilde ces deux mois étant statistiquement différents. Tout comme pour l'imidaclopride, qui est également un produit présent dans les formulations d'antipuces, les concentrations diminuent donc entre juillet et décembre.

Les concentrations médianes en terbutryne varient entre 28,1 ng.L⁻¹ (janvier) et 73,3 ng.L⁻¹ (juillet) à la station Louis Fargue et entre 18,6 ng.L⁻¹ (janvier) et 74,1 ng.L⁻¹ (septembre) à la station Clos de Hilde ces deux mois étant statistiquement différents. Les concentrations médianes en carbendazime varient de 5,1 à 31,1 ng.L⁻¹ à la station Louis Fargue et de 6,4 à 14,8 ng.L⁻¹ à la station Clos de Hilde sans différence significative. A noter le point de janvier pour la station Louis Fargue, dont la concentration médiane est plus élevée et variable et ce à cause de deux échantillons particulièrement concentrés (70,8 et 31,1 ng.L⁻¹). De même, les concentrations en azoxystrobine varient entre 1,4 et 6,30 ng.L⁻¹ aux deux stations. A noter un maximum de 21,5 ng.L⁻¹ à la station Clos de Hilde en juin mais qui n'est pas statistiquement significatif. Les concentrations médianes en atrazine-2-hydroxy varient entre 1,6 et 15,9 ng.L⁻¹ à la station Louis Fargue et 6,4 et 18,10 ng.L⁻¹ à la station Clos de Hilde.

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

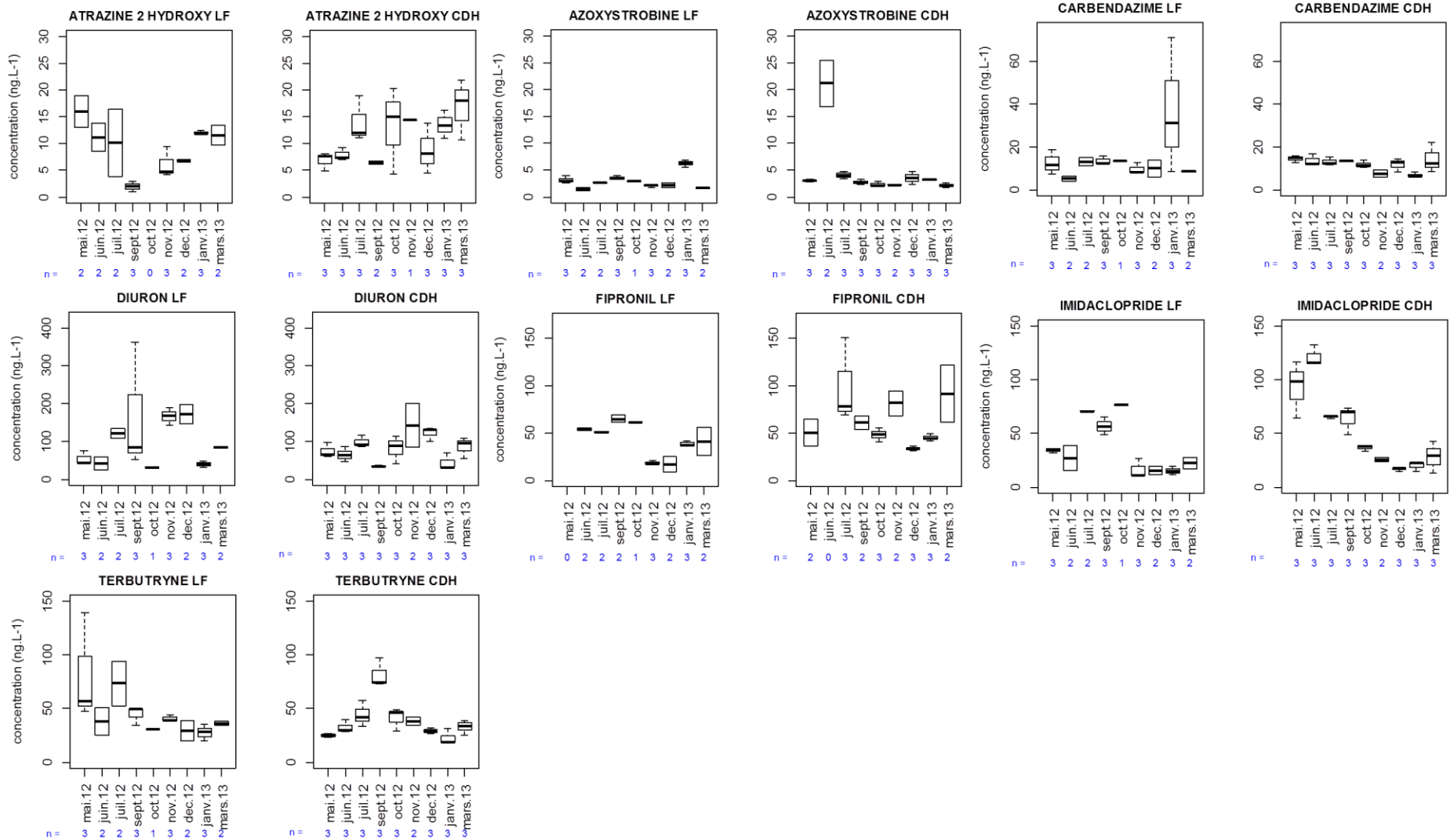


Figure 58. Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en pesticides en entrée et en sortie des stations d'épuration Louis Fargue (LF) et Clos de Hilde (CDH) pour la période de mai 2012 à mars 2013

Ainsi, hormis la discrimination de certains mois pour quelques molécules particulières (imidaclopride, terbutryne et fipronil) et ce uniquement à la station Clos de Hilde, aucune tendance de variabilité saisonnière n'a pu être établie. Ceci rejoint le constat fait par (Campo et al. 2013) et (Köck-Schulmeyer et al. 2013) qui expliquent que ceci peut être lié à l'utilisation continue des pesticides en milieu urbain. Plus que la saison, le facteur à prendre en compte est le temps (sec ou pluvieux) pendant l'échantillonnage. En effet, les pesticides présents en milieu urbain peuvent être lessivés lors des événements pluvieux et peuvent être, soit directement rejetés dans l'environnement si le réseau de collecte est séparatif, soit être acheminé en station d'épuration s'il est unitaire (Hanke et al. 2010).

La pluie peut alors être vectrice d'un apport supplémentaire de pesticides en stations d'épuration s'ils proviennent du lessivage du milieu urbain, soit au contraire diluer les effluents. Les réseaux des stations Louis Fargue et Clos de Hilde n'étant séparatifs qu'à 40 % et 87 % respectivement, l'impact de la pluie sur les concentrations a été testé. Pour cela, la totalité des concentrations mesurées en entrée de station a été considérée en fonction du temps : soit temps sec, soit temps de pluie (précipitations supérieures à 0,6 mm par jour, détail des conditions de prélèvements donné Chapitre II).

Les résultats mettent en évidence 3 tendances : soit une augmentation des concentrations par temps de pluie, soit une diminution, soit pas de modification (Figure 59). Les concentrations médianes en diuron augmentent par temps de pluie aux deux stations (de 68,4 à 146,3 ng.L⁻¹ à la station Louis Fargue et de 64,8 à 99,9 ng.L⁻¹ à la station Clos de Hilde) mais pas de manière statistiquement significative cependant. L'important lessivage du diuron lors des épisodes pluvieux et sa présence dans les déversoirs d'orage ont déjà été montrés (Wittmer et al. 2010, Gasperi et al. 2012). Il n'est donc pas surprenant que sa concentration augmente dans des stations d'épuration recevant une part d'eaux de pluie.

Les concentrations médianes en imidaclopride, elles, diminuent significativement par temps de pluie et ce aux deux stations (de 35,6 à 14,6 ng.L⁻¹ à la station Louis Fargue, et de 64,5 à 22,6 ng.L⁻¹ à la station Clos de Hilde), ainsi que celles en fipronil (de 52,2 à 27,1 ng.L⁻¹ à la station Louis Fargue et de 64,3 à 40,9 ng.L⁻¹ à la station Clos de Hilde) mais seulement significativement à la station Louis Fargue. Cette diminution des concentrations illustre une dilution des effluents entrants en station d'épuration par la pluie ce qui suggère qu'il n'y a pas d'apport supplémentaire lié au lessivage des sols. Le temps n'a en revanche pas d'impact sur les concentrations en terbutryne, carbendazime, azoxystrobine et atrazine-2-hydroxy.

En plus de la notion de concentration, la notion de flux, tenant compte des débits, est importante à considérer car c'est ce qui permet de déterminer les apports. Les flux entrants en diuron, imidaclopride, fipronil, terbutryne, carbendazime, azoxystrobine et atrazine-2-hydroxy ont été calculés grâce aux valeurs des débits entrants (détaillés Chapitre II).

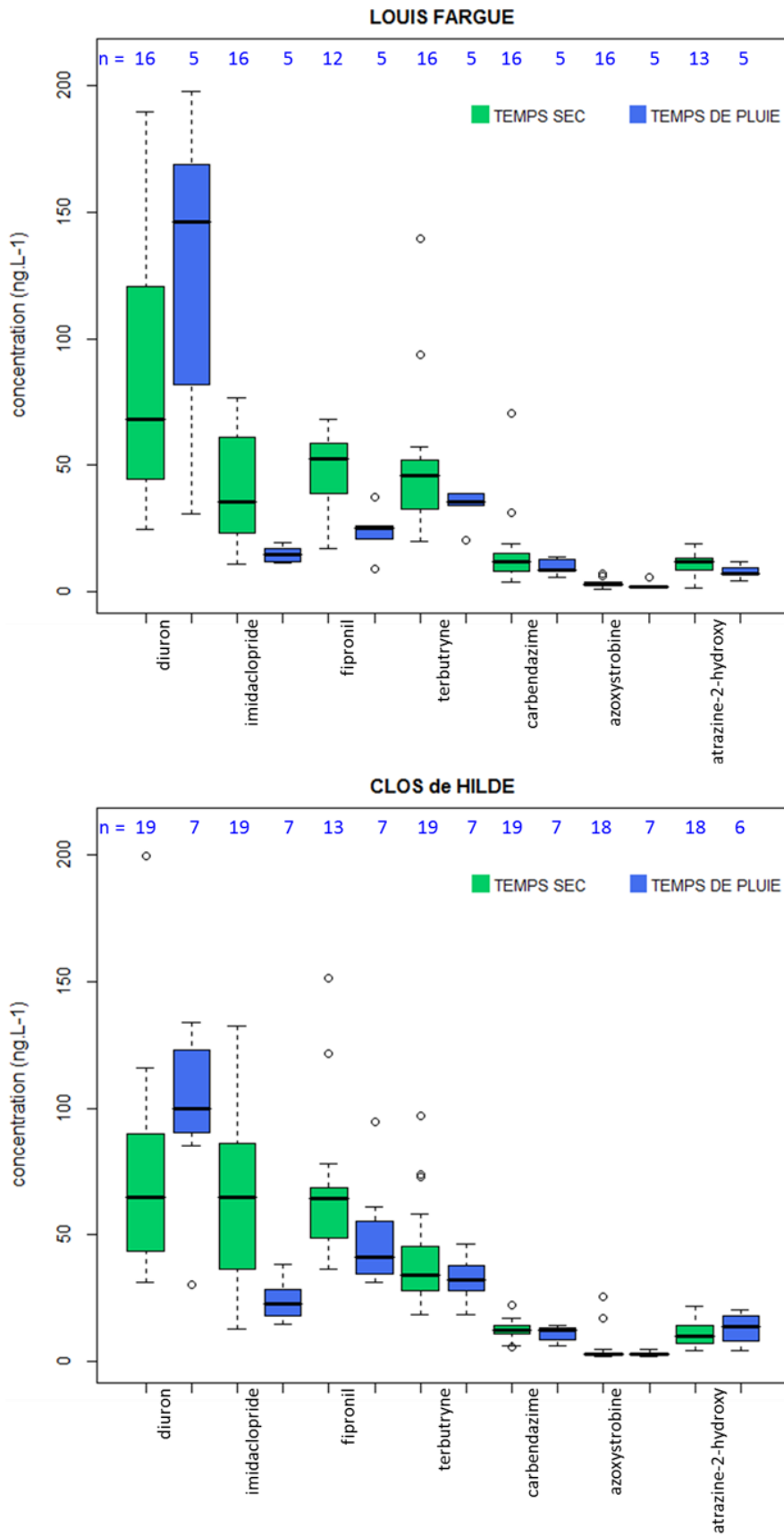


Figure 59. Différence des concentrations (ng.L^{-1}) en pesticides observées en entrée des stations d'épuration Louis Fargue et Clos de Hilde entre un temps sec (en vert) et un temps de pluie (en bleu)

Les flux calculés (Figure 60) vont globalement de la centaine de mg.j^{-1} jusqu'à plus de 30000 mg.j^{-1} pour le diuron. Pour les deux stations, les débits entrants sont assez équivalents et stables pour la période de mai à octobre 2012. Ils augmentent légèrement en novembre et sont maximums en décembre, diminuent en janvier et augmentent de nouveau en mars. A noter que ces variations de débits sont plus marquées à la station Louis Fargue qu'à la station Clos de Hilde (le réseau amont comprenant une plus grande part de réseau unitaire).

Ainsi les apports en diuron, dont les concentrations ne suivaient pas de tendance particulière, sont maximums en décembre (jusqu'à 32271 mg.j^{-1} à la station Louis Fargue) et significativement différents (avec le mois de septembre) à la station Clos de Hilde, ce qui suggère un lessivage plus important. Les apports en imidaclopride et en fipronil, dont les concentrations diminuaient en décembre, sont au contraire lissés, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse de la diminution d'utilisation de produits contenant ces molécules et montre plutôt une dilution à apports constants. Ils restent cependant significativement inférieurs pour l'imidaclopride à la station Clos de Hilde.

Les débits dépendant directement de la pluviométrie, il est également pertinent de traiter les données par type de temps et non par mois pour les flux (Figure 61). A la station Louis Fargue, les apports semblent identiques entre temps sec et temps de pluie hormis pour le diuron (mais pas de manière statistiquement différente) pour lequel les apports sont plus importants par temps de pluie. Ces résultats confirment donc l'hypothèse d'apports plus importants par lessivage des surfaces.

A la station Clos de Hilde, les apports sont significativement plus importants par temps de pluie pour le diuron, la carbendazime et l'atrazine-2-hydroxy, ce qui suggère également des apports plus importants par lessivage. Ils sont en revanche significativement plus faibles pour l'imidaclopride ce qui traduit bien une dilution des apports à apports constants.

Ce genre d'approche est peu référencé dans la littérature. Bollmann et al., (2014a) sont les premiers à étudier les apports en station d'épuration pendant un temps « strictement » sec et à les comparer à ceux d'un temps de pluie. Leurs résultats témoignent de la présence de pesticides dans les échantillons par temps de pluie et par temps sec ce qui prouve que le lessivage des surfaces n'est pas l'unique source de pesticides pour les réseaux unitaires dans leur travail. Les apports en diuron, terbutryne et carbendazime sont plus importants par temps de pluie ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les stations d'épuration de Bordeaux. Bollmann et al., (2014a) précisent également que les molécules comme le tébuconazole qui sont apportées autant par temps de pluie que par temps sec peuvent provenir de sources plus diffuses telles que les ménages.

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

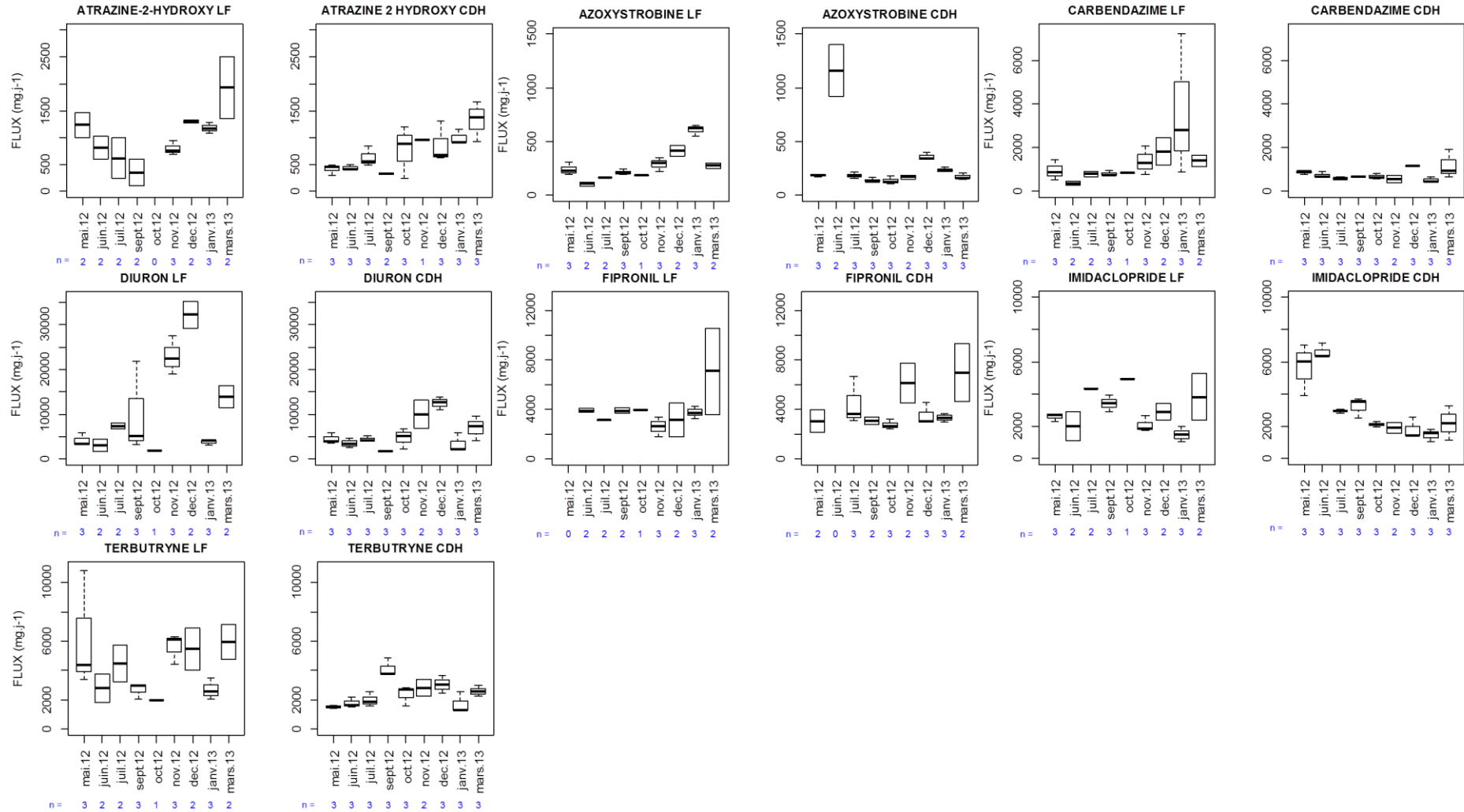


Figure 60. Evolution des flux entrant (mg.j^{-1}) en pesticides aux stations Louis Fargue (LF) et Clos de Hilde (CDH) pour la période de mai 2012 à mai 2013

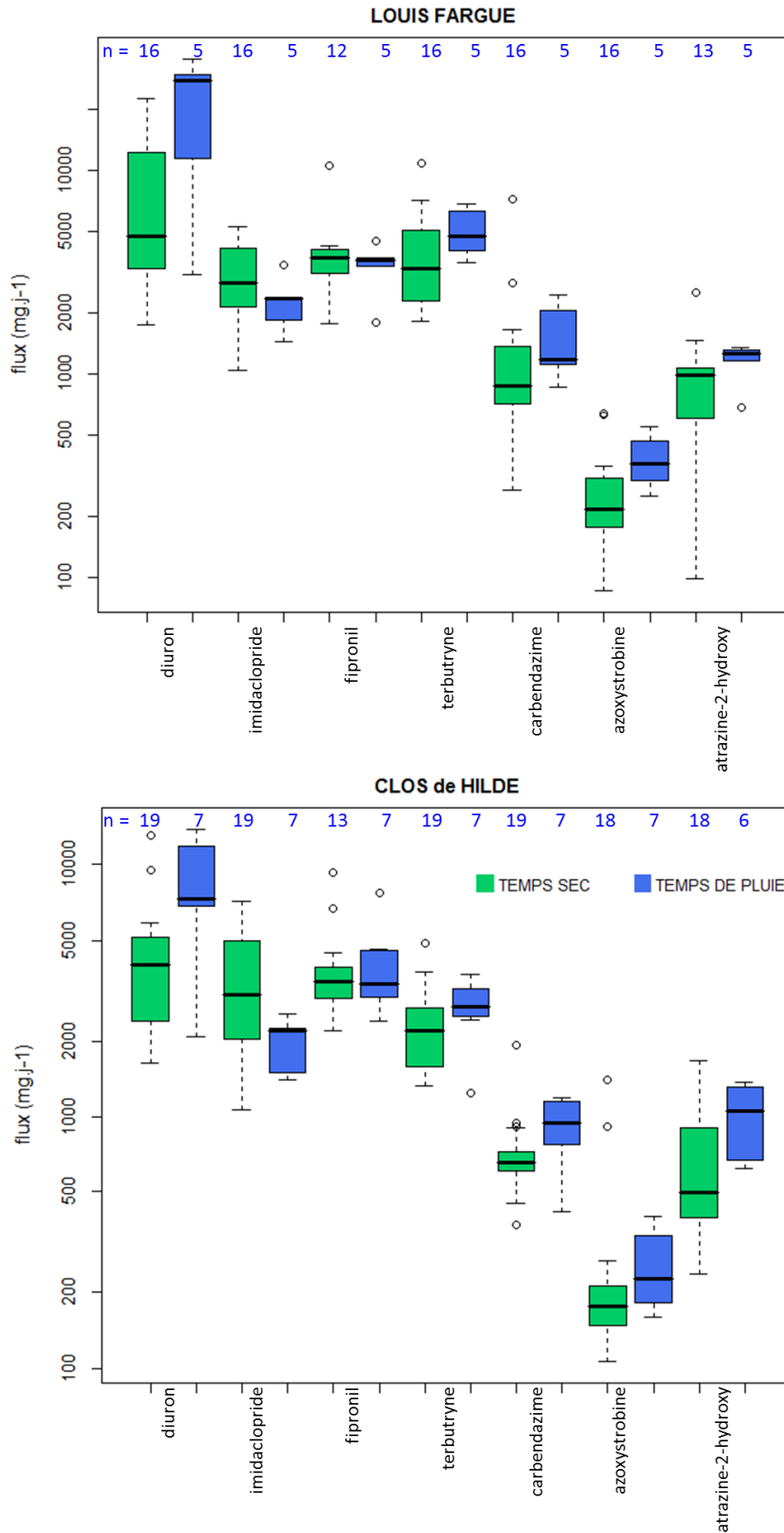


Figure 61. Différence des flux ($g.j^{-1}$) en pesticides observées en entrée des stations Louis Fargue et Clos de Hilde entre un temps sec et un temps de pluie (nombre d'échantillons)

L'identification des sources de ces composés reste néanmoins complexe étant donné les multiples usages (parfois mal identifiés) de ces molécules. Les apports du fipronil par exemple sont équivalents par temps de pluie et temps sec ce qui suggère qu'ils ne sont pas liés au lessivage des surfaces. Il s'agit d'un composé utilisé comme antipuces et comme anti termites, mais les mécanismes de son passage dans les eaux du réseau restent à identifier. Ils pourraient par exemple être liés au lavage des animaux domestiques ou aux lavages de mains après les avoir manipulés, ce qui conduirait à la contamination des eaux usées. Ils pourraient également être liés à l'infiltration du fipronil après injection dans le sol (dans le cas des traitements anti-termites) dans les cours d'eau souterrains, qui peuvent être connectés au réseau. En effet les réseaux ne sont pas parfaitement étanches et peuvent recevoir une part non négligeable d'eaux claires parasites.

La corrélation avec un composé traceur tel que la carbamazépine (un médicament aux propriétés antiépileptiques et psychotropes), dont l'origine en station d'épuration peut être reliée à la consommation humaine, peut être intéressante à tester. La Figure 62 compare les concentrations en fipronil avec celles en carbamazépine, obtenues dans le cadre de la thèse de Julie Pedelucq (soutenance prévue fin 2015), pour la période de juillet à décembre 2012. Globalement, pour les deux molécules, les concentrations tendent à diminuer entre juillet et décembre 2012.

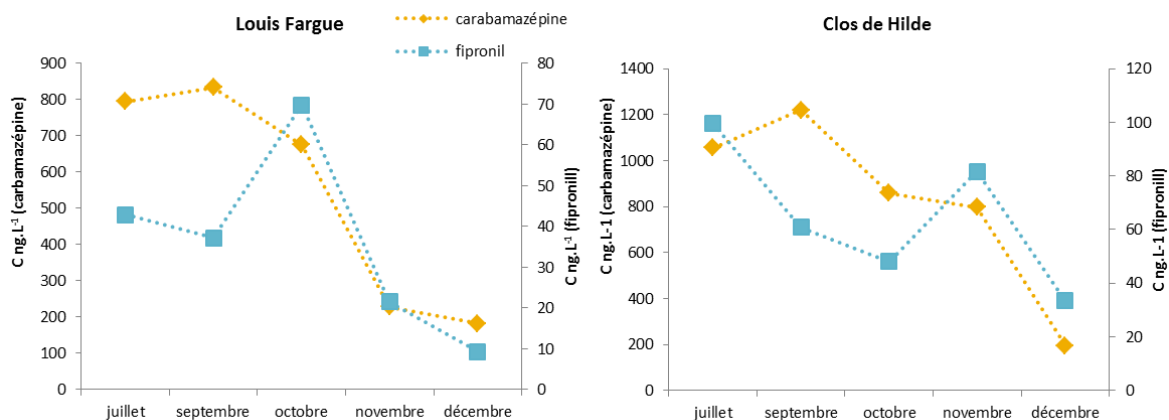


Figure 62. Comparaison des concentrations (ng.L⁻¹) obtenues pour le fipronil et la carbamazépine aux stations Louis Fargue et Clos de Hilde pour la période de juillet à décembre 2012

Si cette diminution est assez nette pour la carbamazépine, les concentrations augmentent pour le fipronil entre septembre et octobre à Louis Fargue et entre octobre et novembre à Clos de Hilde. Ces données suggèrent qu'une source domestique du fipronil n'est pas à exclure. Il pourrait être lié au toilettage des animaux de compagnie ou même au lavage des mains après les avoir touchés. De plus, l'ANSES a récemment communiqué qu'elle avait été informée d'une utilisation de ces produits vétérinaires pour traiter les poux des enfants (ANSES 2014b).

Ainsi, des études complémentaires doivent être menées afin de confirmer (ou infirmer) les hypothèses émises. Il est important de savoir que l'étude des stations d'épuration n'est pas chose aisée et peut comporter des biais. Ort et al., (2010) rapportent notamment que l'échantillonnage est primordial afin de pouvoir réellement attribuer des variations à un facteur donné et non à un artéfact lié aux variations journalières. C'est d'ailleurs pour cela que dans cette étude les échantillons ont été prélevés pendant 3 jours consécutifs.

Un échantillonnage spécifiquement conçu pour caractériser les apports de temps de pluie de ceux de temps sec pourrait être entrepris. Une étude plus amont du réseau ainsi que des déversoirs d'orage permettrait également d'obtenir plus d'informations sur les sources de ces composés.

2) Caractérisation des rejets

La caractérisation des apports en station d'épuration est importante et permet de mieux comprendre les usages en milieu urbain. Cependant, l'objectif principal du programme ETIAGE étant de caractériser l'impact des rejets en milieu urbain sur la contamination de la Garonne estuarienne, l'un des paramètres essentiels de ce travail a été de caractériser les apports au milieu naturel. Les fréquences de quantification, les concentrations moyennes et les écarts-type correspondant pour toutes les molécules en sortie de la station Louis Fargue, et sortie 1 et 2 de la station Clos de Hilde sont respectivement donnés Tableau 28, Tableau 29 et Tableau 30. La comparaison des fréquences de détection entre les échantillons d'entrée et ceux de sortie montre qu'aucune molécule n'apparaît ou ne disparaît au cours des traitements.

La moyenne des flux entrants et sortants a été calculée pour chaque mois en considérant les 3 jours consécutifs de prélèvements. Le flux sortant de Clos de Hilde est celui de la sortie 2 sommé à celui de la sortie 1 lorsque celle-ci était en fonctionnement. La comparaison des flux d'entrée à ceux de sortie pour les deux stations (Figure 63) ne montre aucune différence significative ce qui est en accord avec les rendements d'épuration calculés associés (Figure 64). Les médianes des rendements sont effectivement globalement très faibles (comprises entre 0 et 50 %) voir même négatives, ce qui reflète que les concentrations relevées en sortie de traitement sont parfois supérieures aux concentrations relevées en entrée. La répartition des rendements d'épuration montre surtout une grande variabilité et ce pour les deux stations. Ils sont par exemple compris entre - 50 et 40 % pour le diuron à la station Clos de Hilde.

Ce constat est en adéquation avec les rendements d'épuration des pesticides rapportés par la littérature (Singer et al. 2010, Martin Ruel et al. 2012, Campo et al. 2013). Köck-Schulmeyer et al., (2012) indiquent que les rendements d'épurations négatifs (obtenus lorsque les concentrations en sortie sont supérieures à celles d'entrée) pourraient être liés à la déconjugaison des pesticides excrétés par le corps humain pendant les traitements de stations d'épuration, qui ne peuvent donc pas être détectés en entrée mais le sont en sortie. Ils précisent également cependant que cet argument ne peut expliquer tous les rendements négatifs puisque la part de pesticides présents en station d'épuration liée à l'alimentation est très faible. Köck-Schulmeyer et al., (2012) indiquent également que les rendements négatifs peuvent être liés à une sous-estimation des concentrations en entrée (étant donné la complexité matricielle) ou à un mauvais échantillonnage.

Ces résultats traduisent néanmoins bien de la persistance des pesticides et l'incapacité des filières biologique à les dégrader. En effet ces molécules ayant le plus souvent un caractère hydrophile et peu volatile, elles ne sont éliminées ni par les procédés de décantation lamellaire, ni par les procédés de biofiltration (Gasperi et al. 2010). A noter que le diuron peut être éliminé par ozonation, mais qu'il requiert des doses plus importantes que certains autres composés (Rosal et al. 2010). Le traitement par charbon actif en revanche permet de bonnes performances, avec des taux d'abattement de 80 - 90 % (Mailler et al. 2015).

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 28. Fréquence de quantification, concentration moyenne (ng.L⁻¹) et écart-type en pesticides à sortie de la station Louis Fargue pour chaque mois d'échantillonnage

LOUIS FARGUE	%quantif	mai_12		juin_12		juillet_12		septembre_12		octobre_12		novembre_12		décembre_12		janvier_13		mars_13	
		Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.
SORTIE	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
124 DCPU	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
134 DCPU	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
1343 DCPMU	14%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		14,1	0,5	30,0		<LQ		<LQ	
acétochlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore ESA	5%	<LQ		<LQ		2,1		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore OA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
alachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
amétryne	50%	0,8	0,1	0,8	0,2	0,6	0,2	0,4	0,3	<LQ		0,1		<LQ		<LQ		<LQ	
atrazine	36%	11,9		<LQ		<LQ		3,2		<LQ		2,7	0,1	<LQ		4,9	2,3	3,1	
atrazine 2 hydroxy	100%	21,9	2,0	26,7	2,8	18,6	5,6	12,4	5,1	13,0		11,1	1,1	11,3	5,2	28,7	4,5	22,6	4,6
azoxystrobine	100%	2,0	0,1	2,1	0,2	1,9	0,5	2,1	0,1	1,6		1,4	0,4	1,1	0,1	2,1	0,4	1,4	0,1
carbendazime	100%	13,7	4,1	12,2	0,8	12,9	4,0	13,4	1,2	21,1		15,4	4,7	9,2	6,6	25,9	13,8	8,0	0,1
carbetamide	5%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		3,3		<LQ		<LQ		<LQ	
carbofuran	5%	<LQ		<LQ		0,2		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
carbosulfan	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
chlorotoluron	9%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		1,0	0,6	<LQ		<LQ		<LQ	
chlorsulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyanazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyromazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
DEA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
DIA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diffufénican	59%	<LQ		<LQ		2,7		2,3	1,1	1,8		4,3	1,9	5,7	2,6	2,1		11,8	4,0
diméthachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diuron	100%	55,7	14,3	51,8	9,3	92,7	7,7	139,0	70,9	44,2		185,8	114,6	183,2	1,9	39,2	7,2	80,8	15,6
DMSA	100%	6,3	1,0	7,0	0,7	14,1	3,6	11,9	1,5	12,0		8,0	1,5	5,7	0,3	6,7	0,3	4,8	0,5
DMST	95%	4,5	1,3	7,5	1,8	12,1	3,2	10,6	1,3	7,1		5,8	1,8	8,5	3,5	4,0	0,8	8,0	0,5
flazasulfuron	5%	<LQ		13,4		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
fluazifop-p-butyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
flusilazole	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
hexazinone	95%	3,0	0,4	2,8	0,2	3,0	0,6	2,7	0,9	3,3		2,2	0,9	1,5		4,8	0,1	2,9	0,6
hydroxy simazine	73%	5,7	0,7	7,2	0,2	4,7	1,8	3,5	0,9	2,6		3,3	0,4	<LQ		5,5		<LQ	
imidaclapride	100%	37,1	6,2	53,7	4,1	54,4	6,0	46,5	11,3	32,9		17,2	6,8	11,8	3,9	38,7	9,8	31,3	4,8
irgarol	23%	0,3	0,0	0,3		0,3		0,2		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
isoproturon	55%	0,3	0,1	0,7	0,5	0,7	0,5	<LQ		<LQ		0,5	0,1	1,4	0,5	<LQ		0,8	0,1
linuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métazachlore	5%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		0,2		<LQ		<LQ		<LQ	
methiocarb	9%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		3,7		<LQ		2,2	
métolachlore	9%	10,5	3,4	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachlore ESA	5%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		8,2		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachloreOA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
metoxuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
metsulfuron-methyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
nicosulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
promethryn	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propachlor	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propiconazole	82%	16,9	0,3	20,1	5,5	22,7		14,8	1,8	<LQ		23,7	5,9	52,6	4,9	9,7	0,8	24,1	5,4
prosulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
pyméthrozine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
quizalofop-ethyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
simazine	36%	2,7		<LQ		2,3	0,6	4,1		3,3		3,4	1,0	<LQ		<LQ		<LQ	
terbutryne	100%	58,1	27,1	49,0	18,5	52,8	1,6	36,0	8,3	31,4		26,1	1,7	24,2	3,0	13,7	3,4	23,8	2,2
terbutylazine	73%	1,2	0,0	0,6		1,7	0,2	1,5	0,4	0,6		1,2	0,4	2,4	1,8	<LQ		1,3	0,7
terbutylazine desethyl	5%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		2,3		<LQ		<LQ		<LQ	
thiamétoxam	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
fipronil	100%	x		37,3	9,2	42,8	1,8	37,1	0,5	69,8		21,5	8,2	9,3	5,8	31,9	13,6	29,6	14,2
fipronil sulfide	100%	x		1,5	0,1	1,8	0,5	1,9	0,0	2,2		0,9	0,2	0,9	0,1	1,1	0,3	1,1	0,3
fipronil sulfone	100%	x		8,4	1,4	10,8	2,8	8,2	0,7	15,5		5,1	1,3	6,4	0,9	8,4	3,2	9,8	3,5

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 29. Fréquence de quantification, concentration moyenne (ng.L⁻¹) et écart-type en pesticides à sortie 1 de la station Clos de Hilde pour chaque mois d'échantillonnage

CLOS DE HILDE	% quanti.	mai_12		juin_12		juillet_12		septembre_12		octobre_12		novembre_12		décembre_12		janvier_13		mars_13	
		Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.
SORTIE 1																			
124 DCPU	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
134 DCPU	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
1343 DCPMU	38%	<LQ		10,1		<LQ		<LQ		<LQ		11,5		21,6	6,9	<LQ		<LQ	
acétochlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore ESA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore OA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
alachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
amétryne	15%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		0,4	0,1	<LQ		<LQ		<LQ	
atrazine	85%	3,0		5,9	1,8	<LQ		<LQ		2,6		17,8	14,2	3,3	0,7	4,3		<LQ	
atrazine 2 hydroxy	100%	10,7	1,0	19,0	5,5	<LQ		<LQ		21,5		17,2	2,0	15,7	4,4	33,7		33,5	
azoxystrobine	100%	2,6	0,2	4,6	5,7	<LQ		<LQ		1,8		1,8	0,0	3,0	1,0	2,3		1,6	
carbendazime	100%	16,7	2,0	15,3	1,5	<LQ		<LQ		12,6		11,5	0,4	21,7	11,7	7,3		10,1	
carbetamide	15%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		2,4	0,1	<LQ		<LQ	
carbofuran	8%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		0,5		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
carbosulfan	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
chlorotoluron	15%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		0,7	0,3	<LQ		<LQ		<LQ	
chlorsulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyanazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyromazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
DEA	8%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		4,4		<LQ		<LQ		<LQ	
DIA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diflufenican	69%	3,6		3,1	1,0	<LQ		<LQ		<LQ		3,7	2,1	5,1	0,9	<LQ		<LQ	
dimétochlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diuron	100%	78,4	5,1	60,8	11,5	<LQ		<LQ		90,4		106,3	5,6	122,1	15,9	22,3		105,1	
DMSA	100%	9,5	1,8	7,5	1,0	<LQ		<LQ		4,6		7,3	0,9	5,9	1,4	6,1		5,0	
DMST	100%	5,0	0,1	4,6	0,8	<LQ		<LQ		5,3		3,6	1,0	4,4	1,4	4,2		19,8	
flazasulfuron	8%	5,7		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
fluzifop-p-butyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
flusilazole	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
hexazinone	92%	3,2	0,9	3,6	0,7	<LQ		<LQ		3,3		2,8	0,6	1,9	0,1	5,0		<LQ	
hydroxy simazine	31%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		2,6	0,0	2,5	0,4	<LQ		<LQ	
imidaclopride	100%	75,7	4,2	77,6	8,4	<LQ		<LQ		29,5		25,1	2,5	33,2	7,4	45,1		52,5	
irgarol	23%	<LQ		0,3		<LQ		<LQ		<LQ		0,2		<LQ		0,2		<LQ	
isoproturon	92%	0,5	0,3	0,7	0,1	<LQ		<LQ		1,9		1,2	0,0	1,8	0,5	<LQ		1,1	
linuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métazachlore	8%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		0,5		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
methiocarb	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachlore ESA	15%	11,3		6,9		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachloreOA	8%	7,7		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
metoxuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
metsulfuron-methyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
nicosulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
promethryn	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propachlor	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propiconazole	100%	21,5	0,2	31,6	5,0	<LQ		<LQ		21,7		18,7	7,3	44,2	3,4	14,6		986,0	
prosulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
pymethrozine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
quizalofop-ethyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
simazine	15%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		2,4		3,0		<LQ		<LQ		<LQ	
terbutryne	100%	19,0	1,2	26,0	0,8	<LQ		<LQ		23,0		27,2	3,0	22,1	1,9	7,0		29,5	
terbutylazine	100%	0,7	0,1	0,9	0,2	<LQ		<LQ		1,6		1,2	0,4	1,8	0,3	0,4		0,5	
terbutylazine desethyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
thiamétoxam	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
fipronil	100%	44,2	15,3	<LQ		<LQ		<LQ		67,2		45,9	6,2	23,6	4,3	36,1		52,4	
fipronil sulfide	100%	1,0	0,0	<LQ		<LQ		<LQ		2,0		1,8	0,8	1,4	0,1	1,5		1,3	
fipronil sulfone	100%	7,1	2,2	<LQ		<LQ		<LQ		14,4		7,4	1,9	6,4	0,9	6,6		7,6	

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 30. Fréquence de quantification, concentration moyenne (ng.L⁻¹) et écart-type en pesticides à sortie 2 de la station Clos de Hilde pour chaque mois d'échantillonnage

CLOS DE HILDE		mai_12		juin_12		juillet_12		septembre_12		octobre_12		novembre_12		décembre_12		janvier_13		mars_13	
	% quanti.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.
SORTIE 2																			
124 DCPU	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
134 DCPU	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
1343 DCPMU	12%	<LQ		<LQ		25,3		<LQ		<LQ		<LQ		25,9	1,9	<LQ		<LQ	
acétochlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore ESA	4%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		1,6		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore OA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
alachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
amétryne	8%	<LQ		<LQ		1,0	0,1	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
atrazine	73%	4,0	1,1	6,3	1,3	7,8	1,4	5,5	3,0	4,2		17,9	12,4	6,0	3,7	4,0		4,0	
atrazine 2 hydroxy	100%	14,2	2,0	15,8	3,1	34,4	6,1	14,9	4,3	13,7	6,0	17,3	2,2	20,7	8,2	29,3	12,0	36,7	16,9
azoxystrobine	100%	2,6	0,4	8,3	12,0	2,8	0,5	1,8	0,8	1,7	0,4	1,4	0,3	2,2	0,9	2,1	1,0	1,5	0,4
carbendazime	96%	22,6	5,5	15,0	2,4	17,3	7,0	13,3	1,5	15,7	4,3	11,2	1,8	20,0	5,2	13,5	8,4	12,2	6,5
carbetamide	8%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		2,5		2,5	
carbofuran	4%	<LQ		<LQ		0,3		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
carbosulfan	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
chlorotoluron	12%	<LQ		<LQ		0,7	0,1	<LQ		<LQ		<LQ		0,9		<LQ		<LQ	
chlorsulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyanazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyromazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
DEA	23%	<LQ		<LQ		<LQ		4,9	1,2	5,5	2,3	3,8		<LQ		<LQ		<LQ	
DIA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diflufénican	62%	7,1	1,6	3,2	0,5	<LQ		<LQ		2,5		3,8	1,5	5,4	1,0	3,6	2,8	6,7	1,7
dimétachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diuron	100%	84,5	17,5	69,5	35,7	120,2	53,0	31,6	13,4	59,2	30,4	129,5	41,8	128,1	9,8	69,4	66,4	98,3	42,9
DMSA	100%	10,0	2,5	8,6	0,7	10,9	1,9	9,3	4,6	8,8	1,2	6,4	0,4	6,4	0,3	7,1	2,0	6,5	2,1
DMST	100%	5,8	1,8	5,4	1,3	8,0	0,9	6,6	2,4	4,8	1,2	4,6	0,2	6,9	6,0	4,1	0,7	9,5	5,6
flazasulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
fluzifop-p-butyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
flusilazole	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
hexazinone	100%	3,7	0,5	4,0	0,3	1,4	0,4	1,7	0,3	2,3	0,4	1,9	0,5	2,0	0,7	3,9	1,6	2,9	0,7
hydroxy simazine	58%	2,9	0,2	<LQ		6,0	0,8	1,7	0,1	2,5	0,9	3,4	0,2	2,2	0,5	1,7		1,7	
imidaclopride	100%	85,5	10,4	81,9	18,4	56,0	3,5	43,0	17,1	38,8	10,5	28,0	1,4	31,8	10,4	43,3	8,5	44,5	9,8
irgarol	4%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		0,2		<LQ		<LQ		<LQ	
isoproturon	88%	0,8	0,4	0,9	0,1	1,2	0,3	1,2	0,3	0,6	0,4	1,1	0,3	1,9	0,6	0,8		0,7	0,0
linuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métazachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
methiocarb	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachlore	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachlore ESA	15%	8,0	3,1	8,3	3,3	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachloreOA	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
metoxuron	4%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		0,9		<LQ		<LQ		<LQ	
metsulfuron-methyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
nicosulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
promethryn	12%	<LQ		<LQ		0,2		0,1		<LQ		0,1		<LQ		<LQ		<LQ	
propachlor	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propazine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propiconazole	92%	23,5	3,3	31,5	6,0	34,1	8,8	14,6	12,8	34,4	2,4	24,3	0,2	44,7	8,6	37,4	25,6	471,7	763,7
prosulfuron	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
pymethrozine	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
quizalofop-ethyl	4%	<LQ		0,5		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
simazine	62%	5,9	0,2	7,8	1,4	9,3	1,4	4,7	0,5	5,1	2,2	4,8		<LQ		8,2		8,2	
terbutryne	100%	10,7	1,3	12,7	3,1	19,2	9,0	18,0	5,7	14,9	6,9	19,7	3,4	18,3	2,8	13,5	5,7	16,6	3,7
terbutylazine	88%	1,2	0,0	1,5	0,7	0,7	0,4	0,6	0,1	1,2	0,0	1,4	0,2	1,6	0,6	2,8	2,6	3,2	2,4
terbutylazine desethyl	0%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
thiamétoxam	4%	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		<LQ		1,9	
fipronil	100%	48,6	15,2	<LQ		52,7	12,8	47,1	11,3	33,9	8,4	38,7	5,0	20,3	8,1	34,2	5,7	43,7	17,8
fipronil sulfide	100%	1,4	0,2	<LQ		1,8	0,3	2,1	0,6	1,3	0,4	1,7	0,3	1,2	0,5	1,4	0,2	1,2	0,1
fipronil sulfone	100%	9,3	1,5	<LQ		10,0	2,4	8,3	2,2	7,8	2,6	6,1	0,0	5,4	2,7	6,7	1,4	6,4	1,7

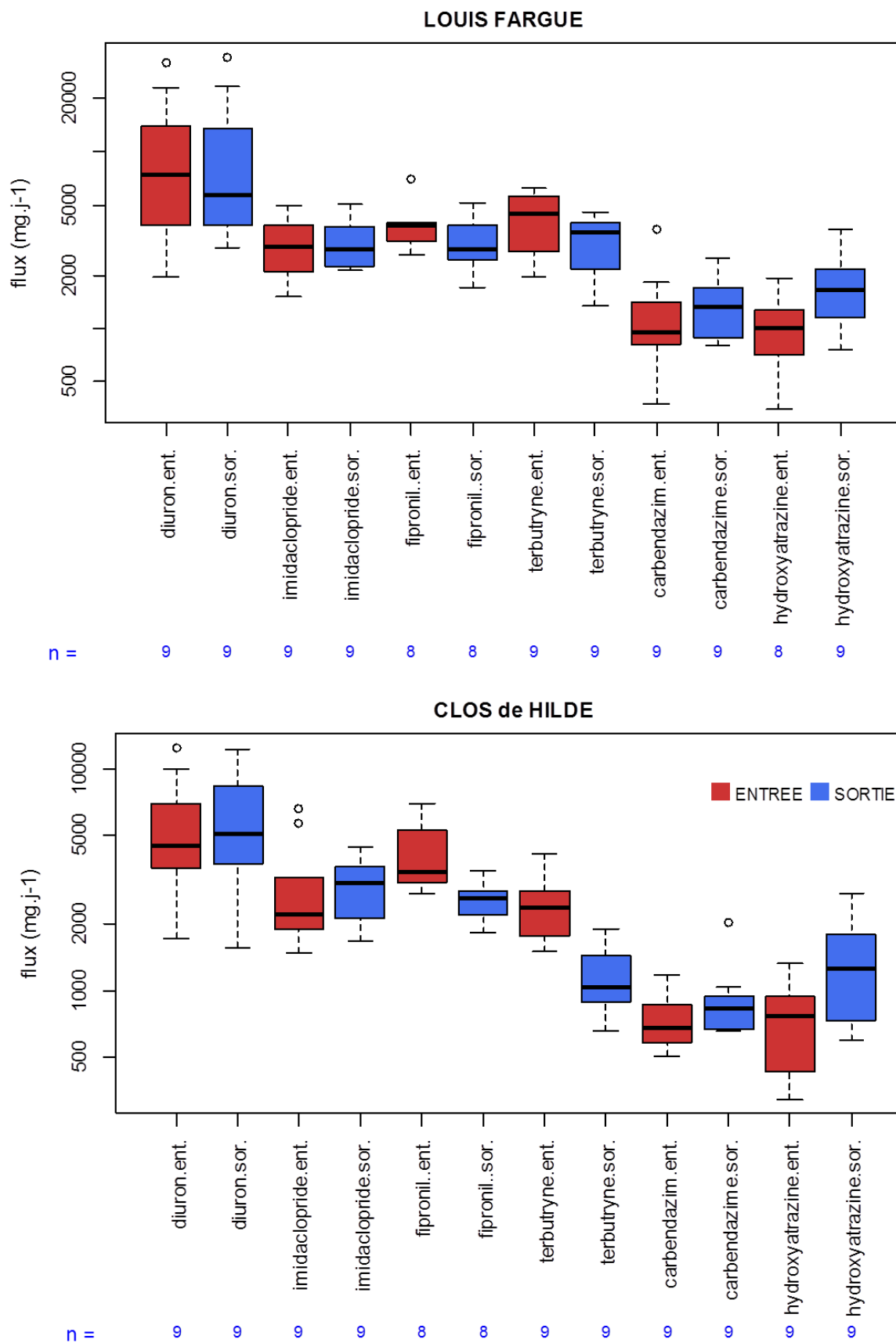


Figure 63. Comparaison des flux (mg.j^{-1}) entrant et sortant en diuron, imidaclopride, fipronil, terbutryne, carbendazime et atrazine-2-hydroxy aux stations Louis Fargue et Clos de Hilde

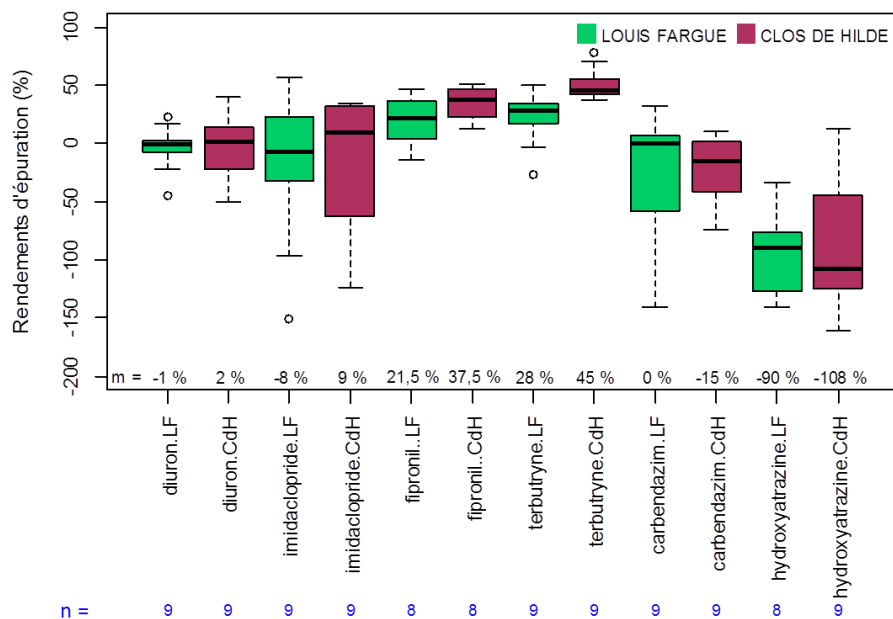


Figure 64. Rendements d'épuration (%) calculés pour le diuron, l'imidaclopride, le fipronil, la terbutryne, la carbendazime et l'atrazine-2-hydroxy aux stations Louis Fargue et Clos de Hilde

Finalement, la somme des apports des deux stations d'épuration bordelaises principales, Louis Fargue et Clos de Hilde, sont données Tableau 31. En moyenne sur la période d'étude, les apports sont de l'ordre de 16 g.j^{-1} pour le diuron, 6 g.j^{-1} pour l'imidaclopride, 5 g.j^{-1} pour le fipronil, 4 g.j^{-1} pour la terbutryne, 3 g.j^{-1} pour l'atrazine-2-hydroxy, 2 g.j^{-1} pour la carbendazime et inférieurs à 1 g.j^{-1} pour l'azoxystrobine.

Tableau 31. Apports globaux des deux stations d'épuration (g.j^{-1}) pour chacune des campagnes de prélèvements

	mai-12	juin-12	juil-12	sept-12	oct-12	nov-12	déc-12	janv-13	mars-13
atrazine 2 hydroxy	2	2	3	1	2	2	4	5	5
azoxystrobine	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
carbendazime	2	1	2	1	2	3	4	3	2
diuron	8	6	11	10	6	29	47	9	18
imidaclopride	7	7	6	5	4	4	5	7	7
terbutryne	5	3	4	3	3	5	6	2	4
fipronil	2	2	5	4	6	5	4	6	7

Ceci correspond à des apports annuels de l'ordre de la centaine de g pour l'azoxystrobine et jusqu'à 6 kg pour le diuron.

Ces résultats seraient à compléter avec ceux des stations d'épuration de plus petite capacité ainsi qu'avec les rejets liés aux déversoirs d'orage ou ceux d'eaux de pluie (des réseaux séparatifs). En effet, pour les molécules dont les apports sont dus au lessivage des surfaces, ce type de rejet peut être majoritaire par rapport à ceux des STEP. Gasperi et al. (2012) ont par exemple montré des concentrations en diuron dans les trop-pleins d'eau usées supérieures d'un facteur 5 à 20 par rapport à celles des eaux usées.

II. Suivi du compartiment aquatique de l'estuaire de la Gironde

La première partie de ce chapitre a permis de caractériser les apports des pesticides dans les stations d'épuration bordelaises mais aussi leurs rejets vers le milieu naturel. Cette partie s'intéresse maintenant aux pesticides présents dans le compartiment aquatique de l'estuaire de la Gironde.

1) Définition des molécules d'intérêt

De février 2012 à septembre 2013, plus de 50 molécules ont été recherchées dans des échantillons d'eau provenant de l'estuaire de la Gironde. Ainsi, la première étape de ce travail a été de mettre en avant les molécules d'intérêt pour l'étude de la contamination de l'estuaire de la Gironde par les pesticides en se basant sur des critères de fréquences de détection et de niveaux de concentration. Cette sélection s'est effectuée au regard des résultats obtenus pour la campagne de février 2012 à février 2013 où 6 sites de l'estuaire ont été mensuellement échantillonnés (Pauillac, Bordeaux, Bègles, Cadaujac, Saint-Macaire et Libourne) pendant un an (détail de l'échantillonnage présenté Chapitre II). L'ensemble des concentrations calculées sont données ANNEXE 8. Toujours dans un souci de bonne interprétation des données, les concentrations inférieures à la LQ majorée par l'écart type (ANNEXE 7) ont été éliminées afin de traiter les données de manière homogène et robuste.

a. Taux de quantification

Les fréquences de quantification de chaque molécule par site sont présentées Tableau 32. Sur les 55 molécules recherchées, 20 ne sont jamais quantifiées sur l'ensemble de la campagne (14 prélèvements sauf pour Libourne, 13 prélèvements). Ces 20 molécules sont aussi bien des pesticides potentiellement utilisés au moment de l'échantillonnage (chlorsulfuron, flazasulfuron, methiocarb...) que des molécules interdites (alachlore, propachlore, propazine...) ou des métabolites (124 DCPU, 134 DCPU, DMSA...). Il s'agit en revanche de molécules aux limites de détection plus élevées (4,6 ng.L⁻¹ pour le chlorsulfuron, 9,6 ng.L⁻¹ pour l'alachlore et 9,4 ng.L⁻¹ pour le 124 DCPU par exemple), ces résultats sont donc à nuancer, les composés pouvant être présents en faibles concentrations mais non détectables par la méthode d'analyse utilisée. Cinq molécules (acétochlore ESA, atrazine-2-hydroxy, imidaclopride, métolachlore ESA et terbutryne) sont systématiquement quantifiées et 13 molécules comme par exemple l'isoproturon, le métazachlore ou le diuron ont des taux supérieurs à 60 %. Les fréquences de quantification ne permettent pas de discriminer les différents sites entre eux.

Tableau 32. Fréquences de quantification des pesticides dans l'estuaire de la Gironde (n = 14 ou 13)

	Pauillac	Bordeaux	Bègles	Cadaujac	Saint-Macaire	Libourne
acétochlore ESA	100%	100%	100%	100%	100%	100%
atrazine-2-hydroxy	100%	100%	100%	100%	100%	100%
imidaclopride	100%	100%	100%	100%	100%	100%
métolachlore ESA	100%	100%	100%	100%	100%	100%
terbutryne	93%	100%	100%	100%	100%	100%
isoproturon	100%	100%	100%	100%	100%	85%
métazachlore	100%	100%	100%	100%	100%	77%
métolachlore OA	100%	100%	100%	100%	93%	69%
thiamétoxam	100%	93%	93%	86%	100%	77%
diuron	86%	100%	100%	100%	71%	62%
DEA	57%	93%	86%	93%	93%	85%
carbendazime	71%	93%	93%	93%	86%	69%
hexazinone	64%	86%	79%	100%	64%	31%
métolachlore	50%	71%	86%	79%	86%	31%
chlorotoluron	64%	79%	71%	71%	71%	31%
terbutylazine	64%	64%	64%	64%	57%	69%
DIA	29%	71%	71%	79%	64%	69%
azoxystrobine	57%	71%	79%	71%	71%	8%
diflufenican	29%	57%	64%	64%	57%	62%
irgarol	86%	71%	50%	50%	36%	23%
carbetamide	50%	50%	43%	64%	57%	38%
acétochlore OA	43%	57%	50%	71%	57%	15%
promethryn	79%	64%	57%	43%	29%	0%
nicosulfuron	29%	50%	50%	21%	36%	15%
atrazine	14%	43%	21%	50%	36%	0%
acétochlore	21%	21%	0%	21%	43%	23%
carbofuran	14%	14%	21%	29%	29%	8%
ametryne	14%	21%	14%	14%	21%	8%
simazine	7%	29%	0%	29%	14%	8%
hydroxy simazine	14%	7%	7%	7%	7%	0%
propiconazole	0%	14%	14%	7%	7%	0%
metsulfuron-methyl	7%	7%	7%	7%	7%	0%
fluazifop-p-butyl	0%	7%	7%	0%	0%	8%
terbutylazine desethyl	7%	0%	7%	7%	0%	0%
DMST	0%	7%	7%	0%	0%	0%
124 DCPU	0%	0%	0%	0%	0%	0%
134 DCPU	0%	0%	0%	0%	0%	0%
1343 DCPMU	0%	0%	0%	0%	0%	0%
alachlore	0%	0%	0%	0%	0%	0%
carbosulfan	0%	0%	0%	0%	0%	0%
chlorsulfuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
cyazazine	0%	0%	0%	0%	0%	0%
cyromazine	0%	0%	0%	0%	0%	0%
dimétachlore	0%	0%	0%	0%	0%	0%
DMSA	0%	0%	0%	0%	0%	0%
flazasulfuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
flusilazole	0%	0%	0%	0%	0%	0%
linuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
methiocarb	0%	0%	0%	0%	0%	0%
metoxuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
propachlor	0%	0%	0%	0%	0%	0%
propazine	0%	0%	0%	0%	0%	0%
prosulfuron	0%	0%	0%	0%	0%	0%
pymethrozine	0%	0%	0%	0%	0%	0%
quizalofop-ethyl	0%	0%	0%	0%	0%	0%

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 33. Moyenne et écart type des concentrations (ng.L⁻¹) aux différents sites pendant toute la période d'échantillonnage (n=14 ou 13)

	Pauillac		Bordeaux		Bègles		Cadaujac		Saint-Macaire		Libourne	
	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.
métolachlore	188,7	283,8	73,2	125,2	61,2	118,9	70,7	124,1	56,8	103,3	18,7	17,8
métolachlore ESA	69,9	60,7	83,2	51,5	77,2	41,8	98,9	58,6	75,3	51,5	21,7	8,7
métolachlore OA	50,0	52,9	53,1	46,7	51,0	45,1	69,3	68,0	46,6	42,9	15,7	8,2
acétochlore ESA	23,3	20,4	26,0	17,2	26,2	18,5	29,7	19,9	21,5	15,2	10,0	5,2
acétochlore	47,8	49,6	19,4	12,9	<LQ	-	16,9	9,2	9,6	9,1	3,5	1,3
acétochlore OA	23,0	23,6	17,5	13,3	18,7	14,0	16,0	10,6	15,8	11,8	9,8	3,5
thiaméthoxam	14,3	33,5	8,3	17,7	8,0	17,3	10,5	21,6	8,4	16,7	1,2	1,2
propiconazole	<LQ	-	8,6	5,2	8,2	0,0	9,5	-	6,7	-	<LQ	-
DEA	5,5	1,0	5,0	0,9	5,0	1,0	5,7	1,4	5,4	1,2	8,9	2,9
chlorotoluron	6,2	9,7	5,7	6,8	6,9	7,4	6,4	6,4	6,0	5,4	3,9	5,4
atrazine 2 hydroxy	7,1	5,9	6,2	4,3	5,9	3,7	6,9	6,0	4,9	3,4	3,3	0,8
imidaclopride	5,6	6,4	6,9	4,3	6,0	5,1	6,5	6,5	5,7	5,6	3,3	1,8
nicosulfuron	3,9	2,8	3,9	5,9	4,7	7,5	10,4	13,0	6,4	9,9	1,9	0,8
atrazine	3,7	1,1	3,0	0,4	3,3	0,4	3,6	1,2	3,3	0,8	<LQ	-
diuron	3,0	1,1	4,9	2,9	3,5	1,8	3,2	1,4	2,8	0,6	2,3	0,5
carbendazime	3,2	2,7	3,5	2,7	3,3	2,6	3,8	3,3	2,8	1,9	1,5	0,5
carbetamide	2,0	1,4	2,3	1,1	2,9	1,7	3,0	3,5	3,2	2,3	3,8	3,3
simazine	5,3	-	2,2	0,3	<LQ	-	2,9	0,9	1,8	0,0	2,0	-
terbutylazine desethyl	2,5	-	<LQ	-	2,3	-	2,3	-	<LQ	-	<LQ	-
metsulfuron-methyl	1,6	-	1,8	-	2,8	-	3,3	-	2,0	-	<LQ	-
DIA	2,2	0,4	2,3	0,6	2,3	0,5	2,3	0,7	2,0	0,5	2,4	0,7
isoproturon	1,4	1,5	2,5	4,5	2,1	3,1	2,3	3,2	2,9	4,6	1,0	2,6
DMST	<LQ	-	0,9	-	2,9	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
hydroxy simazine	2,3	0,3	1,7	-	1,7	-	1,9	-	1,4	-	<LQ	-
diflufenican	1,4	0,7	1,0	0,4	0,9	0,2	1,1	0,5	1,1	0,4	1,1	0,2
métazachlore	0,7	0,8	1,1	0,7	1,1	0,7	1,2	0,7	1,4	0,7	0,2	0,1
azoxystrobine	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7	0,6	0,9	1,0	1,3	1,3	0,3	-
carbofuran	1,9	1,4	0,7	0,0	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,1	-
terbutylazine	0,8	0,7	0,6	0,2	0,6	0,2	0,7	0,5	0,5	0,2	0,5	0,2
fluazifop-p-butyl	<LQ	-	0,7	-	0,6	-	<LQ	-	<LQ	-	0,5	-
hexazinone	0,5	0,2	0,4	0,1	0,4	0,1	1,1	1,4	0,3	0,2	0,5	0,5
terbutryne	0,4	0,1	0,9	0,4	0,5	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,6
prométryne	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	<LQ	-
irgarol	0,2	0,1	0,6	0,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
amétryne	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	-
124 DCPU	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
134 DCPU	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
1343 DCPMU	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
alachlore	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
carbosulfan	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
chlorsulfuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
cyanazine	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
cyromazine	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
dimétachlore	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
DMSA	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
flazasulfuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
flusilazole	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
linuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
methiocarb	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
metoxuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
propachlor	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
propazine	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
prosulfuron	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
pyméthrozine	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
quizalofop-ethyl	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-

b. Gammes de concentrations observées

Les concentrations moyennes en pesticides observées sur les différents sites pendant toute la période d'échantillonnage (Tableau 33) montrent que la gamme s'étend du dixième de ng.L^{-1} à la centaine de ng.L^{-1} . Sur les 35 molécules quantifiées, seulement 4 (S-métolachlore, métolachlore ESA et OA, acétochlore ESA) dépassent les 20 ng.L^{-1} de concentration moyenne sur tous les sites. La somme des concentrations moyennes de toutes les molécules recherchées ne dépassent pas 500 ng.L^{-1} pour chaque site. Il s'agit de niveaux de concentration relativement faibles qui sont en accord avec les données de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2013b) obtenues pour le bassin Adour-Garonne et de Belles, (2012) pour l'estuaire de la Gironde.

Ces données globales de concentrations sont difficilement strictement comparables à celles d'autres études car elles dépendent de la nature du milieu récepteur et notamment de son pouvoir de dilution. De plus, les données globales dépendent directement du nombre de pesticides suivis et de leur choix. Le glyphosate et son métabolite l'AMPA par exemple, n'ont pas été suivis pour ces travaux de thèse. Or il s'agit des deux molécules les plus souvent quantifiées dans les cours d'eau de France métropolitaine en 2011 (Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2013). Il est donc plus pertinent de comparer les concentrations molécule par molécule, tout en ayant conscience du type d'utilisation associé ainsi que des autorisations d'utilisation. Le diuron par exemple a été interdit fin 2008 en France. Une décroissance de sa concentration dans l'Orge (affluent de la Seine) a été observée entre 2007 - 2008 (où il a été quantifié jusqu'à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$) et 2009. Dans la présente étude, il a été quantifié à des concentrations de l'ordre de $1 - 5 \text{ ng.L}^{-1}$. Le diuron est en revanche toujours autorisé en Espagne, ce qui peut expliquer sa quantification jusqu'à plusieurs centaines de ng.L^{-1} (Köck-Schulmeyer et al. 2012). Le S-métolachlore lui a été quantifié à des concentrations allant jusqu'à $1,83 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans des eaux de surface en Ontario (Byer et al. 2011) et allant de non détecté à 418 ng.L^{-1} dans des eaux de surface en Grèce (Papadakis et al. 2015).

Néanmoins, tous ces niveaux de concentrations ($\text{ng} - \mu\text{g.L}^{-1}$) à l'état de traces sont les témoins de contaminations diffuses. Pour comparaison, des pesticides ont également été quantifiés à l'état de traces ($0,1 - 50 \text{ ng.L}^{-1}$) dans l'estuaire de l'Arade (sud du Portugal) (Gonzalez-Rey et al. 2015). Le pesticide majoritairement quantifié était la carbendazime, ce pesticide étant toujours autorisé au Portugal. Dans l'estuaire de la Gironde, des composés pharmaceutiques comme par exemple le paracétamol, l'ibuprofène, le sotalol et certains produits de dégradation comme l'hydroxy-ibuprofène ont également été quantifiés dans ces gammes de concentration (Aminot 2013).

La prédominance du S-métolachlore et de l'acétochlore reflètent les chiffres donnés par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2012) qui indiquent que les 3 herbicides les plus vendus sont le glyphosate (non recherché dans le cadre de ces travaux), le S-métolachlore et l'acétochlore. Le S-métolachlore a d'ailleurs été quantifié dans la rivière du Trec (une petite rivière qui se jette dans la Garonne au niveau de Marmande) à des concentrations allant de 500 à 1500 ng.L^{-1} (Poulier et al. 2014). A noter que les 7 autres substances figurant dans « le top 10 des ventes » sont des fongicides qui n'ont pas été recherchés dans le cadre de ces travaux (à l'exception du folpel qui a été suivi dans le cadre de l'étude du château viticole, résultats présentés Chapitre VIII) car il s'agit de molécules dont l'analyse est spécifique, comme par exemple le fosetyl-aluminium ou le mancozèbe.

Parmi les 10 molécules les plus quantifiées, 4 sont des produits de dégradation du S-métolachlore et de l'acétochlore. Ceci souligne bien l'importance de la prise en compte des produits de dégradation pour la caractérisation d'un système. De plus en plus de méthodes sont par ailleurs développées pour leur analyse (Reemtsma et al. 2013).

c. Choix des molécules d'intérêt

L'intersection des 5 molécules les plus détectées avec les 5 les plus fortement quantifiées donne une liste de 8 molécules (acétochlore, acétochlore ESA, atrazine-2-hydroxy, imidaclopride, S-métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA et terbutryne) qui apparaissent comme les plus pertinentes à prendre en compte pour décrire la contamination de l'estuaire de la Gironde par les pesticides (l'acétochlore ESA et le métolachlore ESA étant communs aux deux listes). A noter qu'il peut être intéressant de prendre en compte des molécules qui sont interdites depuis de nombreuses années, qui peuvent être présentes en concentrations certes faibles mais qui sont souvent détectées (comme par exemple le diuron), et qui peuvent ainsi servir de traceurs d'anciens usages.

2) Comparaison des sites

La comparaison des sites a été faite selon deux approches. La première est une approche statistique non paramétrique (Kruskal-Wallis) suivie d'un test de comparaisons multiples deux à deux à postériori en cas de différence significative. Ce test permet de tester l'influence « site » sur l'ensemble des concentrations recueillies pour le S-métolachlore, le métolachlore OA et ESA, le diuron, l'atrazine-2-hydroxy et la terbutryne. Le test paramétrique a montré des différences entre les sites pour les molécules hormis pour le S-métolachlore et l'atrazine-2-hydroxy. Les comparaisons deux à deux sont donc données pour les autres molécules (Tableau 34).

La mention « VRAI » indique que les deux sites comparés sont statistiquement différents pour la molécule d'intérêt. Les métabolites du S-métolachlore discriminent Libourne des autres sites tandis que la terbutryne discrimine Bordeaux des autres sites (ainsi que Bègles de Libourne). Le diuron ne discrimine que Bordeaux de Libourne. Ainsi, les sites de Bordeaux et Libourne sont significativement différents pour toutes les molécules. Ceci illustre que les différents sites sont sous des influences différentes. Les métabolites du S-métolachlore par exemple discriminent donc la Garonne de la Dordogne, le bassin de la Garonne étant fortement utilisé pour la culture du maïs ou du tournesol.

Tableau 34. Comparaison deux à deux des concentrations relevées pour chaque site

	métolachlore ESA	métolachlore OA	diuron	terbutryne
Bègles-Bordeaux	FAUX	FAUX	FAUX	FAUX
Bègles-Cadaujac	FAUX	FAUX	FAUX	FAUX
Bègles-Libourne	VRAI	VRAI	FAUX	VRAI
Bègles-Pauillac	FAUX	FAUX	FAUX	FAUX
Bègles-Saint-Macaire	FAUX	FAUX	FAUX	FAUX
Bordeaux-Cadaujac	FAUX	FAUX	FAUX	VRAI
Bordeaux-Libourne	VRAI	VRAI	VRAI	VRAI
Bordeaux-Pauillac	FAUX	FAUX	FAUX	VRAI
Bordeaux-Saint-Macaire	FAUX	FAUX	FAUX	VRAI
Cadaujac-Libourne	VRAI	VRAI	FAUX	FAUX
Cadaujac-Pauillac	FAUX	FAUX	FAUX	FAUX
Cadaujac-Saint-Macaire	FAUX	FAUX	FAUX	FAUX
Libourne-Pauillac	VRAI	FAUX	FAUX	FAUX
Libourne-Saint-Macaire	VRAI	FAUX	FAUX	FAUX
Pauillac-Saint-Macaire	FAUX	FAUX	FAUX	FAUX

La seconde approche a été de réaliser un test de corrélation de Pearson pour chaque molécule afin de voir si les concentrations relevées étaient corrélées entre les différents sites (si elles évoluent de la même manière) (Tableau 35). Plus le coefficient de corrélation est proche de 1 et plus les deux sites sont corrélés pour la molécule d'intérêt. Ainsi un coefficient supérieur à 0,9 montre une forte corrélation.

Les concentrations en S-métolachlore semblent évoluer de la même manière pour tous les sites hormis à Pauillac. Les concentrations en métolachlore OA et ESA et en atrazine-2-hydroxy semblent évoluer de la même manière pour tous les sites hormis ceux de Libourne et Pauillac. Au contraire, les concentrations en diuron ne semblent corrélées qu'au site de Cadaujac, Saint-Macaire et Bègles et les concentrations en terbutryne ne semblent montrer de corrélation entre aucun site. A noter une anti-corrélation des concentrations en diuron entre le site de Pauillac et celui de Saint-Macaire.

Il est difficile de tirer des conclusions de ce seul test des corrélations, néanmoins, le croisement des deux approches statistiques montre que les concentrations en S-métolachlore et ses métabolites sont non seulement comparables mais en plus évoluent de la même manière (hormis pour le site de Libourne et Pauillac) ce qui illustre une influence commune.

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 35. Matrices de corrélation entre les sites pour le métolachlore, le métolachlore OA et ESA, le diuron et la terbutryne

METOLACHLORE	Pauillac	Bordeaux	Bègles	Cadaujac	Saint-Macaire	Libourne
Pauillac		0,3954	0,2679	0,3181	0,3244	0,1162
Bordeaux	0,3954		0,9909	0,9966	0,9971	0,9582
Bègles	0,2679	0,9909		0,9986	0,9983	0,9880
Cadaujac	0,3181	0,9966	0,9986		1,0000	0,9786
Saint-Macaire	0,3244	0,9971	0,9983	1,0000		0,9772
Libourne	0,1162	0,9582	0,9880	0,9786	0,9772	

METOLACHLORE OA	Pauillac	Bordeaux	Bègles	Cadaujac	Saint-Macaire	Libourne
Pauillac		0,9214	0,8584	0,9633	0,8748	0,2328
Bordeaux	0,9214		0,9846	0,9668	0,9893	0,5309
Bègles	0,8584	0,9846		0,9140	0,9882	0,6130
Cadaujac	0,9633	0,9668	0,9140		0,9337	0,4382
Saint-Macaire	0,8748	0,9893	0,9882	0,9337		0,5888
Libourne	0,2328	0,5309	0,6130	0,4382	0,5888	

METOLACHLORE ESA	Pauillac	Bordeaux	Bègles	Cadaujac	Saint-Macaire	Libourne
Pauillac		0,6828	0,6647	0,6985	0,6548	-0,2096
Bordeaux	0,6828		0,9292	0,9393	0,9879	0,0407
Bègles	0,6647	0,9292		0,8720	0,9138	0,1629
Cadaujac	0,6985	0,9393	0,8720		0,9424	-0,0852
Saint-Macaire	0,6548	0,9879	0,9138	0,9424		0,0012
Libourne	-0,2096	0,0407	0,1629	-0,0852	0,0012	

DIURON	Pauillac	Bordeaux	Bègles	Cadaujac	Saint-Macaire	Libourne
Pauillac		-0,5125	-0,6767	-0,6415	-0,8288	-0,3494
Bordeaux	-0,5125		0,5788	0,4201	0,6873	0,7037
Bègles	-0,6767	0,5788		0,9830	0,8991	-0,0274
Cadaujac	-0,6415	0,4201	0,9830		0,8427	-0,1924
Saint-Macaire	-0,8288	0,6873	0,8991	0,8427		0,3377
Libourne	-0,3494	0,7037	-0,0274	-0,1924	0,3377	

TERBUTRYNE	Pauillac	Bordeaux	Bègles	Cadaujac	Saint-Macaire	Libourne
Pauillac		-0,0283	-0,1594	-0,1901	-0,3743	-0,2756
Bordeaux	-0,0283		0,2913	-0,0514	0,1575	-0,4095
Bègles	-0,1594	0,2913		0,6520	0,5634	-0,4031
Cadaujac	-0,1901	-0,0514	0,6520		0,5744	-0,0630
Saint-Macaire	-0,3743	0,1575	0,5634	0,5744		-0,3181
Libourne	-0,2756	-0,4095	-0,4031	-0,0630	-0,3181	

ATRAZINE-2-HYDROXY	Pauillac	Bordeaux	Bègles	Cadaujac	Saint-Macaire	Libourne
Pauillac		0,8743	0,8369	0,8620	0,8172	0,1587
Bordeaux	0,8743		0,9810	0,9867	0,9828	0,3983
Bègles	0,8369	0,9810		0,9680	0,9706	0,4437
Cadaujac	0,8620	0,9867	0,9680		0,9888	0,3979
Saint-Macaire	0,8172	0,9828	0,9706	0,9888		0,4539
Libourne	0,1587	0,3983	0,4437	0,3979	0,4539	

3) Evolution temporelle des concentrations

L'évolution des concentrations en S-métolachlore et ses métabolites à Pauillac, Bordeaux et Libourne est donnée Figure 65 a. Elle illustre certaines informations montrées par les approches statistiques précédemment discutées : les concentrations en S-métolachlore à Bordeaux et Libourne évoluent de la même manière, avec un pic obtenu le 02 mai 2012 tandis qu'à Pauillac le pic est obtenu le 31 mai 2012. Ce pic est de 800 ng.L^{-1} à Pauillac, 400 ng.L^{-1} à Bordeaux et de 50 ng.L^{-1} à Libourne. Il survient au moment de l'application du S-métolachlore (pour rappel, le mélange racémique est interdit et ce n'est que le S-métolachlore qui est autorisé, mais la méthode analytique ne permet pas de séparer les deux énantiomères, et c'est donc le mélange qui est dosé) qui est utilisé en prélevée des cultures (Sikkema et al. 2009), c'est-à-dire entre avril et juin. Durant cette même période, un pic des métabolites (aux alentours de 400 ng.L^{-1} à Bordeaux et Pauillac et de 40 ng.L^{-1} à Libourne) est également observé, ainsi que pendant la période allant de décembre 2012 à février 2013.

L'évolution en acétochlore et ses métabolites (ANNEXE 11) présente les mêmes tendances. Les gammes de concentrations observées sont cependant plus faibles, avec un pic maximum en acétochlore de 100 ng.L^{-1} et un pic maximum en métabolites de 160 ng.L^{-1} à Pauillac.

Pour les autres molécules d'intérêt (Figure 65 b), les gammes de concentrations sont nettement inférieures. Les maximums observés sont de 25 ng.L^{-1} , 12 ng.L^{-1} et $2,5 \text{ ng.L}^{-1}$ pour l'atrazine-2-hydroxy, le diuron et la terbutryne respectivement. Ainsi il est plus difficile de parler de pics de concentrations et ces niveaux correspondent plus à ce que l'on pourrait attribuer à du bruit de fond, sachant que le diuron et la terbutryne sont des molécules interdites respectivement depuis 2008 et 2003 (et donc à priori non appliquées) et que l'atrazine-2-hydroxy est un métabolite de l'atrazine, molécule également interdite. Cependant, quelques tendances se profilent, notamment pour l'atrazine-2-hydroxy avec des maximums observés en mai 2012 et en février 2013, sans explication identifiée.

4) Comparaison avec les points amont

Les 6 sites étudiés précédemment sont impactés par la marée dynamique, ce qui empêche le calcul de flux (Lanceleur et al. 2011). Afin de comparer nos sites d'étude à l'amont, une campagne a été entreprise à La Réole pour la Garonne, Pessac-sur-Dordogne pour la Dordogne et Guîtres pour l'Isle ainsi que sur la Jalle de Blanquefort à Blanquefort (un affluent de la Garonne à faible débit, de l'ordre du $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$). Les échantillons ont été prélevés tous les 3 jours pendant un mois. Le détail des prélèvements est décrit Chapitre II et l'ensemble des concentrations relevées sont présentées ANNEXE 12.

a. Molécules d'intérêt pour les points amont

Les fréquences de quantification (ANNEXE 13) montrent que les molécules les plus détectées sont très semblables à celles les plus détectées sur les sites en aval. Les molécules les plus fortement détectées (Tableau 36) sont assez différentes en fonction des sites mais sont globalement en adéquation avec celles observées en aval avec notamment une prédominance du S-métolachlore et de ses métabolites. A noter que le site de Blanquefort présente quelques spécificités. Le diuron par exemple y est quantifié en concentrations bien supérieures à celles des autres sites ($> 10 \text{ ng.L}^{-1}$).

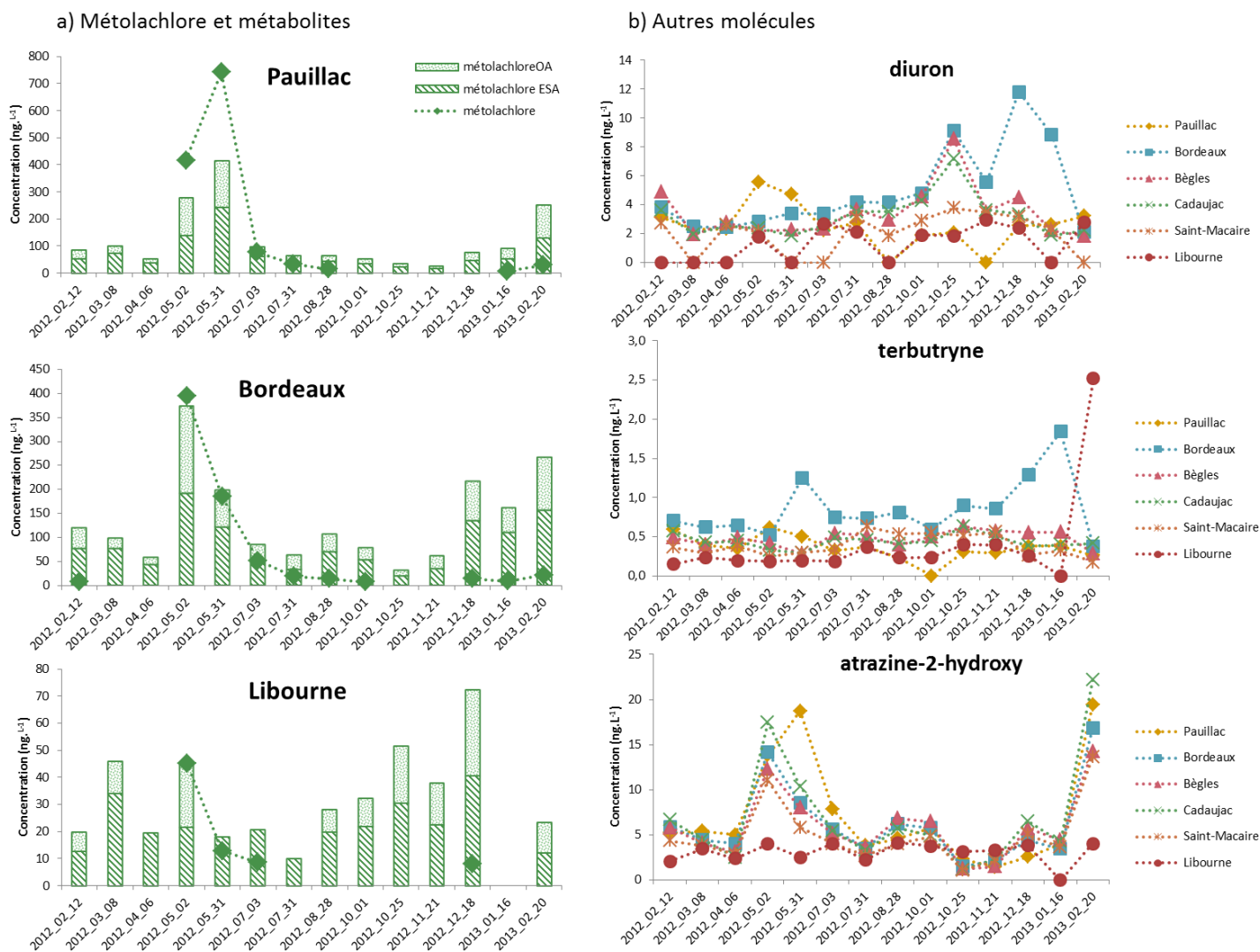


Figure 65. Evolution des concentrations en métolachlore et métabolites aux sites de Pauillac, Bordeaux et Libourne (a) et évolution des concentrations pour les différents sites en diuron, terbutryne et atrazine-2-hydroxy (b)

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 36. Moyenne et écart type des concentrations (ng.L⁻¹) aux différents sites pendant toute la période d'échantillonnage (n=14) sur les sites amont

	La Réole		Pessac-sur-Dordogne		Guitres		Blanquefort	
	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.	moy.	e.t.
métolachlore OA	14,3	7,7	<LQ	x	19,4	3,4	168,7	46,6
métolachlore ESA	49,2	11,3	12,3	2,6	61,0	18,3	135,9	32,7
métolachlore	120,6	180,6	7,6	x	22,8	15,1	20,1	15,5
DEA	5,7	1,0	5,2	0,6	35,4	4,4	<LQ	x
imidaclopride	19,9	51,5	6,3	10,1	12,1	22,4	21,3	6,0
propachlore	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	13,9	14,4
acétochlore	12,3	9,0	<LQ	x	5,2	2,1	19,7	23,4
propiconazole	6,8	1,5	7,9	3,0	<LQ	x	20,5	30,2
acétochlore OA	10,9	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
acétochlore ESA	7,9	2,0	4,2	0,7	12,5	2,1	11,3	5,9
diuron	3,5	1,2	2,9	0,7	3,7	1,3	25,5	14,6
DMSA	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	6,6	2,1
carbendazime	6,7	2,6	2,1	1,4	5,8	3,4	8,3	2,7
flazasulfuron	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	4,2	1,3
carbetamide	2,7	2,3	4,0	3,4	1,0	0,4	9,0	x
thiaméthoxam	5,8	5,6	0,6	0,1	1,9	1,4	6,7	5,9
DIA	2,7	0,6	2,1	0,2	6,8	1,2	2,4	0,8
atrazine	2,9	0,1	<LQ	x	3,8	0,7	<LQ	x
diflufénican	1,4	0,7	1,3	0,3	1,1	0,3	6,2	6,0
linuron	1,9	x	<LQ	x	<LQ	x	2,9	0,1
simazine	2,3	0,8	<LQ	x	2,8	0,9	2,0	0,2
nicosulfuron	2,6	2,1	<LQ	x	1,6	0,2	<LQ	x
chlorotoluron	3,6	4,9	<LQ	x	1,3	1,8	0,5	x
hydroxy simazine	<LQ	x	<LQ	x	1,4	0,0	2,0	0,5
hexazinone	0,3	0,1	0,3	0,0	0,4	0,1	4,6	1,2
DMST	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	1,4	0,4
terbutryne	0,4	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	4,1	1,9
quizalofop-ethyl	<LQ	x	0,8	x	<LQ	x	1,4	x
azoxystrobine	0,6	0,3	0,4	x	0,6	x	2,8	6,5
metoxuron	0,9	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
fluaizofop-p-butyl	0,5	x	0,7	0,3	<LQ	x	1,0	x
isoproturon	1,1	0,5	0,1	0,0	0,7	0,3	0,2	0,1
terbutylazine	0,6	0,4	0,4	0,0	0,5	0,2	0,6	0,2
métazachlore	0,8	0,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
carbofuran	0,3	0,1	<LQ	x	<LQ	x	0,1	0,0
promethryn	0,5	0,3	0,1	x	0,1	x	0,2	0,0
amétryne	<LQ	x	<LQ	x	0,1	x	0,3	0,1
irgarol	0,1	x	0,1	x	<LQ	x	0,4	0,2
124 DCPU	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
134 DCPU	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
1343 DCPMU	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
alachlore	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
atrazine 2 hydroxy	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
carbosulfan	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
chlorsulfuron	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
cyanazine	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
cyromazine	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
dimétachlore	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
flusilazole	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
methiocarb	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
metsulfuron-methyl	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
propazine	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
prosulfuron	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
pymethrozine	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
quizalofop-p buthyl	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x
terbutylazine desethyl	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	x

b. Comparaison avec les autres sites de l'estuaire

Un prélèvement a été effectué à Saint-Macaire et à Libourne le 05 avril et un prélèvement à La Réole et Pessac-sur-Dordogne a été effectué le 06 avril. La comparaison des molécules les plus fortement quantifiées à La Réole et Saint-Macaire (Figure 66 a) et à Pessac-sur-Dordogne et Libourne (Figure 66 b) indique que les concentrations relevées sont équivalentes. Ainsi, pour une date donnée une approximation des flux peut être réalisée en prenant les niveaux de concentrations à Saint-Macaire pour la Garonne et à Libourne pour la Dordogne.

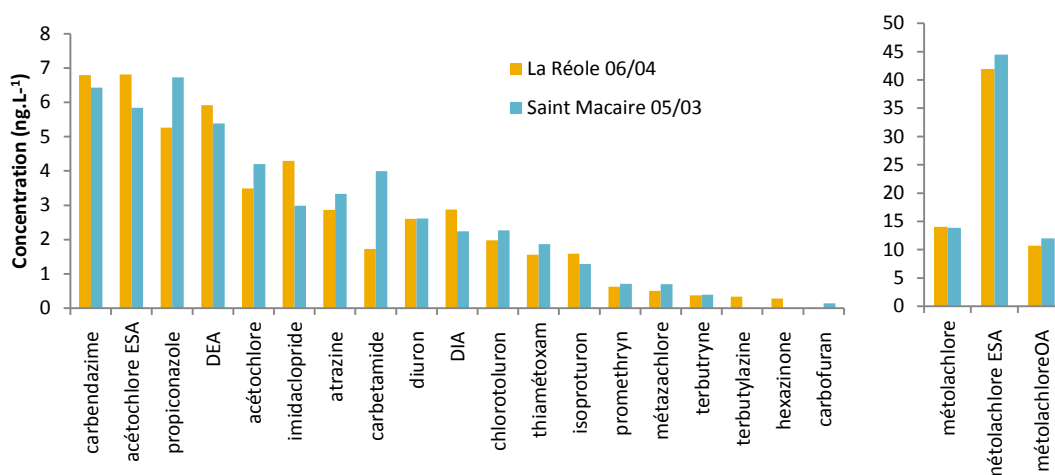


Figure 66 a. Comparaison des concentrations à La Réole et Saint-Macaire

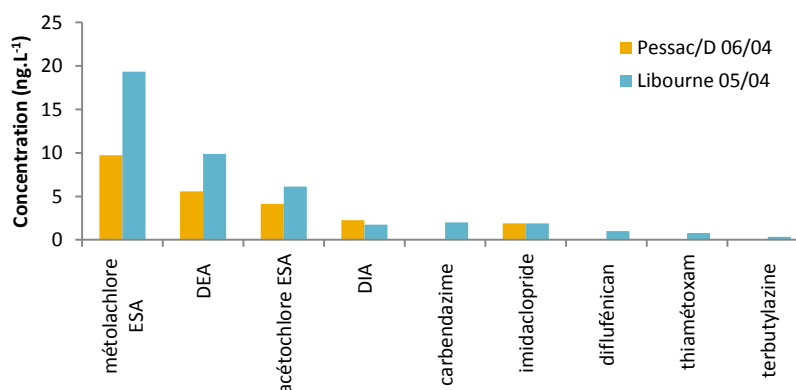


Figure 66 b. Comparaison des concentrations à Pessac-sur-Dordogne et Libourne

L'évolution temporelle du S-métolachlore et de ses métabolites marque des différences entre les sites (Figure 67). Tout d'abord en termes de niveaux de concentration, le S-métolachlore atteint 600 ng.L⁻¹ au site de La Réole, alors qu'il ne dépasse pas 50 ng.L⁻¹ aux sites de Blanquefort et Guîtres et 8 ng.L⁻¹ au site de Pessac-sur-Dordogne. Ces concentrations maximales sont observées pour tous les sites entre le 10 et le 16 avril 2012. Ceci est bien en corrélation avec les valeurs observées sur les autres sites de l'estuaire pour lesquelles les concentrations maximales en métolachlore ont été obtenues le 2 mai, soit en lien avec l'application de cet herbicide au printemps. De plus, les concentrations en métolachlore discriminent une fois de plus la Garonne des autres rivières.

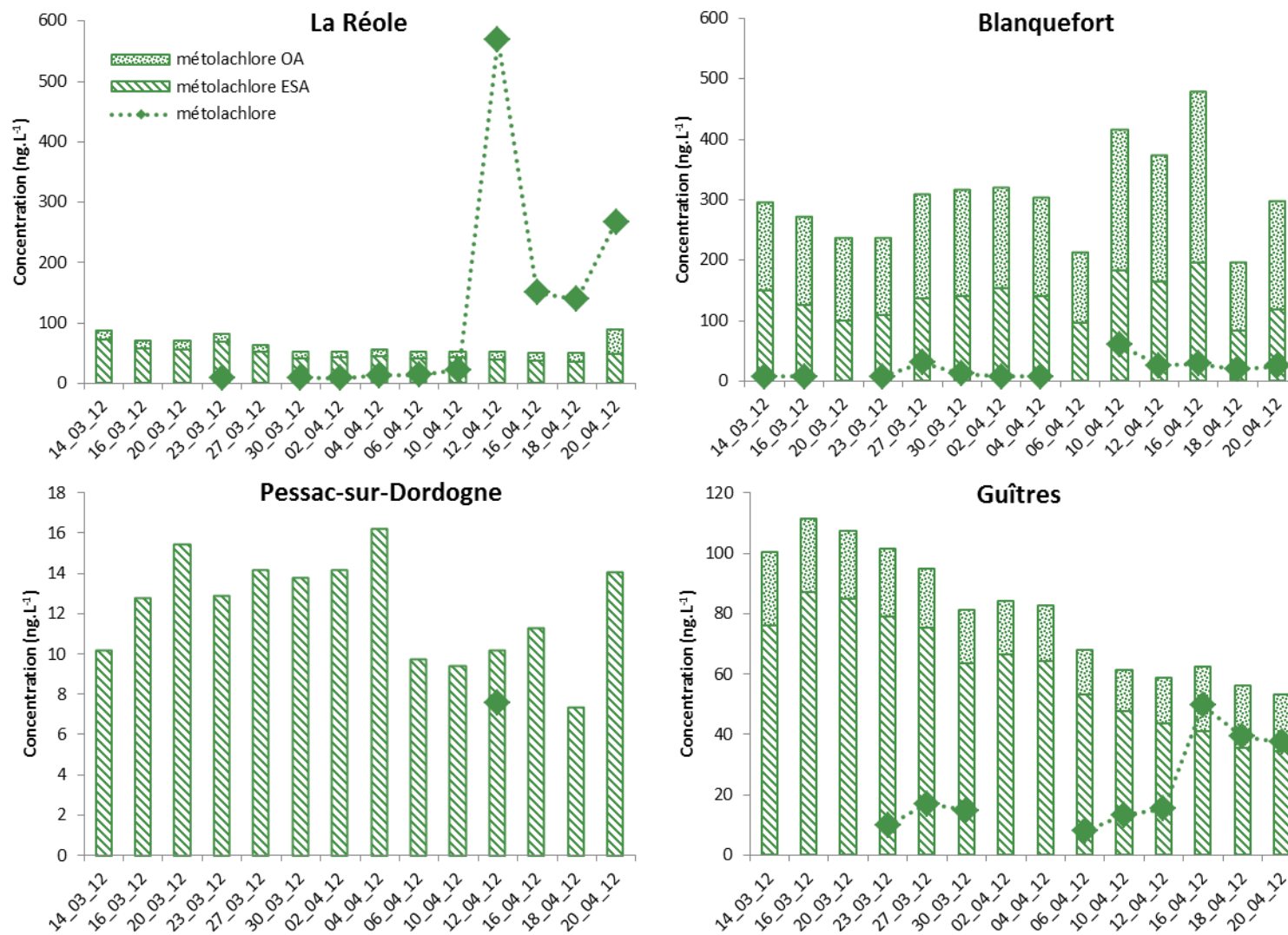


Figure 67. Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en métolachlore et ses métabolites aux sites de La Réole, Pessac-sur-Dordogne, Blanquefort et Guîtres

En ce qui concerne les métabolites, c'est au site de Blanquefort que les concentrations sont les plus importantes (autour de 300 ng.L⁻¹). Elles sont autour de 100 ng.L⁻¹ à La Réole et Guîtres et autour de 10 ng.L⁻¹ à Pessac-Dordogne. Les concentrations en métabolites ne montrent pas de variation saisonnière remarquable ce qui n'est pas étonnant puisque les prélèvements se sont arrêtés 7 jours après le pic en S-métolachlore.

En ce qui concerne les autres molécules, comme par exemple le diuron et la terbutryne (qui sont 2 pesticides ayant été identifiés en entrée et en sortie des stations d'épuration bordelaises), les concentrations aux 4 sites sont globalement plus faibles que pour celles observées en S-métolachlore et ses métabolites (Figure 68). Pour l'amont de la Garonne, la Dordogne et l'Isle (sites de La Réole, Pessac-sur-Dordogne et Guîtres), les concentrations en diuron sont comprises entre la non détection et 7,0 ng.L⁻¹ et celles en terbutryne sont comprises entre 0,1 et 0,6 ng.L⁻¹. Au site de Blanquefort les concentrations pour ces deux molécules sont toujours supérieures, avec des maximums de 54,2 et 9,9 ng.L⁻¹ pour le diuron et la terbutryne.

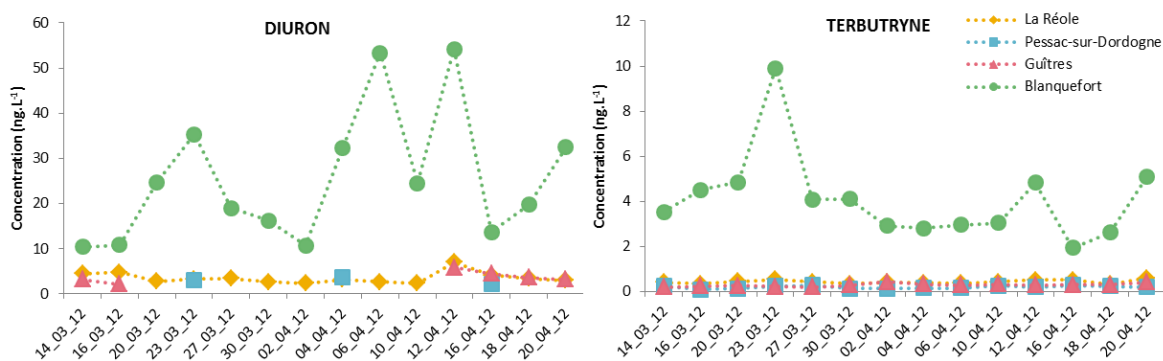


Figure 68. Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en diuron et terbutryne aux sites de La Réole, Pessac-sur-Dordogne, Blanquefort et Guîtres

c. Apports à l'estuaire

Cette étude de l'amont a permis de déterminer les apports à l'estuaire grâce au calcul des flux. Ils ont été calculés pour chaque date de prélèvement en prenant en compte la concentration du composé pour cette date et la valeur du débit correspondant, à Tonneins pour la Garonne, à Pessac-sur-Dordogne pour la Dordogne, Abzac pour l'Isle (ajouté à celui de la Dronne mesuré à Coutras) et à Blanquefort pour la Jalle de Blanquefort.

Les flux moyens par cours d'eau calculés pour la période d'étude et l'ensemble des molécules analysées sont donnés Tableau 37. Ils sont de 6972337 mg.j⁻¹, 404899 mg.j⁻¹, 444978 mg.j⁻¹ et 40499 mg.j⁻¹ pour la Garonne, la Dordogne, l'Isle et la Jalle de Blanquefort, respectivement.

Les pourcentages d'apport à l'estuaire par molécule et par cours d'eau sont donnés Tableau 38. La part des apports à l'estuaire pour la Garonne, la Dordogne, l'Isle et la Jalle de Blanquefort sont respectivement de 88, 5, 6 et 1 %. La Garonne apparaît donc comme la source principale des apports à l'estuaire, ce qui peut s'expliquer par des concentrations plus importantes relevées pour les pesticides étudiés au site de La Réole et par des débits plus importants. Ainsi sur les 7863 mg.j⁻¹ apportés en moyenne à l'estuaire du 14 mars au 20 avril 2012, 6972 proviennent de la Garonne. En ce qui concerne l'approche par molécule, le S-métolachlore et ses deux métabolites, le métolachlore

ESA et le métolachlore OA, représentent à eux seuls 68,2 % des apports à l'estuaire pour la période d'étude. La seule autre molécule ayant des apports supérieurs à 5 % est l'imidaclopride (6,9 %). Ainsi sur les 7863 g.j⁻¹ apportés en moyenne à l'estuaire du 14 mars au 20 avril 2012, 5362 sont du S-métolachlore et ses métabolites.

Ces valeurs ont été calculées pour des valeurs moyennes et sont associées à une certaine variabilité. Par exemple, les flux en S-métolachlore pour la Garonne ont été très variables (de non déterminé à 2000 g.j⁻¹) et ce en raison d'un pic de concentration (569,2 ng.L⁻¹) enregistré le 12 avril. Il est donc pertinent de s'interroger sur la représentativité de ces flux journaliers, qui ne sont donc le reflet que de cette période printanière et ne peuvent pas être extrapolés à l'année.

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 37. Flux (mg.j⁻¹) moyens (Moy.) et écart-type (E.T.) associé par cours d'eau

	GARONNE		DORDOGNE		ISLE		JALLE DE BLANQUEFORT	
	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.	Moy.	E.T.
124 DCPU	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
134 DCPU	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
1343 DCPMU	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
acétochlore	222272	341435	<LQ		5209	8312	1257	2381
acétochlore ESA	222707	137734	42701	11744	30858	11792	1133	1351
acétochlore OA	36527	136672	<LQ		<LQ		<LQ	
alachlore	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
amétryne	<LQ		<LQ		19	73	18	17
atrazine	29900	44633	<LQ		9032	2315	<LQ	
atrazine 2 hydroxy	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
azoxystrobine	2914	7586	310	1159	110	411	330	716
carbendazime	179665	81481	18759	22661	14264	9483	718	823
carbetamide	71859	98765	37840	33193	1177	1920	16	60
carbofuran	4130	5974	<LQ		<LQ		7	11
carbosulfan	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
chlorotoluron	110103	180707	<LQ		2232	3358	1	3
chlorsulfuron	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyanazine	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
cyromazine	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
DEA	151409	49268	53005	11217	84818	18775	<LQ	
DIA	39851	34599	10399	11125	12107	7373	44	73
diflufénican	31009	31222	9812	8160	2392	1788	804	1348
dimétachlore	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
diuron	96251	55571	6110	12344	4317	5861	2518	3287
DMSA	<LQ		<LQ		<LQ		401	246
DMST	<LQ		<LQ		<LQ		58	53
flazasulfuron	<LQ		<LQ		<LQ		195	389
fluazifop-p-butyl	697	2608	932	2449	<LQ		2	6
flusilazole	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
hexazinone	4318	4296	714	1198	868	278	407	451
hydroxy simazine	<LQ		<LQ		676	1866	113	198
imidaclopride	446209	967654	65864	113496	28147	47676	1612	1419
irgarol	98	367	42	158	<LQ		13	9
isoproturon	29973	17654	1118	699	1779	968	9	10
linuron	4766	17833	<LQ		<LQ		62	214
métazachlore	22249	19730	669	854	330	305	5	14
methiocarb	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
métolachlore	3254436	6065266	6165	23069	39966	53120	2007	2711
métolachlore ESA	1284486	436914	125905	43080	145944	54324	11281	11233
métolachloreOA	429352	439444	<LQ		47843	17657	14975	15958
metoxuron	1455	5445	<LQ		<LQ		<LQ	
metsulfuron-methyl	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
nicosulfuron	46146	89325	<LQ		534	1365	<LQ	
promethryn	10802	6620	80	299	18	68	6	7
propachlor	<LQ		<LQ		<LQ		64	166
propazine	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
propiconazole	41939	69866	19875	41506	<LQ		1688	2433
prosulfuron	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
pymethroline	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
quizalofop-ethyl	<LQ		507	1899	<LQ		2	8
simazine	11066	29694	<LQ		5315	2942	59	95
terbutryne	12240	6175	2098	782	748	374	324	390
terbutylazine	8928	13495	1134	1918	916	1043	39	52
terbutylazine desethyl	<LQ		<LQ		<LQ		<LQ	
thiaméthoxam	164580	196466	860	2195	5358	6395	329	784
TOTAL (mg.j⁻¹)	6972337		404899		444978		40499	

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 38. Pourcentages des apports à l'estuaire par cours d'eau et par molécule

	APPORTS A L'ESTUAIRE					% de contribution de la molécule aux apports à l'estuaire
	TOTAL par molécule (mg.j ⁻¹)	GARONNE (%)	DORDOGNE (%)	ISLE (%)	JALLE DE BLANQUEFORT (%)	
124 DCPU						< 0,1 %
134 DCPU						< 0,1 %
1343 DCPMU						< 0,1 %
acétochlore	228738	97,2%		2,3%	0,5%	2,9%
acétochlore ESA	297399	74,9%	14,4%	10,4%	0,4%	3,8%
acétochlore OA	36527	100,0%				0,5%
alachlore						< 0,1 %
amétryne	37			52,1%	47,9%	< 0,1 %
atrazine	38932	76,8%		23,2%		0,5%
atrazine 2 hydroxy						< 0,1 %
azoxystrobine	3664	79,5%	8,5%	3,0%	9,0%	< 0,1 %
carbendazime	213406	84,2%	8,8%	6,7%	0,3%	2,7%
carbetamide	110892	64,8%	34,1%	1,1%	0,0%	1,4%
carbofuran	4137	99,8%			0,2%	< 0,1 %
carbosulfan						< 0,1 %
chlorotoluron	112335	98,0%		2,0%	0,0%	1,4%
chlorsulfuron						< 0,1 %
cyanazine						< 0,1 %
cyromazine						< 0,1 %
DEA	289232	52,3%	18,3%	29,3%		3,7%
DIA	62401	63,9%	16,7%	19,4%	0,1%	0,8%
diflufénican	44017	70,4%	22,3%	5,4%	1,8%	0,6%
dimétachlore						< 0,1 %
diuron	109196	88,1%	5,6%	4,0%	2,3%	1,4%
DMSA	401				100,0%	< 0,1 %
DMST	58				100,0%	< 0,1 %
flazasulfuron	195				100,0%	< 0,1 %
fluazifop-p-butyl	1631	42,7%	57,2%		0,1%	< 0,1 %
flusilazole						< 0,1 %
hexazinone	6308	68,5%	11,3%	13,8%	6,5%	< 0,1 %
hydroxy simazine	789			85,7%	14,3%	< 0,1 %
imidaclopride	541832	82,4%	12,2%	5,2%	0,3%	6,9%
irgarol	154	63,8%	27,5%		8,8%	< 0,1 %
isoproturon	32879	91,2%	3,4%	5,4%	0,0%	0,4%
linuron	4828	98,7%			1,3%	< 0,1 %
métazachlore	23253	95,7%	2,9%	1,4%	0,0%	0,3%
methiocarb						< 0,1 %
métolachlore	3302575	98,5%	0,2%	1,2%	0,1%	42,0%
métolachlore ESA	1567616	81,9%	8,0%	9,3%	0,7%	19,9%
métolachloreOA	492170	87,2%		9,7%	3,0%	6,3%
metoxuron	1455	100,0%				< 0,1 %
metsulfuron-methyl						< 0,1 %
nicosulfuron	46680	98,9%		1,1%		0,6%
promethryne	10906	99,0%	0,7%	0,2%	0,1%	0,1%
propachlor	64				100,0%	< 0,1 %
propazine						< 0,1 %
propiconazole	63501	66,0%	31,3%		2,7%	0,8%
prosulfuron						< 0,1 %
pymethrozine						< 0,1 %
quizalofop-ethyl	510		99,6%		0,4%	< 0,1 %
simazine	16441	67,3%		32,3%	0,4%	0,2%
terbutryne	15409	79,4%	13,6%	4,9%	2,1%	0,2%
terbutylazine	11016	81,0%	10,3%	8,3%	0,4%	0,1%
terbutylazine desethyl						< 0,1 %
thiamétoxam	171127	96,2%	0,5%	3,1%	0,2%	2,2%
TOTAL DES APPORTS A L'ESTUAIRE (mg.j ⁻¹)	7862713	89%	5%	6%	1%	

5) Suivi de l'estuaire de la Gironde de février 2012 à septembre 2013

Les résultats des deux campagnes menées précédemment ont permis de cibler des molécules importantes dans le cadre d'un suivi de la contamination de l'estuaire par les pesticides et d'identifier le printemps comme une période clé. Ainsi, une deuxième campagne a été entreprise de mars à septembre 2013 (détail des prélèvements décrit Chapitre II) avec des prélèvements plus fréquents entre mi-avril et mi-mai. Bordeaux et Bègles ont été de nouveau suivis, mais La Réole et Pessac-sur-Dordogne ont été échantillonnés à la place de Saint-Macaire et Libourne afin de calculer des flux de manière plus rigoureuse. Enfin, l'étude de l'amont ayant montré que le site de Blanquefort montrait des spécificités (concentrations en diuron et terbutryne plus élevées par exemple), il a été ajouté au suivi. L'ensemble des concentrations sont données ANNEXE 14.

La comparaison entre les sites amont et aval menée précédemment ayant montré que les concentrations observées à Saint-Macaire et Libourne étaient comparables à celles de La Réole et Pessac-sur-Dordogne, une approximation peut être établie. Ainsi, pour la période de 2012, les concentrations observées en aval seront assimilées à celles de La Réole et de Pessac-sur-Dordogne.

Globalement, les concentrations cumulées pour les 55 pesticides étudiés varient entre 100 et 1000 ng.L⁻¹ hormis au site de Pessac-sur-Dordogne où elles ne dépassent pas 200 ng.L⁻¹ (Figure 69). De même les concentrations cumulées évoluent de la même manière dans le temps hormis au site de Pessac-sur-Dordogne (Tableau 39).

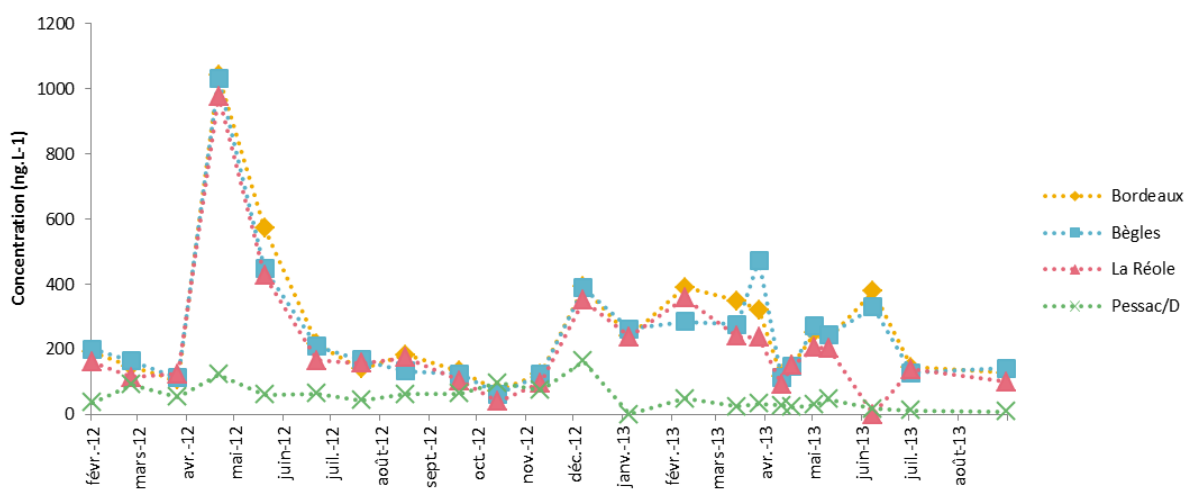


Figure 69 : Evolution des concentrations cumulées (ng.L⁻¹) pour les 55 molécules suivies

Tableau 39. Matrice de corrélation entre les sites pour la somme des concentrations des 55 molécules suivies (après test de Pearson)

	Bordeaux	Bègles	La Réole	Pessac-sur-Dordogne
Bordeaux		0,9685	0,9871	0,4204
Bègles	0,9685		0,9624	0,4124
La Réole	0,9871	0,9624		0,4407
Pessac-sur-Dordogne	0,4204	0,4124	0,4407	

a. S-métolachlore et ses métabolites

Les résultats de l'année 2013 confirment ceux obtenus pour l'année 2012 : le S-métolachlore et ses métabolites apparaissent comme les molécules prédominantes. A Bordeaux, elles représentent de 52 à 81 % de la concentration totale en pesticides recherchés. L'évolution des concentrations entre février 2012 et février 2013 à Bordeaux, Bègles, La Réole, Pessac-sur-Dordogne et Blanquefort (uniquement pour la période avril à septembre 2013) est donnée Figure 70.

Pour les sites de Bordeaux, Bègles, La Réole et Pessac-sur-Dordogne, les concentrations maximales relevées en S-métolachlore en 2013 sont inférieures à celles relevées en 2012 et ce d'un facteur 4 pour l'ensemble des sites. Elles sont cependant obtenues pour la même période, entre fin avril et fin mai. Pour ce qui concerne les métabolites, les concentrations maximales sont relevées en mai 2012 mais aussi entre décembre 2012 et début avril 2013 (hormis au site de Pessac-sur-Dordogne, entre août et décembre 2012). Au site de Blanquefort, les concentrations en S-métolachlore relevées entre avril et septembre 2013 ne dépassent pas 50 ng.L^{-1} . Les concentrations en métabolites en revanche sont plus élevées et atteignent 400 ng.L^{-1} au mois de mai.

Globalement, ces données sont dans la continuité de celles obtenues pour l'estuaire de la Gironde pour la période 2010-2011 (Belles 2012). Des concentrations maximales en S-métolachlore ont été observées au site de Cadaujac (à une dizaine de km en amont de Bordeaux) au printemps, avec un maximum de 926 ng.L^{-1} obtenu en mai 2010. Des concentrations maximales ont également été relevées en métolachlore ESA en avril et novembre 2010 et en juin 2011 au site de Cadaujac (maximum de 1551 ng.L^{-1} obtenu en juin 2011). Ces données sont également en accord avec celles obtenues pour la rivière du Trec (un petit affluent rejoignant la Garonne à Marmande) où un pic de 1500 ng.L^{-1} a été relevé le 17 juin 2013 (Poulier et al. 2014).

Des observations similaires ont été faites en Ontario où les concentration maximales (comprises entre $0,22$ et $1,83 \mu\text{g.L}^{-1}$) étaient obtenues à la mi-juin, ce qui correspondait à des périodes de fortes pluies qui suivaient l'application du mois de mai (Byer et al. 2011).

b. Autres molécules

Les résultats de l'année 2013 confirment ceux obtenus pour l'année 2012 : les concentrations relevées pour le diuron, la terbutryne, l'imidaclopride et l'atrazine-2-hydroxy (Figure 71) sont nettement inférieures à celles observées pour le métolachlore et ses métabolites et ne dépassent pas 12 , $2,5$ et 20 ng.L^{-1} respectivement. Aucune tendance saisonnière n'apparaît, hormis des concentrations plus importantes en imidaclopride en mai 2012 et en hiver 2013 et des concentrations plus importantes en atrazine-2-hydroxy en mai et au printemps 2013 (sans raison identifiée).

L'évolution des concentrations entre les sites (hormis celui de Pessac-sur-Dordogne) est très bien corrélée pour l'atrazine-2-hydroxy et bien corrélée pour l'imidaclopride et le diuron. Pour la terbutryne en revanche, l'évolution des concentrations ne semble corrélée entre aucun des sites (Tableau 40). Au site de Blanquefort (Figure 72), pour la période d'avril à septembre 2013, les concentrations en diuron, imidaclopride, atrazine-2-hydroxy et terbutryne sont nettement plus élevées (facteur 2 à 10) qu'à Bordeaux ou La Réole. Ainsi ces molécules représentent une part non négligeable de la contamination de Blanquefort. Le diuron par exemple représente 3 à 21 % de la

concentration totale en pesticides recherchés contre seulement 1 à 2 % au site de Bordeaux pour la même période.

Parmi ces molécules, seule l'imidaclopride était effectivement utilisée en France et ce pour des applications agricoles mais aussi en milieu urbain. Contrairement au S-métolachlore, qui est directement appliqué sur les sols, l'imidaclopride a surtout été utilisée pour l'enrobage des semences (autorisé dans l'Union Européenne jusqu'en décembre 2013) (Gaucho®). Une étude menée dans le nord des Etats-Unis rapporte des niveaux de concentrations similaires, avec une concentration médiane inférieure à 2 ng.L⁻¹ et un maximum de 42,7 ng.L⁻¹ (Sánchez-Bayo & Hyne 2014). Cette étude cependant met en évidence une tendance saisonnière avec une augmentation des concentrations au printemps, qui dans cette étude n'est observée que pour l'année 2012. A noter que l'utilisation de l'imidaclopride ainsi que d'autres molécules de la famille des néonicotinoïdes (thiaméthoxam et clothianidine) pour l'enrobage des semences a été suspendue par l'Union Européenne à partir de la fin 2013 et ce pendant 2 ans.

La terbutryne et le diuron sont eux interdits respectivement depuis 2003 (Journal Officiel de l'Union européenne 2003) et 2008 (Journal Officiel de la République Française, 2007). Le suivi a donc permis de mettre en avant la présence de molécules interdites depuis nombreuses années, ce qui montre bien leur persistance dans les milieux aquatiques.

Les niveaux relevés pour le diuron sont du même ordre de grandeur que ceux relevés entre 2010 et 2011 (Belles 2012). Singer et al. (2010) ont également mis en évidence du diuron et de la terbutryne en faibles concentrations (20 ng.L⁻¹) dans un cours d'eau en aval proche d'une station d'épuration. Les résultats sont également du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour des rivières en Espagne, où le diuron a été quantifié de non détecté à 19,4 ng.L⁻¹ et la terbutryne de non détectée à 5,3 ng.L⁻¹ (Robles-Molina et al. 2014). La terbutryne a également été quantifiée en Grèce, jusqu'à 0,8 µg.L⁻¹, ainsi que l'imidaclopride, jusqu'à 0,105 µg.L⁻¹.

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

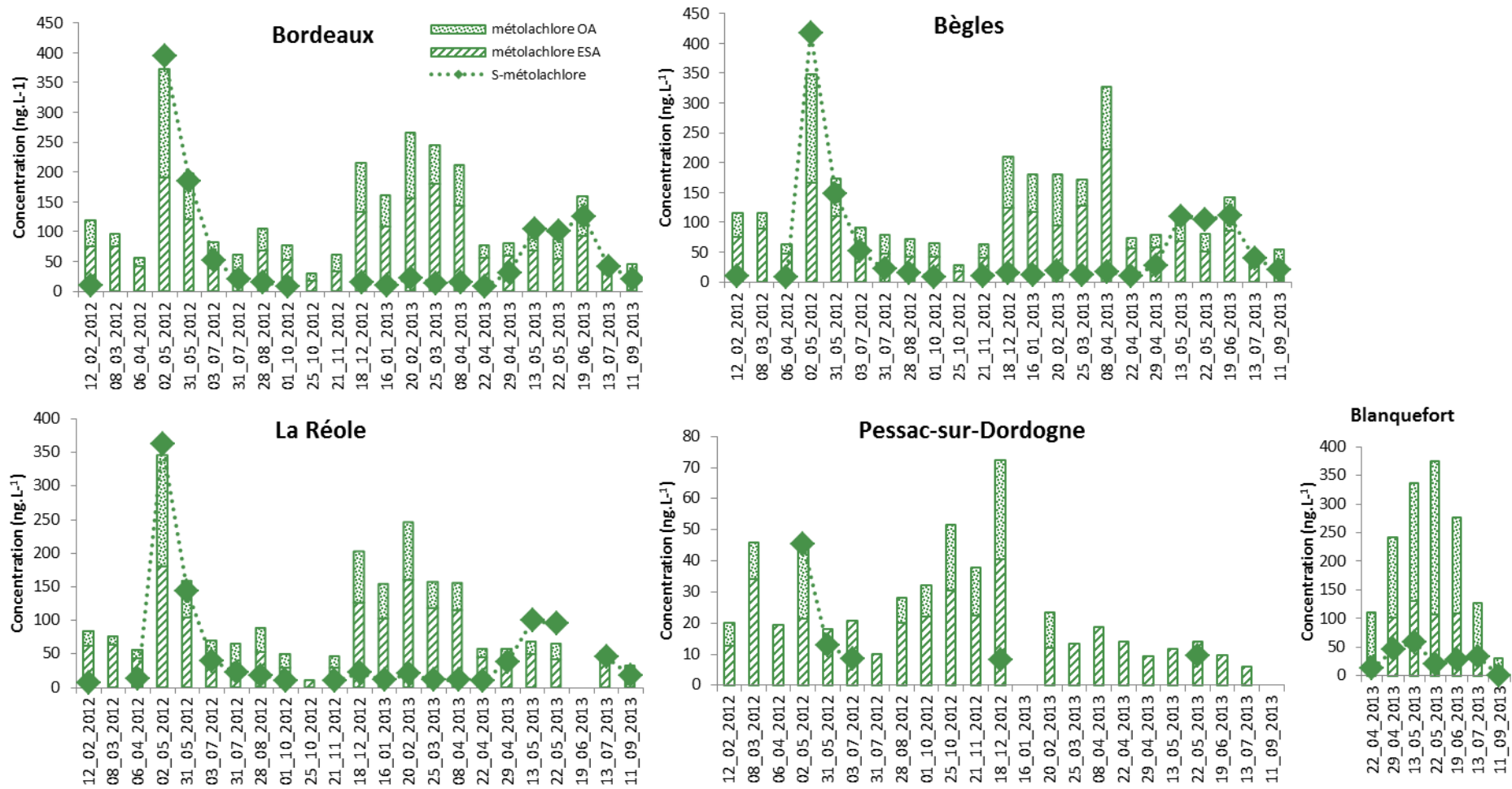


Figure 70 : Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en métolachlore et métabolites de février 2012 à septembre 2013

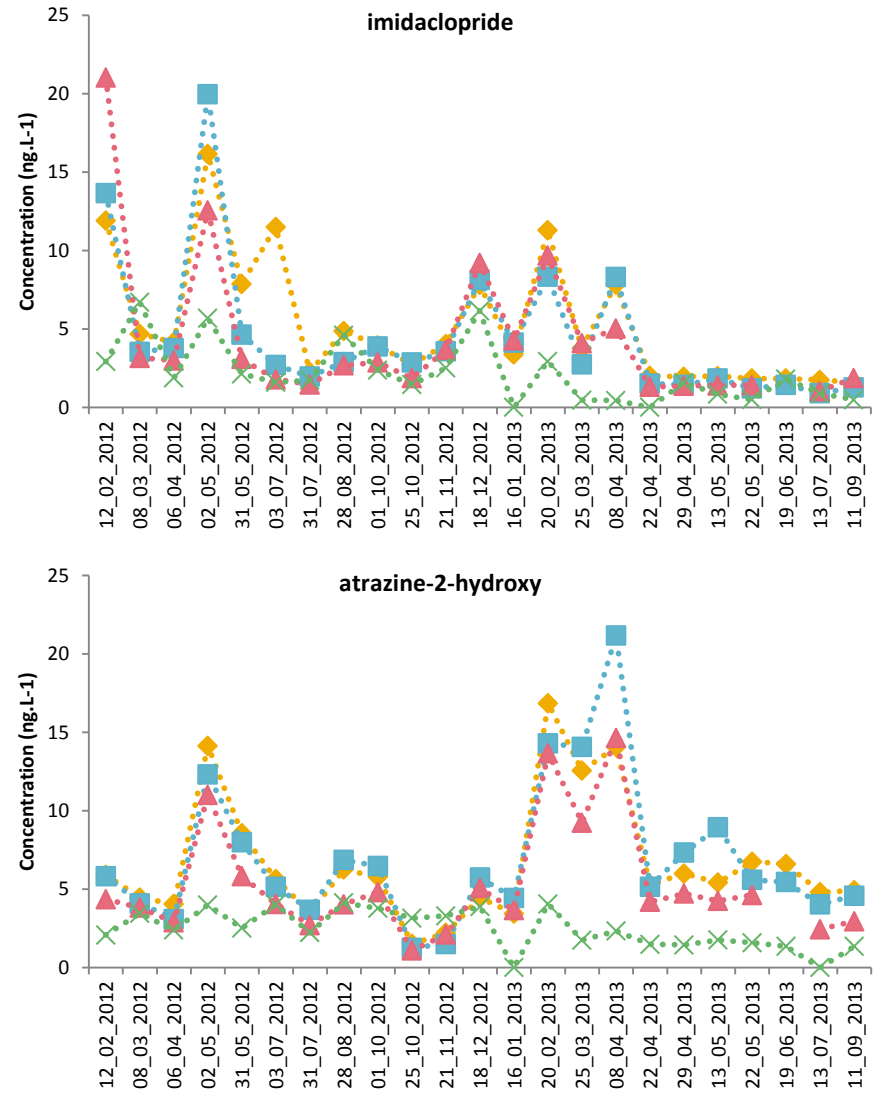
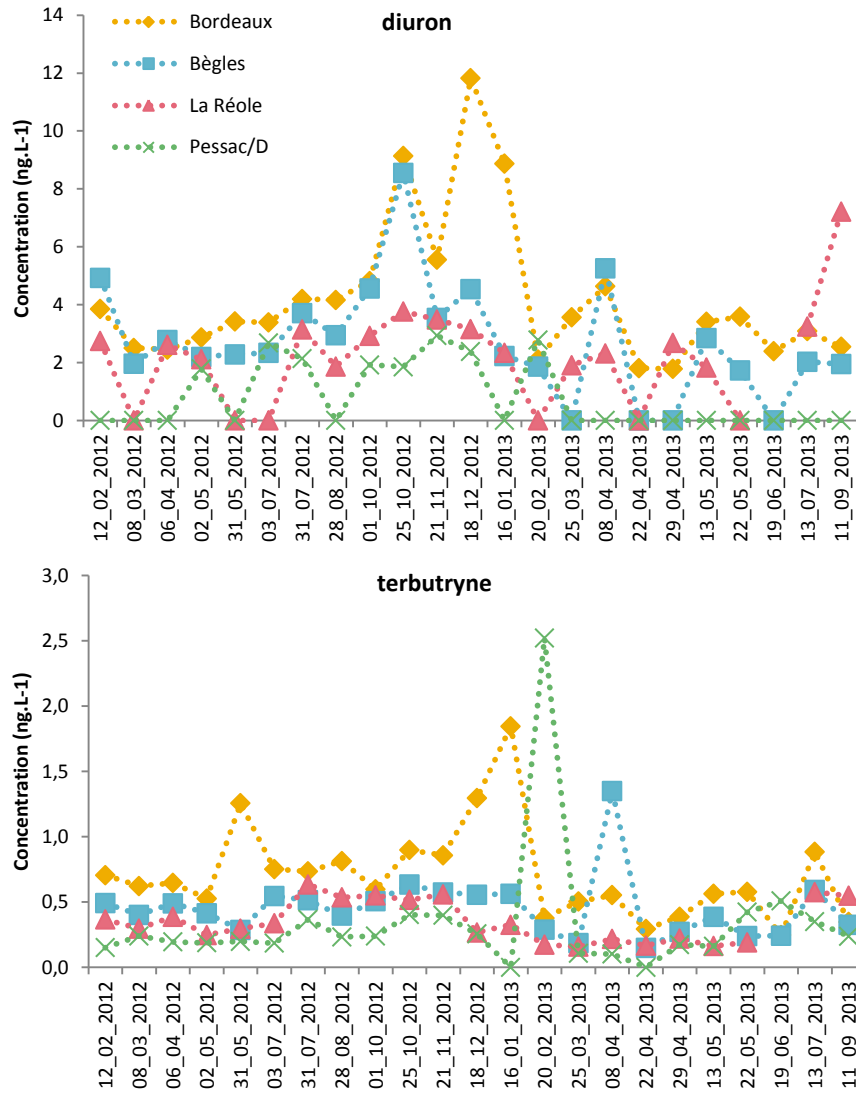


Figure 71 : Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en diuron, terbutryne, imidaclopride et atrazine-2-hydroxy de février 2012 à septembre 2013

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 40. Matrices de corrélation entre les sites pour les concentrations en diuron, imidaclopride, terbutryne et atrazine-2-hydroxy (après test de Pearson)

DIURON				
	Bordeaux	Bègles	La Réole	Pessac-sur-Dordogne
Bordeaux		0,5862	0,6038	0,2571
Bègles	0,5862		0,7476	-0,2101
La Réole	0,6038	0,7476		0,4514
Pessac-sur-Dordogne	0,2571	-0,2101	0,4514	

IMIDACLOPRIDE				
	Bordeaux	Bègles	La Réole	Pessac-sur-Dordogne
Bordeaux		0,8638	0,7431	0,4666
Bègles	0,8638		0,8539	0,5036
La Réole	0,7431	0,8539		0,4184
Pessac-sur-Dordogne	0,4666	0,5036	0,4184	

TERBUTRYNE				
	Bordeaux	Bègles	La Réole	Pessac-sur-Dordogne
Bordeaux		0,1801	0,2581	-0,193
Bègles	0,1801		0,1083	-0,1741
La Réole	0,2581	0,1083		-0,1349
Pessac-sur-Dordogne	-0,193	-0,1741	-0,1349	

ATRAZINE-2-HYDROXY				
	Bordeaux	Bègles	La Réole	Pessac-sur-Dordogne
Bordeaux		0,9089	0,9654	0,136
Bègles	0,9089		0,9481	-0,0015
La Réole	0,9654	0,9481		0,1661
Pessac-sur-Dordogne	0,136	-0,0015	0,1661	

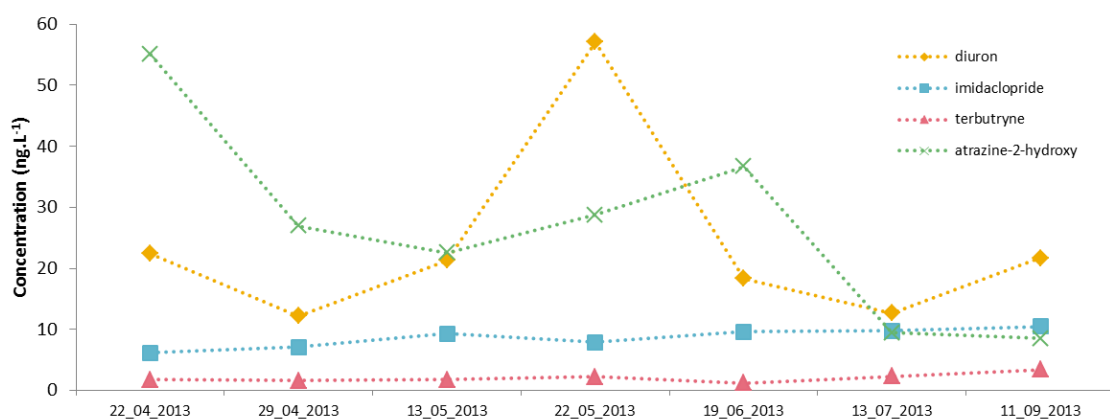


Figure 72: Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en diuron, imidaclopride, terbutryne et atrazine-2-hydroxy au site de Blanquefort

c. Suivi spécifique du fipronil

L'analyse du fipronil et de ses métabolites par SBSE a été ajoutée pour le suivi de l'année 2013. En effet, étant donnée sa PNEC très faible ($0,77 \text{ ng.L}^{-1}$) et son utilisation en milieu urbain qui conduit à sa présence en station d'épuration, elle apparait comme une molécule pertinente à rechercher dans les cours d'eau. Son analyse à des tels niveaux de concentrations a cependant demandé un développement méthodologique spécifique (Publication 1) ce qui explique pourquoi elle n'a pu être suivie lors de la première campagne. L'ensemble des concentrations mesurées sont données ANNEXE 15.

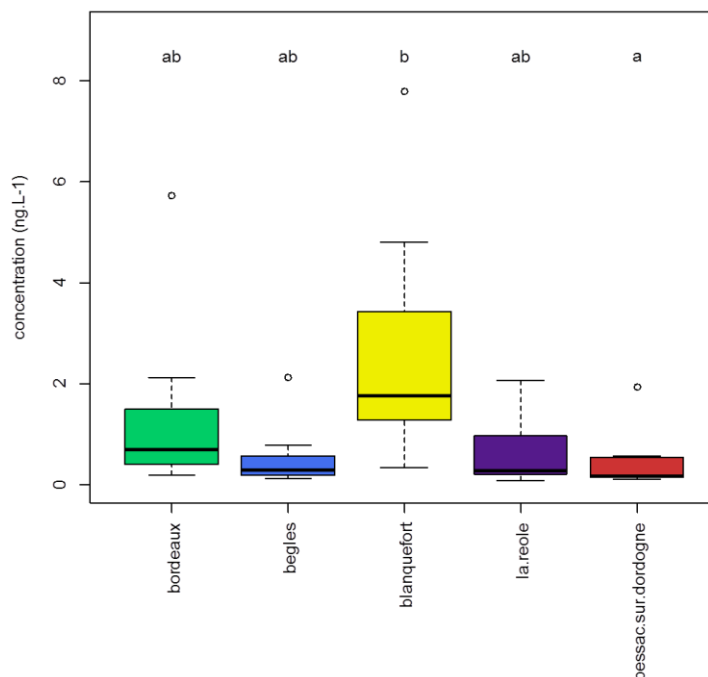


Figure 73 : Concentrations en fipronil (ng.L^{-1}) obtenues pour la période de mars à septembre 2012 (n=9) pour les sites de Bordeaux, Bègles, Blanquefort, La Réole et Pessac-sur-Dordogne

Les concentrations mesurées en fipronil aux différents sites (Figure 73) sont assez faibles : les concentrations médianes vont de $0,16 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le site de Pessac-sur-Dordogne à $1,76 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le site de Blanquefort, qui sont d'ailleurs statistiquement différents (d'après le test de comparaisons multiples). L'évolution des concentrations en fipronil est assez bien voire très bien corrélée pour tous les sites (Tableau 41). Ainsi, les variations en fipronil suivent la même tendance au niveau de tous les sites, ce qui semble indiquer que les facteurs pouvant influencer sur les concentrations (utilisation/rejet de la molécule, débit du fleuve...) sont les mêmes.

Tableau 41. Matrice de corrélation des concentrations en fipronil pour les différents sites (après test de Pearson)

	Bordeaux	Bègles	Blanquefort	La Réole	Pessac-sur-Dordogne
Bordeaux		0,8981	0,7448	0,8515	0,9802
Bègles	0,8981		0,9595	0,9797	0,9524
Blanquefort	0,7448	0,9595		0,9679	0,8458
La Réole	0,8515	0,9797	0,9679		0,9282
Pessac-sur-Dordogne	0,9802	0,9524	0,8458	0,9282	

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

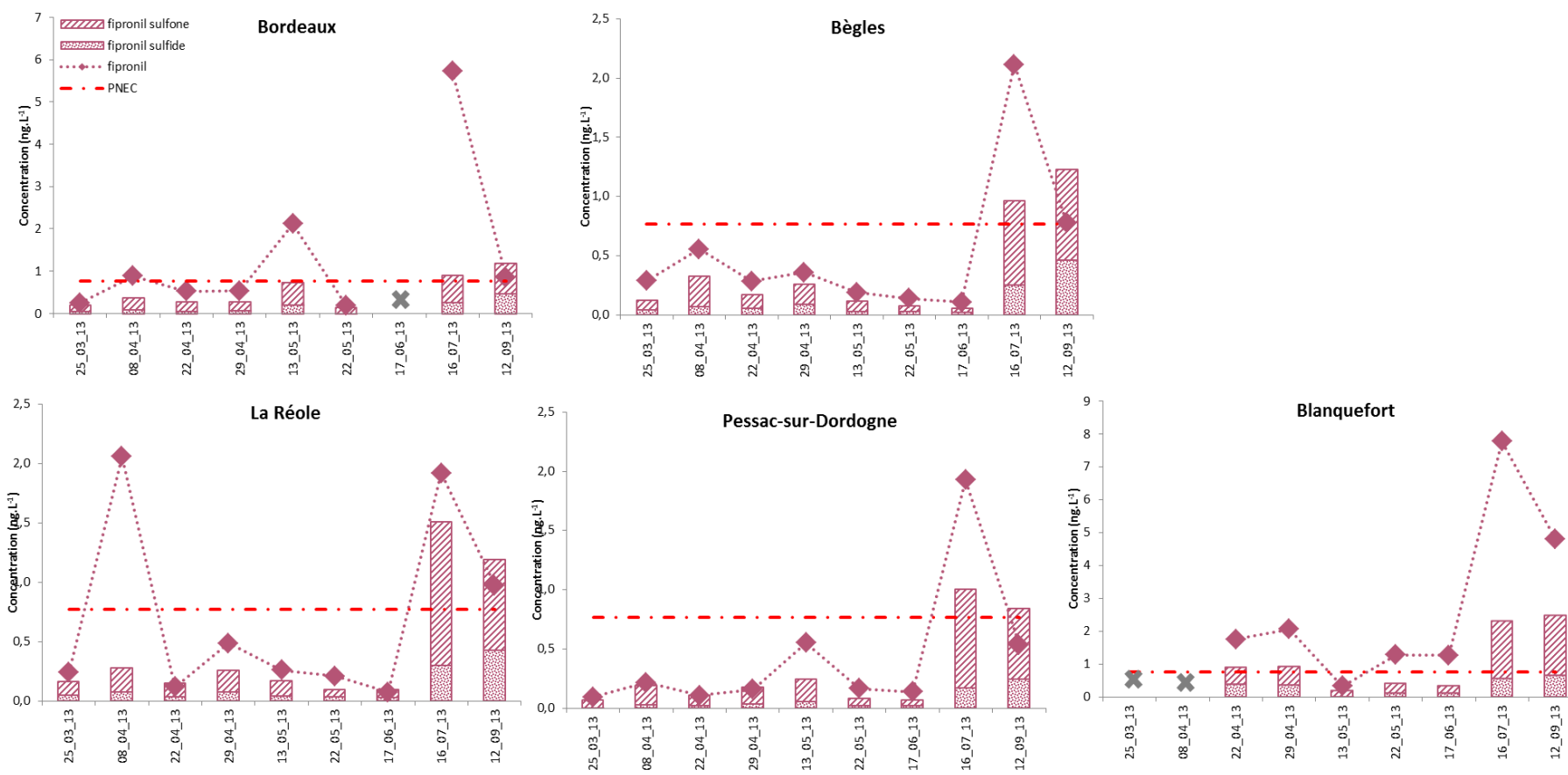


Figure 74 : Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en fipronil et métabolites au sites de La Réole, Pessac-sur-Dordogne, Bordeaux, Bègles et Blanquefort pour la période de mars à septembre 2013

Les résultats du suivi environnemental montrent que le fipronil et ses métabolites ont été détectés sur l'ensemble des prélèvements (Figure 74). Pour l'ensemble des sites, un maximum de concentration est obtenu le 11 juillet 2013, d'environ 2 ng.L⁻¹ pour les sites de Pessac-sur-Dordogne, La Réole et Bègles, de 6 ng.L⁻¹ à Bordeaux et 7 ng.L⁻¹ à Blanquefort, ce qui est supérieur à la PNEC. Pour les autres dates, les concentrations sont inférieures à la PNEC, hormis au site de Blanquefort où elles sont presque systématiquement supérieures. Or la Jalle de Blanquefort est caractérisée par un faible débit ($\approx 0,5 - 10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), recevant le rejet de la station d'épuration de Cantinolle ($\approx 10000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). La section précédente a montré que le fipronil était présent dans les rejets de station d'épuration en concentration de l'ordre de la cinquantaine de ng.L⁻¹. Ainsi, les concentrations plus élevées en fipronil dans la Jalle de Blanquefort pourraient s'expliquer par sa plus faible capacité de dilution (facteur 4 - 86 contre un facteur 250 - 1200 pour la Garonne).

Les métabolites du fipronil, le fipronil sulfide et le fipronil sulfone sont également présents mais en concentration inférieure. Les maximums de concentrations sont également observés pour les échantillons des 16 juillet et 12 septembre.

Tout comme pour le métolachlore, il peut être intéressant de calculer le rapport de la concentration en métabolites sur celle du fipronil. Les rapports calculés pour les différents sites d'études ainsi que pour les sorties de stations d'épuration précédemment étudiées sont données Figure 75.

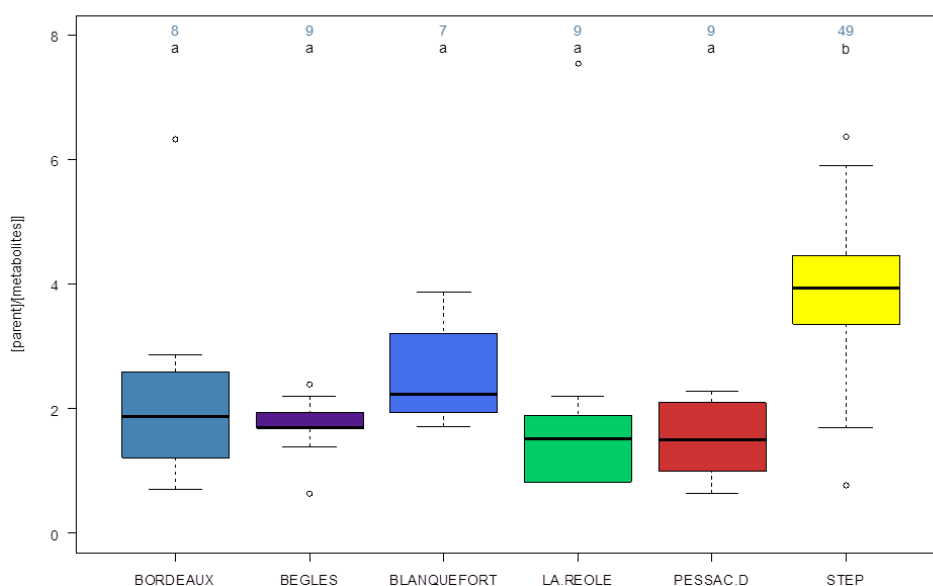


Figure 75. Rapports entre la concentration en fipronil et la somme des concentrations en métabolites obtenues pour les différents sites et en sortie de station d'épuration (STEP)

Les rapports sont statistiquement équivalents entre tous les sites et inférieurs à celui calculé pour la STEP. Il est cependant légèrement supérieur à Blanquefort, ce qui confirme l'hypothèse de la « source proche » qui serait potentiellement la station de Cantinolle.

Ainsi, malgré les concentrations relativement faibles observées en fipronil, sa toxicité et sa fréquence de détection en font une molécule d'intérêt pour le suivi de l'estuaire de la Gironde. Dans l'état actuel des connaissances, c'est la première fois que cette molécule est détectée dans les cours d'eau Girondins, et même français.

d. Bilan des impacts directs et indirects des épandages

L'une des sources majeures identifiée des pesticides dans les milieux aquatiques est le lessivage des sols après épandage (Holvoet et al. 2007). Ce transfert dépend des propriétés physico-chimiques du pesticide, mais aussi de celles du sol et de la quantité de pluie tombée. Leur concentration dans l'eau dépend ensuite toujours des propriétés de la molécule (temps de demi vie, capacité s'adsorber sur les particules....) mais aussi des conditions hydrodynamiques (débit, impact de la marée...). Ainsi, une forte pluie après des épandages peut conduire à des apports importants du pesticide épandu dans l'eau. Or les épandages ont souvent lieu au printemps, ce qui coïncide aussi souvent avec une augmentation des débits des fleuves liée à la fonte des neiges et donc une dilution du milieu (Köck-Schulmeyer et al. 2012).

L'évolution des concentrations en métolachlore dans l'estuaire de la Gironde (Figure 70) illustre bien cet impact agricole. Elles sont en effet maximales au mois de mai ce qui correspond aux applications en prélevée (Byer et al. 2011). La présence des métabolites (métolachlore ESA et OA), elle, illustre l'impact indirect des épandages et est importante à considérer étant donné les niveaux de concentration observés souvent bien supérieurs à ceux en S-métolachlore. Il est d'ailleurs intéressant de calculer le rapport des concentrations entre le S-métolachlore et le métolachlore ESA (Phillips, Wall, et al. 1999). L'évolution de ce rapport au site de Bordeaux (Figure 76) discrimine deux types de régimes, l'un prédominant où le rapport est inférieur à 1, lorsque les concentrations en métolachlore ESA sont supérieures à celles en molécule mère, et un autre où les concentrations en métolachlore sont supérieures, au printemps, ce qui correspond aux périodes d'application.

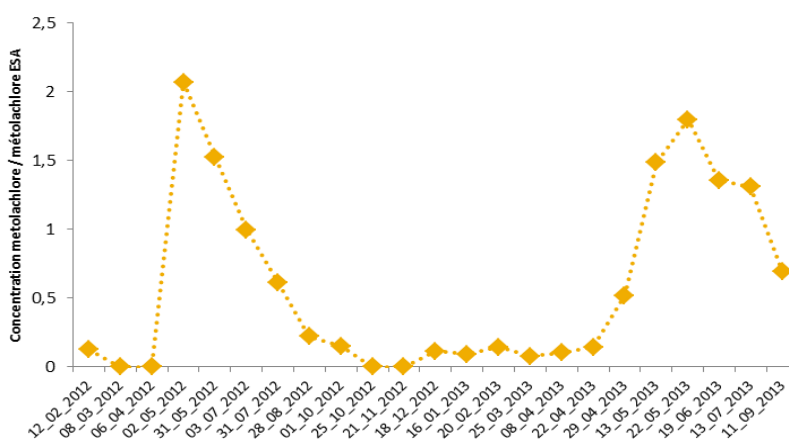


Figure 76 : Evolution du rapport de concentration de métolachlore et métolachlore ESA au site de Bordeaux pour la période de février 2012 à septembre 2013

Baran and Gourcy, (2013) montrent une évolution de ce rapport assez similaire pour les eaux souterraines. Ils ont mis en évidence des pics de métabolites au moment de la recharge de la nappe au mois d'octobre, soit environ 6 mois après l'application du S-métolachlore.

La mise en parallèle avec les données de débit et de pluviométrie aux dates d'échantillonnage (Figure 77) confirme que les faibles rapports calculés pour le site de Bordeaux observés entre octobre 2012 et avril 2013 correspondent à des périodes de forte pluie bien en dehors des périodes d'application du S-métolachlore.

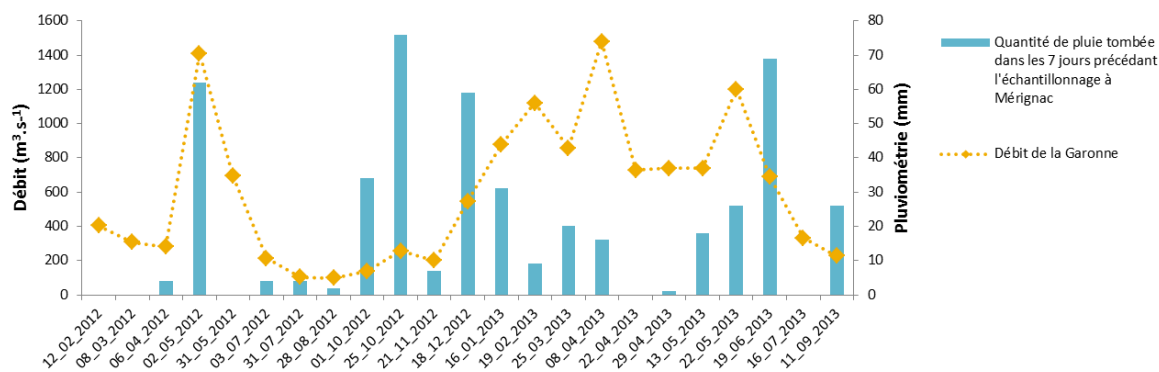


Figure 77 : Conditions de débit (Garonne) et de pluviométrie (quantité de pluie tombée dans les 7 jours précédents à Mérignac) pendant la période d'échantillonnage

e. Bilan des impacts d'anciennes contaminations ou de sources non agricoles

Le diuron, l'atrazine-2-hydroxy et le fipronil n'ont pas été épanchés à proprement parler. Leur présence dans le milieu est donc le reflet d'une rémanence de ces molécules ou d'autres sources de contamination. La fluctuation des niveaux de concentration peut alors être corrélée aux variations du milieu, comme par exemple le débit. Si les apports au milieu sont constants, une augmentation du débit liée à la fonte des neiges dilue alors le milieu. Les matrices de corrélations (Tableau 42) indiquent que la concentration à Pessac-sur-Dordogne en fipronil est anti-corrélée au débit, ce qui illustre le phénomène de dilution des masses d'eau dans le cas d'apports constants. La concentration en atrazine-2-hydroxy à La Réole au contraire est assez bien corrélée au débit, ce qui semble indiquer que l'apport d'eau implique une augmentation des concentrations qui peut être par exemple liée à une remise en suspension des sédiments (Boithias et al. 2011). Dans les autres cas, aucune corrélation ou anti-corrélation particulière n'est observée. Les apports au milieu doivent donc dépendre d'autres paramètres ce qui démontre bien de la complexité de l'hydrosystème. Cela démontre également bien le caractère ubiquiste des pesticides, qui peuvent provenir de différentes sources. Les concentrations en médicaments (ces derniers provenant essentiellement des stations d'épurations), peuvent plus facilement être reliées au débit. Aminot, (2013) a par exemple observé des concentrations plus importantes en oxazépam, carbamazépine et sotalol en période d'étiage dans l'estuaire de la Gironde. Une étude menée sur deux rivières anglaises (Kasprzyk-Hordern et al. 2008) montre que les concentrations de presque tous les composés pharmaceutiques étudiés étaient maximales lorsque les débits étaient minimaux.

Tableau 42. Matrice de corrélation entre les concentrations en diuron, atrazine-2-hydroxy et fipronil et le débit de la Garonne, la Dordogne et la Jalle de Blanquefort (après test de Pearson)

	La Réole	Pessac/D	Blanquefort
diuron	-0,4081	-0,2323	-0,0477
atrazine-2-hydroxy	0,7855	0,1764	0,2992
fipronil	0,0532	-0,6518	-0,2974

f. Calcul des flux

Comme discuté section 4-b de ce Chapitre, les concentrations relevées aux sites de Saint-Macaire et Libourne étant comparables à celles de La Réole et Pessac-sur-Dordogne une approximation des flux a pu être effectuée pour la période de février 2012 à février 2013 ce qui permet de présenter des résultats globaux pour la période de février 2012 à septembre 2013 (hormis pour le point de

Blanquefort, suivi à partir d'avril 2013). A noter qu'il s'agit de flux déterminés uniquement pour la phase dissoute (Figure 78).

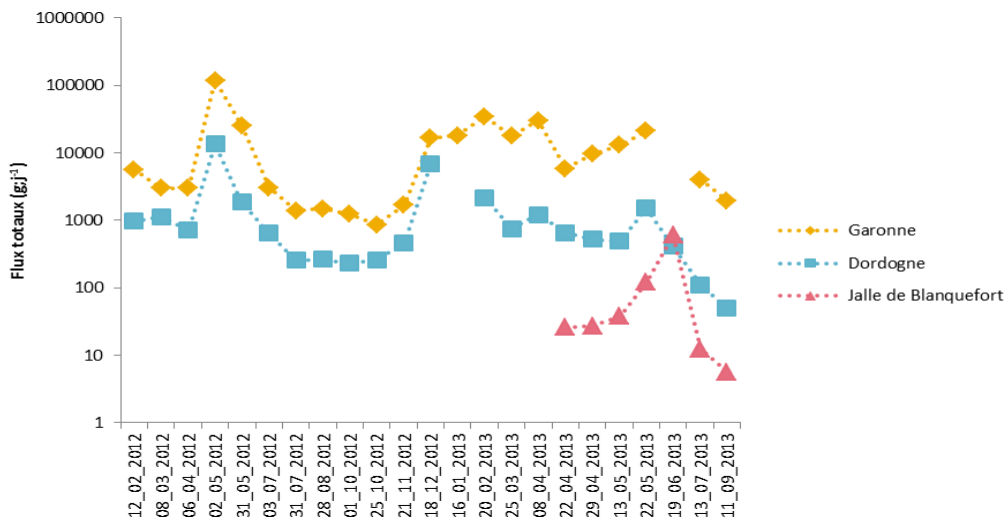


Figure 78 : Flux totaux (g.j^{-1}) en pesticides pour la Garonne, la Dordogne et la Jalle de Blanquefort

Les flux en pesticides ont été calculés pour les concentrations déterminées pour chaque date de prélèvement avec le débit associé. Les flux totaux calculés pour l'ensemble des pesticides sont compris entre 900 et 10000 g.j^{-1} pour la Garonne, 50 et 1000 g.j^{-1} pour la Dordogne et 6 et 600 g.j^{-1} pour la Jalle de Blanquefort. L'estimation d'un flux mensuel et annuel peut être faite, mais un biais est alors introduit étant donné la grande variabilité du milieu (Rabiet et al. 2010). La moyenne des flux journaliers déterminés donne environ 15000, 1500 et 100 g.j^{-1} pour la Garonne, la Dordogne et la Jalle de Blanquefort respectivement soit environ 5600, 580 et 43 kg par an d'apport à l'estuaire pour les 52 molécules suivies (ce qui exclut le fipronil, non suivi pendant l'année 2012). Pour la période de mars à septembre 2013, les apports journaliers de la Garonne, la Dordogne et la Jalle de Blanquefort étaient respectivement de 54,1, 6,2 et 0,5 g.j^{-1} ce qui en extrapolant correspond à des apports annuels de l'ordre de 260, 17 et 2 kg. Ainsi le fipronil représenterait environ 0,5 - 1 % des apports pour les pesticides étudiés dans ces travaux ce qui est faible mais néanmoins pas à négliger étant donnée la toxicité potentielle du fipronil.

Les apports en pesticides à l'estuaire proviennent donc majoritairement de la Garonne qui représente de 71 à 98 % (88 % en moyenne) des apports (en ne considérant que la Garonne et la Dordogne) et ce en raison des débits qui y sont plus importants mais aussi des concentrations plus élevées.

La Garonne est également la source majoritaire des apports à l'estuaire en ce qui concerne les médicaments à hauteur en moyenne de 70 %, ce qui correspond à la proportion de sa contribution au débit (Aminot 2013). C'est également la source majoritaire des apports en argent et ce en lien avec une ancienne contamination du Riou-Mort (un petit affluent du Lot), l'érosion des roches ou encore des apports anthropiques *via* les stations d'épuration (Lanceleur et al. 2011).

Les flux entrants en pesticides sont caractérisés par la prédominance du S-métolachlore et ses métabolites, qui représentent de 50 à 82 % des apports de la Garonne. Ceci est en adéquation avec

les observations faites lors de l'étude préliminaire. Il s'agit en effet de l'une des molécules les plus appliquées dans le sud-ouest, notamment pour la culture du maïs ou du tournesol. Par exemple, entre 1998 et 2009 la Save apportait en moyenne 17 kg par an de métolachlore et ce majoritairement par voir dissoute (Boithias et al. 2011). A l'image des concentrations les flux calculés en métolachlore et métabolites pour la Garonne, la Dordogne et la Jalle de Blanquefort (Figure 79) sont également très variables.

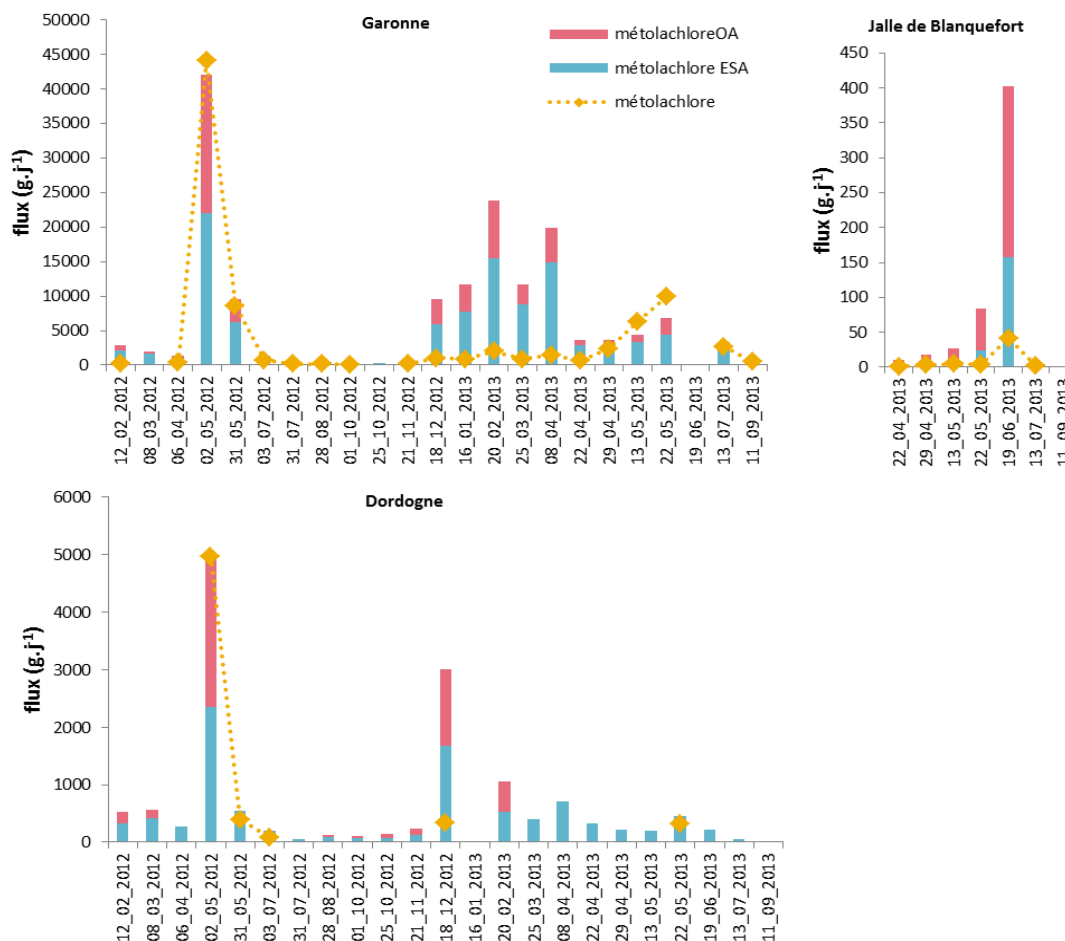


Figure 79 : Evolution des flux (g.j^{-1}) en métolachlore et ses métabolites pour la Garonne et la Dordogne (février 2012 - février 2013) et la Jalle de Blanquefort (avril-septembre 2013)

Les calculs d'un flux dépendant directement du débit, il est difficile de les comparer d'un hydrosystème à l'autre. Par exemple les flux annuels en pesticides calculés pour le Yangtze (le 3^{ème} fleuve plus grand fleuve au monde avec un débit de 900 km^3 par an) en Chine sont de l'ordre de la centaine de tonnes (Qi et al. 2014) alors que les concentrations mesurées sont de l'ordre de la dizaine de ng.L^{-1} . Si la donnée de flux est importante pour comprendre l'écodynamique d'un système, la donnée importante en termes d'impact sur les écosystèmes est la concentration. De plus ce n'est pas strictement la valeur de cette concentration qui est importante, mais cette valeur rapportée à la toxicité de la molécule qui est importante, mais cette valeur rapportée à la toxicité de la molécule en tenant compte par exemple du nombre de fois où la PNEC est dépassée (Köck-Schulmeyer et al. 2012). Ainsi une molécule telle que le fipronil, détectée en faible concentration ($\approx 1 \text{ ng.L}^{-1}$) mais souvent au-dessus de sa PNEC ($0,77 \text{ ng.L}^{-1}$) est donc tout aussi pertinente à suivre que le S-métolachlore détecté à des concentrations parfois plus de 100 fois supérieures mais dont la PNEC est de $6,7 \mu\text{g.L}^{-1}$.

III. Comparaison avec une rivière à faible débit : la Jalle de Blanquefort

L'impact des rejets de station d'épuration sur la Garonne estuarienne est difficile à caractériser étant donnée la complexité de cet hydrosystème, soumis à la marée et à un débit important et fortement variable. Cette caractérisation est d'autant plus complexe lorsque l'on s'intéresse aux pesticides, composés ubiquistes pouvant provenir des rejets de stations d'épuration mais aussi directement du lessivage des sols. L'étude d'un système plus simple peut alors permettre de s'affranchir de certaines variables et apporter des informations complémentaires. Cette section rapporte les résultats obtenus pour le suivi de la Jalle de Blanquefort, un affluent de la Garonne à faible débit (ordre du $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) mais recevant un rejet de station d'épuration (Cantinolle). Une étude en amont et en aval (à 30 m, 1, 2, 4 et 9 km) ainsi que sur un bras non impacté par le rejet de la station d'épuration a été menée en décembre 2011 et juillet 2012 (détail de l'échantillonnage donné Chapitre I).

1) Caractérisation de l'effluent de la station de Cantinolle

Sur les 58 molécules recherchées, 13 ont été quantifiées dans les deux effluents prélevés (Tableau 43). Les niveaux de concentrations observés sont comparables d'une campagne à l'autre et sont de l'ordre de la dizaine de $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Les molécules quantifiées aux plus fortes concentrations sont l'imidaclopride ($123,9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ et $185,1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), le diuron ($70,1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ et $133,4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), le fipronil ($41,2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), la carbendazime ($36,2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ et $34,3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), la terbutryne ($27,7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ et $35,6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) et le DMSA ($14,7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ et $31,4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) qui est un produit de dégradation du dichlofluanide, un produit biocide. Ces niveaux de concentration sont tout à fait comparables à ceux obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés à la station Clos de Hilde, pour la période de mai 2012 à mars 2013. A noter cependant que si pour la station Clos de Hilde (mais aussi Louis Fargue) la molécule clairement prédominante était le diuron, à la station Cantinolle il s'agit de l'imidaclopride.

La présence des pesticides à la station Cantinolle, dont le réseau est presque totalement séparatif (les réseaux ne sont pas étanches à 100 %) illustre bien les apports qui ne peuvent pas être liés au lessivage des surfaces par la pluie mais peuvent être liés aux apports domestiques (Bollmann, Tang, et al. 2014). Ceci confirme donc les conclusions faites section I de ce chapitre qui soulignaient l'importance de remonter plus en amont des réseaux afin d'investiguer plus finement la source des pesticides en station d'épuration.

Les flux sortants de la station de Cantinolle le 11 décembre 2011 et le 23 juillet 2012 ont pu être calculés grâce aux données de débits sortants, respectivement de 12710 et $9558 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ (donnée Suez Environnement). Finalement, les apports de la station de Cantinolle à la Jalle de Blanquefort (Tableau 44) sont de l'ordre du $\text{g} \cdot \text{j}^{-1}$ pour les molécules les plus concentrées, ce qui est inférieur d'un facteur 10 environ des apports à la Garonne de la STEP de Clos de Hilde et Louis Fargue, mais ceci s'explique par les débits plus faibles de la station de Cantinolle.

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 43. Comparaison de l'effluent (ng.L⁻¹) de la station de Cantinolle à celui de la station Clos de Hilde

	Cantinolle			Clos de Hilde	
	12/12/2011	23/07/2012	moy.	e.t.	nb. Ech.
124 DCPU	<LQ	<LQ	< LQ		0
134 DCPU	<LQ	<LQ	< LQ		0
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	25,7	1,4	3
acétochlore	<LQ	<LQ	< LQ		0
acétochlore ESA	<LQ	<LQ	1,6		1
acétochlore OA	<LQ	<LQ	< LQ		0
alachlore	<LQ	<LQ	< LQ		0
amétryne	<LQ	<LQ	1,0	0,1	2
atrazine	<LQ	<LQ	6,9	5,3	19
atrazine 2 hydroxy	<LQ	<LQ	22,1	11,3	26
azoxystrobine	1,3	3,0	2,7	4,0	26
carbendazime	32,6	34,3	15,9	5,5	25
carbetamide	<LQ	<LQ	2,5	0,0	2
carbofuran	<LQ	<LQ	0,3		1
carbosulfan	<LQ	<LQ	< LQ		0
chlorotoluron	<LQ	<LQ	0,8	0,1	3
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	< LQ		0
cyanazine	<LQ	<LQ	< LQ		0
cyromazine	<LQ	<LQ	< LQ		0
DEA	<LQ	<LQ	4,9	1,4	6
DIA	<LQ	<LQ	< LQ		0
diflufenican	2,0	3,7	4,9	2,0	16
dimétachlore	<LQ	<LQ	< LQ		0
diuron	70,1	133,4	86,2	45,2	26
DMSA	14,7	31,4	8,3	2,4	26
DMST	7,1	27,6	6,2	3,1	26
flazasulfuron	<LQ	<LQ	< LQ		0
fluazifop-p-butyl	<LQ	<LQ	< LQ		0
flusilazole	<LQ	<LQ	< LQ		0
hexazinone	<LQ	0,5	2,7	1,1	26
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	3,1	1,6	15
imidaclopride	123,9	185,1	51,2	21,8	26
irgarol	<LQ	0,5	0,2		1
isoproturon	0,2	8,8	1,1	0,5	23
linuron	<LQ	<LQ	< LQ		0
métazachlore	<LQ	<LQ	< LQ		0
methiocarb	<LQ	<LQ	< LQ		0
métolachlore	<LQ	<LQ	< LQ		0
métolachlore ESA	<LQ	<LQ	8,1	2,6	4
métolachloreOA	<LQ	<LQ	< LQ		0
metoxuron	<LQ	<LQ	0,9		1
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	< LQ		0
nicosulfuron	<LQ	<LQ	< LQ		0
promethryn	<LQ	<LQ	0,1	0,1	3
propachlor	<LQ	<LQ	< LQ		0
propazine	<LQ	<LQ	< LQ		0
propiconazole	<LQ	37,9	86,5	270,2	24
prosulfuron	<LQ	<LQ	< LQ		0
pymethroline	<LQ	<LQ	< LQ		0
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	0,5		1
simazine	<LQ	<LQ	6,7	2,1	16
terbutryne	27,7	35,6	15,8	5,2	26
terbutylazine	2,5	4,9	1,7	1,4	23
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	< LQ		0
thiamétoxam	<LQ	<LQ	1,9		1
fipronil	NA	41,2	39,0	13,5	20
fipronil sulfide	NA	3,2	1,5	0,4	20
fipronil sulfone	NA	9,3	7,5	2,3	20

Tableau 44. Apports (mg.j⁻¹) de la station de Cantinolle à la Jalle de Blanquefort

	carbendazime	diuron	DMSA	imidaclopride	terbutryne	fipronil
11/12/2011	414	891	187	1575	352	x
23/07/2012	328	1275	300	1770	341	394

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tableau 45. Concentrations (ng.L⁻¹) mesurées dans la Jalle de Blanquefort les 12 décembre 2011 et 23 juillet 2012

	12-déc-11							23-juil-12						
	amont	30 m	1 km	2km	4 km	9 km	non impacté	amont	30 m	1 km	2km	4 km	9 km	non
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	16,7	18,4	21,8	25,0	23,6	13,7	20,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	20,1	<LQ	<LQ	1,7	2,2	<LQ	9,2	2,1
acétochlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	12,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	9,8	<LQ
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
atrazine	3,5	3,2	3,6	5,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	1,3	1,4	1,6	1,4	1,0	0,7	1,0	<LQ	0,3	<LQ	0,3	0,5	9,4	<LQ
carbendazime	33,1	42,5	24,8	34,6	31,7	14,5	22,7	<LQ	2,8	1,7	3,3	2,9	3,5	1,9
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	1,0	0,8	0,8	0,9	1,2	1,0	1,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,4	<LQ
diflufenican	17,2	17,7	18,3	15,2	15,9	11,8	40,8	1,4	2,6	2,3	2,9	4,8	4,3	4,6
diméthachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	202,1	273,8	217,9	204,7	179,1	64,2	109,7	3,7	15,1	11,2	17,5	18,8	55,4	20,3
DMSA	10,8	10,6	12,0	10,2	9,8	10,0	5,5	5,6	7,6	6,5	6,9	6,7	4,8	3,5
DMST	2,1	3,3	2,7	3,1	2,6	3,0	1,4	<LQ	4,6	1,7	2,2	1,6	1,1	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	15,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluzazifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	5,6	5,3	4,8	4,3	3,9	4,2	1,3	0,9	1,4	1,2	1,7	1,3	1,1	1,4
hydroxy simazine	2,0	<LQ	1,5	1,8	2,0	3,1	2,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,9	<LQ
imidaclopride	6,4	18,8	20,8	22,6	27,5	30,4	6,5	3,1	37,9	16,6	29,4	14,2	13,2	6,6
irgarol	0,1	0,1	0,1	0,1	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	1,9	0,1	0,6	0,2	0,6	1,4	<LQ	<LQ
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	18,2	16,7	17,3	20,7	19,7	21,5	19,4
métolachlore ESA	23,3	17,4	18,7	19,3	13,2	21,8	16,6	33,6	32,9	34,8	29,0	32,6	29,0	24,1
métolachloreOA	29,1	18,0	24,5	24,7	15,5	30,1	16,0	37,5	28,6	29,7	34,5	41,2	40,9	32,6
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	37,7	46,5	35,7	60,1	37,3	30,9	16,4	<LQ	<LQ	<LQ	6,3	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pyméthrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	2,2	3,2	3,8	2,1	3,9	1,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,8	<LQ
terbutryne	3,4	7,5	9,4	9,4	11,9	10,4	11,1	0,3	4,2	2,7	3,7	3,9	3,8	2,6
terbutylazine	2,3	2,5	2,4	2,5	2,7	0,6	0,9	<LQ	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	0,9	<LQ
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiamétoxam	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1,1	7,0	4,8	5,1	6,0	3,4	2,1
fipronil sulfide	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	0,6	0,4	0,5	0,6	0,6	0,5
fipronil sulfone	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,6	2,1	1,3	1,5	1,8	1,5	1,2

2) Caractérisation du milieu naturel

L'ensemble des concentrations mesurées dans le milieu naturel, en amont et aval (30 m, 1, 2, 4 et 9 km) du rejet et sur le bras non impacté sont données Tableau 45. Le composé prédominant est le diuron, avec une concentration moyenne sur l'ensemble des points de 100 ng.L⁻¹ et un maximum de 273 ng.L⁻¹ atteint en aval du rejet le 11 décembre 2011. Ceci montre une signature clairement différente de celle de la Garonne estuarienne décrite dans la section précédente, où les concentrations en diuron étaient inférieures à 10 ng.L⁻¹ et les molécules prédominantes étaient le S-métolachlore et ses métabolites. Ici le S-métolachlore, le métolachlore ESA et le métolachlore OA ont une concentration moyenne pour l'ensemble des prélèvements de 9,5, 24,7 et 28,8 ng.L⁻¹ respectivement ce qui est nettement inférieur aux concentrations observées en Garonne (Figure 70). Dans ce contexte, il peut être pertinent de s'interroger sur l'impact du rejet de la station de Cantinolle sur la contamination de la Jalle de Blanquefort par les pesticides en étudiant la présence d'autres molécules, qui comme le diuron, sont présentes dans le rejet de la station d'épuration Cantinolle.

Les variations des concentrations (ng.L⁻¹) pour les molécules caractéristiques du rejet de la station Cantinolle (diuron, DMSA, carbendazime, imidaclopride, terbutryne et fipronil) pour les campagne du 11 décembre 2011 aux différents points de prélèvements de la Jalle de Blanquefort pour les deux campagnes sont données Figure 80.

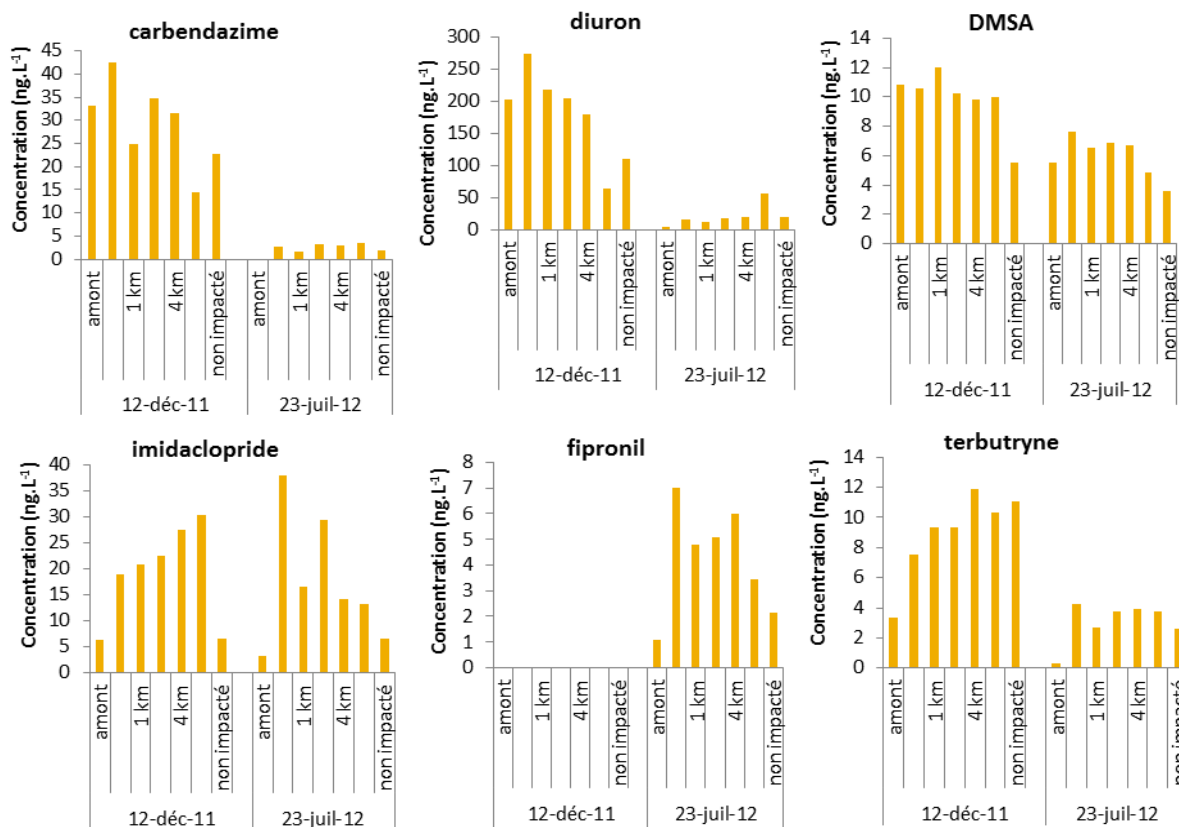


Figure 80 : Variation des concentrations (ng.L⁻¹) en diuron, DMSA, carbendazime, imidaclopride, terbutryne et fipronil aux différents points de prélèvement de la Jalle de Blanquefort le 12 décembre 2011 et le 23 juillet 2012

Globalement deux tendances sont observées : les concentrations en diuron, carbendazime et terbutryne sont plus élevées pour la campagne de décembre tandis que celles en DMSA et imidaclopride sont équivalentes. A noter que le fipronil n'a pas été analysé lors de la première campagne. Les concentrations observées lors de la campagne de juillet sont supérieures à sa PNEC (0,77 ng.L⁻¹) et ce d'un facteur presque 10 au niveau de l'aval direct du rejet.

Les facteurs d'augmentation (concentration de l'aval par rapport à l'amont du rejet, présentés Tableau 46) sont pour la campagne de décembre autour de 1 sauf pour l'imidaclopride (2,9) et la terbutryne (2,2). Les concentrations sont donc comparables entre l'amont et l'aval du rejet ce qui traduit un faible impact du rejet (hormis pour l'imidaclopride et la terbutryne).

Pour la campagne de juillet en revanche, les facteurs vont jusqu'à 13,4 pour la terbutryne, 12,0 pour l'imidaclopride et 6,5 pour le fipronil ce qui peut traduire un impact du rejet plus important que pour la campagne de décembre. A noter que les facteurs d'augmentation des concentrations pour le bras non impacté peuvent également être élevés comme par exemple pour la terbutryne et le diuron. Or, leur présence ne peut être liée ni à une utilisation en tant que tel (ces pesticides étant interdits d'utilisation) ni au rejet de la station d'épuration de Cantinolle mais plutôt à une autre source locale. A noter que ce bras reçoit en revanche 3 déversoirs d'eau de pluie. Or la première section de ce chapitre a montré que les apports aux stations d'épuration bordelaises pour le diuron et la terbutryne étaient reliées aux lessivage des surfaces, et donc à la pluie, ce qui pourrait donc expliquer la présence de ces composés.

Les concentrations en métolachlore ESA, elles, sont stables entre l'amont et l'aval et l'amont et le bras non impacté, ce qui montre qu'aucune source locale n'est identifiée.

Tableau 46. Facteurs d'augmentation des concentrations de l'aval et du bras non impacté par rapport à l'amont du rejet de la station Cantinolle pour les campagnes de décembre et juillet

	11-déc-11		23-juil-12	
	aval / amont	non impacté / amont	aval / amont	non impacté / amont
diuron	1,4	0,5	4,1	5,5
imidaclopride	2,9	1,0	12,0	2,1
carbendazime	1,3	0,7	non détecté en amont	
DMSA	1,0	0,5	1,4	0,6
terbutryne	2,2	3,3	13,4	8,2
fipronil	NA	NA	6,5	2,0
métolachlore ESA	0,8	0,7	1,0	0,7

Les débits de la Jalle de Blanquefort étant respectivement de 1,15 et 0,6 m³.s⁻¹ le 11 décembre 2011 et le 23 juillet 2012, les flux amont en pesticides ont pu être calculés (Tableau 47).

Tableau 47. Flux (mg.j⁻¹) en pesticides provenant de l'amont de la STEP de Cantinolle le 11 décembre 2011 et le 23 juillet 2012

	carbendazime	diuron	DMSA	imidaclopride	terbutryne	fipronil
11/12/2011	3285	20083	1073	637	333	x
23/07/2012	x	193	293	166	17	57

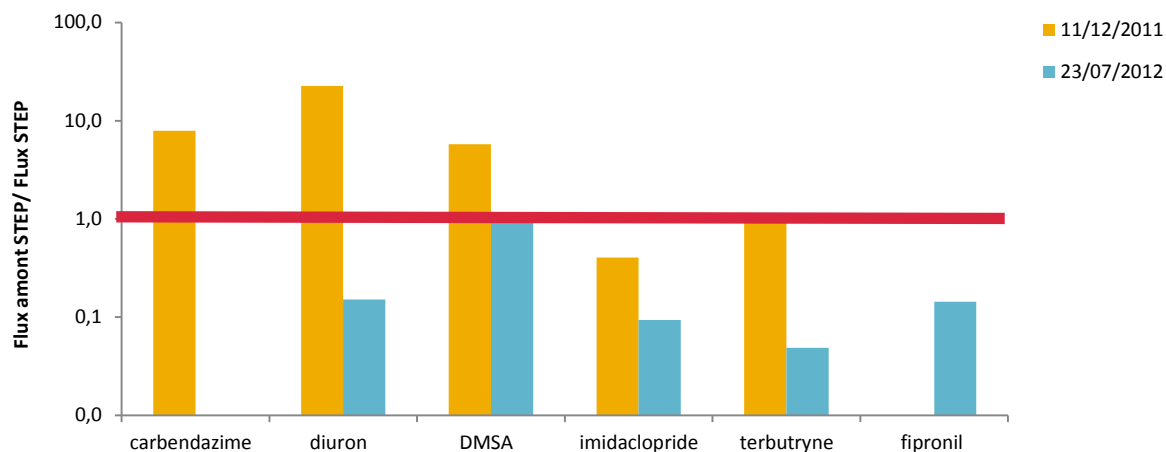


Figure 81. Rapport du flux en amont de la STEP sur celui de la STEP pour la carbendazime le diuron, le DMSA, l'imidaclopride, la terbutryne et le fipronil pour les deux campagnes

Le rapport des flux calculés pour l'amont de la STEP sur celui de la STEP (Figure 81) permet d'établir la part de chaque source. Pour la campagne de décembre, l'apport de l'amont est majoritaire pour la carbendazime, le diuron et le DMSA, équivalent pour la terbutryne et l'apport de la STEP est majoritaire pour l'imidaclopride. Ceci est en accord avec les facteurs d'augmentation calculés précédemment qui montraient une augmentation des concentrations entre l'amont et l'aval du rejet pour l'imidaclopride (x 2,9) et la terbutryne (x 2,2) mais pas pour les autres molécules.

Pour la campagne de juillet en revanche, l'apport de la STEP est majoritaire pour toutes les molécules hormis pour le DMSA pour lequel les apports sont équivalents. Ceci est également en accord avec les facteurs d'augmentation précédemment calculés, qui étaient de 1,4 pour le DMSA et supérieurs à 4 pour les autres molécules. Ceci illustre bien l'influence de la dilution du rejet, le débit de la Jalle de Blanquefort étant 2 fois plus faible pour la campagne de juillet que pour la campagne de décembre.

En conclusion, le rejet de la station Cantinolle semble avoir un impact sur les concentrations observées en pesticides « caractéristiques de STEP » au niveau de la Jalle de Blanquefort, d'autant plus lorsque le rejet est peu dilué par le milieu. Cependant, les concentrations parfois élevées au niveau du bras non impacté par le rejet impliquent que le rejet ne serait pas la seule source de contamination pour ces pesticides, ce qui accentue bien le caractère ubiquiste des pesticides dont les sources sont difficiles à identifier même pour un hydrosystème à priori aussi simple que la Jalle de Blanquefort.

IV. Conclusion : impacts agricoles et urbains sur la contamination de la Garonne estuarienne par les pesticides (synthèse des résultats de la Publication n°2)

La première partie de ce chapitre a permis de caractériser la présence de pesticides dans les effluents des deux stations d'épuration bordelaises principales, Louis Fargue et Clos de Hilde pour la période de mai 2012 à mars 2013. Sur les 58 molécules recherchées, 30 ont été quantifiées au moins une fois et 9 sont quantifiées dans plus de 90 % des échantillons ce qui démontre bien de la contamination des effluents urbains par les pesticides. La gamme de concentration dans les effluents d'entrée s'étend globalement du ng à la centaine de ng.L⁻¹. Le pesticide présent aux plus fortes concentrations est le diuron avec des concentrations moyennes de l'ordre de 80-100 ng.L⁻¹ pour l'ensemble de la campagne. Il s'agit d'un herbicide dont l'application en milieu urbain (et agricole) est interdit depuis 2008 mais qui peut encore être contenu en tant que biocide dans les peintures de protection.

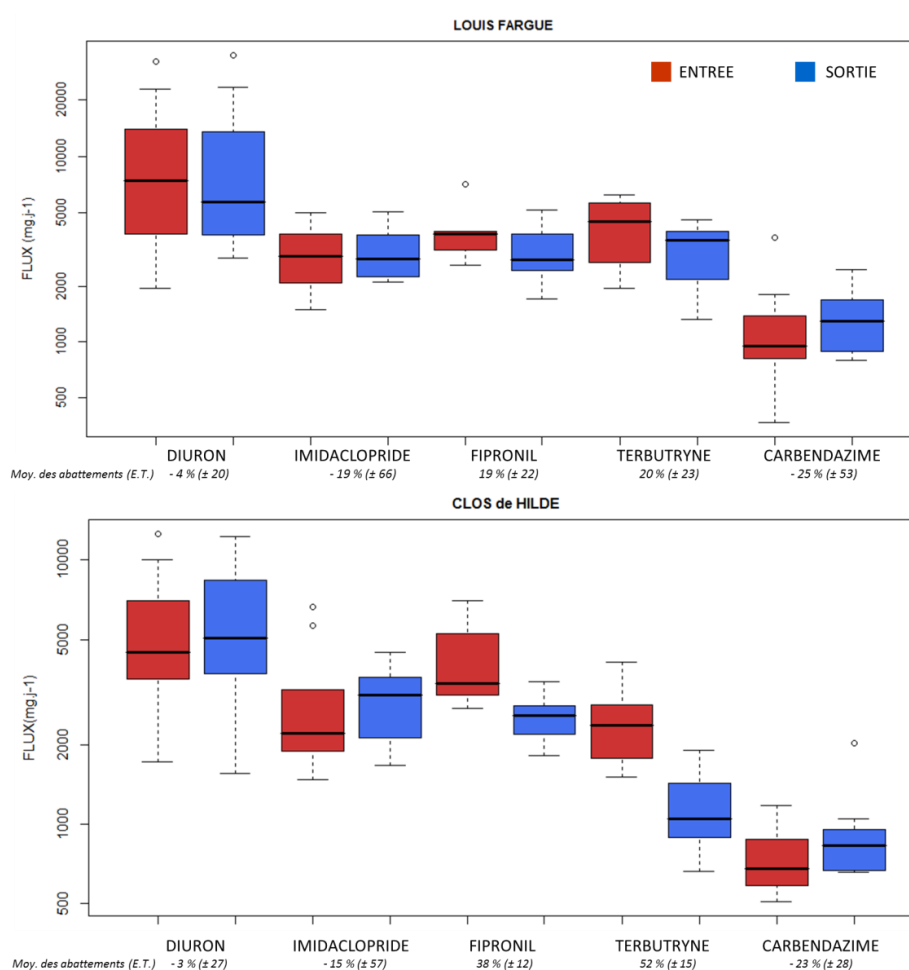


Figure 82. Flux (mg.j⁻¹) en entrée et en sortie des stations Louis Fargue et Clos de Hilde et abattements (et écart-type, E.T.) associés pour le diuron, l'imidaclopride, le fipronil, la terbutryne et la carbendazime (n=9)

Les autres molécules retrouvées fréquemment et en fortes concentrations sont l'imidaclopride (≈ 40 - 50 ng.L⁻¹), le fipronil (≈ 40 - 60 ng.L⁻¹), la terbutryne (≈ 40 ng.L⁻¹), et la carbendazime (≈ 10 ng.L⁻¹).

L'imidaclopride et le fipronil sont 2 insecticides d'utilisation restreinte en milieu agricole mais qui peuvent être utilisés en milieu urbain pour les traitements anti-puces ou anti-termite. La terbutryne et la carbendazime sont respectivement un herbicide et un fongicide interdits d'application mais qui peuvent être contenus dans les produits de protection biocides. La présence de diuron, terbutryne, carbendazime et imidaclopride à des niveaux de concentration comparable a déjà été observée (Singer et al. 2010, Campo et al. 2013, Bollmann, Tang, et al. 2014). Pour le fipronil, à notre connaissance, une seule étude témoigne de sa présence dans une station d'épuration en Californie (Etats-Unis), à des niveaux de concentration cependant comparables (30 - 60 ng.L⁻¹) (Weston & Lydy 2014).

La comparaison des flux sortants avec les flux entrants montre que les traitements des deux stations d'épuration (traitements primaires et biologiques) ne sont pas efficaces pour éliminer ces 5 pesticides, les rendements d'abattement étant globalement faibles voire nuls, et très variables (Figure 82), ce qui se traduit par des apports journaliers au milieu de l'ordre de 25 à 70 g. Ce constat a été fait dans plusieurs études (Bueno et al. 2009, Gasperi et al. 2010, Köck-Schulmeyer et al. 2012, Martin Ruel et al. 2012, Campo et al. 2013, Masiá et al. 2013) et les pesticides apparaissent donc comme des micropolluants réfractaires aux traitements de la plupart des stations d'épuration.

La seconde partie de ce chapitre a permis de caractériser la présence de pesticides dans les eaux de surface de l'estuaire de la Gironde. Le suivi mené au niveau du site de Bordeaux, de février 2012 à septembre 2013 a montré que les molécules les plus fréquemment détectées et aux plus fortes concentrations étaient le S-métolachlore, un herbicide utilisé notamment pour les traitements en pré-levée du maïs, et deux de ses métabolites, le métolachlore OA et le métolachlore ESA. Les concentrations en S-métolachlore sont de l'ordre de la non détection à la dizaine de ng.L⁻¹ avec des pics allant jusqu'à plusieurs centaines de ng.L⁻¹ au printemps ce qui correspond bien à la période d'application de cet herbicide (Figure 83).

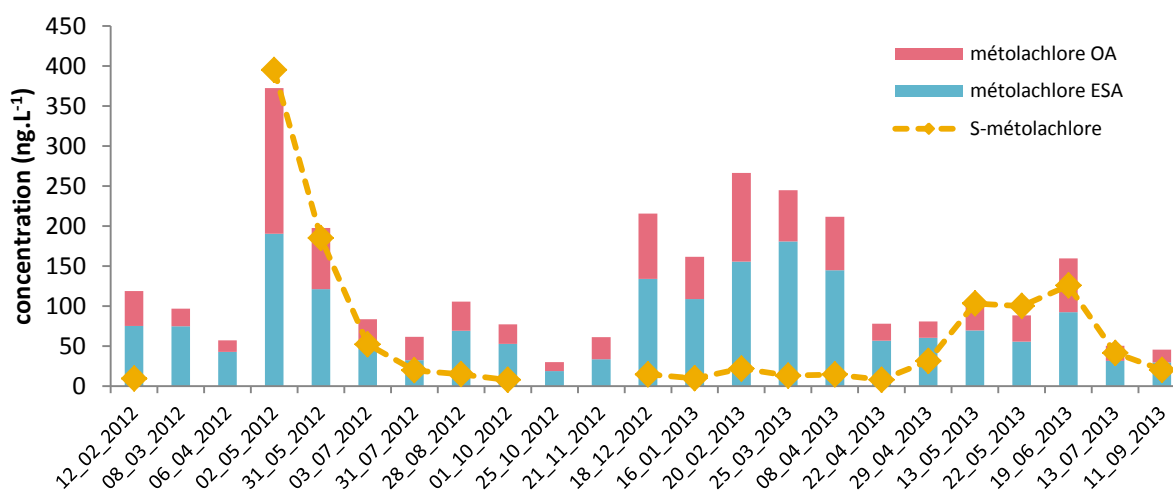


Figure 83. Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en S-métolachlore et ses métabolites de février 2012 à septembre 2013 au site de Bordeaux

Les deux métabolites présentent également des pics de concentration de plusieurs centaines de ng.L^{-1} au printemps mais également en hiver (que l'on peut relier au lessivage des sols ou à une remontée de la nappe souterraine). A noter que ces pics printaniers en S-métolachlore et les pics printaniers et hivernaux en métabolites ont déjà été observés au site de Bordeaux pour la période de 2010 à 2011 (Belles 2012).

Ces molécules d'origine agricole ont donc des concentrations très variables dans le temps, ce qui peut poser des problèmes de représentativité. Ce sujet sera d'ailleurs abordé Chapitre VII avec l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs de type POCIS.

Les molécules détectées en station d'épuration ont également été détectées dans l'estuaire de la Gironde, mais en concentrations globalement plus faibles ($< 10 \text{ ng.L}^{-1}$) et moins variables que le S-métolachlore et ses métabolites. Leur présence n'est pour autant pas à négliger, car ils peuvent être toxiques même à faible concentration, comme par exemple le fipronil dont la concentration prédite sans effet est de $0,77 \text{ ng.L}^{-1}$ et qui a été quantifié au site de Bordeaux jusqu'à 5 ng.L^{-1} . Ainsi, l'objectif de la Publication n°2 « Urban and agricultural contribution to the Garonne River (France) contamination by pesticides », est de reprendre les principaux résultats énoncés précédemment et de déterminer dans quelle mesure ces apports urbains sont importants.

La contamination par les pesticides au site de Bordeaux pour la période de mars à septembre 2013 a tout d'abord été comparée à celle du site de La Réole qui se situe en amont de l'agglomération bordelaise (Figure 84). Les concentrations en S-métolachlore et ses métabolites sont de niveaux comparables entre les deux sites. Elles sont globalement comprises entre 20 et 60 ng.L^{-1} et montrent une forte variabilité intra-site. Les niveaux de concentrations en pesticides « urbains » (c'est-à-dire ceux quantifiés aux plus grandes concentrations en station d'épuration, le diuron, l'imidaclopride, le fipronil la terbutryne et la carbendazime) sont également comparables entre les sites de Bordeaux et La Réole (bien que légèrement supérieurs à Bordeaux) et sont plus faibles que ceux observés pour le S-métolachlore et ses métabolites ($< 3 \text{ ng.L}^{-1}$).

Ces résultats indiquent que le site de Bordeaux et son amont sont sous la même influence, que ce soit pour les pesticides d'origine agricole (S-métolachlore et ses métabolites) ou ceux qui sont présents dans les rejets de station d'épuration, qui ne semblent donc pas avoir d'influence significative sur les niveaux de concentration.

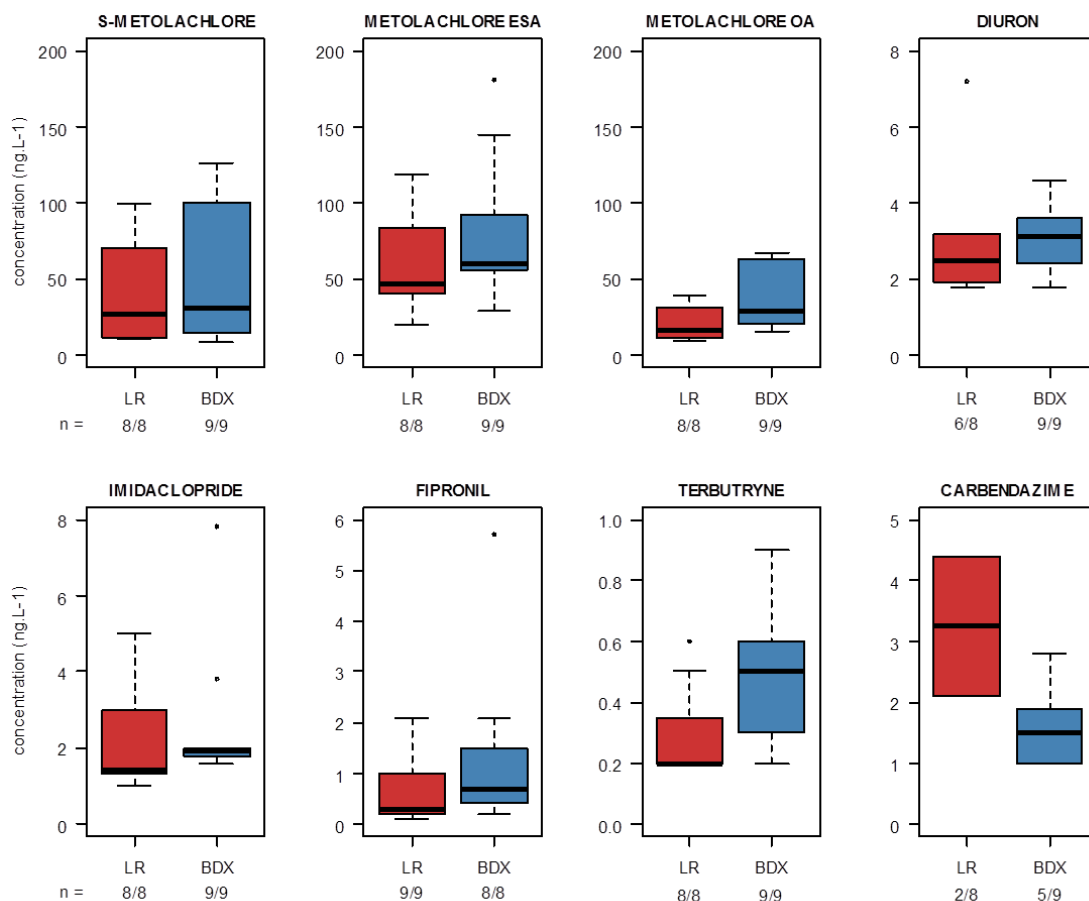


Figure 84. Concentrations (ng.L⁻¹) et fréquences de détection pour le métolachlore et ses métabolites et en pesticides « urbains » (diuron, imidaclopride, fipronil, terbutryne et carbendazime) (mars-septembre 2013)

Ceci illustre la capacité de dilution (d'un facteur 400 à 2000) de la Garonne. Il est donc intéressant de comparer la contamination au site de Bordeaux avec celle d'une rivière à un débit comparable mais moins anthropisée, la Dordogne (site de Pessac-sur-Dordogne) mais aussi avec celle d'une rivière à faible débit ($\approx 1 \text{ m.s}^{-1}$) mais située en zone anthropisée, la Jalle de Blanquefort (site de Blanquefort).

Pour ce qui est des pesticides d'origine agricole (S-métolachlore et métabolites), les concentrations sont de niveaux comparables entre les sites de Bordeaux et de Blanquefort (Figure 85).

A noter cependant que les concentrations en métabolites, notamment en métolachlore OA, sont plus élevées au site de Blanquefort qu'à Bordeaux. L'évolution du rapport des concentrations en S-métolachlore est donné Figure 86. Pour comparaison, celui au site de La Réole a été ajouté.

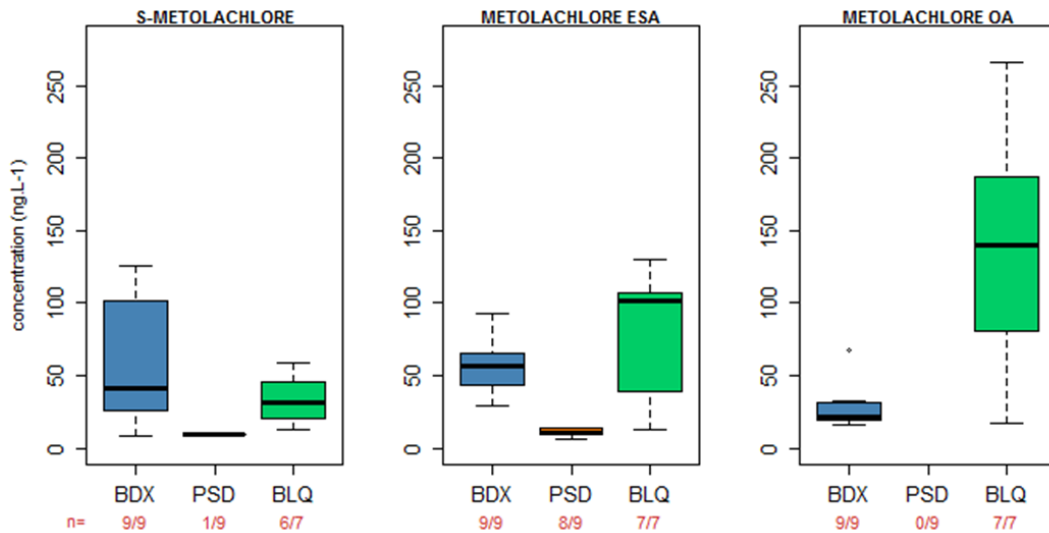


Figure 85. Concentrations (ng.L^{-1}) et fréquences de détection du métolachlore et ses métabolites au niveau des sites de Bordeaux (BDX), Pessac-sur-Dordogne (PsD) et Blanquefort (BLQ) (mars-septembre 2013)

Ce rapport peut donner des indications sur le moment d'application du S-métolachlore ou encore sur la proportion d'eau souterraine qui peut être contenue dans l'eau de surface (Phillips, Eckhardt, et al. 1999). Le rapport au site de Bordeaux évolue de la même manière qu'au site de La Réole, avec un rapport supérieur à 1 au mois de mai ce qui correspond bien à la période d'application du S-métolachlore. Au site de Blanquefort en revanche, le rapport reste inférieur à 2 et atteint 0,05 le 22 mai en raison d'un pic à 266 ng.L^{-1} en métolachlore OA.

Au site de Pessac-sur-Dordogne, le S-métolachlore n'est détecté qu'une seule fois et en faible concentration (10 ng.L^{-1}), le métolachlore ESA est détecté en concentrations inférieures à 20 ng.L^{-1} et le métolachlore OA n'est jamais détecté.

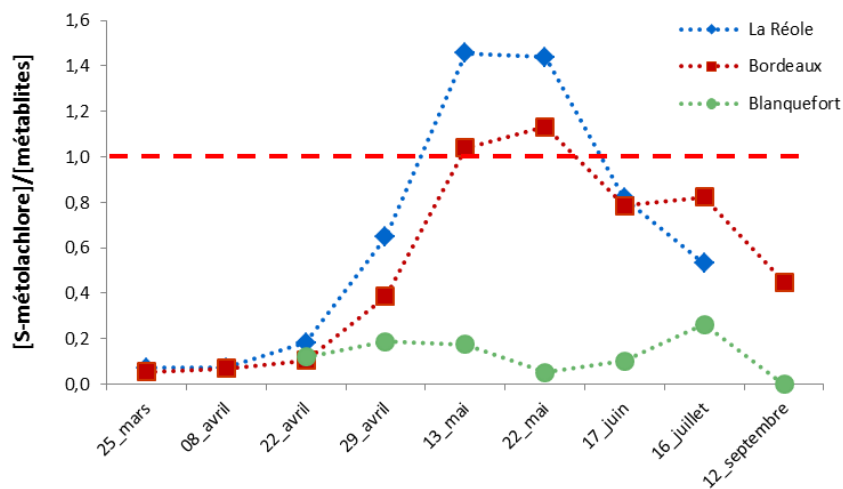


Figure 86. Evolution du rapport des concentrations en S-métolachlore sur celle en métabolites aux sites de Bordeaux, La Réole et Blanquefort (mars-septembre 2013)

En conclusion, pour ce qui concerne ces pesticides agricoles, les sites de Bordeaux et son amont semblent avoir un régime comparable avec des pics en S-métolachlore au printemps, tandis que celui de la Dordogne ne montre pas la présence de ces pesticides, ce qui semble refléter les différentes pratiques culturales. En effet, le S-métolachlore est un herbicide notamment utilisé pour le maïs et le tournesol, cultures qui sont fortement présentes dans le bassin de la Garonne en amont de Bordeaux et pas nécessairement pour celui de la Dordogne. Il serait donc intéressant de rechercher dans les eaux de surface les pesticides spécifiques de la vigne (culture développée au niveau des deux bassins) comme par exemple le folpel ou le boscalid et de s'intéresser aux différences de concentrations pour ces composés entre les deux fleuves. Pour le site de Blanquefort (situé sur la Jalle de Blanquefort, affluent de la Garonne) un pic est également observé en S-métolachlore en mai 2012 (Figure 70) ce qui témoigne bien de la présence de culture du maïs dans cette zone. En revanche, ce site est surtout marqué par la présence de ses métabolites ce qui peut traduire une source plus lointaine ou de la présence d'une autre source, comme par exemple la nappe phréatique (Baran & Gourcy 2013).

Pour ce qui est des pesticides « urbains » (Figure 87), les concentrations les plus faibles sont toujours obtenues pour le site de Pessac-sur-Dordogne, le diuron et la carbendazime n'étant jamais détectés.

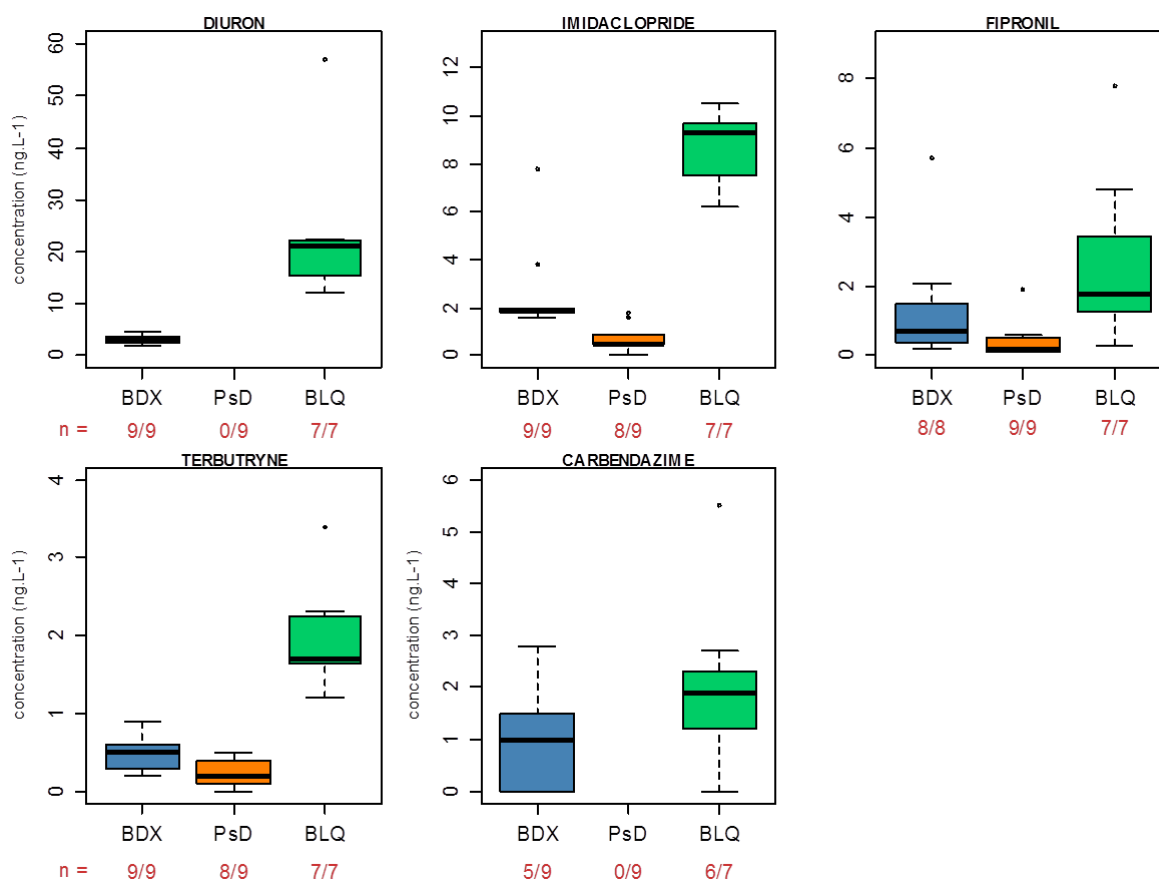


Figure 87. Concentrations (ng.L⁻¹) et fréquences de détection des pesticides "urbains" (diuron, imidaclopride, fipronil, terbutryne et carbendazime) au niveau des sites de Bordeaux (BDX), Pessac-sur-Dordogne (PsD) et Blanquefort (BLQ) (mars-septembre 2013)

Les concentrations les plus fortes sont obtenues au site de Blanquefort, avec des différences significatives pour le diuron et la terbutryne. A noter également que la concentration médiane en fipronil au site de Blanquefort est de $1,8 \text{ ng.L}^{-1}$, ce qui est supérieur à sa concentration prédite sans effet ($0,77 \text{ ng.L}^{-1}$) et qu'un maximum de $7,8 \text{ ng.L}^{-1}$ a été observé. Ces résultats semblent bien illustrer l'impact de l'anthropisation (et des rejets urbains) sur le fonctionnement des petits cours d'eau comme la Jalle de Blanquefort, dont le pouvoir de dilution est moins important que celui de fleuves plus importants, comme la Garonne ou la Dordogne.

Ces résultats sont à mettre en parallèle de ceux obtenus par Wittmer et al. (2010) qui comparent différents bassins versants suisses en fonction de différentes pressions (pression agricole, pression agricole et urbaine avec déversoir d'orage ou rejet de station d'épuration). Ils concluent que la présence de pesticides est complexe mais que « l'empreinte » reflète bien les différents types de pressions avec la présence de pesticides utilisés en zones non agricoles en plus grande quantité dans les zones urbaines, comme par exemple le mecoprop.

Afin de compléter cette approche, une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée pour les sites de Bordeaux, Pessac-sur-Dordogne et La Réole avec les concentrations obtenues pour le S-métolachlore et ses métabolites et les pesticides urbains (Figure 88). A noter qu'un autre pesticide d'origine agricole, l'acétochlore, qui est une autre molécule fréquemment quantifiée, a été ajoutée à l'analyse.

Le premier axe (Dim 1), qui explique près de 50 % de la variabilité, est principalement construit avec la contribution positive des pesticides urbains (hormis le fipronil) et des métabolites du S-métolachlore. Il est également principalement construit avec les contributions positives des individus de Blanquefort et les contributions négatives des individus de Pessac-sur-Dordogne et du point de septembre à Bordeaux. Le second axe (Dim 2), qui explique 25 % de la variabilité, est lui principalement construit avec la contribution positive des deux pesticides agricoles, le S-métolachlore et l'acétochlore ainsi que métochlore ESA. Il est également construit avec les contributions positives des individus de mai et juin de Bordeaux et les contributions négatives des individus de Pessac-sur-Dordogne (hormis celui de mai) et des individus de juillet et septembre de Blanquefort.

Cette représentation illustre les tendances établies précédemment. En effet, elle semble bien montrer l'influence agricole, avec la présence de S-métolachlore et d'acétochlore notamment au site de Bordeaux en mai et en juin, ce qui correspond à la période post-application de ces molécules. Elle semble également bien montrer l'influence urbaine, avec la présence notamment de diuron au site de Blanquefort

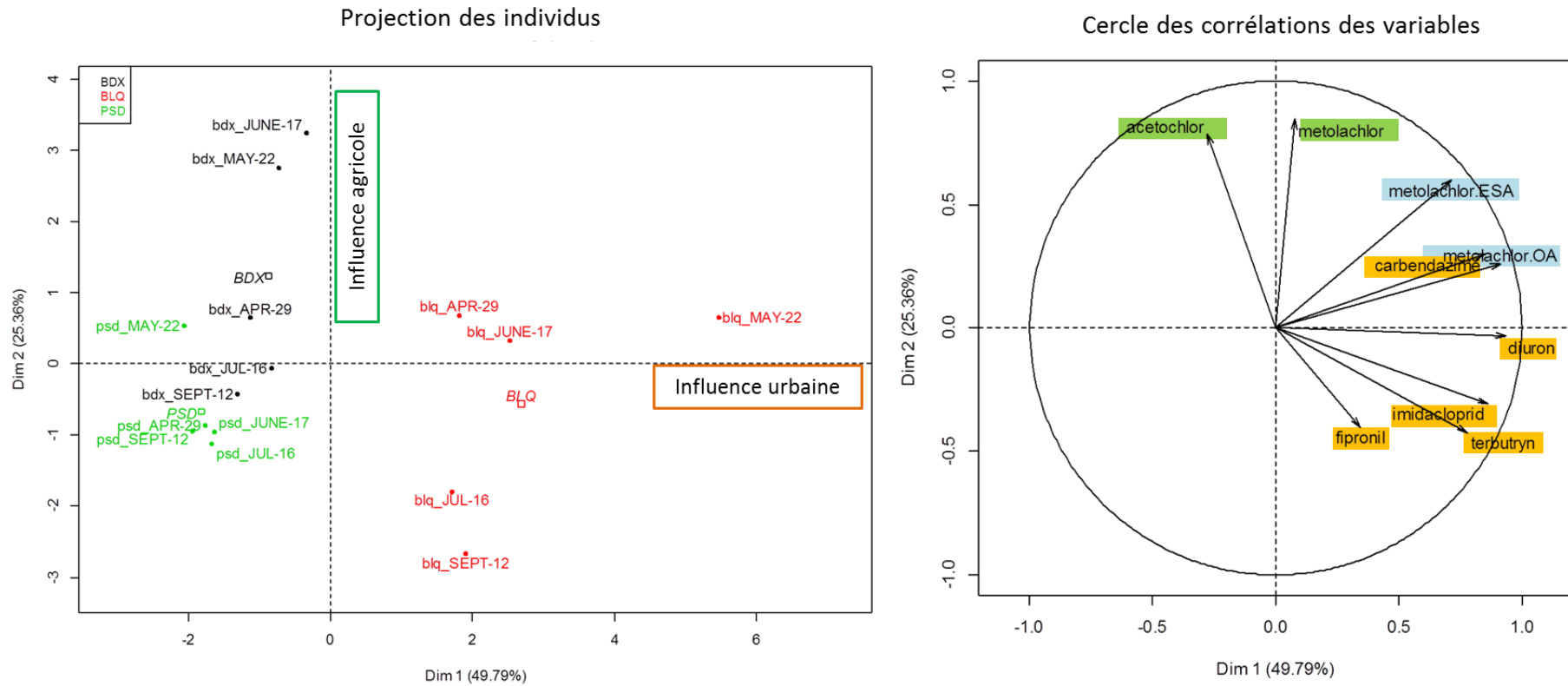


Figure 88. Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP)

En conclusion, si les pesticides retrouvés aux plus fortes concentrations au niveau de l'estuaire de la Gironde sont ceux utilisés pour l'agriculture (et notamment pour le maïs), certains pesticides présents dans les rejets de stations d'épuration ont également fréquemment été détectés dans le milieu bien qu'en plus faibles concentrations. Le synoptique des différents apports à l'estuaire est présenté Figure 89. A noter que le fipronil a été quantifié à des teneurs supérieures à sa concentration prédite sans effets ($0,77 \text{ ng.L}^{-1}$) ce qui démontre bien que l'étude des pesticides « d'origine urbaine » n'est pas à négliger. Wittmer et al., (2011) précisent d'ailleurs que les taux de pertes (calculés pour la perte (kg) par rapport à la quantité appliquée (kg)) sont plus importants en milieu urbain qu'en milieu agricole (10 % contre 1 %).

Il serait d'ailleurs important de s'intéresser plus en détails à l'origine de ces composés dans les réseaux d'assainissement, la première partie de ce chapitre ayant mis en avant que le lessivage des surfaces pouvait être une source pour certains composés comme le diuron mais l'origine d'autres pesticides comme le fipronil est à creuser. En effet, la présence de ces pesticides en station d'épuration par temps sec suggère que les sources domestiques sont à étudier et que les eaux « claires parasitaires » qui se mêlent aux effluents urbains sont à caractériser.

A noter également que le glyphosate n'a pas été recherché dans le cadre de cette étude étant donné sa très grande spécificité d'analyse mais l'étude de cet herbicide largement utilisé en milieu urbain et agricole (Botta et al. 2009) serait importante pour compléter ces données. Ainsi, l'écodynamique des pesticides dans un milieu est complexe à aborder, étant donné la diversité des sources, des molécules ainsi que celle des différents comportements possibles dans le milieu.

L'estuaire de la Gironde étant un milieu complexe, marqué par la présence de son bouchon vaseux et la remontée des eaux marines, il est également pertinent de s'interroger sur le devenir des molécules présentes dans le milieu aquatique. Cette étude fait l'objet du prochain chapitre. A noter également que les molécules recherchées utilisées en milieu agricole étaient surtout liées à une application pour le maïs. Or la culture prédominante en Gironde est celle de la vigne qui représente plus de 50 % de la surface agricole. La recherche de ces molécules dans les milieux eau, air et sols d'un château viticole fait l'objet du Chapitre VIII.

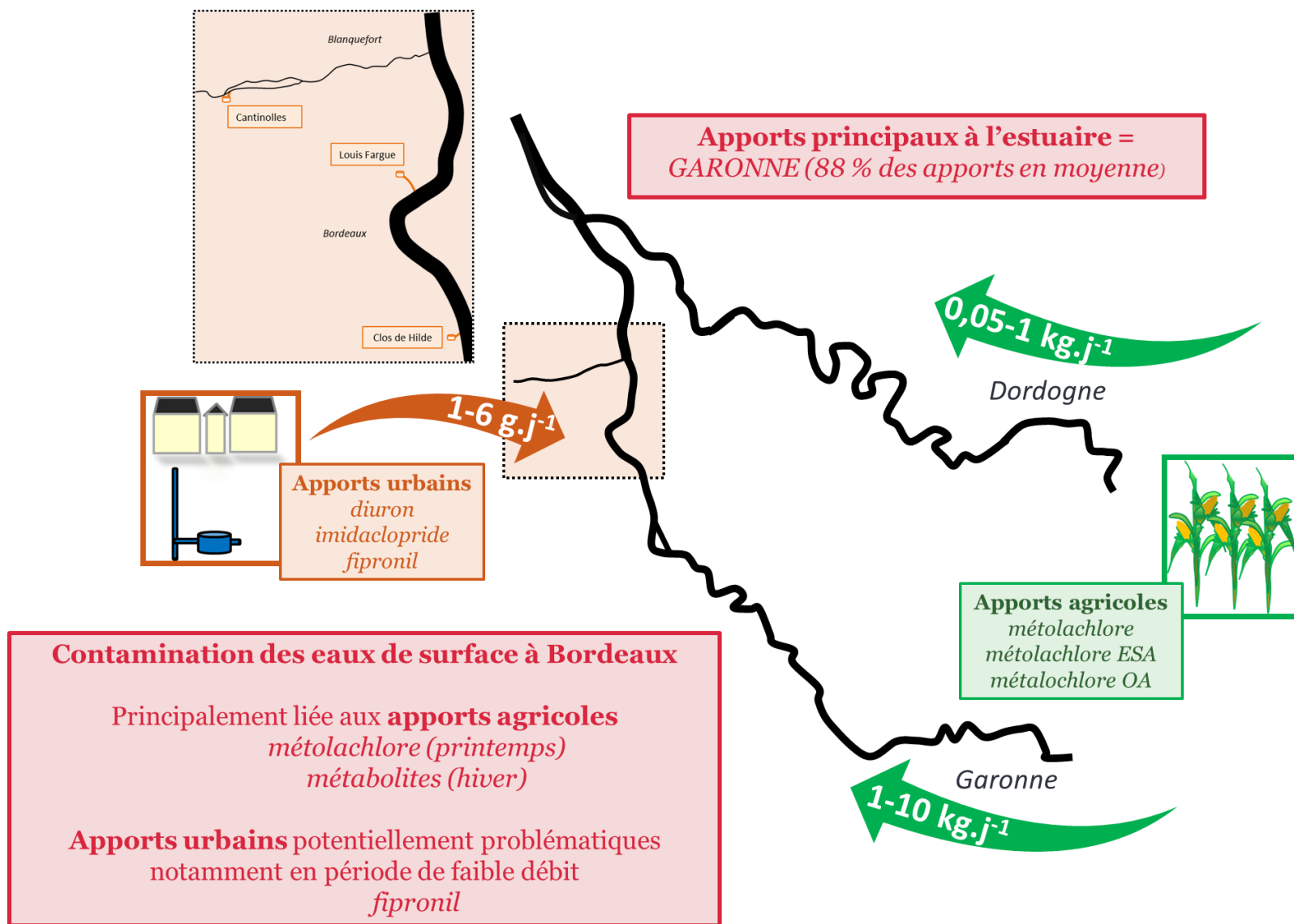


Figure 89. Synoptique des appports en pesticides à l'estuaire de la Gironde

Publication n°2 : Agricultural and urban contribution to the Garonne River (France) contamination by pesticides

Pour soumission à Chemosphere

Justine Cruz¹, Marie-Hélène Dévier¹, Patrick Pardon¹, Karyn Le Menach², Mélodie Chambolle³,
Hélène Budzinski²

(1) University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France.

(2) CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France

(3) SUEZ environnement, 91 rue Paulin, BP9, F-33029 Bordeaux Cedex, France

ABSTRACT

The aim of this study was to characterize urban and agricultural pesticide contribution to the Garonne River (France) contamination by investigating their presence in Bordeaux's two main wastewater treatment plants (WWTP) and in the Garonne River. Typical WWTP (pesticides often quantified and in highest concentrations) were diuron, imidacloprid, fipronil, terbutryn and carbendazim. Treatments of the two WWTP are not efficient to remove pesticides from influents and 0.5 to 5 g.day⁻¹ are discharged into the Garonne River. The contamination of Bordeaux surface water was compared to the contamination of the Garonne River upstream. Both sites were characterized by the predominance of an herbicide only registered for agricultural applications, the S-metolachlor, and two of its metabolites, metolachlor ethane sulfonic acid (ESA) and metolachlor oxanilic acid (OA). The contamination of Bordeaux surface water was also compared with which of two other rivers, the Dordogne River (the other river forming the Gironde estuary, with the Garonne River), and the Jalle de Blanquefort River (an affluent of Garonne River). The 3 rivers showed different patterns: Jalle de Blanquefort was characterized by the presence of S-metolachlor and its metabolites and by WWTP pesticides, while Dordogne River showed low concentrations of every pesticides and Garonne River showed higher concentrations of S-metolachlor and its metabolites. This was explained by a higher pressure of agriculture using S-metolachlor (such as maize and sunflower) in the Garonne catchment than in the Dordogne catchment and by a lower WWTP effluent dilution rate of Jalle de Blanquefort than Garonne River. Moreover, a new pesticide of interest for the Garonne River monitoring, fipronil, present in WWTP effluents was highlighted as it was found at low levels of concentrations ($\approx 1 \text{ ng.L}^{-1}$) but nevertheless of concern as it exceeded sometimes its predicted no effect concentration (PNEC, 0.77 ng.L^{-1}). That illustrates that inputs coming from urban areas may have a significant contribution to pesticide surface water contamination.

1) Introduction

Climate change and urbanization can be key factors affecting water quality (Astaraié-Imani et al. 2012). Estuarine ecosystems can be particularly sensitive to induced changes that may alter biodiversity (David et al. 2005) such as marinsation, described as a response to a reduction of river flow due to water pumping. In the Gironde estuary, one of the largest European estuaries (Atlantic Coast of France), responses to modification of physic-chemical and hydrological parameters, such as changes in the distribution of copepods (Chaalali et al. 2013) or in the nursery function of the estuary (Pasquaud et al. 2012), have already been highlighted. In this context of long-term environmental changes it is important to improve knowledge about the Gironde estuary functioning (Etcheber et al., 2011) and to characterize urban impacts, such as wastewater treatment plant (WWTP) effluent discharges. In Bordeaux city, the major agglomeration drained by the Gironde estuary, the sewage treatment plant effluents showed an impact on the dissolved oxygen concentration by exacerbating hypoxic situations (Lanoux et al. 2013). Bordeaux WWTP effluents can also be a source of urban contaminants such as pharmaceuticals, metals (Deycard et al. n.d.) or pesticides for the Garonne River.

Indeed, if water contamination by pesticides used for agricultural applications has been widely documented for a long time (Zoeteman et al. 1980, Benfenati et al. 1990, Fernández et al. 2000, Belmonte Vega et al. 2005, Bermúdez-Couso et al. 2007, Boithias et al. 2011), data about urban pesticides impact have emerged in recent years (Neumann et al. 2002, Müller et al. 2003) and remain scarce. They can be present in material protection products (Stamatis et al. 2010), be applied to treat roadsides (Hanke et al. 2010) or for termites and flea control (Gan et al. 2012). These urban inputs may have a significant contribution to rivers contamination by pesticides (Gerecke et al. 2002, Blanchoud et al. 2007).

The aim of this study was then to characterize urban and agricultural pesticide contribution to the Garonne River contamination by investigating their presence in Bordeaux's two main WWTP and in the Garonne River.

2) Material and methods

a. Sampling

i. Bordeaux wastewater treatment plants

This study covered the two main Bordeaux WWTP, Louis Fargue (LF) and Clos de Hilde (CdH) (Fig. 1). LF WWTP (capacity of $\approx 300,000$ population equivalent) sewer network is mainly combined (wastewaters are mixed with rainfall). CdH WWTP (capacity of $\approx 400,000$ population equivalent) sewer system is on contrary mainly separated (87 %) (Lyonnaise des Eaux 2009). Both WWTPs receive equivalent amounts of wastewater ($40000-50000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$) and infiltrated waters ($20000-50000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) but LF WWTP is much more impacted by meteorological waters than CdH due to the combined sewer network. Rainfall may represent 30 % and 14 % of annual received waters (Lyonnaise des Eaux 2011a, 2011b) in LF and CdH WWTP respectively. In both WWTP, influents are primarily treated (grit removal followed by decantation/flocculation), biologically treated

(biofiltration with Biofor® filters system) (Lyonnaise des Eaux 2007a, 2007b) and discharged into the Garonne River. At CdH WWTP, biological treatment is divided into 2 channels (effluent 1 and effluent 2) which join before discharge into the Garonne River.

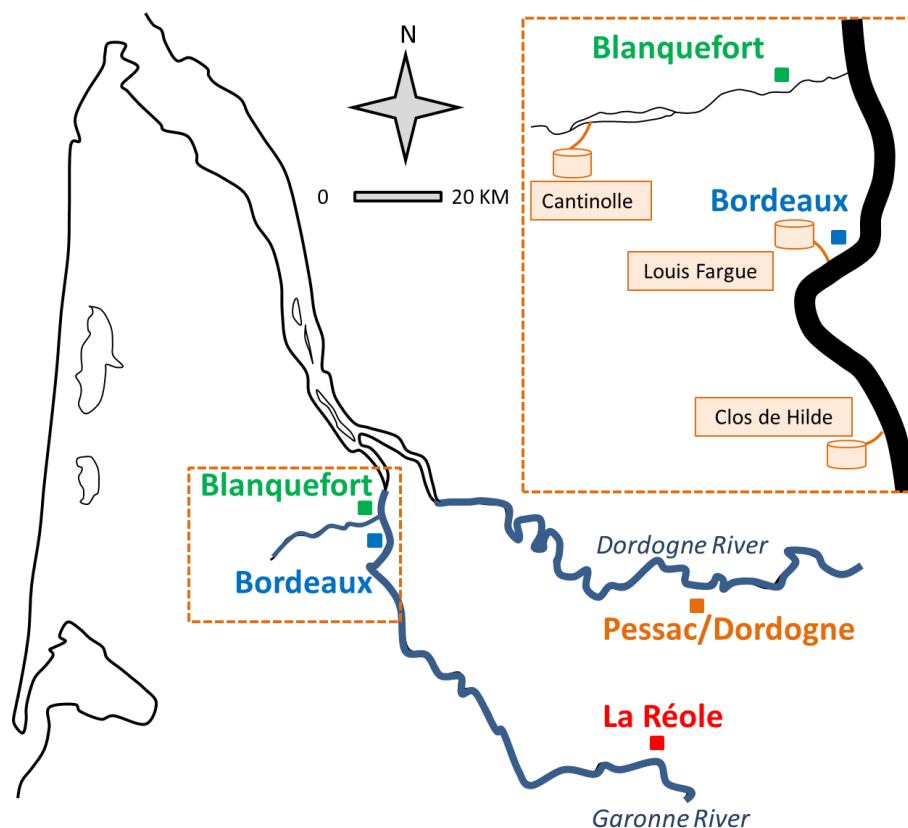


Fig 1. Location of the Bordeaux WWTP and sampling sites in Garonne, Dordogne and Blanquefort Rivers

Flow proportional 24 h composite samples were collected monthly during 3 consecutive days, between May 2012 and March 2013, using an automatic refrigerated sampler (4°C) and recovered the following day. Upon arrival to laboratory, within 2 hours, samples were filtered through glass fiber filter (GF/F, pore size 0.7 μm , Whatman®) and stored at -20°C in Nalgene® bottles until extraction procedure. Sampling conditions (day of sampling, weather and flows) are given in Tab. S. 1.

ii. *Natural samples*

The Gironde estuary located in South-West France is a highly turbid and macro tidal estuary formed mainly by the confluence of the Garonne River (200-1400 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) and the Dordogne River (100-400 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$). Three sites of the fluvial estuary (Bordeaux, La Réole and Pessac-sur-Dordogne) and one site of an effluent characterized by a lower flow (0.6-17 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), the Blanquefort River (Blanquefort) were studied (Fig. 1). The sampling site in Bordeaux (44.864117,-0.54568) is located less than 1 km downstream from LF WWTP treated water outfall and less than 10 km from CdH WWTP one. La Réole (44.578168, -0.033590) was chosen for the Garonne River upstream (70 km from Bordeaux) and Pessac-sur-Dordogne (44.819453, 0.076468) was chosen for the Dordogne River upstream. The

sampling site in Blanquefort (44.913756, -0.561157) is located less than 10 km from Cantinolle WWTP treated water outfall ($\approx 6000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$).

Water samples were collected between April and September 2013 (7 campaigns) in glass bottles, 50 cm under water surface. Upon arrival to laboratory, within 6 hours, samples were filtered through glass fiber filter (pore size $0.7 \mu\text{m}$, Whatman) and stored at -20°C in Nalgene® bottles until extraction.

b. Chemicals

Methanol was HPLC grade quality supplied by Atlantic Labo (Eysines, France). Milli-Q grade water was prepared from a Milli-Q system (Millipore SA, St Quentin les Yvelines, France) according to following criteria: total organic carbon $< 2 \text{ ppb}$, resistivity $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ at 25°C . All the compound standards and the isotopically labelled standards were of high purity grade ($> 92 \%$) and provided by Sigma Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France) or Cluzeau Info Labo (Sainte Foy La Grande, France).

c. Chemical analysis

A wide array of 57 pesticides including herbicides, insecticides, fungicides and metabolites was studied. 54 molecules were extracted and analyzed by a multi-residues protocol (based on solid-phase extraction and liquid chromatography). Fipronil and its metabolites (fipronil sulfide and fipronil sulfone) were extracted and analyzed by a specific protocol (based on solid-phase microextraction or stir-bar sorptive extraction and gas chromatography). For both methods, compounds were identified according their retention time and 2 multiple reaction monitoring (MRM) transitions were selected (quantifier and qualifier transitions). Ratios between quantifier and qualifier areas were calculated in order to ensure the identification (10 % deviation accepted).

i. Solid-phase extraction-LC-MS/MS

Pesticides of the multi-residues protocol were extracted from WWTP and natural samples by solid-phase extraction. 100 mL (250 mL for natural samples) of acidified samples at pH 2 spiked with internal standards ($50 \mu\text{L}$ of $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, MeOH, of *alachlor-d13*, *atrazine-d5*, *diuron-d6*, *imidacloprid-d4*, *hexazinone-d6*, *irgarol-d9*, *metolachlor-d6*, *terbuthylazine-d5*, *thiamethoxam-d3*) were load on Oasis® HLB (60 mg, 3 mL ; Waters, Guyancourt, France) cartridges previously conditioned with 3 mL of MeOH and 3 mL of acidified water (Vittel®, pH 2). After percolation, the cartridges were dried under vacuum and pesticides were eluted with 3 mL of MeOH. The extracts were evaporated to $300 \mu\text{L}$ under nitrogen flow evaporator (4.5 purity) and analyzed by liquid chromatography (LC) coupled with tandem mass spectrometry.

LC separation was achieved by an HPLC system (Infinity 1290, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) using a C18 column ($100 \times 2.1 \text{ mm}$; $1.7 \mu\text{m}$; Phenomenex, Torrance, CA, USA) at a temperature of 35°C . MeOH and Milli-Q water (with 0.1 % of acetic acid and 5 mM of ammonium acetate) were used for the gradient of the mobile phases. The spectrometer (6460, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) was operated with a positive electrospray ion source and multiple reaction monitoring mode using nitrogen as the collision gas. The conditions are shown in the Supplementary material (Tab. S. 2 and Tab. S. 3)

ii. SPME, SBSE -GC-MS/MS

Fipronil and its metabolites were extracted from WWTP samples by solid phase micro-extraction (SPME). 9 mL of sample were transferred into SPME autosampler vials and spiked with parathion methyl-d6 (50 μL of $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, MeOH) as an internal standard. Extraction was provided by immersing a 65 μm polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) fiber in the sample, under agitation (250 rpm) at 50°C during 30 minutes. Compounds were desorbed during 10 min in the injector of the chromatograph set at 250°C in pulsed splitless mode (25 psi, 1 min).

Fipronil and its metabolites were extracted from natural samples by stir-bar sorptive extraction (SBSE). After introducing a PDMS stir-bar (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany) coated with 24 μL of PDMS (10 mm length \times 0.5 mm thickness) in the bottle containing 100 mL of sample, extraction was carried out at controlled room temperature (20°C) and stirred to 800 rpm with a multiple position magnetic stirrer during 16 h. Once the sorption step was over, the stir-bars were removed, rinsed with 1 mL of Milli Q Water, carefully dried with a paper tissue and transferred into clean glass tubes placed in an autosampler. Glass tubes were automatically introduced in a thermal desorption unit (TDU). Compounds were thermally desorbed (splitless mode) from stir-bars and trapped in a continuous injection system (CIS) kept at -50°C (solvent vent mode, vent flow: $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ vent pressure: 0.99999 psi). TDU temperature program started at 40°C , set at $120^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to 280°C (held for 5 min). After desorption (total time: 8 min), CIS (splitless mode) program temperature was set at $10^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ to 280°C (held for 5 min).

The chromatographic instrument was for both extraction methods a 7890 A system from Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Compounds were separated on a HP 5 MS UI (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm film thickness; 5 % phenylmethylsiloxan) (Agilent J&W GC columns) with helium (6.0) as carrier gas set at constant flow ($1.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

For SPME method, detector was a 7000 A GC MS Triple Quadrupole tandem mass spectrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) and for SBSE method, detector was a 7000 B GC MS Triple Quadrupole tandem mass spectrometer (Agilent technologies, Santa Clara, CA, USA). Both were operated under multi reaction monitoring (MRM) mode (nitrogen was used as collision gas), with an electronic impact (EI) source operated at 70 eV. The conditions are shown in the Supplementary Materials (Tab. S. 4 and Tab. S. 5).

d. Quality assurance and control

Sample preparations were performed in a room dedicated according to the matrix typology (surface water or WWTP water). The glassware was also dedicated and calcinated at 450°C overnight as well as GF/F filters. Nalgène® bottles were dedicated (surface water or WWTP water) and washed before use. All additions of matrix and standard solutions were controlled by gravimetry.

All the precautions were taken to prevent contamination from personnel, reagents and materials and blanks were performed for each batch of experiments in order to check the background contamination. For SPME blanks were obtained by the desorption of the fiber without immersion in a sample and for SBSE blanks were obtained by desorption of an empty glass tube.

Accuracy of the method was determined by extracting spiked samples at 50 ng.L^{-1} . Method limit of quantification (MLOQ) were determined by extracting spiked samples. Signal to noise ratio (S/N) was determined by peak to peak method and MLOQ were calculated for $S/N=10$. Performances for all compounds are given Tab. S. 6. Method performances were good as over the 57 targeted compounds, 39 had a recovery comprised between 85 and 115 % (median recovery = 85 %), 37 had a MLOQ under 2 ng.L^{-1} in surface water (median MLOQ = 1 ng.L^{-1}) and 39 had a MLOQ under 4 ng.L^{-1} in waste water (median MLOQ = 2 ng.L^{-1})

3) Results and discussion

a. Bordeaux WWTP

i. Pesticide concentrations

Pesticides were detected in influents and effluents of the two main Bordeaux WWTPs. For each monthly campaign mean concentration of the 3 consecutive sampling days were calculated in order to obtain a “representative sample” by lifting potential temporal variations.

Mean concentrations, the associated standard deviation and the maximum concentration obtained for the whole campaign (from May 2012 to March 2013) for compounds quantified in more than 30 % of all samples (considering the representative sample of each campaign in both effluent and influent of the two WWTPS) are summarized in Tab. 1 and Tab. 2.

Considering the 57 targeted pesticides, 10 had a frequency of quantification in all samples superior to 90 %, 4 superior to 50 % and 2 superior to 30 %. Influent and effluent mean concentrations were in the range of the dozen of ng.L^{-1} . Highest mean concentrations were obtained for diuron ($83.0\text{-}97.5 \text{ ng.L}^{-1}$), imidacloprid ($35.9\text{-}52.4 \text{ ng.L}^{-1}$), terbutryn ($15.9\text{-}44.7 \text{ ng.L}^{-1}$), fipronil ($34.9\text{-}63.8 \text{ ng.L}^{-1}$), and carbendazim ($11.8\text{-}15.6 \text{ ng.L}^{-1}$). Then they appeared to be relevant pesticides for Bordeaux WWTP screening. Occurrence of the herbicides diuron and terbutryn, carbendazim and imidacloprid in same levels of concentration were widely reported in previous studies (Singer et al. 2010, Campo et al. 2013, Bollmann, Tang, et al. 2014, Qi et al. 2015). The presence of fipronil in WWTP in California (USA) is also reported at similar levels of concentration ($30\text{-}60 \text{ ng.L}^{-1}$) (Weston & Lydy 2014).

These levels of concentrations were quite low comparing to other classes of micropollutants such as pharmaceuticals which can be detected in concentrations superior to $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Rosal et al. 2010). Presence of pharmaceuticals in WWTP can be easily linked with human consumption. Pesticide sources in WWTP are however more difficult to understand as they may have several types of applications in urban areas (Gerecke et al. 2002). Rainfall appears as a major vector of WWTP influents contamination due to wash off from turf and concrete surfaces like sidewalks or buildings (Bollmann, Vollertsen, et al. 2014, Thuyet et al. 2012). In this context, Bollmann et al., (2014a) tested the influence of dry and wet weather on biocide concentrations in WWTP influents. They conclude that diuron, terbutryn and carbendazim are primarily emitted during rain but they also highlighted that biocide can be detected during wet weather, suggesting that they are other constant sources like households by washing-off from fruits.

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tab. 1. Frequency, mean concentration (ng.L⁻¹), standard deviation and maximum concentration (ng.L⁻¹) of major pesticides in Louis Fargue WWTP influent and effluent

	LOUIS FARGUE INFLUENT				LOUIS FARGUE EFFLUENT			
	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max (ng.L ⁻¹)	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max (ng.L ⁻¹)
hydroxyatrazine	86%	9,9	3,5	16,0	100%	18,5	6,8	28,7
azoxystrobin	100%	2,9	1,4	6,2	100%	1,7	0,4	2,1
carbendazim	100%	13,6	9,2	36,9	100%	14,6	5,6	25,9
diuron	100%	97,5	59,7	171,9	100%	96,9	58,3	185,8
DMSA	95%	10,4	5,4	20,5	100%	8,5	3,3	14,1
DMST	67%	8,3	4,4	14,5	95%	7,5	2,6	12,1
hexazinone	95%	3,1	1,4	6,4	95%	2,9	0,9	4,8
hydroxysimazine	62%	6,6	2,6	10,7	73%	4,6	1,6	7,2
imidacloprid	100%	37,3	24,5	76,9	100%	35,9	14,8	54,4
isoproturon	48%	0,6	0,3	1,0	55%	0,7	0,4	1,4
propiconazole	52%	19,0	12,8	44,1	82%	23,1	12,9	52,6
terbutryn	100%	44,7	19,4	81,3	100%	35,0	15,2	58,1
terbutylazine	62%	1,4	0,7	2,9	73%	1,3	0,6	2,4
fipronil	100%	43,2	18,1	64,8	100%	34,9	17,6	69,8
fipronil sulfide	100%	1,2	0,4	1,9	100%	1,4	0,5	2,2
fipronil sulfone	100%	12,1	4,4	18,3	100%	9,1	3,2	15,5

Tab. 2. Frequency, mean concentration (ng.L⁻¹), standard deviation and maximum concentration (ng.L⁻¹) of major pesticides in Clos de Hilde WWTP influent, effluent 1 and 2

	CLOS de HILDE INFLUENT				CLOS de HILDE EFFLUENT 1				CLOS de HILDE EFFLUENT 2			
	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max (ng.L ⁻¹)	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max (ng.L ⁻¹)	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max (ng.L ⁻¹)
hydroxyatrazine	92%	11,3	3,8	16,8	100%	21,6	8,8	33,7	100%	21,9	9,1	36,7
azoxystrobin	96%	5,0	6,1	21,2	100%	2,5	1,0	4,6	100%	2,7	2,1	8,3
carbendazim	100%	11,8	2,8	14,4	100%	13,6	4,8	21,7	96%	15,6	3,7	22,6
diuron	100%	83,0	34,6	142,4	100%	83,6	33,7	122,1	100%	87,8	33,9	129,5
DMSA	100%	11,6	4,1	18,3	100%	6,6	1,7	9,5	100%	8,2	1,7	10,9
DMST	69%	6,8	2,4	10,6	100%	6,7	5,8	19,8	100%	6,2	1,8	9,5
hexazinone	100%	3,4	1,3	5,3	92%	3,3	1,0	5,0	100%	2,6	1,0	4,0
hydroxysimazine	35%	4,8	1,5	6,9	31%	2,5	0,1	2,6	58%	2,8	1,4	6,0
imidacloprid	100%	52,4	36,3	121,0	100%	48,4	21,4	77,6	100%	50,3	20,6	85,5
isoproturon	88%	1,2	0,3	1,8	92%	1,2	0,6	1,9	88%	1,0	0,4	1,9
propiconazole	62%	70,2	115,8	330,0	100%	162,6	363,2	986,0	92%	79,6	147,3	471,7
terbutryn	100%	38,6	17,6	81,4	100%	22,0	7,5	29,5	100%	15,9	3,2	19,7
terbutylazine	65%	1,2	0,7	2,6	100%	1,0	0,5	1,8	88%	1,6	0,9	3,2
fipronil	100%	63,8	24,1	99,6	100%	44,9	14,7	67,2	100%	39,9	10,4	52,7
fipronil sulfide	100%	1,9	0,6	3,1	100%	1,5	0,4	2,0	100%	1,5	0,3	2,1
fipronil sulfone	100%	14,1	3,8	21,5	100%	8,2	3,0	14,4	100%	7,5	1,6	10,0

The current study was not designed for investigate sources of pesticides in WWTP but as samples were collected during dry and wet weather conditions, a comparison of concentrations according weather conditions can be performed (Fig. S. 1). Diuron concentrations were higher during wet weather confirming the importance of the wash-off source. On the contrary, concentrations of fipronil were lower which suggests a dilution of influents at constant inputs such as domestic ones. As fipronil is used for flea treatment for pets, its presence may be linked to grooming or to hand-washing after contact with them. Then more studies such as investigating the upstream network are necessary in order to track sources of pesticide in Bordeaux WWTP.

ii. Removal of pesticides by WWTP

To calculate removals of micropollutants in WWTPs is very challenging as it is necessary to take into account the variability in raw wastewater and the analytical uncertainties associated with low concentrations (Martin Ruel et al. 2012). Then in this study only removal efficiency (R (%)) for pesticides present in concentrations 10 times superior to their MLOQ were calculated. Removals were calculated only for the dissolved phase, as pesticides most of targeted pesticides are hydrophilic (Martin Ruel et al. 2012) using the following equation:

$$R (\%) = \frac{load_{in} - load_{out}}{load_{in}}$$

where “load_{in}” is the incoming flow and “load_{out}” is the outflow of the pesticide.

Mass load (mg.d⁻¹) in influents and effluents of the two Bordeaux WWTPs and the associated removal efficiency obtained for the whole campaign are summarized Fig. S. 2. Removals were globally very low (under 50 %) and very variable.

In Louis Fargue station, highest removals (around 20 %) were obtained for terbutryn, fipronil and fipronil sulfide. They were however very variable. In Clos de Hilde station, removals for these molecules were higher and less variable, respectively 52 % ± 15, 38 % ± 12 and 49 % ± 7. These poor removals are in accordance with previous studies (Bueno et al. 2009, Gasperi et al. 2010, Martin Ruel et al. 2012, Masiá et al. 2013, Campo et al. 2013, Köck-Schulmeyer et al. 2013).

That illustrates that classical secondary treatments such as activated sludge or biofiltration with expanded clay balls are not designed to remove pesticides from wastewater. Indeed, these molecules often are hydrophilic, non-volatile and refractory compounds (Gasperi et al. 2010). Rosal et al., (2010) showed however that diuron for example can be removed after biofiltration by ozonation. Moreover, Mailler et al., (2015) showed that activated carbon could remove diuron (80 % of removal) from WWTP influents

Sometimes, effluent concentrations were higher than the influent one, which leads to negative removals. This may be explained by an underestimation of pesticides in influent due to the complexity of WWTP samples or a an inappropriate sampling design (Ort et al. 2010). Diuron and imidacloprid were quantified by isotope dilution which can correct matrix effects (Köck-Schulmeyer et al. 2013) and samples were collected during 3 consecutive days in order to lift variability. However mass loads were only calculated for dissolved phase and does not take into account the particulate phase so total load can be underestimated (Campo et al. 2013). Pesticides then appeared to be very

stable compounds not eliminated by tertiary treatments of Bordeaux WWTP and they are discharged into the Garonne River (median inputs reached 5000 mg.d⁻¹ for diuron).

b. Surface water contamination

Of the 57 targeted molecules, 36 were detected at least one time in one of the four sites. Frequencies, mean concentrations and the associated standard deviation and maximum concentrations obtained for the whole campaign are summarized Tab. S. 7.

i. Garonne River surface water contamination in Bordeaux

Highest concentrations were obtained for S-metolachlor and its two metabolites, metolachlor ethane sulfonic acid (ESA) and metolachlor oxanilic acid (OA) (125.8, 181.0 and 67.3 ng.L⁻¹, respectively) which were quantified in all samples. They represented 50 to 80 % of total contamination (for studied pesticides). Maximum of S-metolachlor concentration was obtained in June while maximum metabolite concentration was obtained in March (Fig. S.3). These results are in accordance with previous monitoring of Garonne River at Bordeaux performed by passive sampling (Belles 2012). In this study, maximum S-metolachlor were obtained in May 2012 (maximum concentration = 250 ng.L⁻¹) and April 2011 (maximum concentration = 50 ng.L⁻¹). S-metolachlor was also quantified in the Trec River (a little tributary of the Garonne River) between May and July 2013 at concentrations ranging from 400 ng.L⁻¹ (05/14/2013) to 1500 ng.L⁻¹ (06/17/13) (Poulier et al. 2014).

S-metolachlor peak of concentration illustrated the impact of agricultural application which occurs in spring (Byer et al. 2011) and metabolites peak concentrations illustrated indirect impacts after soil leaching of degraded S-metolachlor or the rising of groundwater table. It is therefore interesting to calculate the ratio between S-metolachlor and its metabolites concentrations (Phillips, Wall, et al. 1999) as it can give information about the application period, when the ratio is maximum. In the present study, the ratio between S-metolachlor and its metabolites concentrations were maximum in May which confirms previous observations.

The 5 “typical WWTP” pesticides identified in the previous section (diuron, imidacloprid, fipronil, terbutryn and carbendazim) were also quantified in Bordeaux surface water. Temporal variations of these molecules between March and September 2012 are presented Fig. S. 4. Concentrations were lower than those obtained for S-metolachlor and its metabolites (< 10 ng.L⁻¹) and no seasonal trends were observed. Indeed, these pesticides were not registered for agricultural application in France (excepted imidacloprid which was authorized for seed coating until the end of 2013).

Diuron concentrations are in accordance with those previously observed (2010-2011) at Bordeaux (Belles 2012). Singer et al., (2010) also quantified carbendazim, diuron and terbutryn in Switzerland, at low concentrations, from non-detected to 40 ng.L⁻¹ (carbendazim). This is also in accordance with results obtained in Spain, where terbutryn and diuron were quantified in rivers from non-detected to 5,3 ng.L⁻¹ and from non-detected to 19,4 ng.L⁻¹, respectively (Robles-Molina et al. 2014). In Greek rivers, fipronil was found from non-detected to 0,061 µg.L⁻¹, imidacloprid from non-detected to 0,105 µg.L⁻¹ and terbutryn from non-detected to 0,8 µg.L⁻¹ (Papadakis et al. 2015). Carbendazim was however never quantified.

In order to see the significance of these results, the Garonne River contamination by pesticides at Bordeaux was first compared with the contamination at the Garonne River upstream, at La Réole site.

ii. Comparison of Bordeaux surface water contamination with the Garonne River upstream

Concentrations of S-metolachlor and metabolites and of “typical WWTP” pesticides in La Réole (Bordeaux upstream) did not show statistical differences with those observed in Bordeaux during the whole campaign, excepted for terbutryne (Fig. 2).

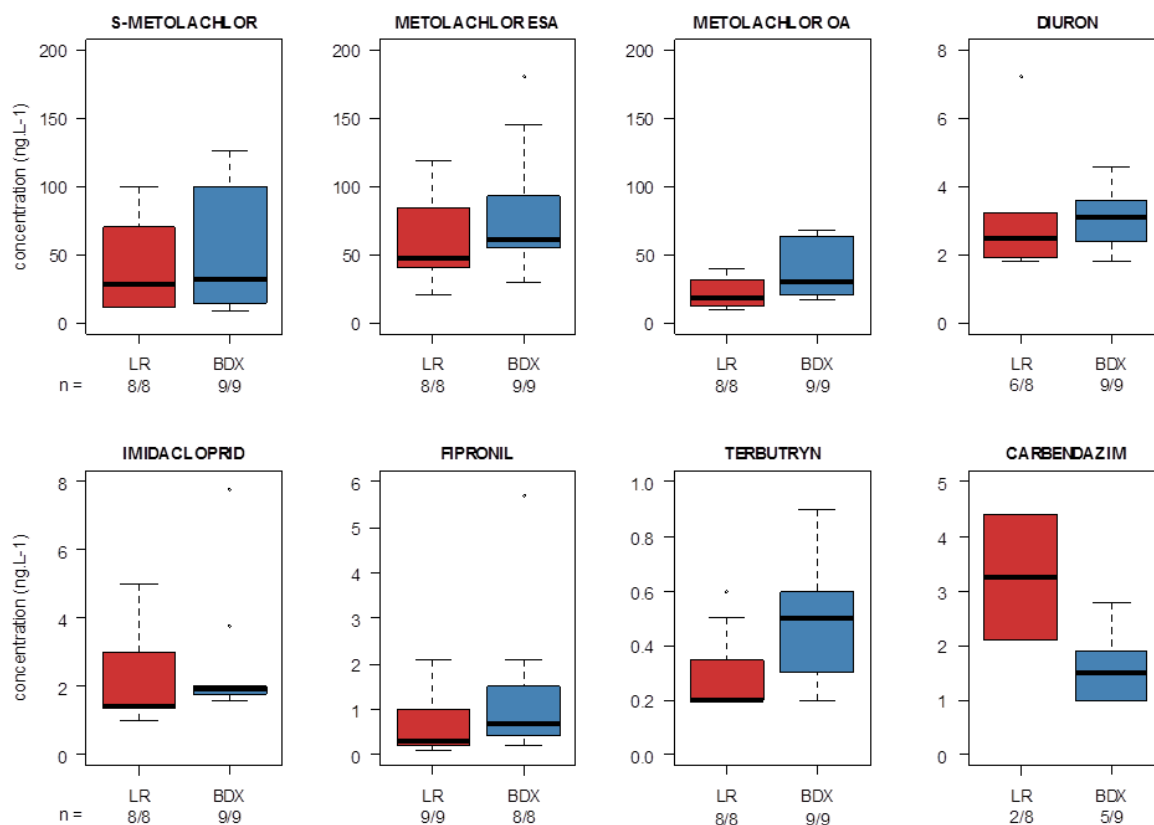


Fig. 2. Comparison of metolachlor and metabolites and typical WWTP pesticides concentrations (ng.L⁻¹) and quantification frequencies between La Réole (LR) and Bordeaux (BDX) surface waters (March-September 2013)

Median terbutryne concentrations were however very low: 0.2 ng.L⁻¹ in La Réole and 0.5 ng.L⁻¹ in Bordeaux. Bordeaux and La Réole sites appeared then to be under the same agricultural and urban pressures and WWTP effluents did not seem to have a significant impact on “typical WWTP” pesticides concentrations. This may illustrate the high dilution capacity of Garonne River on WWTP effluents (factor 400-2000). Indeed, the upstream prevalence (ratio between median inputs from La Réole and median inputs coming from the two Bordeaux WWTP) showed that diuron, imidacloprid and fipronil mostly came from the upstream (inputs 11 - 95 times higher) while fipronil and carbendazim inputs from the upstream and WWTP are equivalent (Tab. 3).

Tab. 3. Median inputs (g.j^{-1}) from la Réole (March - September 2013, $n = 7$), LF and CDH WWTP (May2012 - March 2013, $n = 9$) and the upstream prevalence

	La Réole (g.j^{-1})	CdH WWTP (g.j^{-1})	LF WWTP (g.j^{-1})	Upstream prevalence
diuron	156	5	6	x 15
imidacloprid	88	3	3	x 15
fipronil	50	3	3	x 9
terbutryn	15	1	4	x 3
carbendazim	<1	1	1	\approx x 1

It is then therefore relevant to compare the Bordeaux surface water contamination by pesticides with other rivers with a comparable flow but less anthropized such as the Dordogne River (Pessac-sur-Dordogne site) and with a smaller river with a lower flow ($\approx 1 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) but located in a urbanized area, like the Jalle de Blanquefort River (Blanquefort site).

c. Comparison of Bordeaux surface water contamination with the Dordogne River and the Jalle de Blanquefort River

Same ranges of concentrations ($50\text{-}100 \text{ ng.L}^{-1}$) were obtained at Bordeaux site and at Blanquefort site when regarding the presence of agricultural pesticides (S-metolachlor and its metabolites) (Fig. 3 a). Metolachlor OA concentrations were however higher at Blanquefort site. At Pessac-sur-Dordogne site, S-metolachlor was only detected once (10 ng.L^{-1}), metolachlor ESA concentrations were under 20 ng.L^{-1} and metolachlor OA was never detected. These results illustrated the differences in agronomic practices between the Garonne and the Dordogne catchment. Indeed the herbicide S-metolachlor is mainly used for maize and sunflower treatments which are widely cultivated in the upstream of Garonne River catchment (and also in the surrounding area of Jalle de Blanquefort River).

Concerning “typical WWTP” pesticides, the lowest concentrations were obtained at Pessac-sur-Dordogne site (diuron and carbendazime were never quantified) (Fig. 3 b). The highest concentrations were obtained at Blanquefort site, with significant differences for diuron ($\approx 20 \text{ ng.L}^{-1}$) and terbutryne ($\approx 1.5 \text{ ng.L}^{-1}$). That illustrated the potential impact of urbanization on pesticide concentrations in surface waters, particularly on small rivers like the Blanquefort River with less dilution capacity rather than the Garonne River. Wittmer et al., (2010) also observed characteristic “fingerprints” of pesticides in surface waters given the type of pressure. They observed higher “urban pesticides” such as mecoprop in urban areas than in agricultural areas.

It is therefore relevant to notice that median concentration of fipronil at Blanquefort site (1.8 ng.L^{-1}) was higher than its PNEC (0.77 ng.L^{-1}) and a maximum of 7.8 ng.L^{-1} was observed. The same trends were observed in U.S streams and rivers (Stone et al. 2014) where fipronil was more frequently detected in urban streams than in streams under agricultural or mixed influences. In California (USA), fipronil concentrations were higher in creeks with urban influence (Weston et al. 2015) and in Florida (USA) maximum fipronil concentrations were most frequently detected in lakes surrounded by high density, zero lot-line housing.

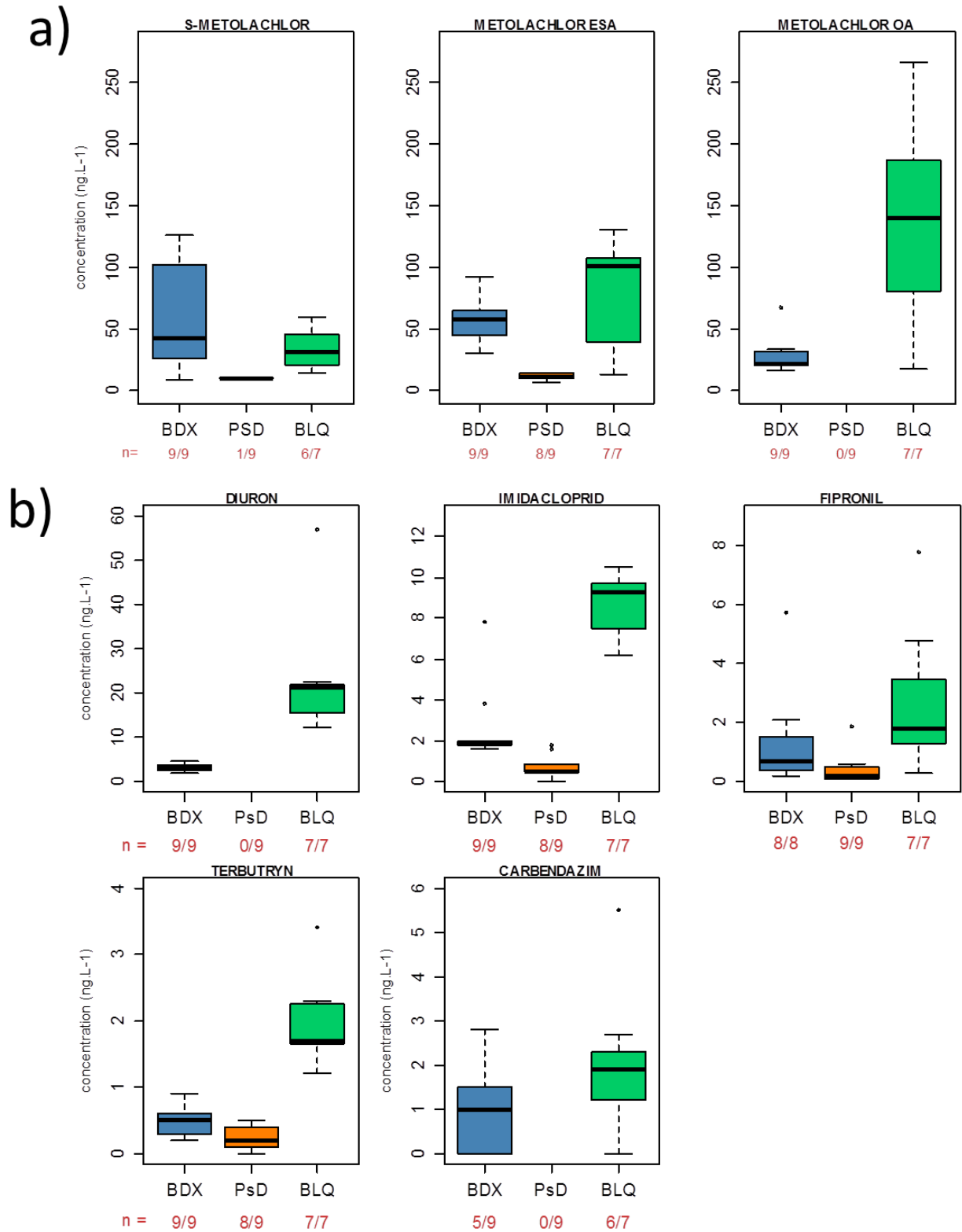


Fig. 3. Comparison of metolachlor and metabolites (a) and of typical WWTP pesticide (b) concentrations (ng.L^{-1}) and quantification frequencies between Bordeaux (BDX), Pessac-sur-Dordogne (PsD) and Blanquefort (BLQ) surface water (March-September 2013)

In order to illustrate the previous observations, we performed a statistical procedure, principal component analysis (PCA) using the R statistical software (R version 2.15.3, R Core Team, 2013). PCA is a multivariate statistical tool that searches for patterns and relationships and visually identify homogeneity and differences amongst large datasets (Tantra et al. 2015). PCA was carried out on the concentrations observed at Bordeaux (bdx), Pessac-sur-Dordogne (psd) and Blanquefort (blq) for agricultural pesticides (S-metolachlor and metabolites) and “typical WWTP” pesticides (diuron, imidacloprid, fipronil, terbutryne and carbendazim) as variables. Acetochlor was also added as an agricultural pesticide.

The first axis (Dim.1) (which explained 49.79 % of total variability) was mainly formed by the positive contribution of “typical WWTP” pesticides (excepted fipronil). It was also formed by the positive contribution of Blanquefort individuals and the negative contribution of Pessac-sur-Dordogne individuals and September Bordeaux individuals. The second axis (Dim. 2) (which explained 25.36 % of total variability) was mainly formed by the positive contribution of the two agricultural pesticides (S-metolachlor and acetochlor) and the metabolite metolachlor ESA. It was also formed by the positive contribution of May and June Bordeaux individuals and the negative contribution of Pessac-sur-Dordogne individuals (except May) and July and September Blanquefort individuals.

PCA showed the agricultural influence with the presence of S-metolachlor and acetochlor at Bordeaux site in May and June, which is in accordance with the pattern of application of these molecules. It also showed the urban influence with the predominance of diuron at the Blanquefort site.

4) Conclusions

As they were not efficient for removing pesticides, Bordeaux WWTP were a point of entry of pesticides such as diuron, imidacloprid or fipronil for the Garonne River with daily discharge around 5 g for each WWTP. Even if these inputs seemed to be of secondary importance in comparison to those of agricultural pesticides, such as S-metolachlor and its metabolites which are the most quantified molecules in Bordeaux surface water (10 - 200 ng.L⁻¹), they cannot be neglected. Some pesticides can be highly toxic, such as fipronil which was detected at concentrations sometimes exceeding its PNEC (0.77 ng.L⁻¹). Further investigations are then needed to document its presence in the Gironde estuary but also to understand its sources in WWTP network.

ACKNOWLEDGMENTS

The program ETIAGE, the program ARENBI, Agence de l'eau Adour-Garonne, CUB (Communauté Urbaine de Bordeaux), Lyonnaise des Eaux, Région Aquitaine and CPER A2E are acknowledged for financial support. Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund (ERDF).

This study has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the Investments for the future Programme, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45)

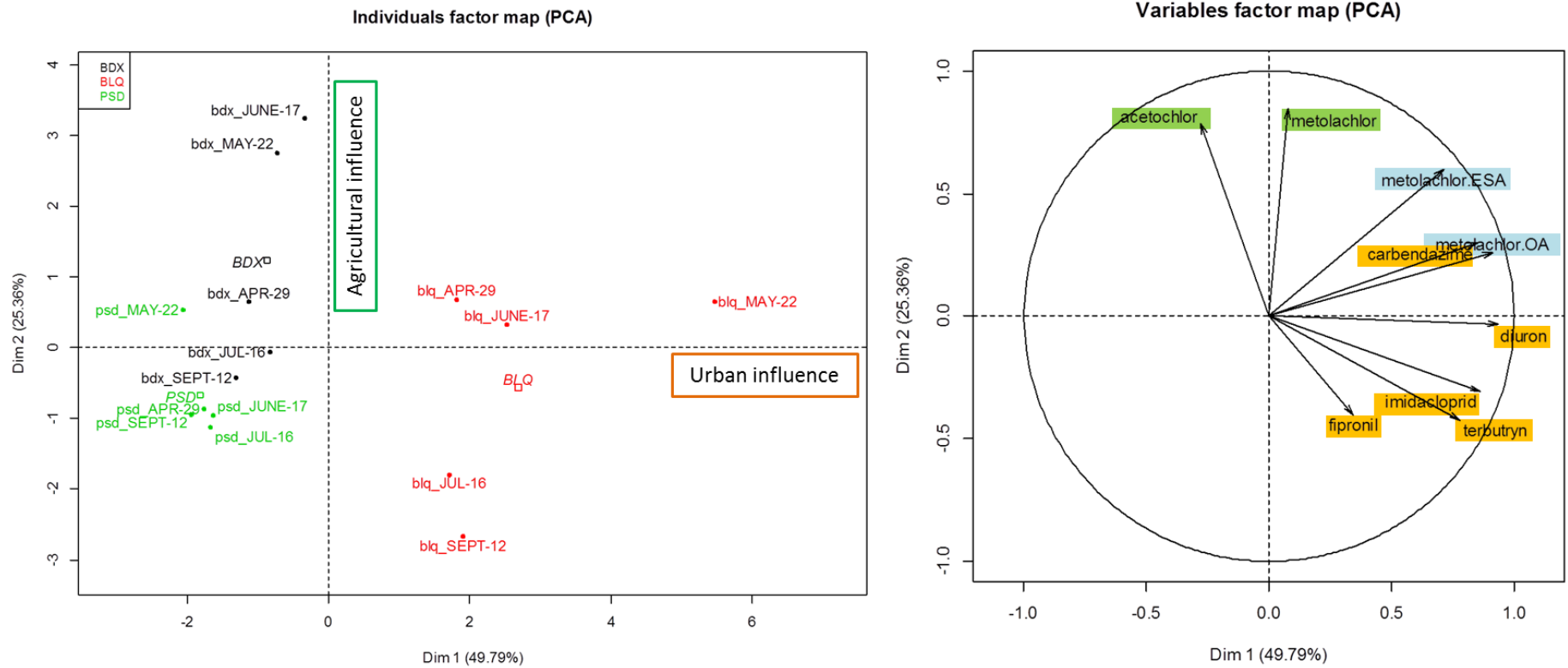


Fig 4. Principal component analysis results for Bordeaux (bdx), Pessac-sur-Dordogne (psd) and Blanquefort (blq) samples

SUPPLEMENTARY DATA

Tab. S. 1. Clos de Hilde and Louis Fargue sampling conditions

CLOS DE HILDE							LOUIS FARGUE				
	day	weather	rain (mm)	Influent flow (m ³ .d ⁻¹)	Effluent 1 flow (m ³ .d ⁻¹)	Effluent 2 flow (m ³ .d ⁻¹)	day	weather	rain (mm)	Influent flow (m ³ .d ⁻¹)	Effluent flow (m ³ .d ⁻¹)
May-12	30	dry	0,0	61002	29608	28384	29	dry	0,0	72160	72160
	31	dry	0,0	60216	28560	27448	30	dry	0,0	76890	76890
June-12	1	dry	0,0	60040	28816	27656	31	dry	0,0	77320	77320
	26	dry	0,0	55216	29200	25903	26	dry	0,1	73840	73840
	27	dry	0,1	55048	18232	37435	27	dry	0,0	71480	71480
July-12	28	dry	0,0	54024	28176	30498	28	dry			
	24	dry	0,0	46400	0	50158	24	dry	0,0	60920	60920
	25	dry	0,0	44762	0	47568	25	dry	0,0	61220	61220
September-12	26	dry	0,0	44020	0	46202	26	dry	0,0	61560	61560
	4	dry	0,0	50188	0	49569	4	dry	0,0	60330	60330
	5	dry	0,0	50430	0	49191	5	dry	0,0	60580	60580
October-12	6	dry	0,0	51274	0	49531	6	dry	0,0	60240	60240
	2	dry	0,0	54638	0	53423	2	dry	0,0	64500	64500
	3	wet	2,2	58766	24090	32220		dry	x	x	x
November-12	4	dry	0,2	58138	24774	28008		wet	x	x	x
	7	wet	0,9	80920	33742	50948	6	wet	14,1	162590	162590
	8	dry	x	x	x	x	7	dry	1,0	157520	157520
December-12	9	dry	0,0	65648	27469	32105	8	dry	0,1	100160	100160
	4	wet	12,5	82808	33478	52374	4	wet	12,0	178560	178560
	5	wet	16,2	94772	33479	62733	5	wet	13,5	200550	200550
January-13	6	wet	17,7	138466	43377	67553	6	wet	15,2	200110	200110
	9	dry	0,2	71100	160	72479	8	dry	0,1	102430	102430
	10	wet	1,2	68402	0	69954	9	dry	0,2	90820	90820
March-13	11	dry	6,0	82782	0	85448	10	wet	1,5	99960	99960
	19	dry	11,5	87136	0	94267	19	wet	12,7	179112	179112
	20	dry	0,6	76736	0	69915	20	dry	0,5	188976	188976
	21	wet	3,0	76000	23663	56147	21	wet	2,6	139224	139224

Tab. S. 2. LC-MS/MS method conditions

Analytical column	100 x 2.1 mm ; 1,7 µm, Phenomenex, Torrance CA, USA
Column temperature	35 °C
Volume injected	5 µL
Mobile phase	(A) Water + 0.1 % acetic acid, 5 mM ammonium acetate ; (B) Methanol
Flow rate	0.5 mL.min ⁻¹
Linear gradient	100 % A (0 min), 0 % A (14 min), 100 % A (17 min, 2 min equilibration)
Ionization characteristics and source	ESI + Agilent Jet Stream
Gas temperature	300 °C
Gas flow	8 L.min ⁻¹
Nebulizer	400 °C, 11 L.min-1
Capillary voltage	3000 V
Chamber current	
Scan type	Dynamic MRM

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tab. S. 3. LC-MS/MS method parameters

	RT (min)	Quantifier transition			Qualifier transition			Ratio	ILOQ (pg)
		Precursor ion	Product ion	CE (eV)	Precursor ion	Product ion	CE (eV)		
124 DCPU	7	205	127	8	205	161,9	28	87	4,3
134 DCPU	7,5	205	127	8	205	161,9	28	91	2,5
1343 DCPMU	8	219	127	24	219	161,9	8	65	3,9
acetochlor	9,9	270,1	224	4	270,1	148,1	4	22	2,6
acetochlor ESA	6,9	270,1	148,1	16	270,1	120,1	28	22	3,2
acetochlor OA	6,4	220,1	174	8	220,1	146	12	58	1,4
alachlor	9,9	270,1	238	4	270,1	162,1	12	50	7,1
alachlor d13	9,8	283,2	251,1	4					
ametryne	9	228,1	186	12	228,1	68	40	61	0,1
atrazine	8	216,1	174	12	216,1	68	40	48	0,8
hydrxyatrazine	4,9	198,1	156	12	198,1	86	20	67	0,8
atrazine d5	8	221,1	179	16			8		
azoxystrobin	9,3	404,1	372,1	12	404,1	344,1	14	27	0,2
carbendazim	5	192,1	160	12	192,1	105	40	17	0,5
carbetamide	6,4	237,1	192,1	0	237,1	118,1	8	92	0,3
carbofuran	7	222,1	165	4	222,1	123	20	88	0,1
chlorotoluron	7,8	213,1	72	16	213,1	46,1	12	44	0,4
chlorsulfuron	6,6	358	141	12	358	167	16	78	1,4
cyanazine	6,8	241,1	214	8	241,1	43	48	25	1,7
cyromazine	1,9	167,1	85	16	167,1	43,1	44	48	0,6
DEA	5,3	188,1	146	12	188,1	43,1	40	25	1,1
DIA	4	174,1	68	32	174,1	96	16	63	2,6
DIA d5	3,9	179,1	101	16					
diflufenican	11,3	395,1	266	24	395,1	246	40	16	0,7
dimetachlor	8,5	256,1	224	8	256,1	148,1	20	47	0,5
diuron	8,2	233	72	16	233	46,1	12	38	0,2
diuron d6	8,2	239,1	78	24					
DMSA	6	201,1	92,1	12	201,1	65,1	36	88	0,9
DMST	7,2	215,1	106,1	8	215,1	77,1	48	62	1,0
flazasulfuron	8,2	408,1	182	16	408,1	83	50	29	1,1
fluazifop-p-butyl	11,6	384,1	282	20	384,1	328,1	12	68	0,5
flusilazole	10,3	316,1	165	24	316,1	247	16	92	0,7
hexazinone	7	253,2	171	8	253,2	71	32	50	0,2
hexazinone d6	7	259,2	177,1	12					
hydroxysimazine	3,7	184,1	114	16	184,1	69	32	92	x
imidacloprid	4,5	256	209	12	256	175	12	105	1,0
imidacloprid d4	4,5	260,1	179,1	12					
irgarol	10,1	254,2	198	16	254,2	83	28	19	0,1
isoproturon	8,2	207,2	72	12	207,2	46,1	12	44	0,0
linuron	8,9	249	159,9	12	249	182	12	87	1,5
metazachlor	8,2	278,1	134,1	16	278,1	210	0	48	0,1
methiocarb	9,1	226,1	169	4	226,1	121	16	80	1,2
metolachlor	10	284,1	252	12	284,1	176,1	24	45	2,9
metolachlor d6	10	290,2	258,1	8					
metolachlor ESA	7,1	352,1	230,1	12	352,1	208,1	12	60	5,6
metolachlorOA	7,1	280,2	248,1	8	280,2	146,1	20	15	2,5
metoxuron	6,1	229,1	72	12	229,1	46,1	12	45	0,9
metsulfuron-methyl	6,4	382,1	167	12	382,1	77	50	11	0,7
nicosulfuron	6,6	411,1	182	20	411,1	212,9	12	43	0,4
promethryn	9,8	242,2	158	20	242,2	200	12	53	0,1
propachlor	8,1	212,1	170	8	212,1	94	24	45	0,4
propazine	9	230,1	188	12	230,1	146	20	96	0,7
propiconazole	10,6	342,1	158,9	32	342,1	69	20	71	1,1
prosulfuron	8,4	420,1	141	16	420,1	167	20	74	0,7
pymehrozine	3,7	218,1	105	16	218,1	51	60	18	0,4
quizalofop-ethyl	11,5	373,1	299	16	373,1	91	28	25	0,3
simazine	6,9	202,1	68	32	202,1	103,9	24	75	5,9
simazine d10	6,9	212,1	104,9	24					
terbutryn	10	242,2	186	12	242,2	68	44	32	0,2
terbutylazine	9,2	230,1	174	12	230,1	68	40	24	0,2
terbutylazine d5	9,2	235	179	12					
terbutylazine desethyl	7,3	202,1	145,9	12	202,1	43,1	44	17	0,1
thiamethoxam	3,6	292	211	4	292	181	20	32	0,1
thiamethoxam d3	3,6	295,1	214,4	8					

Tab. S. 4. GC-MS/MS method conditions

Analytical column	a HP 5 MS UI (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film thickness; 5 % phenylmethylsiloxan) (Agilent J&W GC columns)
Column temperature	60 °C (hold 2 min), 209 °C (25 °C.min ⁻¹), 230 °C (5 °C.min ⁻¹), 325 °C (25 °C.min ⁻¹ hold 2 min)
Flow rate	1.1 mL.min ⁻¹
Carrier gas	helium (6.0)
Source ionization	EI (70 eV)
Transfer line temperature	290 °C
Ion source temperature	230 °C
Quadrupole temperature	150 °C

Tab. S. 5. GC-MS/MS method parameters

	RT(min)	Quantification Transition			Qualification Transition			Ratio	ILOQ (pg)	
		Precursor ion	Product ion	CE (eV)	Precursor ion	Product ion	CE (eV)		7000 A	7000 B
parathion-methyl d6	10.2	269	115	10	269	131	12	6		
fipronil sulfide	11.5	351	255	15	351	228	35	30	0.7	0.23
fipronil	11.6	367	213	25	367	255	25	34	1.6	0.32

Tab. S. 6. Recoveries and limits of quantifications obtained for each compound

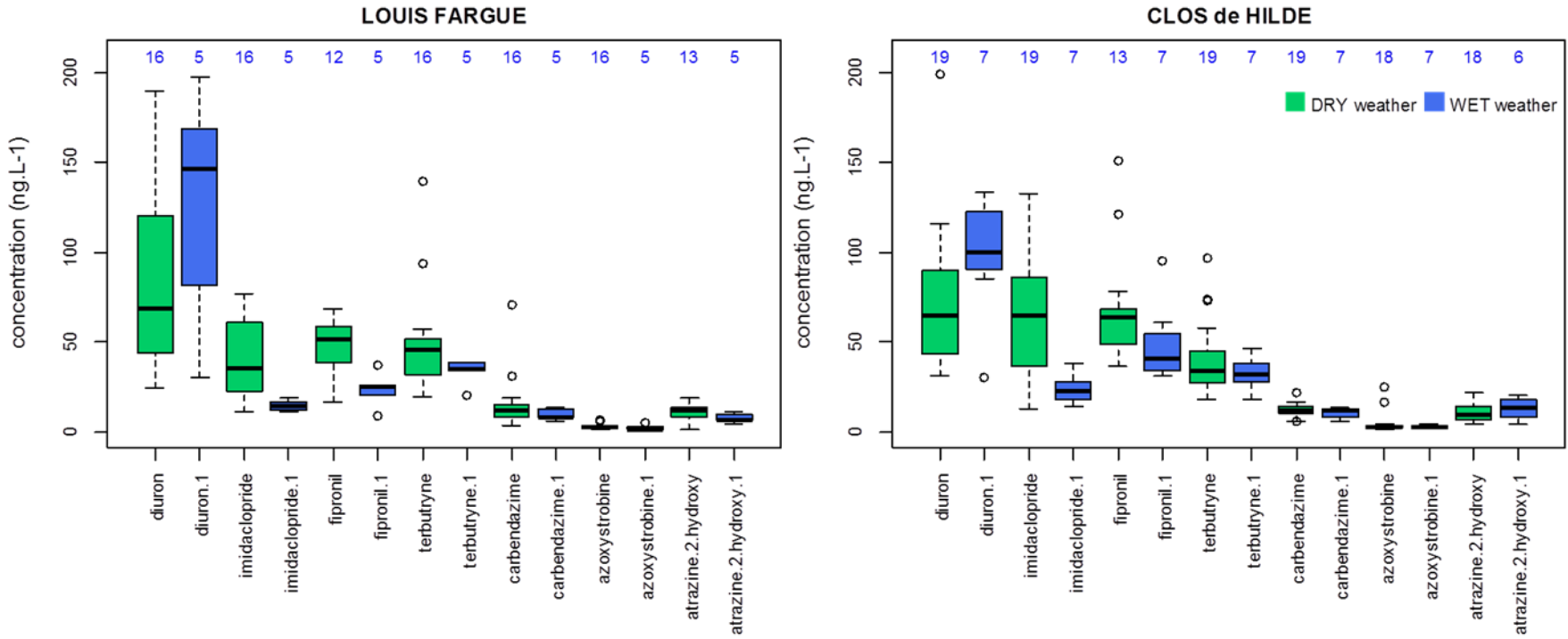
	Recovery (%)		LQ (ng.L ⁻¹)	
	mean	standard deviation	surface water	WWTP
124 DCPU	87 %	13 %	9.36	16.66
134 DCPU	118 %	29 %	12.88	22.26
1343 DCPMU	96 %	16 %	7.88	14.10
acetochlor	102 %	5 %	2.00	4.04
acetochlor ESA	121 %	17 %	1.06	2.08
acetochlor OA	118 %	18 %	6,34	14.15
alachlor	103 %	6 %	4.48	9.60
ametryne	106 %	21 %	0.09	0.19
atrazine	95 %	16 %	2.57	4.29
hydroxyatrazine	53 %	16%	1.05	2.09
azoxystrobine	95 %	14 %	0.25	0.50
carbendazim	54 %	21 %	0.89	1.59
carbetamide	101 %	15 %	0.57	0.95
carbofuran	127 %	25%	0.10	0.18
chlorotoluron	94 %	13 %	0.42	0.75
chlorsulfuron	76 %	21 %	4.62	7.44
cyanazine	85 %	16 %	0.74	1.32
cyromazine	2 %	0 %	20.31	36.39
DEA	103 %	14 %	3.77	6.41
DIA	97 %	20 %	1.34	2.72
diflufenican	84 %	15 %	0.69	1.20
dimetachlor	115 %	12 %	8.69	14.04
diuron	97 %	13 %	1,67	3.20
DMSA	80 %	28 %	1.93	3.03
DMST	107 %	22 %	0.76	1.23
flazasulfuron	80 %	21 %	2.00	3.54
fluazifop-p-butyl	59 %	13 %	0.42	0.75
flusilazole	99 %	17 %	1,12	2.34
hexazinone	95 %	15 %	0.22	0.45
hydroxy simazine	18 %	8 %	1.36	2.63
imidacloprid	97 %	15 %	0.42	0.86
irgarol	94 %	14 %	0.06	0.13
isoproturon	95 %	16 %	0,07	0.12
linuron	95 %	17 %	1.34	2.78
metazachlor	118 %	15 %	0.13	0.25
methiocarb	108 %	24 %	0.80	1.29
metolachlor	92 %	34 %	7.15	14.94
metolachlor ESA	89 %	31 %	5.46	10.09
metolachlorOA	93 %	14 %	6.44	11.32
metoxuron	89 %	13 %	0.85	1.36
metsulfuron-methyl	77 %	28 %	1.36	2.44
nicosulfuron	102 %	20 %	1.05	2.06
promethryn	102 %	18 %	0.09	0.17
propachlor	94 %	8 %	3.52	5.44
propazine	96 %	15 %	0.79	1.53
propiconazole	102 %	17 %	4.89	9.14
prosulfuron	69 %	17 %	3.10	5.53
pymethrozine	7 %	5 %	13.30	20.39
quizalofop-ethyl	76 %	15 %	0.46	0.96
simazine	97 %	17 %	1.74	3.22
terbutryn	96 %	17 %	0.09	0.21
terbutylazine	96 %	15 %	0.28	0.54
terbutylazine desethyl	96 %	16 %	1.92	3.47
thiamethoxam	86 %	19 %	0.26	0.55
fipronil	96 %	16 %	0.18	0.44
fipronil sulfide	95 %	16 %	0.05	0.28
fipronil sulfone	92 %	15 %	0.15	0.58

CHAPITRE IV : Sources et présence des pesticides en Garonne estuarienne

Tab. S. 7. Frequency of quantification, mean concentration (ng.L⁻¹), standard deviation and maximum concentration (ng.L⁻¹), in La Réole, Bordeaux, Pessac-sur-Dordogne and Blanquefort surface waters between March and September 2013

	La Réole				Bordeaux				Pessac-sur-Dordogne				Blanquefort			
	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max. (ng.L ⁻¹)	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max. (ng.L ⁻¹)	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max. (ng.L ⁻¹)	frequency (%)	mean (ng.L ⁻¹)	standard deviation	max. (ng.L ⁻¹)
acetochlor	50%	12,4	7,7	21,2	56%	7,0	2,4	9,1	22%	4,9	3,7	7,6	29%	5,5	4,5	8,6
acetochlor ESA	100%	13,7	4,3	20,4	100%	19,2	9,3	36,7	100%	7,3	1,7	9,7	100%	13,0	6,4	24,0
acetochlor OA	13%	x	x	x	44%	13,9	8,1	19,6	0%	x	x	x	14%	7,0	x	7,0
ametryne	0%	x	x	x	22%	0,1	0,0	0,1	0%	x	x	x	100%	0,3	0,3	1,0
hydroxyatrazin	100%	6,9	4,2	14,6	100%	8,1	3,6	14,1	89%	1,7	0,3	2,3	100%	26,9	16,1	55,0
azoxystrobine	100%	0,6	0,4	1,3	89%	0,7	0,2	1,0	0%	x	x	x	71%	0,3	0,1	0,5
carbendazime	25%	3,2	1,6	4,4	56%	1,6	0,7	2,8	0%	x	x	x	86%	2,4	1,6	5,5
carbetamide	38%	4,9	5,2	10,9	56%	4,1	4,6	10,7	0%	x	x	x	0%	x	x	x
chlorotoluron	100%	3,7	3,7	9,2	89%	4,1	5,4	14,5	11%	0,5	x	0,5	0%	x	x	x
DEA	75%	4,9	0,7	6,0	78%	4,9	0,4	5,4	44%	4,5	0,4	4,9	0%	x	x	x
DIA	0%	x	x	x	44%	2,1	0,3	2,3	0%	x	x	x	14%	1,4	x	1,4
diflufenican	63%	1,3	0,5	1,7	56%	1,0	0,3	1,4	22%	0,8	x	0,8	86%	5,3	6,0	17,3
diuron	75%	2,2	0,4	2,7	100%	3,0	1,1	4,6	0%	x	x	x	100%	23,7	15,3	57,1
DMSA	0%	x	x	x	0%	x	x	x	0%	x	x	x	86%	3,3	1,0	5,1
DMST	0%	x	x	x	11%	x	x	x	0%	x	x	x	57%	1,2	0,4	1,6
flazasulfuron	0%	x	x	x	0%	x	x	x	0%	x	x	x	43%	6,3	3,9	10,7
hexazinone	50%	0,4	0,3	0,7	67%	0,3	0,1	0,4	0%	x	x	x	100%	2,6	1,1	4,4
hydroxysimazine	0%	x	x	x	0%	x	x	x	0%	x	x	x	57%	3,4	2,9	7,8
imidacloprid	100%	2,4	1,7	5,0	100%	3,0	2,2	7,8	89%	0,9	0,6	1,8	100%	8,6	1,6	10,5
irgarol	0%	x	x	x	44%	0,1	0,0	0,1	0%	x	x	x	0%	x	x	x
isoproturon	100%	2,2	2,7	6,5	100%	2,9	3,6	8,3	44%	0,3	0,3	0,7	86%	0,2	0,1	0,4
metazachlor	100%	1,4	0,5	2,0	100%	1,0	0,4	1,8	22%	x	x	x	29%	0,8	0,9	1,4
metolachlor	100%	44,3	42,5	99,6	100%	56,7	50,8	125,8	11%	9,6	x	9,6	86%	33,2	16,9	59,1
metolachlor ESA	100%	70,4	36,6	119,0	100%	94,5	49,5	181,0	89%	12,9	3,2	18,7	100%	76,6	45,5	129,7
metolachlor OA	100%	23,5	13,0	39,2	100%	43,2	21,8	67,3	0%	x	x	x	100%	137,0	84,9	266,5
metsulfuron-methyl	13%	1,9	x	1,9	11%	2,1	x	2,1	0%	x	x	x	0%	x	x	x
nicosulfuron	25%	x	x	x	22%	x	x	x	0%	x	x	x	14%	2,1	x	2,1
promethryn	75%	0,5	0,2	0,8	56%	0,6	0,2	0,7	0%	x	x	x	29%	0,7	0,8	1,3
propachlor	0%	x	x	x	0%	x	x	x	0%	x	x	x	14%	15,3	x	15,3
propiconazole	0%	x	x	x	0%	x	x	x	0%	x	x	x	29%	9,5	2,8	11,4
terbutryn	100%	0,2	0,0	0,2	100%	0,4	0,1	0,6	89%	0,2	0,2	0,5	100%	2,0	0,7	3,4
terbutylazine	50%	0,5	0,2	0,6	33%	1,7	x	1,7	0%	x	x	x	29%	0,7	0,3	0,9
thiamethoxam	100%	1,3	1,2	3,6	100%	2,0	2,2	6,8	11%	0,4	x	0,4	14%	0,4	x	0,4
fipronil	100%	0,5	0,7	2,1	100%	0,7	0,7	2,1	100%	0,2	0,2	0,6	100%	2,8	2,6	7,8
fipronil sulfide	100%	0,0	0,0	0,1	100%	0,1	0,1	0,2	100%	0,0	0,0	0,1	100%	0,3	0,2	0,7
fipronil sulfone	100%	0,1	0,1	0,2	100%	0,3	0,2	0,5	100%	0,1	0,1	0,2	100%	0,8	0,7	1,8

Fig. S. 1. Comparison of typical WWTP pesticides concentrations (ng.L⁻¹) between dry and wet weather



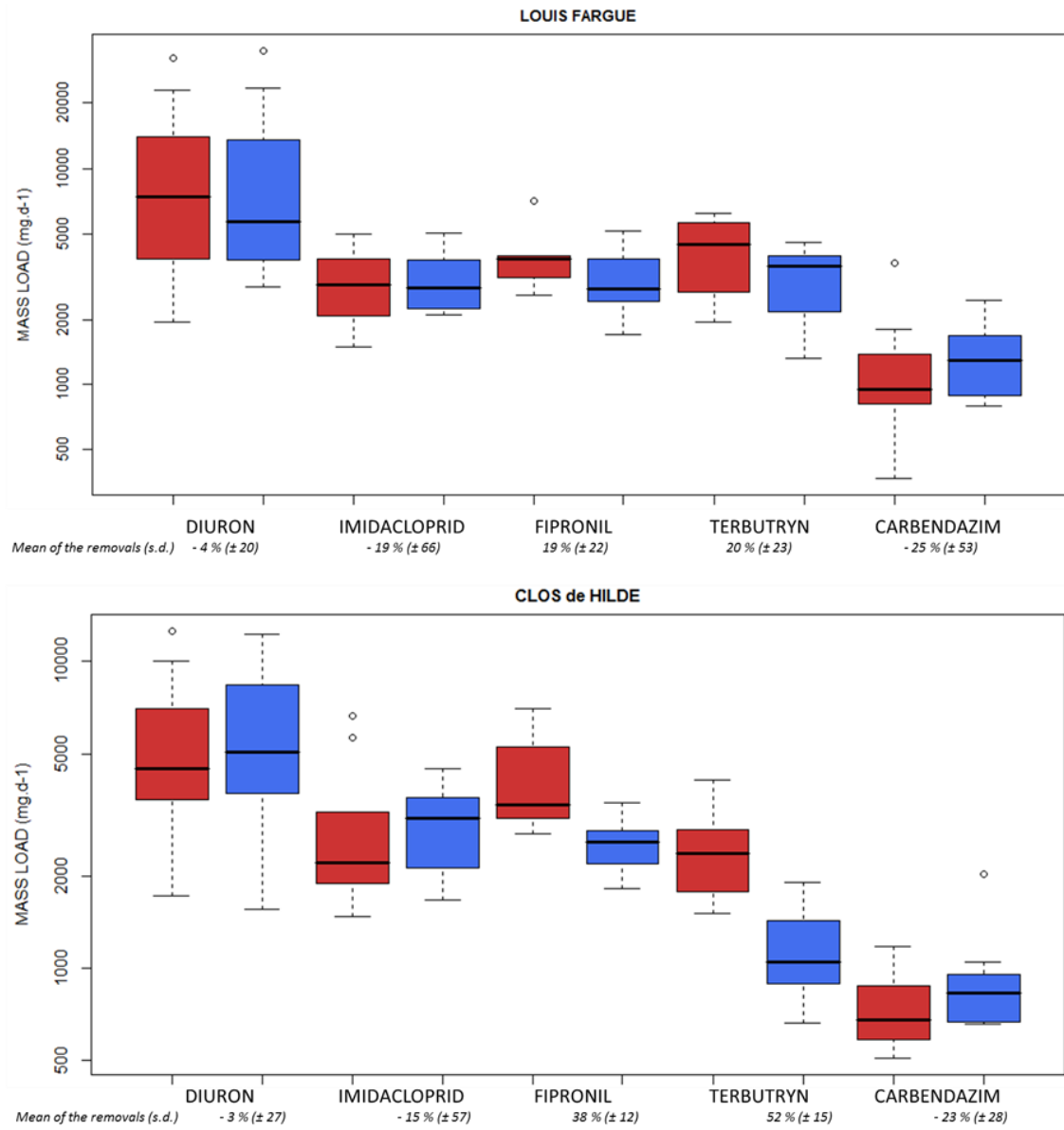


Fig. S. 2. Mass loads ($\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$) in influents and effluents and removal efficiency of major pesticides in Louis Fargue and Clos de Hilde WWTP (n=9, May 2012-March 2013) (n=9)

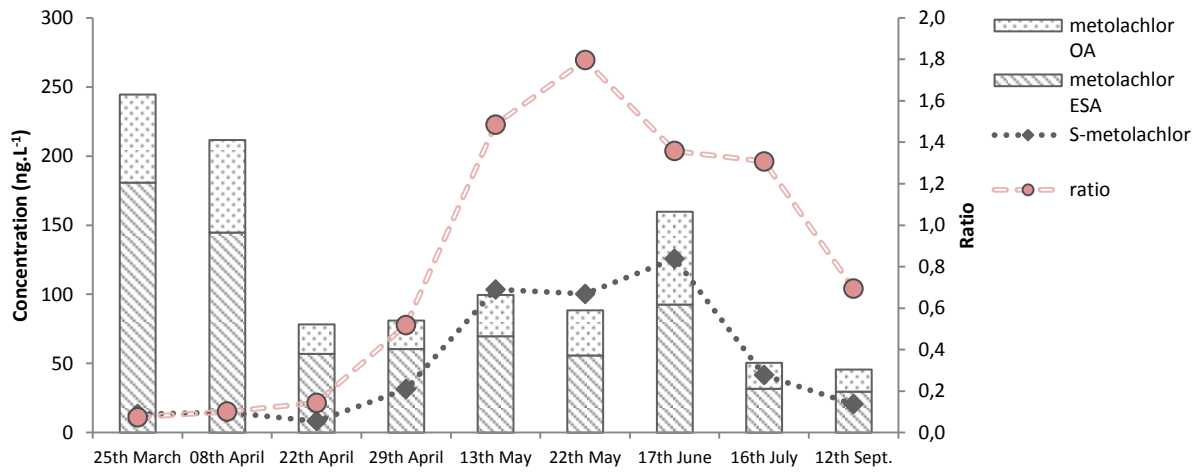


Fig. S. 3. S-metolachlor, metolachlor ESA and OA concentrations (ng.L⁻¹) and ratio between metolachlor and its two metabolites evolutions in Bordeaux (March and September 2013)

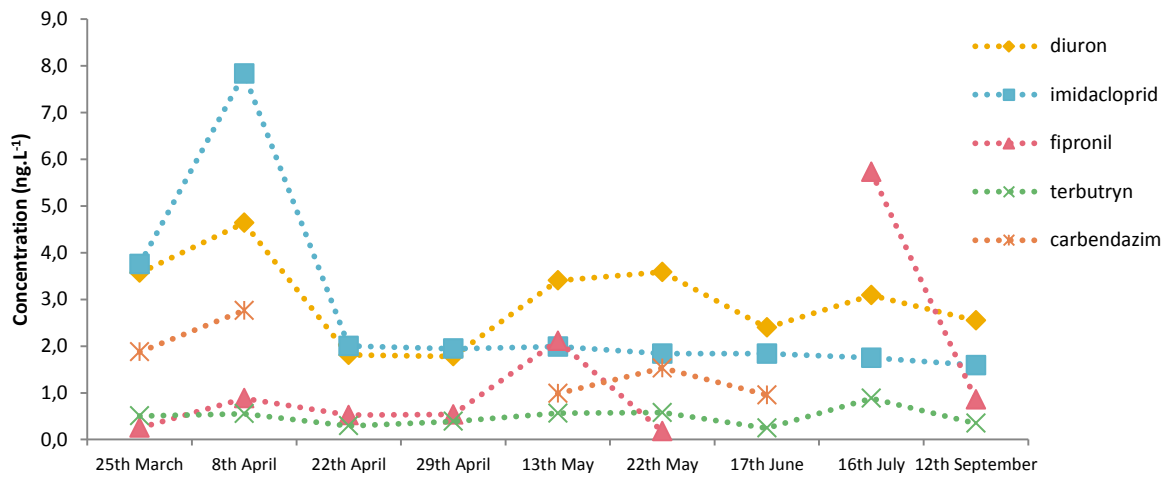


Fig. S. 4. Diuron, imidacloprid, fipronil, terbutryne and carbendazim concentration (ng.L⁻¹) evolution in Bordeaux between March and September 2013

Chapitre V : Comportement et devenir des pesticides en estuaire de la Gironde

I.	ETUDE D'UN CYCLE DE MAREE.....	261
1)	CONDITIONS D'ÉCHANTILLONNAGE.....	261
2)	VARIATION DES CONCENTRATIONS	261
II.	REPARTITION PHASE DISSOUTE ET PARTICULAIRE.....	267
1)	SITES DE BORDEAUX ET BEGLES	267
a.	<i>Concentrations en MES.....</i>	267
b.	<i>Teneurs dans les particules.....</i>	268
c.	<i>Importance de la phase particulaire.....</i>	271
2)	SITES DE LA JALLE DE BLANQUEFORT.....	272
a.	<i>Teneurs dans les sédiments</i>	272
b.	<i>Concentrations en MES.....</i>	273
c.	<i>Teneurs dans les matières en suspension</i>	274
d.	<i>Calcul des K_{oc}.....</i>	274
III.	EXPERIENCES DE DEGRADATION.....	275
1)	DESCRIPTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES.....	275
2)	ÉTUDE DU POTENTIEL DE DEGRADATION DU FIPRONIL ET DE SES METABOLITES.....	276
a.	<i>Etat initial</i>	276
b.	<i>Evolution des concentrations de la phase dissoute</i>	276
c.	<i>Etude de la phase particulaire</i>	278
i.	<i>Evolution des concentrations en particules.....</i>	278
ii.	<i>Teneurs en fipronil et métabolites dans les particules</i>	279
d.	<i>Bilan sur le potentiel de dégradation du fipronil</i>	281
IV.	BILAN DU DEVENIR DES PESTICIDES EN GARONNE ESTUARIEENNE	282

L'estuaire de la Gironde est caractérisé par la présence saisonnière de molécules d'origine agricole (S-métolachlore, acétochlore), par celles de leurs métabolites, ainsi que par des molécules présentes en plus faibles concentrations telles que le diuron, l'atrazine-2-hydroxy, la terbutryne, l'imidaclopride ou le fipronil, dont la présence peut être liée à d'anciens usages ou à une utilisation en milieu urbain. Il est donc nécessaire de s'interroger sur le devenir de ces molécules dans le milieu complexe de la Garonne estuarienne, soumis à la marée dynamique et particulièrement turbide.

Ce chapitre s'intéresse donc à l'influence d'un cycle de marée sur les concentrations en pesticides présents ainsi qu'à leur interaction avec la phase particulaire. Il a également été entrepris d'étudier le potentiel de dégradation de ces molécules dans des conditions proches de celles de la Garonne estuarienne.

I. Etude d'un cycle de marée

Une étude sur l'influence du cycle de marée sur la présence des pesticides a été menée à Bordeaux du 26 au 27 mars et du 04 au 05 avril 2013 (détail de l'échantillonnage donné Chapitre II). Un prélèvement a été effectué toutes les heures et ce pendant 14 heures afin de couvrir un cycle de marée complet. L'ensemble des concentrations mesurées sont données ANNEXE 1.

1) Conditions d'échantillonnage

Les campagnes ont été menées lors d'un fort coefficient de marée (100 pour l'échantillonnage du 26 au 27 mars) et un coefficient moyen (50 pour l'échantillonnage du 04 au 05 avril) en condition de fort débit de la Garonne (932 et 1480 m³.s⁻¹ à Tonneins). Ceci peut expliquer l'absence de variation de la salinité (Tableau 48). En effet, Bordeaux étant situé à une centaine de km de l'embouchure de l'estuaire, la variation de salinité au cours d'un cycle de marée n'est observable qu'en été, lorsque les débits sont minimaux (Etcheber et al. 2011).

Tableau 48. Heure de prélèvement, salinité et niveau de marée pour les deux campagnes

26-27 mars (coef 100)				04-05 avril (coef 50)			
heure	salinité (p/1000)	hauteur de l'eau (m)	marée	heure	salinité (p/1000)	hauteur de l'eau (m)	marée
1 16h30	0,24	3,06	montante	17h45	0,25	2,81	mi jusant
2 17h30	0,24	4,19	montante	18h45	0,26	2,10	mi jusant
3 18h30	0,24	5,03	peine	19h45	0,26	1,57	descendante
4 19h30	0,24	5,09	pleine	20h45	0,26	1,08	descendante
5 20h30	0,26	4,16	descendante	21h45	0,27	0,69	descendante
6 21h30	0,25	3,18	mi jusant	22h45	0,27	0,48	basse
7 22h30	0,26	2,46	mi jusant	23h45	0,27	1,65	montante
8 23h30	0,25	1,63	descendante	00h45	0,27	2,68	mi flot
9 00h30	0,25	1,29	descendante	01h45	0,26	3,53	montante
10 01h30	0,25	0,76	descendante	02h45	0,26	4,17	montante
11 02h30	0,25	0,33	basse	03h45	0,27	4,46	haute
12 03h30	0,24	0,99	montante	04h45	0,27	4,16	descendante
13 04h30	0,24	2,69	mi flot	06h45	0,26	3,44	descendante
14 05h30	0,24	3,94	mi flot	07h45	0,26	2,69	mi jusant

2) Variation des concentrations

Les variations des concentrations en atrazine-2-hydroxy, acétochlore ESA, diuron, imidaclopride, métolachlore, terbutryne, fipronil et métolachlore ESA au cours du cycle de marée pour les deux campagnes sont données Figure 90 et Figure 91.

Pour la première et la deuxième étude elles varient entre 8 - 12 et 10 - 20 ng.L⁻¹ pour l'atrazine-2-hydroxy, 25 - 35 et 20 - 40 ng.L⁻¹ pour l'acétochlore ESA, 3 - 6 et 8 - 14 ng.L⁻¹ pour le diuron, 3-3 et 10-20 ng.L⁻¹ pour l'imidaclopride, 12-16 et 15-22 ng.L⁻¹ pour le métolachlore, 0,2 - 1 et 0,7 - 1,8 ng.L⁻¹ pour la terbutryne, non détecté-3 et 0,25-0,45 ng.L⁻¹ pour le fipronil et 130-150 et 140-180 ng.L⁻¹ pour le métolachlore ESA. Même si les concentrations passent parfois du simple au double, cela ne semble pas clairement relié au cycle de marée (et donc à la hauteur d'eau) hormis pour la terbutryne en condition de fort coefficient, dont les concentrations semblent plus faibles pendant la marée haute et augmentent lorsque le niveau d'eau diminue.

Les matrices de corrélations de Pearson (Tableau 49 et Tableau 50) confirment ces constats. Une anti corrélation entre les concentrations et la hauteur d'eau est observée pour la terbutryne mais uniquement pour la condition de fort débit. A noter qu'une bonne anti corrélation est également obtenue pour le S-métolachlore (uniquement en condition de fort débit) ce qui semble indiquer une dilution de la masse d'eau par le flot. Pour les autres molécules en revanche, aucune corrélation ou anti-corrélation entre la hauteur d'eau et les concentrations n'est observée. Ainsi la remontée des eaux ne semble ni diluer ni être un apport supplémentaire pour les pesticides étudiés ce qui est en accord avec les conditions de fort débit du fleuve (Navarro et al. 2012).

L'absence de lien évident entre les concentrations mesurées en pesticides et la marée illustre bien la complexité du mélange des eaux douces et salées en milieu estuarien. Ferguson et al. (2013) par exemple ont étudié l'influence du cycle de marée sur un site à proximité d'une station d'épuration et ont mis en évidence des concentrations plus importantes en œstrogènes pendant la marée montante, ce qui peut paraître étonnant. Ils expliquent cependant cette observation par le fait que les œstrogènes pourraient s'accumuler dans les masses d'eaux « basses » de l'estuaire et que cette masse d'eau pourrait être perturbée par la marée montante, ce qui expliquerait les concentrations plus importantes à marée haute.

Les analyses en composantes principales (ACP) (Figure 92) réalisées pour la condition de fort (a) et de faible (b) coefficient de marée indiquent certaines différences de comportement. A noter que les métabolites du métolachlore ont été écartés des ACP car ils étaient présents en concentrations nettement supérieures aux autres composés. De même, l'atrazine-2-hydroxy a été écartée dans le cas du faible coefficient car elle n'était pas bien représentée. Les échantillons prélevés en condition de fort coefficient de marée (a) semblent suivre une certaine logique et sont regroupés par rapport au moment de prélèvement (marée montante, marée haute, marée descendante et marée basse). Les échantillons prélevés en condition de faible coefficient de marée en revanche ne se regroupent pas selon une logique particulière. De même les variables molécules ne se regroupent pas de la même manière pour le cas de fort et de faible coefficient : seuls le métolachlore et l'acétochlore ESA restent corrélés de la même manière.

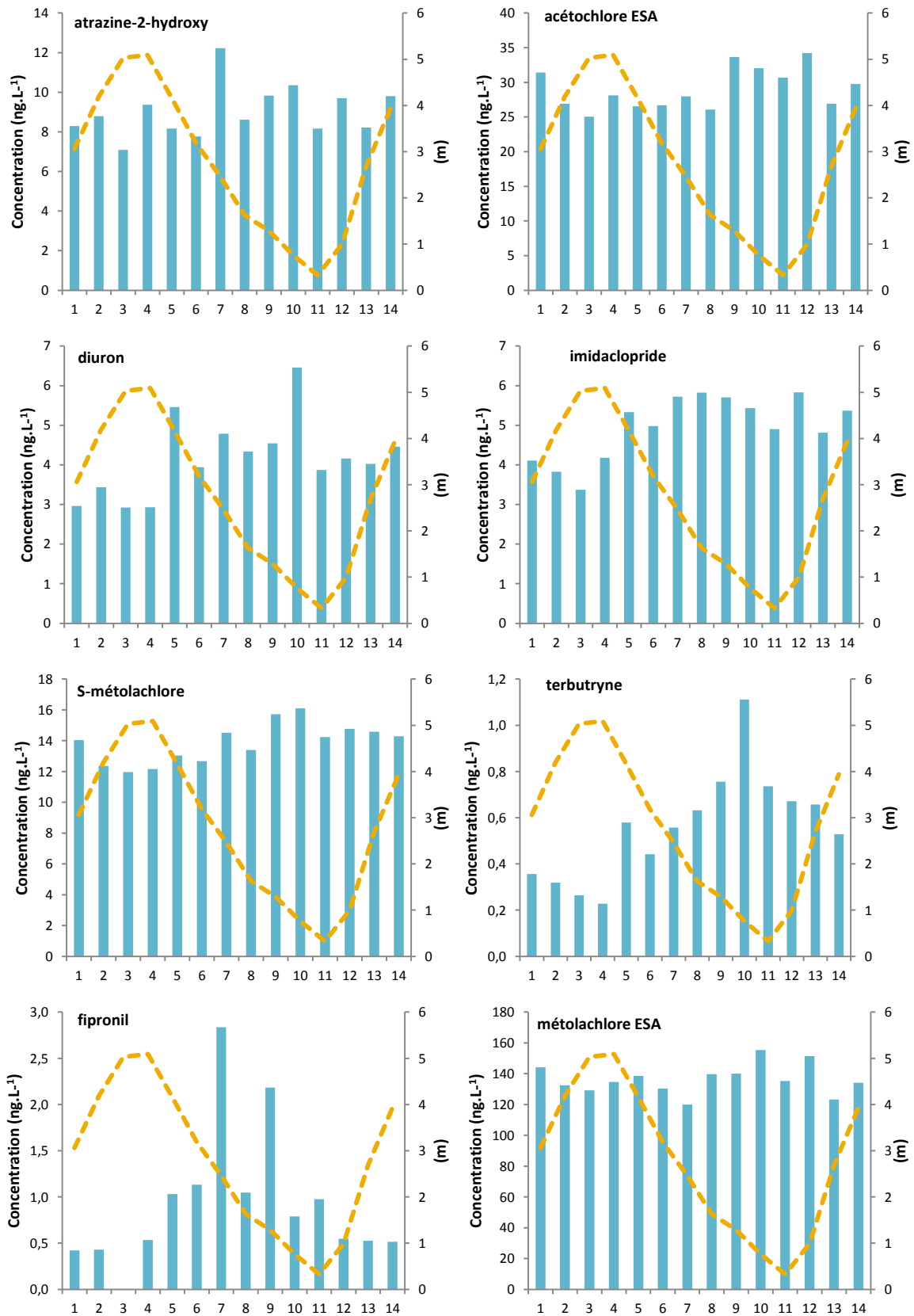


Figure 90. Evolution des concentrations au cours du cycle de marée en condition de fort coefficient (26-27 mars)

CHAPITRE V : Comportement et devenir des pesticides en Garonne estuarienne

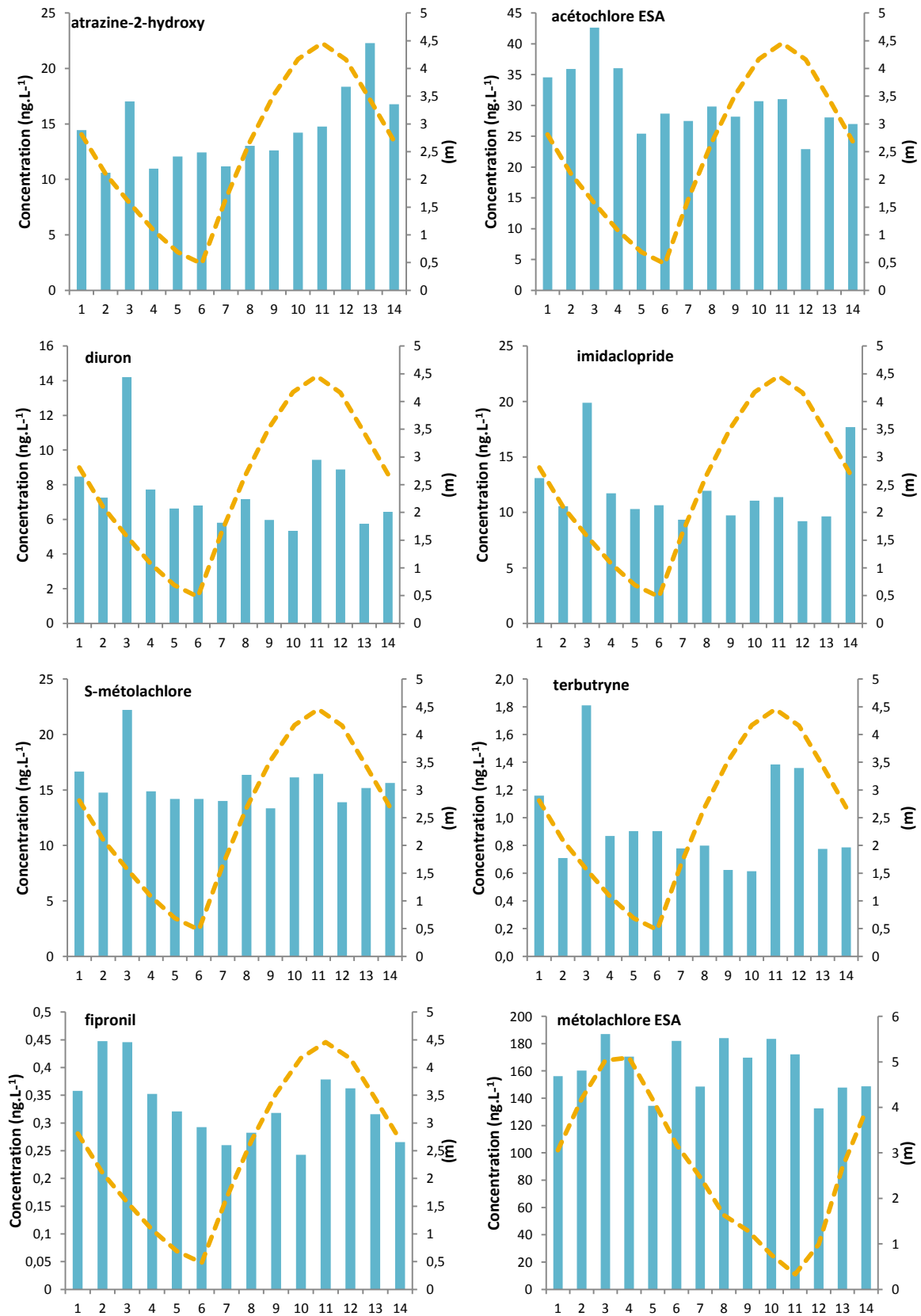


Figure 91. Evolution des concentrations au cours du cycle de marée en condition de coefficient moyen (04-05 avril)

Tableau 49. Matrice de corrélations de Pearson pour la campagne menée en condition de fort coefficient de marée

	hauteur d'eau	acétochlore ESA	atrazine-2-hydroxy	diuron	imidaclopride	métolachlore ESA	métolachlore	terbutryne	fipronil
hauteur d'eau		-0,65	-0,31	-0,48	-0,65	-0,45	-0,78	-0,82	-0,39
acétochlore ESA	-0,65		0,43	0,27	0,42	0,67	0,76	0,55	0,18
atrazine-2-hydroxy	-0,31	0,43		0,49	0,57	0,06	0,56	0,39	0,65
diuron	-0,48	0,27	0,49		0,71	0,37	0,64	0,82	0,41
imidaclopride	-0,65	0,42	0,57	0,71		0,26	0,66	0,68	0,61
métolachlore ESA	-0,45	0,67	0,06	0,37	0,26		0,42	0,47	-0,25
métolachlore	-0,78	0,76	0,56	0,64	0,66	0,42		0,89	0,42
terbutryne	-0,82	0,55	0,39	0,82	0,68	0,47	0,89		0,36
fipronil	-0,39	0,18	0,65	0,41	0,61	-0,25	0,42	0,36	

Tableau 50. Matrice de corrélations de Pearson pour la campagne menée en condition de coefficient de marée moyen

	hauteur d'eau	acétochlore ESA	atrazine-2-hydroxy	diuron	imidaclopride	métolachlore ESA	métolachlore	terbutryne	fipronil
hauteur d'eau		-0,24	0,49	-0,07	-0,16	-0,04	-0,01	0,04	-0,07
acétochlore ESA	-0,24		-0,16	0,64	0,58	0,60	0,75	0,40	0,63
atrazine-2-hydroxy	0,49	-0,16		0,21	0,22	-0,24	0,29	0,35	0,03
diuron	-0,07	0,64	0,21		0,64	0,27	0,81	0,94	0,74
imidaclopride	-0,16	0,58	0,22	0,64		0,32	0,82	0,51	0,26
métolachlore ESA	-0,04	0,60	-0,24	0,27	0,32		0,50	0,08	0,05
métolachlore	-0,01	0,75	0,29	0,81	0,82	0,50		0,69	0,44
terbutryne	0,04	0,40	0,35	0,94	0,51	0,08	0,69		0,62
fipronil	-0,07	0,63	0,03	0,74	0,26	0,05	0,44	0,62	

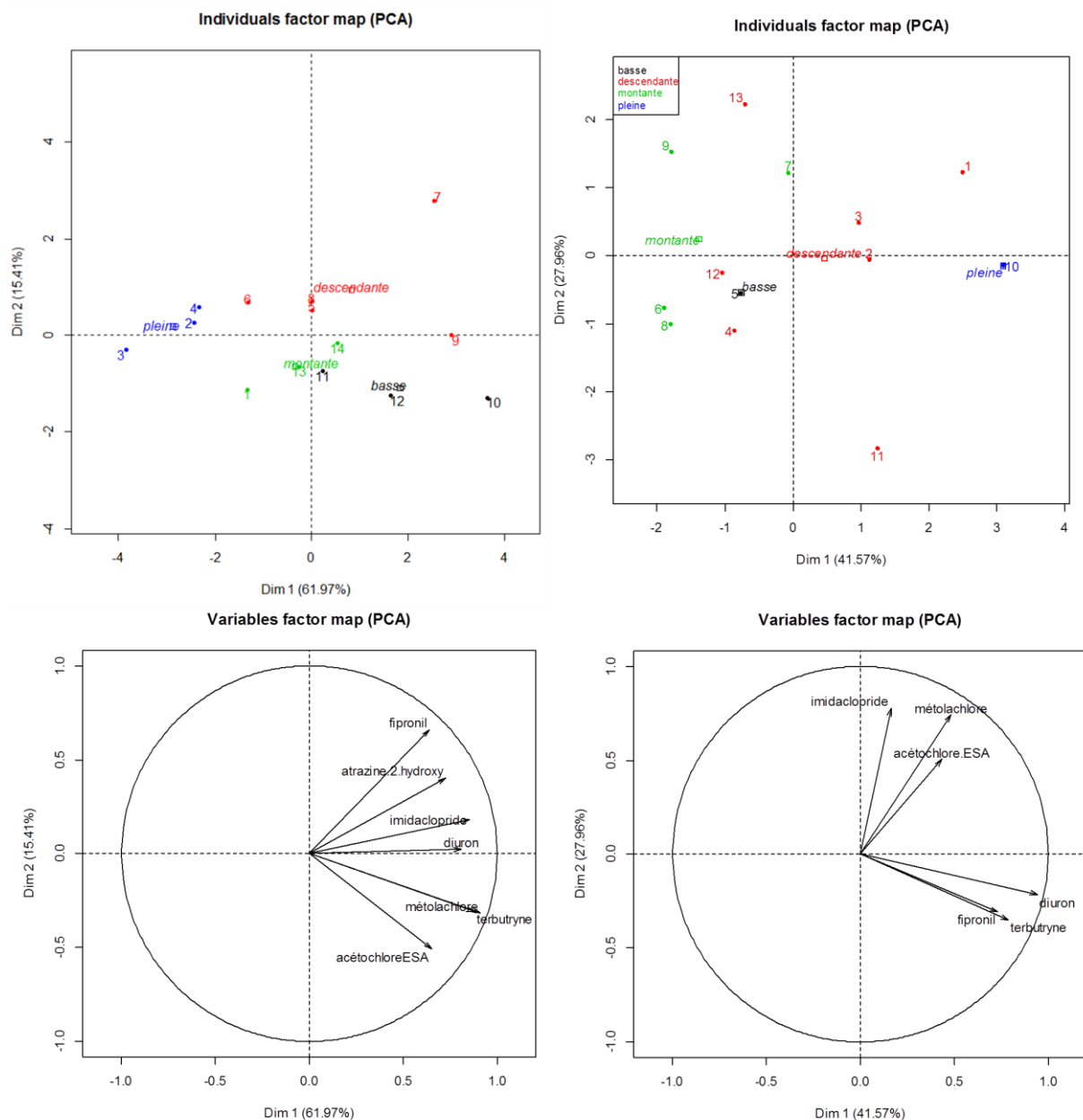


Figure 92. Analyses en composantes principales pour les conditions de fort (à gauche) et de faible (à droite) coefficient de marée

Dans le cas du fort coefficient de marée, le diuron, l'imidaclopride, le métolachlore et la terbutryne contribuent fortement à la formation de l'axe 1 (Dim 1) qui est également formé par la contribution positive des échantillons prélevés à marée basse et la contribution négative de ceux prélevés à marée haute. Ceci illustre bien le phénomène de dilution précédemment mis en évidence pour ces molécules. Dans le cas de faible coefficient de marée, les variables fipronil, terbutryne et diuron sont regroupées d'une part, et les variables imidaclopride, métolachlore et acétochlore ESA d'autre part mais il est difficile de les associer avec un « état » de la marée.

Ainsi, si cette étude de cycle de marée a permis de mettre en avant certaines tendances, notamment dans le cas de fort coefficient qui est donc le cas où la marée a le plus d'impact sur le fleuve. Il serait donc nécessaire de mener des suivis de cycle de marée supplémentaires en période d'étiage qui est

la période pour laquelle les plus fortes variations de salinités sont observées. Il serait également pertinent de prendre en compte la phase particulaire, car la marée peut influencer sur les processus du mélange des eaux et donc sur la répartition entre la phase dissoute et la phase particulaire (Cailleaud et al. 2009).

II. Répartition phase dissoute et particulaire

Les pesticides étant des molécules considérées comme plutôt polaires, la plupart des études ainsi que les suivis règlementaires ne prennent en compte que la phase dissoute. Les normes de qualité environnementales (NQE) ne tiennent compte de la partie en phase particulaire que pour les composés ayant un $\log K_{ow}$ supérieur à 6 (INERIS 2011a). Pourtant, la répartition entre la phase dissoute et la phase particulaire peut avoir un impact sur la concentration totale mais aussi sur la biodisponibilité et le devenir des pesticides (Oliver et al. 2012). La présence de certains pesticides tels que le diuron ou le métolachlore a déjà été mise en évidence sur la phase particulaire (Gasperi et al. 2009, Boithias et al. 2011). De plus, l'estuaire de la Gironde étant particulièrement turbide, il semble pertinent de renseigner les teneurs en pesticides portées par les particules.

1) Sites de Bordeaux et Bègles

L'étude de la phase particulaire ne s'est portée que sur les sites les plus turbides du suivi environnemental et seulement pour une partie de l'échantillonnage effectué au niveau de l'estuaire entre mars et septembre 2013 (détail de l'échantillonnage Chapitre II) afin de vérifier le rôle de la phase particulaire et vérifier la pertinence de l'étude de la phase dissoute.

a. Concentrations en MES

Les concentrations en matières en suspension (MES) et les prises d'essai associées sont données Tableau 51.

Tableau 51. Concentrations en MES ($g.L^{-1}$) et prise d'essai associée (g) pour l'étude des particules à Bordeaux et à Bègles

	Bordeaux 08/04/13	Bordeaux 29/04/13	Bordeaux 13/05/13	Bordeaux 22/05/13	Bordeaux 17/06/13	Bordeaux 12/09/13
particules ($g.L^{-1}$)	0,07	0,03	0,07	0,08	0,02	0,71
prise d'essai (g)	0,07	0,03	0,08	0,08	0,02	0,96
	Bègles 08/04/13	Bègles 29/04/13	x	Bègles 22/05/13	Bègles 17/06/13	Bègles 12/09/13
particules ($g.L^{-1}$)	0,05	0,11	x	0,07	0,02	1,10
prise d'essai (g)	0,06	0,11	x	0,06	0,02	1,49

Hormis pour le mois de septembre, l'échantillonnage a principalement été effectué en période de faibles teneurs en MES, avec des concentrations comprises entre 20 et 110 $mg.L^{-1}$, les prises d'essai associées étant donc faibles. Au mois de septembre en revanche, en période d'étiage, les concentrations en MES sont plus importantes ($\approx 1g.L^{-1}$). Ces résultats sont en accord avec les mesures de la station MAGEST (consortium MAREl Gironde ESTuaire, MAGEST, Réseau de surveillance automatisée du système estuarien Garonne – Dordogne – Gironde) pendant la période d'étude où les maximums de turbidité sont obtenus à partir du mois d'aout (Figure 93).

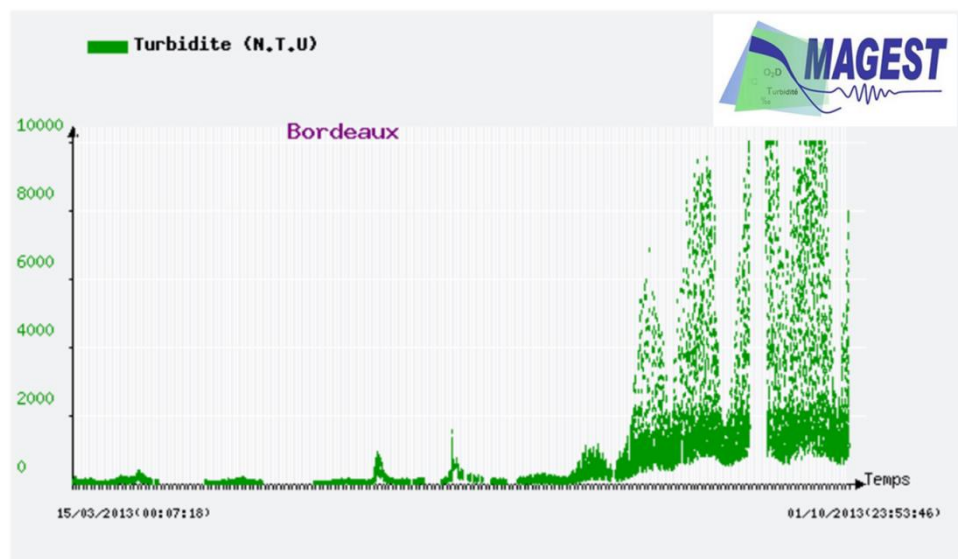


Figure 93. Données de turbidité (N.T.U, Unité de Turbidité Néphélogométrique) relevées par la station MAGEST (consortium MAREl Gironde ESTuaire, MAGEST, Réseau de surveillance automatisée du système estuarien Garonne – Dordogne – Gironde) à Bordeaux - 15 mars au 01 octobre 2013

De plus les teneurs en MES obtenues au mois de septembre ($\approx 1 \text{ g.L}^{-1}$) sont en accord avec celles typiquement observées à Bordeaux en été à marée basse (ce qui correspond aux teneurs minimales en MES) (Etcheber et al. 2011).

b. Teneurs dans les particules

Parmi les molécules recherchées dans la phase dissoute de l'estuaire, seulement une dizaine ont été recherchées dans la phase particulaire (celles contenues dans le protocole d'extraction micro-ondes, dites de la liste « viticole », donnée Chapitre III), cette sélection ayant été effectuée au regard des résultats obtenus dans la phase dissoute.

Les molécules recherchées ne sont pas strictement les mêmes que celles recherchées pour la phase dissoute. Le protocole utilisé était le protocole d'extraction par micro-ondes (détaillé Chapitre II). Une dizaine de molécules étaient en commun, sélectionnées au regard des résultats obtenus pour la phase dissoute et de leurs propriétés physico-chimiques.

Les concentrations obtenues pour les pesticides sur les particules au site de Bordeaux et de Bègles sont données Tableau 52. Sur les 18 molécules recherchées, seules le diuron, l'azoxystrobine, la carbendazime et le S-métolachlore sont détectés au moins une fois sur l'un des deux sites. Les concentrations sont de l'ordre du ng.g^{-1} pour le diuron, l'azoxystrobine et la carbendazime et de l'ordre de la dizaine de ng.g^{-1} pour le S-métolachlore. Des teneurs de l'ordre de $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($0,03 \text{ ng.g}^{-1}$) ont déjà été observées sur des particules prélevées en Seine, ce qui est supérieur aux concentrations relevées pour cette étude mais les concentrations dans l'eau étaient également supérieures ($0,12 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) (Gasperi et al. 2009). L'azoxystrobine a déjà été quantifiée dans des sédiments prélevés dans des cours d'eau aux Etats-Unis ($2,5 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) mais n'a pas été quantifié dans les matières en suspension (Smalling et al. 2013a).

Tableau 52. Concentrations (ng.g⁻¹) en pesticides sur les particules au site de Bordeaux et de Bègles

	Bordeaux 08/04/13	Bordeaux 29/04/13	Bordeaux 13/05/13	Bordeaux 22/05/13	Bordeaux 17/06/13	Bordeaux 19/09/13
atrazine-2-hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	4,25	2,97	<LQ	0,55	<LQ	<LQ
carbendazime	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	3,56	<LQ	1,36	<LQ	<LQ	0,33
fipronil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfone	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore ESA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	6,73	7,35	7,66	8,15	40,79	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

	Bègles 08/04/13	Bègles 29/04/13	Bègles 22/05/13	Bègles 17/06/13	Bègles 12/09/13
atrazine-2-hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,10
carbendazime	<LQ	<LQ	5,79	<LQ	<LQ
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	<LQ	0,91	<LQ	2,34	0,60
fipronil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfone	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore ESA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	<LQ	<LQ	11,77	<LQ	0,58
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

L'un des points important à considérer cependant est la variation des LQ, qui dépendent directement de la prise d'essai (Tableau 53). Ainsi pour les différents échantillons considérés, les LQ peuvent varier d'un facteur 5, ce qui explique que certaines molécules soient détectées à certaines dates mais pas à d'autres (notamment le 17 juin, jour pour lequel la prise d'essai était de 20 mg).

Tableau 53. LQ (ng.g⁻¹) de la méthode d'extraction en fonction de la prise d'essai

prise d'essai (g)	0,02	0,08	0,96
atrazine 2 hydroxy	x	x	x
atrazine	8,1	2,0	0,2
azoxystrobine	2,5	0,6	0,1
carbendazime	29,2	7,3	0,6
carbétamide	2,5	0,6	0,1
DIA	21,8	5,5	0,5
diuron	6,1	1,5	0,1
fipronil	3,8	0,9	0,1
fipronil sulfide	3,0	0,7	0,1
fipronil sulfone	5,9	1,5	0,1
imidaclopride	6,7	1,7	0,1
métolachlore	2,5	0,6	0,1
métolachlore ESA	x	x	x
métolachlore OA	363,3	90,8	7,6
propiconazole	26,1	6,5	0,5
simazine	4,1	1,0	0,1
thiaméthoxam	24,6	6,1	0,5

Globalement, peu de données sont disponibles sur la présence des pesticides dits hydrophiles sur les particules. Celle des pesticides plus hydrophobes et persistants comme les pesticides organochlorés (OCP) est en revanche mieux renseignée. En Espagne, des concentrations allant de 0,024 à 200 ng.g⁻¹

ont été observées sur les matières en suspension (Quesada et al. 2014). Des teneurs de l'ordre de 100 - 1000 ng.g⁻¹ (somme de 17 OCP) somme ont également été observées dans un lac en Chine (He et al. 2015), et des teneurs de l'ordre de la dizaine de ng.g⁻¹ ont été observées dans des eaux de surface en Chine (Liu et al. 2008).

L'affinité des composés pour la phase particulaire peut être déterminée en calculant le coefficient de partage entre la phase solide et la phase dissoute (K_d) qui est la concentration adsorbée sur les particules (ng.kg⁻¹) par celle en phase dissoute (ng.L⁻¹). Ce coefficient dépend des propriétés physico-chimiques de la molécule (hydrophobicité, liée au log K_{ow}) mais aussi de celles du sol, sédiments ou matières en suspension étudiées. Les K_d du diuron et du S-métolachlore ont pu être calculés lorsqu'ils étaient quantifiés dans les deux phases. Ceux-ci sont compris entre 310 et 767 pour le diuron et 28 et 462 pour le S-métolachlore (Tableau 54).

Tableau 54. K_d calculés pour le diuron et le S-métolachlore

	Bordeaux 08/04/13	Bordeaux 29/04/13	Bordeaux 13/05/13	Bordeaux 22/05/13	Bordeaux 17/06/13	Bordeaux 12/09/13
diuron	767	non déterminé	400	non déterminé	non déterminé	non déterminé
S-métolachlore	462	234	74	81	324	non déterminé
	Bègles 08/04/13	Bègles 29/04/13		Bègles 22/05/13	Bègles 17/06/13	Bègles 12/09/13
diuron	non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé	310
S-métolachlore	non déterminé	non déterminé	non déterminé	112	non déterminé	28

Une augmentation du K_d est souvent en lien avec une augmentation de la teneur en carbone organique, ce qui explique que les K_d sont souvent normalisés en les divisant par la fraction de carbone organique (f_{oc}). Dans cette étude, les teneurs en carbone organique des matières en suspension n'ont pas été déterminées. Les valeurs observées dans l'estuaire sont de l'ordre de 1,5 % et varient peu au cours de l'année (Abril et al. 1999). Une approximation des coefficients de partage carbone organique/eau (K_{oc}) a pu être établie en divisant les K_d par cette valeur de teneur en carbone organique ($K_{oc} = K_d \times 100 / f_{oc}$) (Tableau 55).

Tableau 55. K_{oc} calculés pour le diuron et le S- métolachlore

	Bordeaux 08/04/13	Bordeaux 29/04/13	Bordeaux 13/05/13	Bordeaux 22/05/13	Bordeaux 17/06/13	Bordeaux 12/09/13
diuron	51103	non déterminé	26666	non déterminé	non déterminé	non déterminé
S-métolachlore	30752	15593	4926	5415	21599	non déterminé
	Bègles 08/04/13	Bègles 29/04/13		Bègles 22/05/13	Bègles 17/06/13	Bègles 12/09/13
diuron	non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé	20680
S-métolachlore	non déterminé	non déterminé	non déterminé	7495	non déterminé	1878

Les K_{oc} calculés par cette approximation vont de 20680 à 51103 pour le diuron et de 1878 à 30752 pour le S-métolachlore, ce qui montre que ce dernier a une moins bonne affinité pour la phase particulaire que le diuron. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Barra Caracciolo et al. (2005) qui obtiennent des K_{oc} de 196 pour le diuron et de 132 pour le métolachlore. A noter que ces valeurs sont nettement inférieures à celles calculées dans cette étude, d'un facteur 100 à 230 pour le diuron et d'un facteur 13 à 230 pour le S-métolachlore. La littérature donne cependant pour le diuron d'autres valeurs de K_{oc} plus élevées, comprises entre 400 et 3162 (Thevenot et al. 2009, Schwab et al. 2014, University of Herdforshire 2014). Pour le S-métolachlore en revanche, la

littérature donne d'autres valeurs encore plus faibles, 0,310 (Boithias et al. 2014) et 21,6 (Abukari et al. 2015). Ces résultats indiquent que la teneur en carbone organique n'est pas le seul facteur pouvant influencer sur l'adsorption des molécules. Smernik & Kookana (2015) ont par exemple montré que les valeurs de K_{oc} du diuron étaient corrélées avec la part de carbones aromatiques de la phase solide et dépendaient des interactions entre la matière organique et la partie minérale, les K_{oc} déterminés pour différents types de sol s'étendant de 55 à 962.

Ces fortes valeurs de K_{oc} calculées pour le diuron et le S-métolachlore demandent à être confirmées par des analyses sur un plus grand type d'échantillon, mais les résultats suggèrent que ces deux pesticides ont une forte affinité pour les matières en suspension de l'estuaire de la Gironde. Il serait donc nécessaire de les caractériser plus finement notamment en caractérisant les autres groupements et les taux d'hydrogène et d'oxygène. La méthode d'analyse pourrait également être améliorée. Le métolachlore ESA n'est par exemple pas extrait par la méthode employée. Etant donné les fortes concentrations obtenues en phase dissoute dans l'estuaire de la Gironde, il serait intéressant d'en renseigner la part sur les particules, même s'il s'agit d'une molécule très hydrophile.

c. Importance de la phase particulaire

Au-delà des teneurs en pesticides en tant que tel dans les particules, il est important de considérer la part du particulaire par rapport à la part dissoute. Les pourcentages de composés portés par la phase particulaire sont donnés Tableau 56. A noter qu'ils peuvent ne pas être détectés dans la phase particulaire (nd part.) ou ne pas être détectés du tout (nd), ni dans la phase dissoute ni dans la phase particulaire. Globalement, le pourcentage de pesticides portés par les particules est faible, inférieur à 10 %, hormis pour quelques dates et peut par exemple atteindre 30 % pour l'azoxystrobine.

Tableau 56. Pourcentage (%) de composés portés par la phase particulaire à Bordeaux et à Bègles

	Bordeaux 08/04/13	Bordeaux 29/04/13	Bordeaux 13/05/13	Bordeaux 22/05/13	Bordeaux 17/06/13	Bordeaux 19/09/13
azoxystrobine	30%	18%	nd part.	4%	nd part.	nd part.
carbendazime	nd part.	nd	nd part.	nd part.	nd part.	nd
diuron	5%	nd part.	3%	nd part.	nd part.	8%
métolachlore	3%	1%	1%	1%	1%	nd part.

	Bègles 08/04/13	Bègles 29/04/13	Bègles 22/05/13	Bègles 17/06/13	Bègles 12/09/13
azoxystrobine	nd part.	nd part.	nd part.	nd part.	nd part.
carbendazime	nd part.	nd	26%	nd	nd
diuron	nd part.	nd	nd part.	nd	25%
métolachlore	nd part.	nd part.	1%	nd part.	3%

Le fipronil qui est une molécule moyennement hydrophobe ($\log K_{ow} = 3,75$) est présent en faible concentration dans la phase dissoute ($\approx 1 \text{ ng.L}^{-1}$). Ainsi, même une faible teneur sur les particules peut représenter une part importante de la contamination totale. La limite de quantification extrapolée (pour une prise d'essai de 100 mL d'une eau chargée à 100 mg.L^{-1} de MES) $0,26 \text{ ng.L}^{-1}$, ce qui représenterait donc 26 % de la contamination. Etant donné la forte toxicité de ce composé et les différents échanges qui peuvent avoir lieu entre la phase dissoute et la phase particulaire, il pourrait être intéressant d'améliorer les limites de détection pour ce composé.

Globalement, même si elle demande des études complémentaires, cette étude préliminaire justifie, pour les composés étudiés, l'analyse de la phase dissoute en priorité et dans une première approche, la mise de côté de la phase particulaire.

2) Sites de la Jalle de Blanquefort

En plus de l'étude portée sur la phase dissoute (présentée Chapitre IV), la phase particulaire a été gardée pour les échantillons prélevés au mois de juillet 2012 et les sédiments ont été analysés pour les sites de la Jalle de Blanquefort.

a. Teneurs dans les sédiments

Les concentrations relevées en pesticides dans les sédiments de la Jalle de Blanquefort (ANNEXE 17) mettent en avant la présence d'azoxystrobine, de diuron, de fipronil et ses métabolites, d'imidaclopride et S-de métolachlore, en concentrations de l'ordre de la centième ou du dixième de ng.g^{-1} pour l'azoxystrobine, le fipronil et ses métabolites, l'imidaclopride et le S-métolachlore et de l'ordre du ng.g^{-1} pour le diuron. Une étude menée en parallèle sur ces mêmes sédiments a montré que les teneurs en vase (éléments à granulométrie inférieure à $63 \mu\text{m}$) étaient variables (respectivement de 4, 8, 5, 54, 49, 57 et 28 % du point amont au point à 9,2 km et pour le bras non impacté) (Aminot 2013). Ces teneurs en particules fines sont en accord avec les teneurs en carbone organique (CO), respectivement de 0,392, 0,707, 0,626, 12,8, 3,12, 11,2 et 1,19 %. Les concentrations normalisées par la teneur en carbone organique pour le diuron et le S-métolachlore sont données Figure 94.

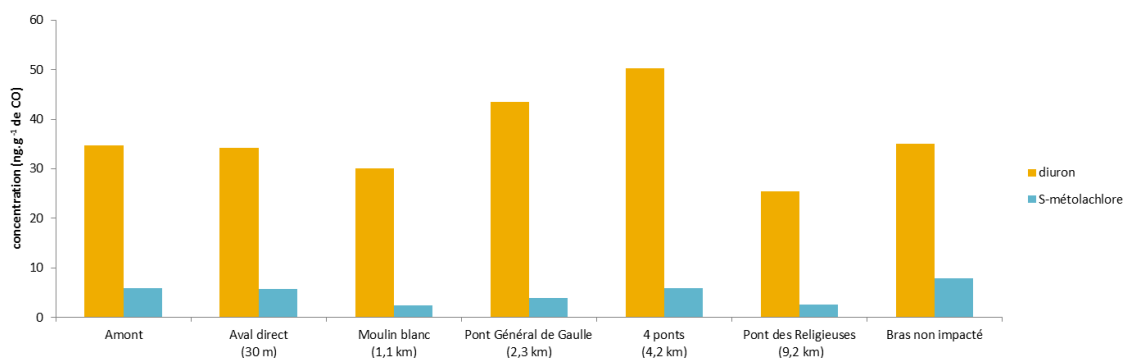


Figure 94. Concentrations en diuron et métolachlore dans les sédiments de la Jalle de Blanquefort normalisées par la teneur en carbone organique (CO)

Les teneurs varient peu pour les deux pesticides : de 25,5 à 50,3 ng.g^{-1} de CO pour le diuron et de 2,4 à 7,8 ng.g^{-1} de CO pour le S-métolachlore. Les valeurs maximales relevées au point 2,3 km ont en effet été lissées par la forte teneur en CO déterminée pour ce point. Pour rappel, les résultats obtenus pour la phase dissoute (Chapitre IV) montraient des concentrations en S-métolachlore de l'ordre de la dizaine de ng.L^{-1} , assez constantes, et des concentrations en diuron également de l'ordre de la dizaine de ng.L^{-1} mais marquées par une augmentation après le rejet de la station de Cantinolle. Cet impact du rejet de la station d'épuration n'est donc pas visible sur la concentration des sédiments en diuron.

Le fipronil n'est détecté que pour deux points situés après le rejet de la station d'épuration et au moins un des deux métabolites est détecté. Les concentrations relevées sont de 0,3 et 0,8 ng.g^{-1} pour le fipronil, 0,2 - 1,5 ng.g^{-1} pour le fipronil sulfide et de 2,1 et 2,6 ng.g^{-1} pour le fipronil sulfone. Les concentrations normalisées par la teneur en carbone organique pour le fipronil et ses métabolites sont données Figure 95.

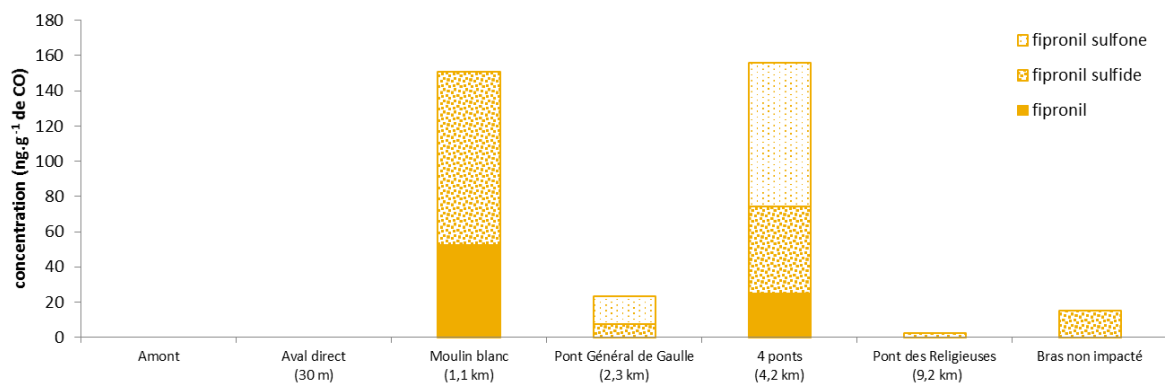


Figure 95. Concentrations normalisées en fipronil et ses métabolites dans les sédiments de la Jalle de Blanquefort normalisées par la teneur en carbone organique (CO)

Pour rappel, les résultats observés pour la phase dissoute (Chapitre IV) montraient une augmentation des concentrations en fipronil entre l'amont et l'aval direct du rejet (de 1 à 7 ng.L⁻¹). Cet impact de la station d'épuration ne semble donc pas être visible sur les teneurs en fipronil dans les sédiments, même si celui-ci n'est observé qu'après le rejet. A noter que la part entre le fipronil et ses métabolites est atypique par rapport à la phase dissoute. Le rapport entre la concentration en fipronil et ses métabolites est supérieur à 1 pour la phase dissoute (avec un maximum à 2,1 au point aval du rejet) tandis que pour les sédiments les concentrations en métabolites sont supérieures à celle en fipronil (celui-ci n'étant parfois pas détecté, alors que les métabolites oui).

Ceci semble illustrer que le fipronil ne serait pas stable dans les sédiments de la Jalle de Blanquefort. Lin et al. (2008) observent sur des sédiments de zone urbaine artificiellement enrichis une dégradation assez rapide du fipronil, avec la formation de fipronil sulfide et de fipronil sulfone. Cette dégradation dépend des propriétés intrinsèques des sédiments mais aussi des conditions environnementales (débit du cours d'eau, oxygénation) ce qui implique des grandes variabilités spatio-temporelles au sein même d'un même milieu.

Les sédiments apparaissent donc comme des réservoirs en métabolites plutôt qu'en fipronil. Etant donné leur potentiel toxique (Brennan et al. 2009) il est tout de même important d'en renseigner la présence et des études complémentaires sur plusieurs campagnes seraient donc à mener. Il serait également important d'améliorer les limites de détection de la méthode afin d'effectuer un suivi plus pointu.

b. Concentrations en MES

Les concentrations relevées en MES dans la Jalle de Blanquefort sont inférieures à celles relevées dans l'estuaire de la Gironde (Tableau 57). Le volume d'eau filtré ayant été beaucoup plus important cependant (≈ 20 L), les prises d'essai sont du même ordre de grandeur. Les concentrations en MES sont comprises entre 2 et 5 mg.L⁻¹ entre l'amont et le point à 2,3 km et passent à 14-15 mg.L⁻¹ à partir de 4,2 km. Les concentrations au niveau du bras non impacté sont plus importantes (20 mg.L⁻¹).

Tableau 57. Concentrations en MES (mg.L⁻¹) et prise d'essai associée (g) pour l'étude des particules dans la Jalle de Blanquefort

	Amont	Aval direct (30 m)	Moulin blanc (1,1 km)	Pont Général de Gaulle (2,3 km)	4 ponts (4,2 km)	Pont des Religieuses (9,2 km)	Bras non impacté
particules (mg.L ⁻¹)	5	4	2	4	14	15	20
prise d'essai (g)	0,03	0,02	0,01	0,02	0,05	0,05	0,09

c. Teneurs dans les matières en suspension

Les résultats obtenus pour les matières en suspension sont en accord avec ceux obtenus pour les sédiments. Sur les 18 molécules recherchées, seuls l'azoxystrobine, le diuron, l'imidaclopride et le métolachlore sont quantifiés sur les MES. Tout comme pour l'estuaire de la Gironde, les concentrations sont de l'ordre du ng.g⁻¹ ce qui est supérieur à l'ordre de grandeur observé dans les sédiments (Tableau 58). La concentration la plus importante est relevée pour le diuron, pour le point à 2,3 km du rejet de la station d'épuration.

Tableau 58. Concentrations (ng.g⁻¹) en pesticides dans les MES de la Jalle de Blanquefort

	Amont	Aval direct (30 m)	Moulin blanc (1,1 km)	Pont Général de Gaulle (2,3 km)	4 ponts (4,2 km)	Pont des Religieuses (9,2 km)	Bras non impacté
atrazine-2-hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	1,8	<LQ	<LQ	2,0	<LQ	<LQ	0,3
carbendazime	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	1,7	3,7	6,1	30,2	6,7	7,3	7,7
fipronil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfone	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	<LQ	8,2	<LQ	<LQ	<LQ	4,7	<LQ
métolachlore ESA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	4,6	6,9	9,4	3,5	1,9	4,9	2,7
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

d. Calcul des K_{oc}

Tout comme pour les particules de l'estuaire de la Gironde, les K_{oc} ont pu être déterminés pour le diuron, le métolachlore et le fipronil dans les sédiments et les particules de la Jalle de Blanquefort. La teneur en carbone organique n'ayant pas été déterminée pour les particules, une approximation a été effectuée en utilisant la teneur du sédiment associé (Tableau 59).

Tableau 59. K_{oc} calculés pour le diuron, le S-métolachlore et le fipronil dans les sédiments et matières en suspension (MES) de la Jalle de Blanquefort

		Amont	Aval direct (30 m)	Moulin blanc (1,1 km)	Pont Général de Gaulle (2,3 km)	4 ponts (4,2 km)	Pont des Religieuses (9,2 km)	Bras non impacté
diuron	sédiment	9366	2271	2690	2482	2677	460	1729
	MES	115155	34935	87650	13498	11460	1180	32032
S-métolachlore	sédiment	325	341	144	190	300	119	405
	MES	63877	58723	86725	1319	3039	2053	11591
fipronil	sédiment	non déterminé	non déterminé	10879	non déterminé	4193	non déterminé	non déterminé
	MES	non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé

Les K_{oc} déterminés varient de 460 à 9366 (sédiment) et de 1180 à 115155 (MES) pour le diuron, de 119 à 405 (sédiment) et de 1319 à 86725 (MES) pour le S-métolachlore et de 4193 et 10879 pour le fipronil (sédiment). Les composés semblent donc avec une meilleure affinité pour les MES que pour le sédiment. Les K_{oc} déterminées pour les MES de la Jalle de Blanquefort sont du même ordre de grandeur que ceux calculés pour l'estuaire de la Gironde et sont donc largement supérieurs à ceux donnés par la littérature, comme discuté précédemment.

Ces pesticides ont donc une forte affinité pour les MES de la Jalle de Blanquefort, néanmoins, étant donnés les très faibles concentrations en MES ($< 5 \text{ mg.L}^{-1}$), la part portée par la phase particulaire ne correspond qu'à une très faible proportion de la concentration totale, ce qui une fois de plus justifie l'étude de la phase dissoute pour une première approche.

III. Expériences de dégradation

Dans le cadre des travaux de thèse portant sur la présence et le devenir des médicaments en Garonne estuarienne (Aminot 2013), une approche *in-vitro* du potentiel de dégradation du bouchon vaseux a été menée, mimant un rejet de station d'épuration en Garonne estuarienne. Le détail de l'expérimentation est donné Chapitre II.

Rapidement, des eaux de sortie de STEP (et une d'entrée) ont été mélangées (50/50, v/v) à des eaux de la Garonne sous 3 conditions de concentration en MES (Tableau 60), et ont été vieillies sous agitation et bullage d'air. Une condition abiotique (empoisonnement au chlorure mercurique) et une condition de dilution par 10 par l'eau de la Garonne ont également été rajoutées.

Tableau 60. Rappel des conditions expérimentales pour les six aquariums

	Description	Volume eau de STEP	Volume eau de Garonne	Remarques
Aquarium 1	Eau de sortie + eau de Garonne pauvre en MES (1/1, v/v)	12, 5 L de sortie	12, 5 L de surnageant d'eau de Garonne	
Aquarium 2	Eau de sortie + eau de Garonne (1/1, v/v)	12, 5 L de sortie	12, 5 L d'eau de Garonne	Concentration en MES à 1 g.L^{-1} visée dans l'aquarium final
Aquarium 3	Eau de sortie + eau de Garonne riche en MES (1/1, v/v)	12, 5 L de sortie	12, 5 L d'eau de Garonne concentrée en MES	Concentration en MES à 5 g.L^{-1} visée dans l'aquarium final
Aquarium 4	Eau d'entrée + eau de Garonne (1/1, v/v)	12, 5 L d'entrée	12, 5 L d'eau de Garonne	
Aquarium 5	Eau de sortie + eau de Garonne (1/1, v/v) en condition abiotique	12, 5 L de sortie	12, 5 L d'eau de Garonne	Ajout de chlorure mercurique (concentration de 100 mg.L^{-1} visée dans l'aquarium final)
Aquarium 6	Eau de sortie + eau de Garonne (1/10, v/v)	2, 5 L de sortie	22, 5 L d'eau de Garonne	

Cette expérience a pu être jumelée afin de s'intéresser également au potentiel de dégradation des pesticides présents dans un rejet de STEP dans des conditions proches de celles de l'hydrosystème de la Gironde.

1) Description des paramètres physico-chimiques

L'évolution des paramètres physico-chimiques de l'expérience a précédemment été détaillée (Aminot 2013). Globalement, une augmentation progressive de la conductivité (de 1200 à 1500

$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a été observée et a été attribuée à une évaporation progressive de l'eau des aquariums (estimée à $0,3 \text{ L}\cdot\text{j}^{-1}$). Les températures étaient relativement stables, comprises entre 19 et 22 °C, et les pH étaient compris entre 7,8 et 8,9. La saturation du taux en oxygène a été observée après une semaine d'expérience.

2) Etude du potentiel de dégradation du fipronil et de ses métabolites

a. Etat initial

Les concentrations initiales en fipronil dans les aquariums 1 à 5 sont comprises entre 22 et $34 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 96). Ceci correspond bien aux valeurs attendues correspondant à la dilution par 2 d'un effluent de STEP (mais aussi d'entrée, les concentrations étant souvent équivalentes) à environ $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. La concentration initiale de l'aquarium 6 est de $6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui correspond bien au facteur 5 de différence par rapport aux autres aquariums.

Le fipronil sulfone respecte également ce schéma, avec des concentrations initiales dans les aquariums 1 à 4 de $3,3$ à $4,9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $1,6$ dans l'aquarium 6, ce qui correspond à la dilution d'un échantillon d'une dizaine de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. A noter cependant une concentration plus élevée ($7,1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) dans l'aquarium empoisonné au chlorure mercurique. Cette concentration plus élevée dans l'aquarium 5 est également observée pour le fipronil sulfide. Cette molécule ne suit par ailleurs pas le même schéma que les autres, les concentrations n'étant pas équivalentes dans les aquariums 1 à 4. En effet, elles sont de $2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'aquarium 1, d'environ $0,6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les aquariums 2 à 4 et de $3,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'aquarium 5. La présence de particules et de chlorure mercurique semble donc avoir un petit impact sur l'état initial pour cette molécule. A noter cependant que ces niveaux de concentrations sont faibles et proches des LQ et que la matrice étudiée est complexe (mélange d'eaux usées et eau de surface). Ceci correspond cependant bien aux taux attendus, car les concentrations en fipronil sulfide dans les effluents sont assez faibles ($\approx 2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

b. Evolution des concentrations de la phase dissoute

Dès la première semaine, les concentrations en fipronil sont divisées par 2 par rapport à l'état initial et sont inférieures à $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ dans tous les aquariums. Au bout des 4 semaines d'expérimentation, le fipronil n'est plus présent qu'à l'état de traces, les concentrations dans les 6 aquariums étant respectivement de $2,8$, $1,0$, $0,80$, $0,66$, $1,67$ et $0,45 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Afin de vérifier que cette diminution de la concentration en fipronil n'était pas liée à un artefact analytique, une vérification par ajout dosé a été effectuée pour l'aquarium 3 au temps 4. La valeur obtenue de $0,86 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (au lieu de $0,80$ par étalonnage interne) confirme bien de la « disparition » du fipronil de la phase dissoute.

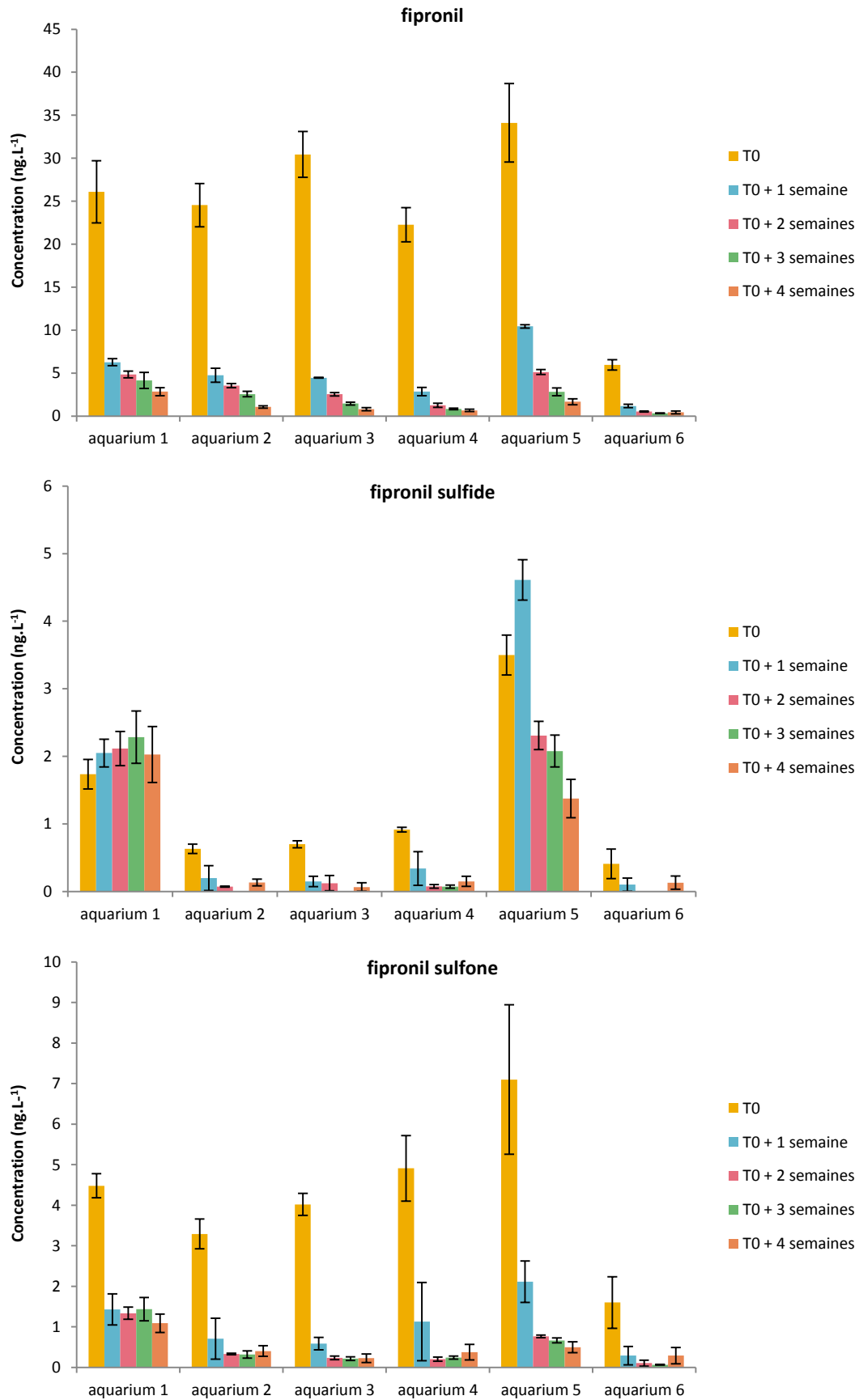


Figure 96. Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en fipronil et métabolites dans chacun des aquariums (n=3)

Pour le fipronil sulfone, les concentrations sont également divisées par 2 dès la première semaine et sont inférieures à $2,1 \text{ ng.L}^{-1}$ dans tous les aquariums. Au bout des 4 semaines, les concentrations avoisinent les LQ et sont comprises entre $0,30$ et $1,1 \text{ ng.L}^{-1}$. Pour le fipronil sulfide en revanche, les concentrations ne sont divisées par 2 dès la première semaine que pour les aquariums 2,3, 4 et 6. Dans l'aquarium 1 les concentrations sont stables pendant toute l'expérimentation. Dans l'aquarium 5 les concentrations augmentent dans un premier temps (passant de $3,50$ à $4,61 \text{ ng.L}^{-1}$) puis diminuent ensuite. Les concentrations finales dans les 6 aquariums sont donc respectivement de $2,03$, $0,13$, $0,06$, $0,07$ et $0,13 \text{ ng.L}^{-1}$.

Pour les deux métabolites, particulièrement pour le fipronil sulfide, les concentrations sont assez faibles et proches des limites de détection. Il est donc difficile de pouvoir conclure sur la « disparition » de ces composés en phase dissoute. Il serait intéressant de reproduire ces expériences mais à plus forte concentration (en dopant le milieu par exemple), afin de s'affranchir de la variabilité liée à l'étude des faibles concentrations.

c. Etude de la phase particulaire

i. Evolution des concentrations en particules

Les teneurs initiales en MES mesurées dans les différents aquariums correspondent bien aux teneurs « visées » (Figure 97). La concentration en MES est inférieure à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'aquarium 1, autour de 1 g.L^{-1} dans les aquariums 2, 4 et 5 et autour de 3 pour l'aquarium 3. Le mélange eau de STEP et eau de Garonne en proportion (1/10) présente une concentration initiale en MES de $1,7 \text{ g.L}^{-1}$. Une diminution des teneurs en MES au bout d'une semaine est observée notamment pour l'aquarium le plus chargé en particules. Ce constat a également été fait par (Aminot 2013) qui a observé une sédimentation des particules puis une augmentation des concentrations en MES à partir de la 2^{ème} semaine partiellement attribuée à une amélioration du brassage (lié à une diminution des volumes dans les aquariums, 2 L étant prélevés à chaque temps).

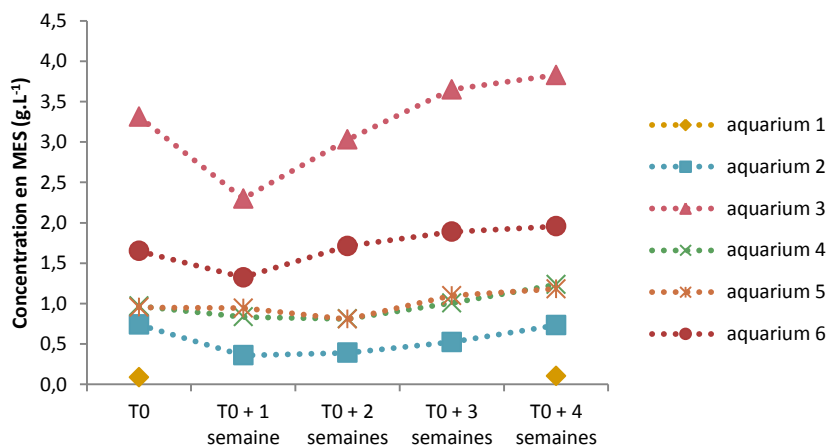


Figure 97. Evolution des teneurs en MES (g.L^{-1}) pour les différents aquariums

A noter que les teneurs en MES étant particulièrement faibles dans l'aquarium 1, leur étude n'a pas pu être réalisée sur l'ensemble des temps car elle aurait nécessité de filtrer un trop grand volume d'eau, ce qui n'aurait pas rendu la suite des expérimentations possible.

ii. *Teneurs en fipronil et métabolites dans les particules*

A l'état initial, le fipronil est détecté dans les MES de tous les aquariums excepté le 6 (Figure 98), qui est celui correspondant au plus fort taux de dilution (et aux concentrations les plus faibles en fipronil dans la phase dissoute). Or nous avons montré que le fipronil n'était pas détecté sur les MES de l'estuaire (section précédente de ce chapitre), ce qui suggère que le fipronil détecté proviendrait d'une adsorption du fipronil présent dans les effluents de STEP et que la cinétique serait rapide (le prélèvement à l'état initial ayant eu lieu quelques dizaines de minutes après le mélange des eaux). Les concentrations vont de $0,7 \text{ ng.g}^{-1}$ pour l'aquarium le plus chargé en particules (A3) à $8,8 \text{ ng.g}^{-1}$ pour l'aquarium le moins chargé en particules (A1). L'adsorption est donc fonction de la teneur en MES. Ce même constat a été fait pour les médicaments (Aminot 2013).

Au bout des 4 semaines d'expérimentation, le fipronil n'est plus détecté dans les aquariums 4 (eau d'entrée), 5 (aquarium empoisonné), 6 (fort taux de dilution) et est détecté en faible concentration dans les aquariums à moyen et fort taux de particules. Seul l'aquarium à faible taux de particules présente encore une concentration de $4,4 \text{ ng.g}^{-1}$.

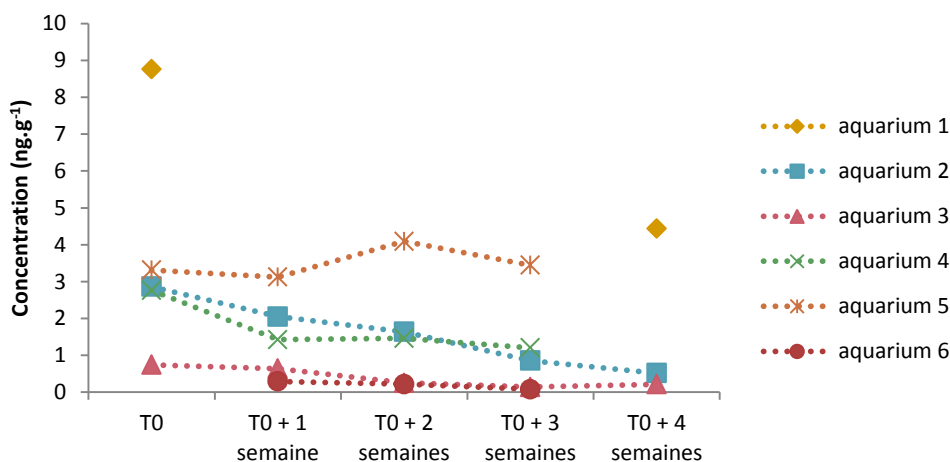


Figure 98. Evolution des concentrations (ng.g^{-1}) en fipronil dans les MES

Ainsi globalement une décroissance des concentrations en fipronil sur les MES est observée. A noter cependant que pour l'aquarium empoisonné, les concentrations sont stables les premières semaines puis il n'est plus détecté la dernière. Les teneurs sont cependant assez faibles et proches des LQ. C'est par ailleurs pour cela que les données pour les métabolites ne sont pas exploitées.

Il peut être néanmoins intéressant de raisonner par rapport à la part de la phase particulaire (Figure 99). A l'état initial, la phase particulaire représente 3 à 11 % de la contamination totale en fipronil. Une augmentation de cette part est observée dans tous les aquariums. Au bout des 4 semaines d'expérimentation, la part de la phase particulaire est de 14 % dans l'aquarium 1, 26 % dans l'aquarium 2 et de 51 % pour l'aquarium 3 (concentrations croissantes en MES).

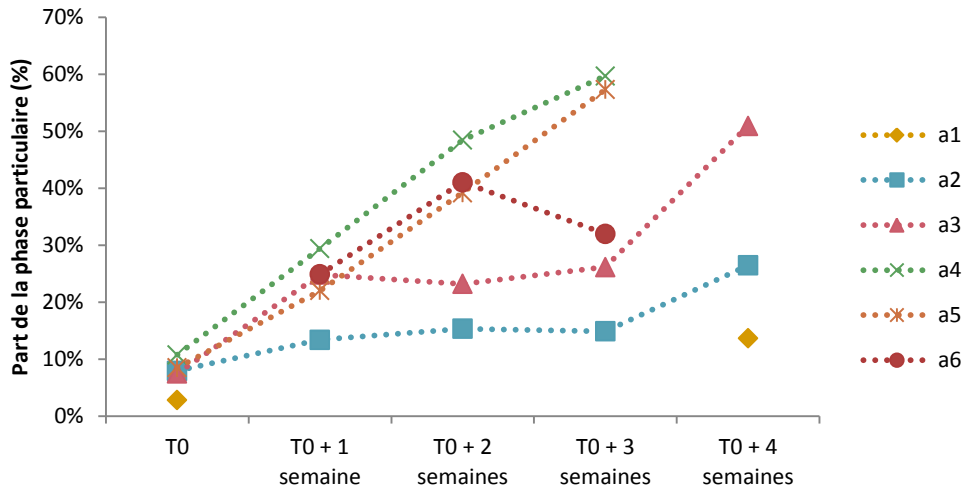


Figure 99. Evolution de la part (%) de la phase particulaire pour les concentrations en fipronil

Cette augmentation de la proportion de la phase particulaire a également été mise en évidence pour les médicaments (Aminot 2013). Cette modification de l'équilibre pourrait être liée à une plus grande stabilité des molécules sur la phase particulaire. L'évolution des coefficients de partage entre la phase solide et la phase dissoute (K_d) calculés illustrent également cette tendance (Figure 100).

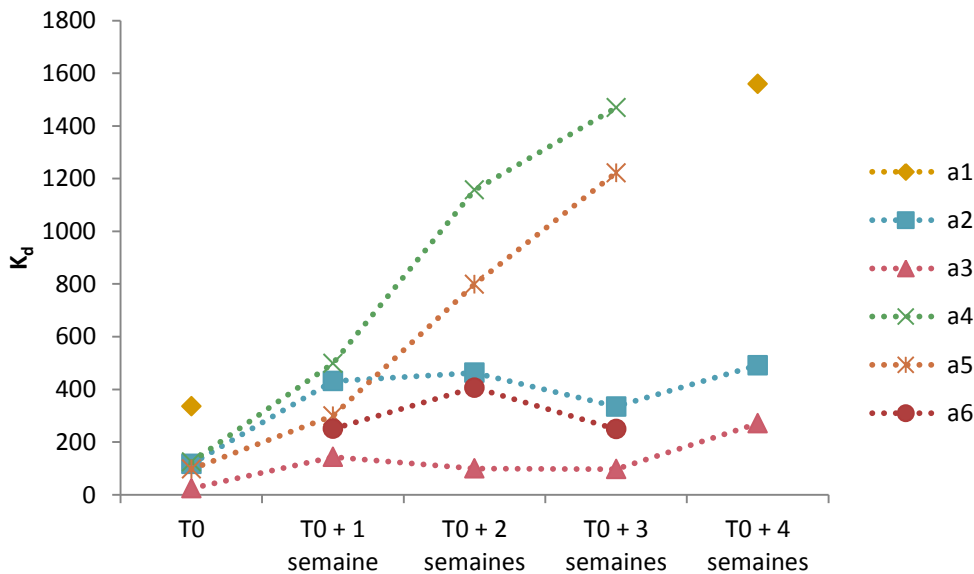


Figure 100. Evolution au cours du temps des K_d calculés pour le fipronil pour les 6 conditions expérimentales

Les plus fortes valeurs de K_d sont obtenues pour la condition ayant les plus faibles concentrations en MES (a1), et les plus faibles valeurs de K_d sont obtenues pour la condition ayant les plus fortes concentrations en MES (a3). Ce constat a également été fait pour l'étude en parallèle menée sur les médicaments (Aminot 2013). L'une des hypothèses avancée par ces travaux (hypothèse préalablement avancée par (Zhou & Broodbank 2014) est que aux fortes teneurs en MES la désorption des composés pourrait être plus importante en raison d'interactions plus importantes entre les particules et d'une quantité plus importante de colloïdes.

d. Bilan sur le potentiel de dégradation du fipronil

Afin de mieux comparer les différentes conditions, les concentrations en fipronil totales (phase dissoute + phase particulaire) ont été normalisées par celle obtenues au temps initial (Figure 101). Pour le fipronil, aucune différence majeure de « disparition » n'est observée entre les différentes conditions. A la fin de l'expérience, les teneurs sont autour de 3 - 7 % par rapport à la teneur initiale pour tous les aquariums.

Les cinétiques de disparition du fipronil ont donc un comportement similaire pour toutes les conditions et ne semblent être impactées ni par la présence de particules, ni par l'absence de bactéries. Ce comportement est le même que celui observé pour le ritonavir, l'oxazépam, l'amitriptyline, la fluoxétine ou le clopidogrel (Aminot 2013). Les processus de dégradation biotiques semblent donc exclus.

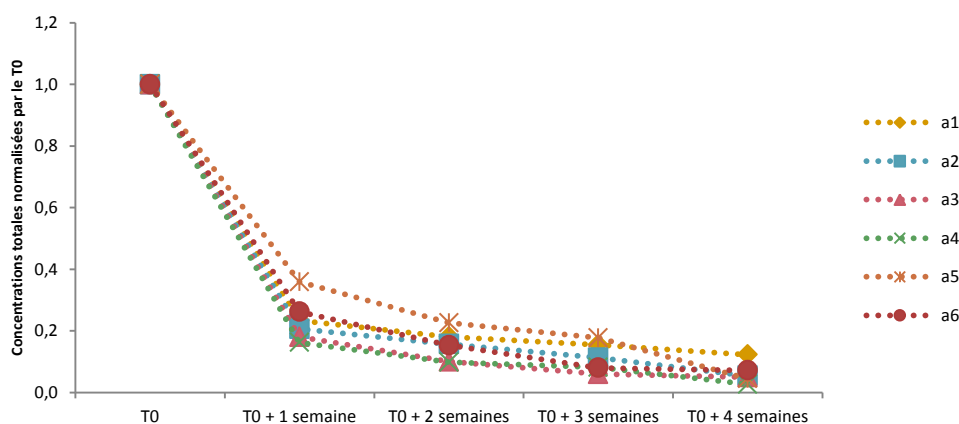


Figure 101. Evolution de la concentration totale (phase dissoute + particulaire) en fipronil normalisée par la teneur dans le T0

Si beaucoup de données sont disponibles pour la dégradation du fipronil dans les sédiments ou les sols (Lin et al. 2008, Brennan et al. 2009, Mandal et al. 2013), peu de données sont disponibles pour la dégradation du fipronil dans l'eau. Bobé et al. (1998) ont cependant testé l'hydrolyse du fipronil en absence de lumière et à température ambiante ($\approx 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) et ce à différents pH (5,5, 7, 9 et 12). Si le fipronil apparaît comme étant stable à pH acide et neutre, il se décompose à pH basique avec des temps de demi-vie de 770 et 2,4 h à pH 9 et 12 avec l'apparition du fipronil carboxamide comme produit de dégradation. Dans la présente étude les pH étaient compris entre 8 et 9 pour toutes les conditions entre l'état initial et la première semaine ce qui correspond bien à un pH basique permettant la dégradation du fipronil par hydrolyse. A noter cependant que la cinétique semble plus rapide que celle présentée par Bobé et al. (1998) : il reste moins de 50 % du taux initial en fipronil pour tous les aquariums au bout d'une semaine (soit environ 168 h). A noter que (Peret et al. 2010) n'ont pas mis en évidence de dégradation du fipronil dans l'eau mais leur expérience a été conduite à pH acide.

Il est reporté que par conséquent l'hydrolyse dans le milieu aquatique ne semble pas être une voie de dégradation majoritaire pour le fipronil car impossible à pH environnemental (Gunasekara et al. 2007). Les pH communément mesurés dans l'estuaire de la Gironde en février et mai 2012 vont cependant de 7,5 à 8,4 ce qui est compatible avec l'hypothèse de dégradation. En milieu naturel la

photodégradation peut également avoir lieu. Certaines études (Gunasekara et al. 2007) montrent qu'elle est rapide est conduit à la formation du fipronil desulfinyl.

Le métabolite d'hydrolyse (fipronil carboxamide) et le métabolite de photodégradation (fipronil desulfinyl) n'ont pas été recherchés dans la présente étude en raison de la non compatibilité avec la méthode d'extraction de la phase dissoute (SPME/SBSE) et de la non disponibilité de l'étalon commercial au moment des différents développements. Une étude préliminaire effectuée par échantillonnage passif (Cruz 2011) avait néanmoins mis en évidence la présence de ces deux métabolites dans les eaux de l'estuaire en juin 2011 ce qui suggèrerait que les deux voies de dégradation seraient possibles. Etant donné le potentiel toxique de ces métabolites, qui serait équivalent voire supérieur à celui du fipronil (Brennan et al. 2009), il serait donc pertinent de poursuivre les études de dégradation en suivant tous les métabolites cités.

IV. **Bilan du devenir des pesticides en Garonne estuarienne**

L'étude du cycle de marée n'a pas permis de démontrer que la marée avait une incidence évidente sur les concentrations en pesticides au niveau du site de Bordeaux, néanmoins des différences ont été observées entre les études à fort et à faible coefficient de marée. Il est donc nécessaire de compléter ces observations avec celles d'une étude en période d'étiage, lorsque l'impact de la remontée des eaux salines est plus important.

L'étude de la phase particulaire n'a mis en évidence que la présence de quelques pesticides tels que le diuron ou le S-métolachlore, et dont la proportion n'est que de l'ordre de quelques % par rapport à la contamination totale de l'échantillon. Ces résultats semblent donc justifier l'étude de la phase dissoute plutôt que celle de la phase particulaire pour l'étude de ces pesticides. Les coefficients de partage entre le carbone organique et l'eau (K_{oc}) ont été calculés pour le diuron, le S-métolachlore et le fipronil lorsqu'ils étaient détectés dans les phases solides et dissoutes. Les valeurs déterminées étaient globalement plus élevées que celles données par la littérature ce qui suggère que ces pesticides ont une forte affinité pour les matières en suspension de l'estuaire de la Gironde. Ces résultats seraient à confirmer avec un jeu de données plus important et il serait pertinent caractériser plus finement les particules, notamment en caractérisant les autres groupements et les taux d'hydrogène et d'oxygène. Il serait par ailleurs intéressant d'appliquer un protocole plus sensible, notamment pour le fipronil et les métabolites du S-métolachlore.

Enfin les expériences de dégradation menées en laboratoire suggèrent qu'une dégradation du fipronil en milieu naturel est envisageable. Des études complémentaires sont cependant à effectuer, en ajoutant au suivi deux autres métabolites du fipronil, le fipronil carboxamide et le fipronil desulfinyl.

L'ensemble des résultats préliminaires présentés dans ce chapitre mettent donc en avant la complexité du comportement des pesticides en estuaire de la Gironde.

Chapitre VI : Calibration et application du POCIS

I. SUIVI DE LA CONTAMINATION DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF	287
1) <i>Désorption des PRC</i>	287
a. Choix du PRC.....	287
a. Comparaison de la désorption de la caféine C13 entre les sites	288
1) <i>Application du POCIS pour le suivi de l'estuaire de la Gironde</i>	288
II. CALIBRATION DU POCIS POUR LE SUIVI DU FIPRONIL ET DES METABOLITES EN ESTUAIRE DE LA GIRONDE (SYNTHESE DES RESULTATS DE LA PUBLICATION N°3)	294
III. TEST DE L'INFLUENCE DE LA MODIFICATION DES MEMBRANES	300
IV. APPORTS ET INCONVENIENTS DE L'ECHANTILLONNAGE PASSIF PAR RAPPORT A L'ECHANTILLONNAGE PONCTUEL	301
PUBLICATION N° 3 : CALIBRATION OF POLAR ORGANIC CHEMICAL INTEGRATIVE SAMPLER (POCIS) AND ITS APPLICATION FOR MONITORING FIPRONIL IN THE GARONNE RIVER (FRANCE)	305

Les chapitres précédents ont mis en avant la variabilité des concentrations en pesticides dans le milieu estuarien liée aux épandages, comme par exemple du S-métolachlore, ainsi que la présence de molécules en faibles concentrations mais potentiellement problématiques, comme par exemple le fipronil. Les échantillonneurs passifs, comme les Polar Organic Chemical Integrative Samplers (POCIS), de par leur caractère intégrateur et accumulateur, sont donc une alternative intéressante à l'échantillonnage classique.

I. Suivi de la contamination de l'estuaire de la Gironde par échantillonnage passif

En parallèle des prélèvements ponctuels effectués dans l'estuaire de la Gironde, des POCIS ont été exposés de février 2012 à septembre 2013 (détail de l'échantillonnage donné Chapitre II).

1) Désorption des PRC

a. Choix du PRC

La DIA d5 est un PRC souvent utilisé et qui a déjà montré de bonnes performances pour la correction des taux d'échantillonnage des pesticides (Mazzella et al. 2010). En plus de la DIA d5, la caféine C13 a été utilisée en tant que PRC (Belles 2012). La Figure 102 présente l'évolution des coefficients de désorption (k_e) mesurés pour les POCIS exposés à Bordeaux ainsi que celles du débit de la Garonne et de la température de l'eau à Bordeaux. Les k_e mesurés pour la caféine C13 montrent une saisonnalité : ils sont minimums entre janvier et avril et maximums entre juillet et octobre. Le parallèle avec les conditions environnementales indique qu'ils suivent les variations de la température de l'eau, ce qui est confirmé avec l'approche statistique des corrélations de Pearson (Tableau 61). La saisonnalité de la désorption des PRC dans l'estuaire a déjà été montrée (Belles 2012, Aminot 2013) ainsi que l'augmentation des taux d'échantillonnage avec la température. La désorption des PRC semble également inversement corrélée au débit mais dans une moindre mesure, ce qui pourrait montrer que la température est un facteur plus important.

Ceci peut être étonnant puisqu'il était établi qu'une augmentation de la vitesse du courant favorisait les échanges en diminuant l'épaisseur de la couche limite à la surface de la membrane. Certaines études plus récentes cependant ont montré des résultats contradictoires (Di Carro et al. 2014) ce qui démontre bien de la complexité des phénomènes mis en jeu.

On peut noter que si la désorption de la caféine C13 semble suivre une certaine saisonnalité, c'est moins le cas de la DIA d5 dont les k_e sont étonnamment bas pour les POCIS exposés au mois de juillet par exemple et n'ont pas pu être calculés pour les POCIS du mois de décembre (désorption insuffisante). Ainsi, pour la suite de ces travaux, c'est la caféine C13 qui a été utilisée comme PRC.

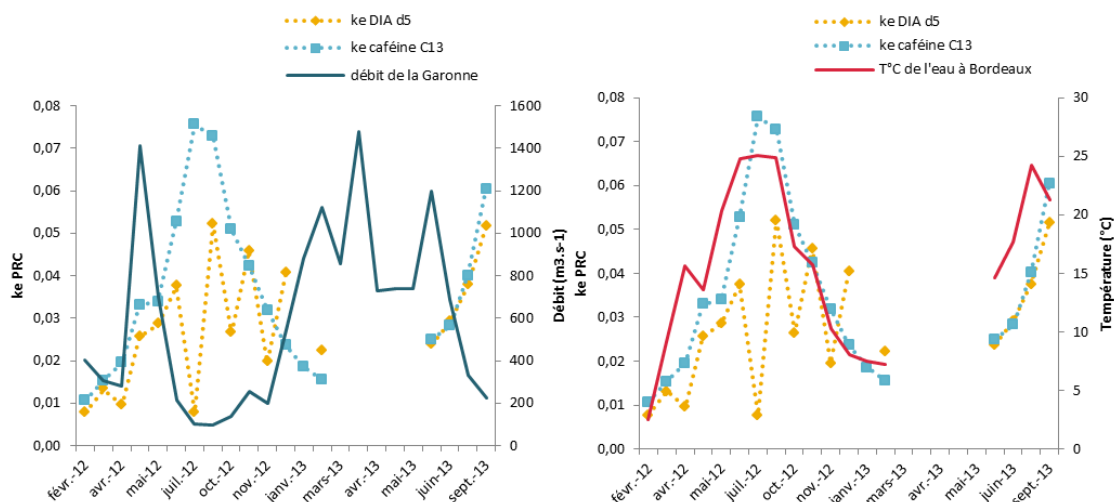


Figure 102. Comparaison de l'évolution des coefficients de désorption des PRC obtenus pour les POCIS exposés à Bordeaux à celle du débit de la Garonne et de la température de l'eau à Bordeaux

Tableau 61. Matrices de corrélations de Pearson entre le débit de la Garonne, la température de l'eau à Bordeaux et les coefficients de désorption des PRC mesurés pour les POCIS exposés à Bordeaux

	débit	température	ke DIA d5	ke caféine C13
débit		-0,3618	-0,1568	-0,4764
température	-0,3618		0,4725	0,8217
ke DIA d5	-0,1568	0,4725		0,4107
ke caffeine C13	-0,4764	0,8217	0,4107	

a. Comparaison de la désorption de la caféine C13 entre les sites

Globalement la désorption de la caféine C13 est assez bien voire très bien corrélée entre les sites (hormis pour le site de Pauillac, notamment avec Bègles et Saint-Macaire) (Tableau 62) ce qui suggère que les paramètres qui la gouvernent influencent tous les sites de manière comparable.

Tableau 62. Matrices de corrélations de Pearson entre les coefficients de désorption de la caféine C13 pour les différents sites de l'estuaire

	Bègles	Cadaujac	Saint.Macaire	Libourne	Bordeaux	Pauillac
Bègles		0,7644	0,7834	0,7718	0,8187	0,6757
Cadaujac	0,7644		0,8332	0,8532	0,9257	0,8543
Saint.Macaire	0,7834	0,8332		0,7587	0,9025	0,6589
Libourne	0,7718	0,8532	0,7587		0,8208	0,8666
Bordeaux	0,8187	0,9257	0,9025	0,8208		0,7258
Pauillac	0,6757	0,8543	0,6589	0,8666	0,7258	

1) Application du POCIS pour le suivi de l'estuaire de la Gironde

La calibration des POCIS ainsi que la compréhension des phénomènes qui régissent leur fonctionnement ont fait l'objet des travaux de thèse d'Angel Belles (Belles 2012), ce qui a permis d'acquérir des connaissances sur le fonctionnement de l'outil et notamment sur la correction des concentrations par la méthode PRC. Ainsi, des couples taux d'échantillonnage/désorption du PRC ont été établis et ce pour différentes conditions. La question est alors de savoir quel couple choisir. En effet, les relations R_s/ke peuvent ne pas être proportionnelles en fonction des conditions, si les

phénomènes limitants ne sont pas les mêmes entre le composé d'intérêt et le PRC (Belles, Tapie, et al. 2013). Ainsi, si les calibrations en laboratoire permettent d'élargir les connaissances sur le fonctionnement de l'outil, en permettant de contrôler certains paramètres et même de les faire varier, elles ne sont pas représentatives des conditions environnementales

Les concentrations moyennes à Bordeaux en diuron ont été calculées pour différents couples ke/Rs (Figure 103) déterminés dans le cadre des travaux d'Angel Belles. Les taux d'échantillonnage et les taux de désorption de la caféine C13 ont été déterminés pour deux calibrations en laboratoire dont une à faible agitation (1) et l'autre à forte agitation (2), et pour une calibration *in situ* (effectuée en parallèle de celle du fipronil présentée en section suivante) avec et sans correction par PRC. Les couples utilisés sont donnés ANNEXE 18.

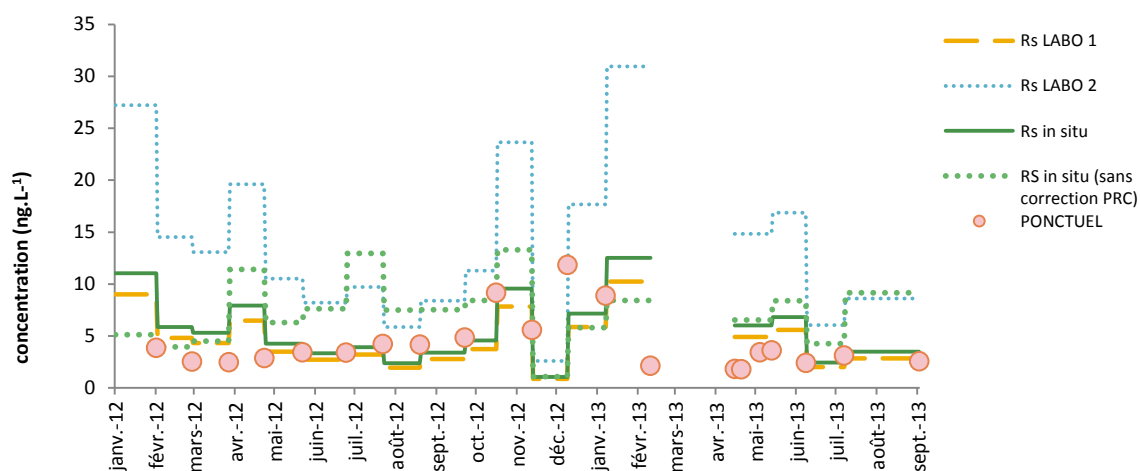


Figure 103. Comparaison des concentrations moyennes en diuron obtenues en utilisant différents couples ke/Rs avec les concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel

Les concentrations en diuron dans le milieu sont relativement constantes et témoignent « d'un bruit de fond » (ce pesticide n'étant plus épandu), sans phénomène de fortes variations saisonnières, le suivi de cette molécule peut être intéressant afin de jauger les performances de l'utilisation du POCIS. Globalement, ce sont les concentrations moyennes calculées avec les taux d'échantillonnage déterminés lors de la calibration sous faible agitation et lors de la calibration *in situ* (avec correction PRC) qui s'approchent le plus de celles obtenues par échantillonnage ponctuel.

La moyenne des concentrations en diuron déterminées par échantillonnage ponctuel pour l'ensemble du suivi est de 4,2 ng.L⁻¹, celle obtenue par POCIS avec les données de calibration sous faible agitation (Rs Labo 1) est de 4,6 ng.L⁻¹ et celle obtenue par POCIS avec les données de la calibration *in situ* (Rs in situ) est de 5,6 ng.L⁻¹. La concentration moyenne donnée par POCIS en utilisant les données de la calibration sous forte agitation (Rs LABO 2) en revanche est de 13,9 ng.L⁻¹.

La même démarche a été effectuée pour le métolachlore, molécule très présente dans l'estuaire de la Gironde, mais dont les concentrations varient grandement dans le milieu au printemps (Figure 104).

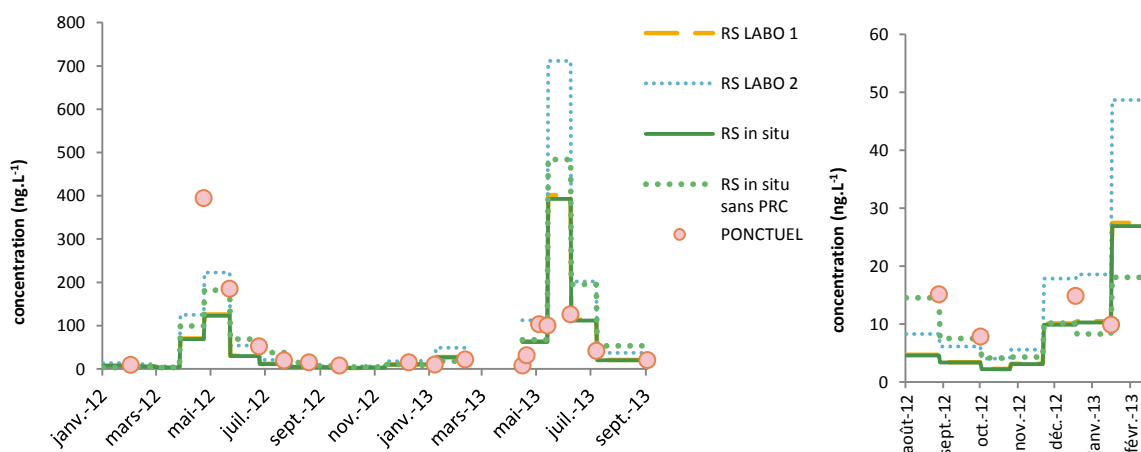
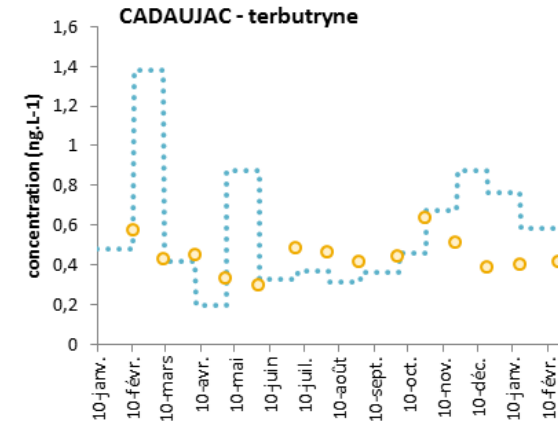
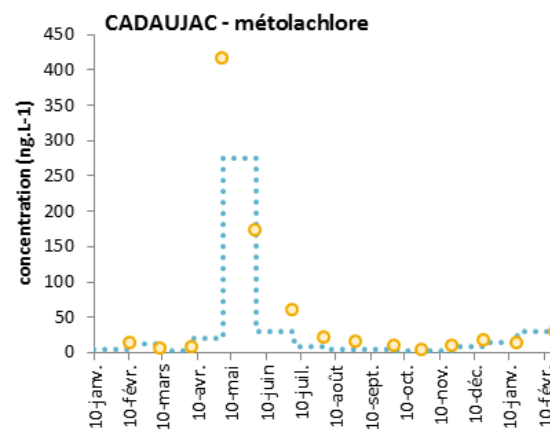
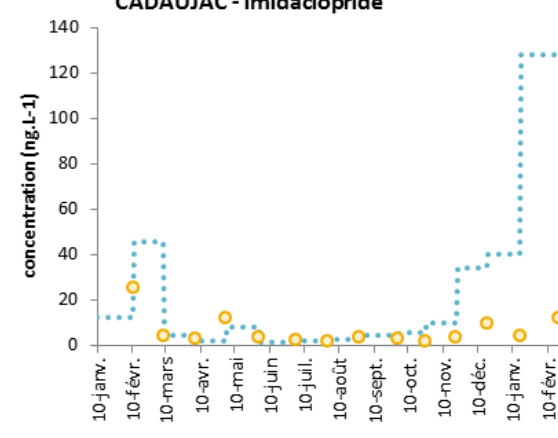
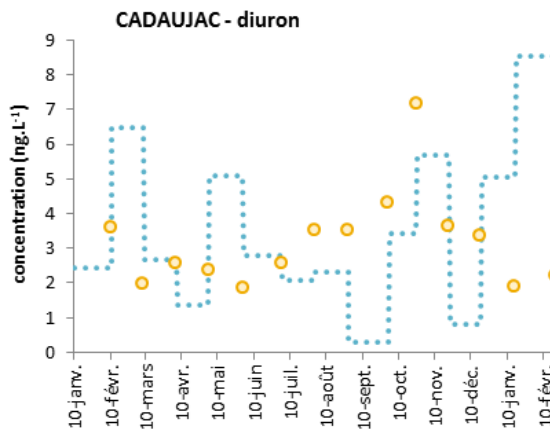
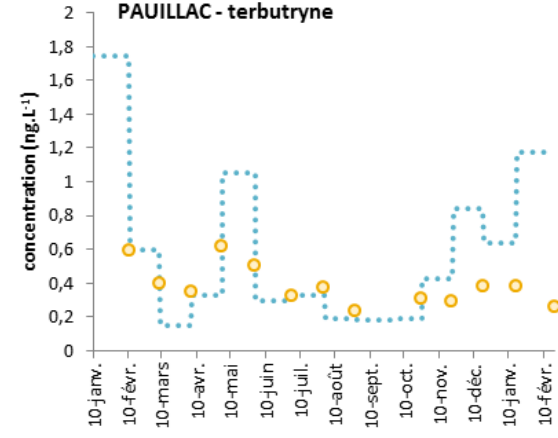
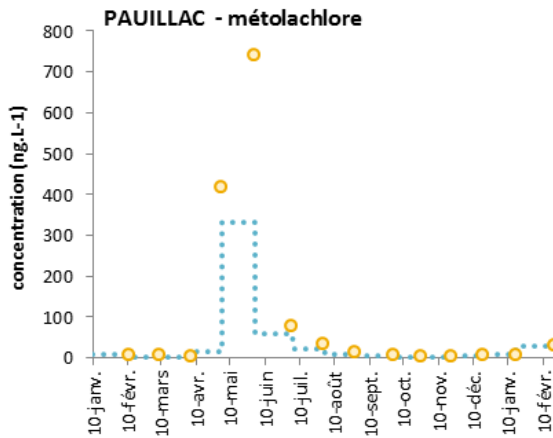
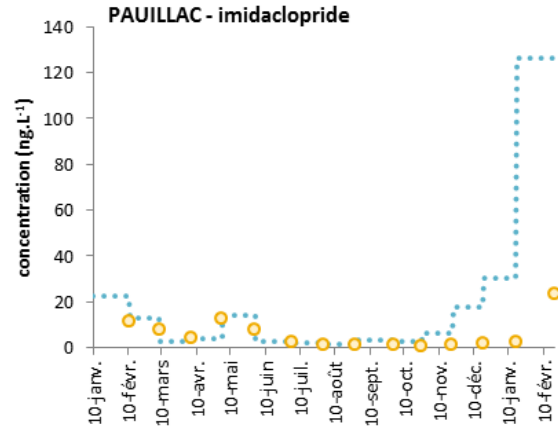
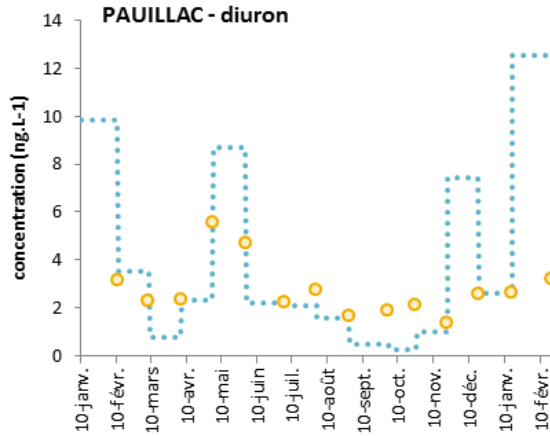


Figure 104. Comparaison des concentrations moyennes en métolachlore obtenues en utilisant différents couples ke/Rs avec les concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel

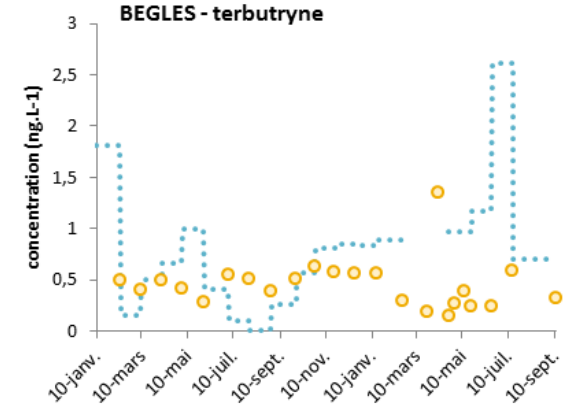
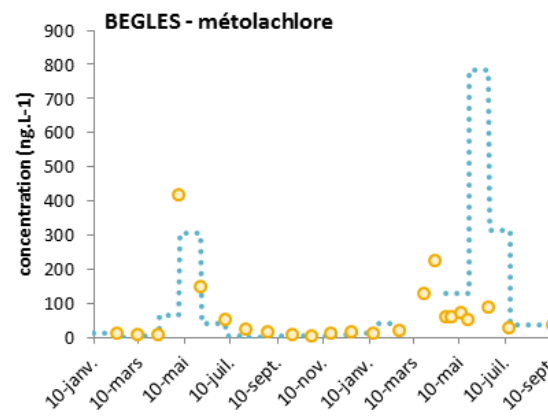
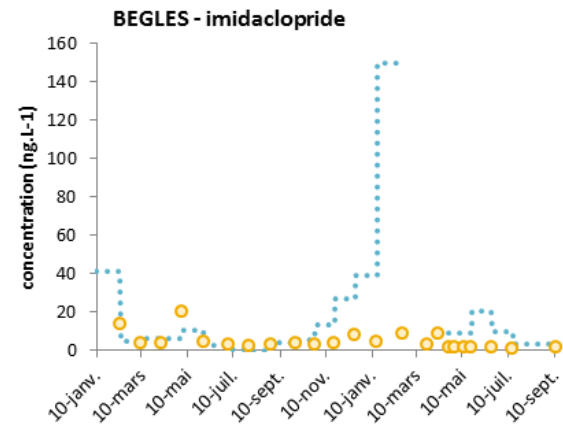
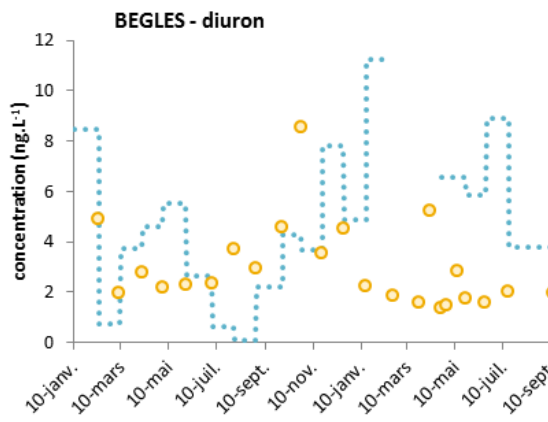
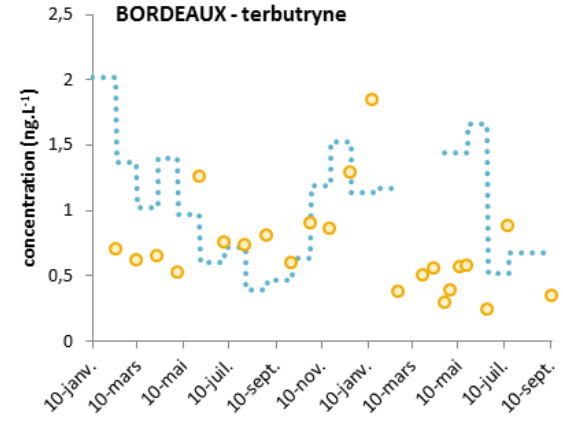
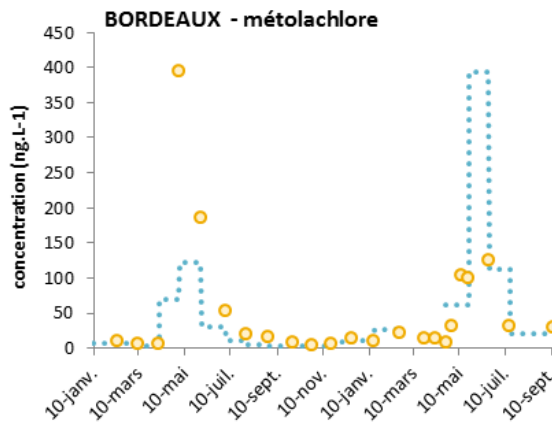
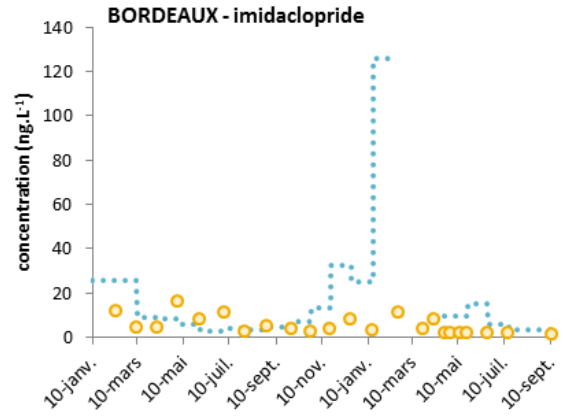
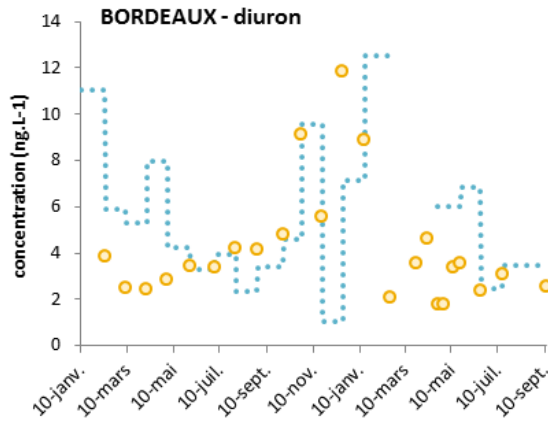
Entre août 2012 et mars 2013, période pour laquelle les concentrations en métolachlore dans le milieu sont assez stables ($\approx 20 \text{ ng.L}^{-1}$), les concentrations obtenues par POCIS à partir des 4 couples sont assez proches de celles observées à Bordeaux (hormis pour celle calculée avec les données obtenues pour la calibration sous forte agitation entre février et mars). Au printemps 2012, toutes les concentrations moyennes calculées par POCIS ($\approx 100 - 200 \text{ ng.L}^{-1}$) semblent bien intégrer le pic de métolachlore obtenu en mai par échantillonnage ponctuel (395 ng.L^{-1}). Au printemps 2013 cependant, ce pic n'est pas observé par échantillonnage ponctuel alors que toutes les concentrations moyennes calculées par POCIS augmentent nettement ($\approx 400 \text{ ng.L}^{-1}$). Ce pic obtenu par échantillonnage passif est cohérent avec les périodes d'application du S-métolachlore et peut témoigner que les POCIS ont intégré un pic de concentration qui a été « raté » par échantillonnage ponctuel. Afin de confirmer cette hypothèse il aurait été nécessaire d'effectuer un échantillonnage plus fréquent entre mi-mai et mi-juin. Un échantillonnage plus fréquent avait pourtant été effectué entre mi-avril et mi-mai (en adéquation avec les données obtenues pour l'année 2012) mais il semblerait que le pic de contamination ait été plus tardif. Pour cette période, la concentration déterminée avec les données de la calibration sous forte agitation (Rs Labo 2) est cependant nettement supérieure aux autres (700 ng.L^{-1}).

Ainsi le couple ke/Rs *in situ* a été retenu et appliqué pour le calcul des concentrations moyennes pour les autres molécules d'intérêt, l'imidaclopride et la terbutryne et aux autres points de l'estuaire, à Pauillac, Cadaujac, Bègles, Pessac-sur-Dordogne et La Réole (Figure 105). Les données de ces deux derniers points pour l'année 2012 sont en fait celles des points situés un peu plus en aval, Libourne et Saint-Macaire (le Chapitre IV ayant montré que les concentrations étaient équivalentes).

Les observations faites pour le diuron à Bordeaux sont similaires à celles faites sur les autres points : les concentrations données par les POCIS semblent bien en adéquation avec celles obtenues par échantillonnage ponctuel ce qui montre les bonnes performances de l'outil pour la quantification de cette molécule. Celles pour le S-métolachlore à Bordeaux sont également similaires à celles faites à Bègles et La Réole : les POCIS indiquent un pic important en S-métolachlore qui n'est pas visualisé par échantillonnage ponctuel. A Pessac-sur-Dordogne en revanche les concentrations sont bien en adéquation.



CHAPITRE VI : Calibration et application du POCIS



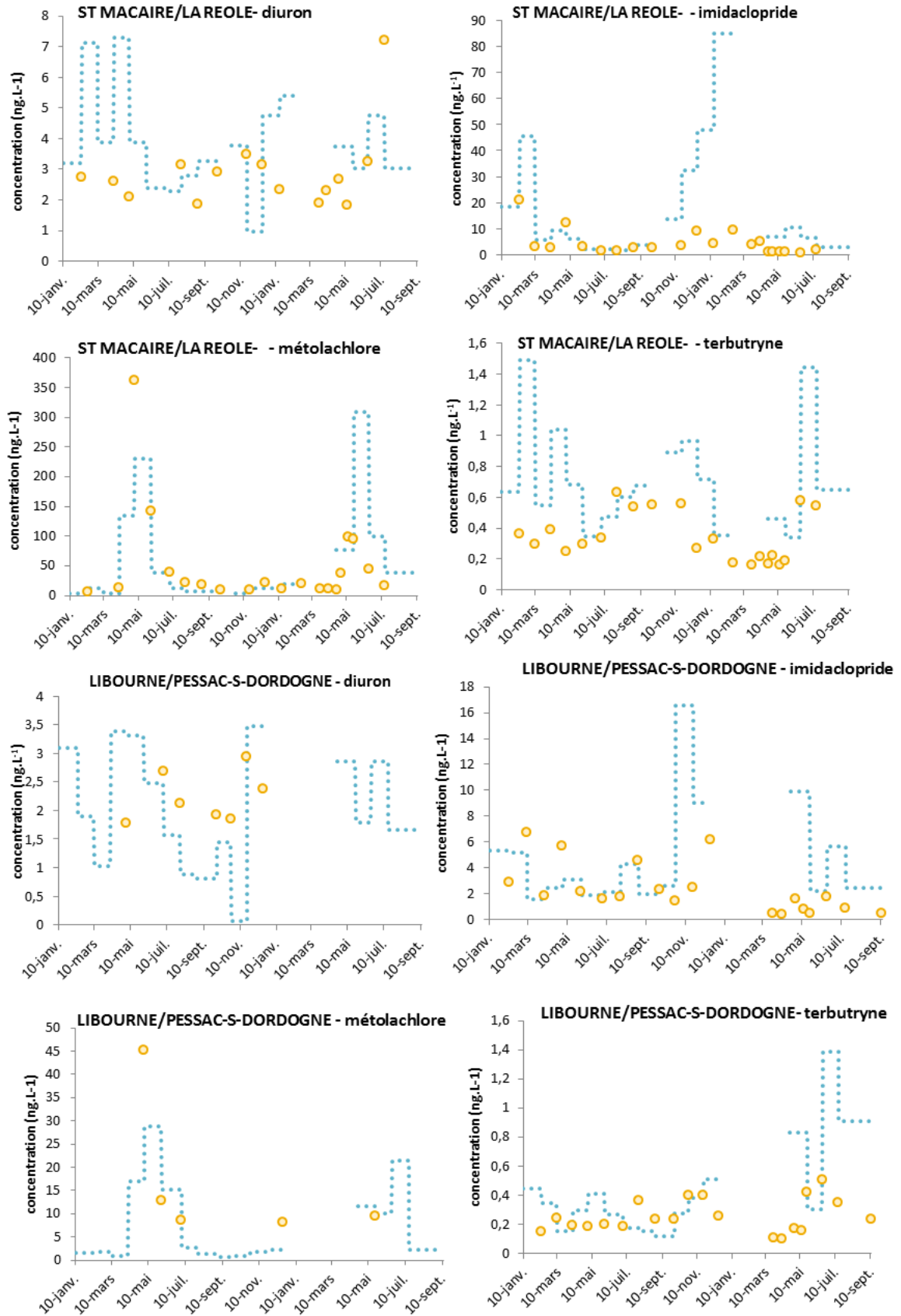


Figure 105. Suivi par échantillonnage passif et ponctuel de la contamination en diuron, imidaclopride, métolachlore et terbutryne

Pour l'imidaclopride, pour tous les sites (hormis Libourne), les POCIS donnent des concentrations plus élevées entre novembre 2012 et février 2013 alors que les concentrations obtenues par échantillonnage ponctuel sont plus faibles et relativement constantes. A Bordeaux par exemple les concentrations moyennes obtenues par POCIS atteignent 90 ng.L^{-1} tandis que le maximum relevé par échantillonnage ponctuel est de 10 ng.L^{-1} .

Pour la terbutryne en revanche, une bonne adéquation des concentrations (relativement faibles) obtenues par POCIS et par échantillonnage ponctuel est obtenue. Au site de Bordeaux par exemple, les concentrations obtenues pour les deux types d'échantillonnage sont comprises entre 0,5 et 2 ng.L^{-1} .

II. Calibration du POCIS pour le suivi du fipronil et des métabolites en estuaire de la Gironde (synthèse des résultats de la Publication n°3)

Le fipronil est apparu comme une molécule importante pour le suivi de l'estuaire de la Gironde. Etant donné les faibles niveaux de concentrations mis en évidence, il est apparu important de développer son analyse par échantillonnage passif, qui en plus de donner une vision intégrative du milieu peut permettre d'abaisser les limites de détection. C'est l'objectif de la Publication n°3, de calibrer des échantillonneurs intégratifs de type POCIS pour le suivi du fipronil et de ses métabolites (fipronil sulfide et fipronil sulfone) en estuaire de la Gironde. Deux calibrations ont été entreprises : une en conditions contrôlées de laboratoire (15 jours) et l'autre *in-situ*, à Cadaujac, un site sur la Garonne à quelques dizaines de kilomètres en amont de Bordeaux.

Dans un premier temps, les facteurs d'accumulation (L.g^{-1}) pour le fipronil et ses métabolites ont été déterminés pour les 2 calibrations (Figure 106). Après 15 jours d'exposition, les facteurs d'accumulation sont compris entre 15 et 35 L.g^{-1} pour la calibration menée en laboratoire et entre 13 et 15 L.g^{-1} pour la calibration menée *in situ* après 28 jours d'exposition. Ainsi, une meilleure accumulation du fipronil et de ses métabolites a été observée pour la calibration menée en laboratoire. Le calcul de régression linéaire (en forçant le passage par 0) a été effectué et a montré que l'accumulation du fipronil, du fipronil sulfide et du fipronil sulfone était plus linéaire pour la calibration menée en laboratoire que pour la calibration menée *in situ*, les coefficients de corrélation (r^2) étant respectivement de 0,9690, 0,9646, 0,9729 et de 0,9607, 0,9137 et 0,9116. En effet l'accumulation dans les POCIS exposés pour la calibration *in-situ* montre un ralentissement entre 5 et 10 jours puis reprend de nouveau. Ceci peut s'expliquer par le fait que les conditions de la calibration *in situ* peuvent plus varier que celles en laboratoire, le débit de la Garonne ayant notamment varié entre 190 et 325 m.s^{-1} . Il serait néanmoins intéressant de confirmer ces résultats en réalisant par exemple une autre calibration en laboratoire à concentration plus faible.

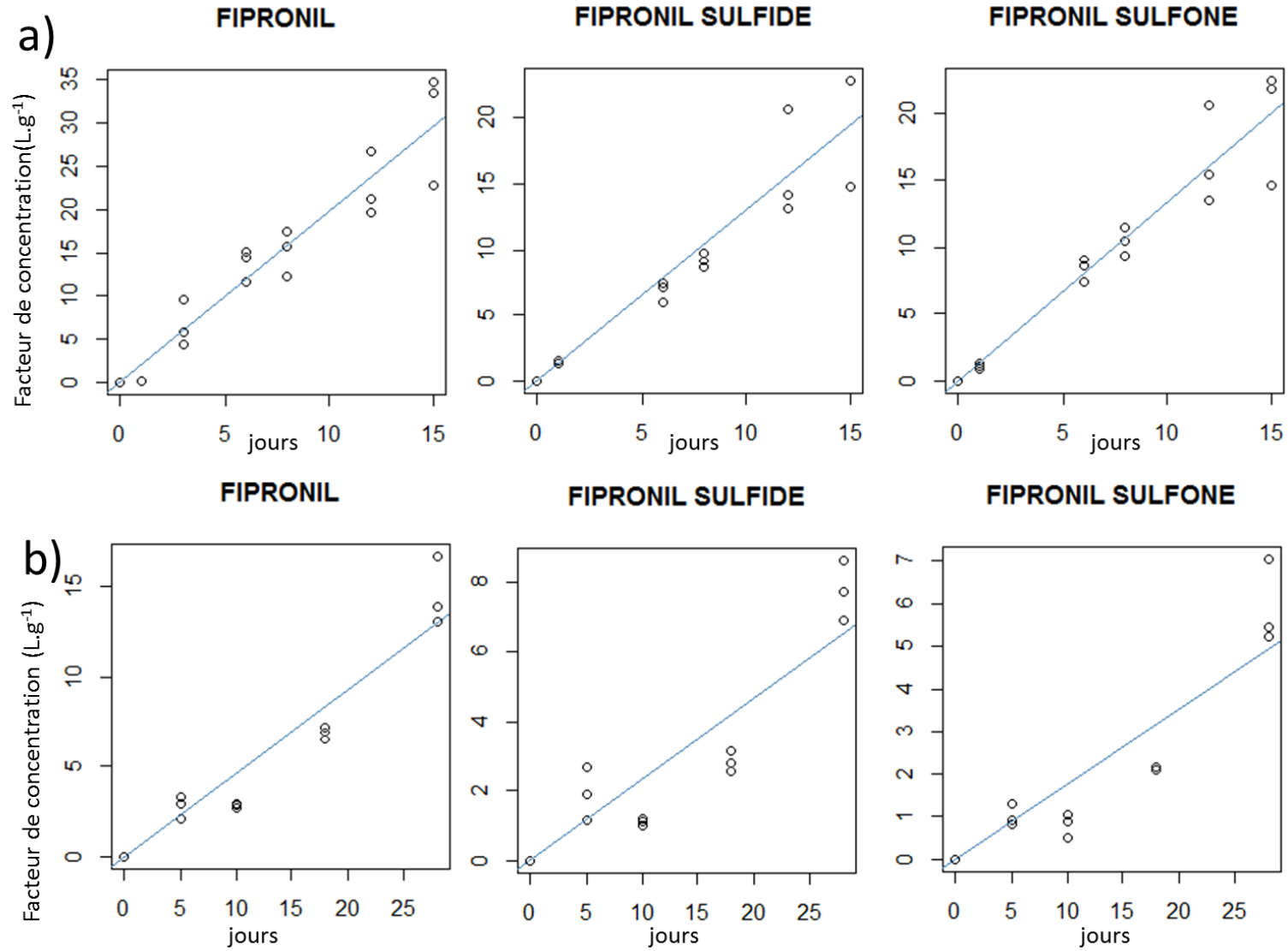


Figure 106. Accumulation du fipronil et de ses métabolites pour la calibration en laboratoire (a) et *in situ* (b)

A partir de ces droites de régression et en tenant compte de la masse de phase de chaque POCIS (0,2 g), les taux d'échantillonnage ($R_{s_{cal}}$, exprimé en $L \cdot j^{-1}$) pour le fipronil et ses métabolites ont pu être calculés pour les deux calibrations en utilisant l'Equation 1.

$$\text{Equation 1 : } R_{s_{cal}} = \frac{C_{POCIS} \times m_{phase}}{C_w \times t}$$

C_{POCIS} est la concentration du composé dans la phase ($ng \cdot g^{-1}$); m_{phase} est la masse de phase constituant le POCIS (0,2 g), C_w est la concentration moyenne ($ng \cdot L^{-1}$) du composé d'intérêt pendant la période d'exposition t (j).

Les taux d'échantillonnage pour la calibration en laboratoire étaient de 0,40, 0,26 et 0,27 $L \cdot j^{-1}$ et ceux pour la calibration *in situ* de 0,09, 0,05 et 0,04 $L \cdot j^{-1}$ pour le fipronil, le fipronil sulfide et le fipronil sulfone respectivement. Ainsi, les taux d'échantillonnage calculés pour la calibration *in situ* étaient inférieurs d'un facteur 4 à 7 ce qui est en accord avec les résultats obtenues par (Belles 2012) dont les R_s calculés pour des pesticides étaient également supérieurs en conditions contrôlées de laboratoire. Ceci peut s'expliquer par les différences de conditions. Togola & Budzinski (2007) ont par exemple montré qu'une augmentation de la température de 5 à 21°C pouvait augmenter les R_s (jusqu'à 100 % pour le kétoprofène). Dans la présente étude cependant, la différence de température entre la calibration en laboratoire ($\approx 16 - 19^\circ C$) et celle *in situ* ($\approx 10-13^\circ C$) était faible.

Harman et al. (2012) ont collecté des informations relatives à différentes calibration de POCIS et ont dressé une liste de facteurs pouvant influencer les taux d'échantillonnage (turbulence du milieu, température, biofouling des membranes, salinité, pH et matière organique dissoute). Le facteur qui semble avoir le plus d'effet sur les taux d'échantillonnage est la vitesse du milieu car elle peut réduire l'épaisseur de la couche mince ce qui favorise la diffusion des composés (Charlestra et al. 2012). Harman et al. (2012) précisent cependant que ces conclusions ne peuvent pas être étendues pour l'ensemble des composés, car cela dépend du facteur principal régissant l'accumulation. Di Carro et al. (2014) par exemple n'ont pas observé de modification significative des taux d'échantillonnage calculés pour des pesticides et des médicaments pour différentes vitesses (0, 5,1, 10,2 and 15,3 $cm \cdot s^{-1}$).

A notre connaissance, il s'agit des premiers taux d'échantillonnage calculés pour le fipronil et ses métabolites pour l'échantillonneur passif de type POCIS.

Afin d'appliquer la correction avec l'approche PRC (Performance and Reference Compounds), la phase utilisée pour préparer les POCIS utilisés lors des calibrations était préalablement enrobée avec de la caféine C13 et en DIA d5. Au regard des résultats de la section précédente cependant, c'est la caféine C13 qui a été choisi comme PRC. Le taux de dissipation du PRC (k_e) a pu être calculé par régression exponentielle en utilisant l'équation 2 et les concentrations en caféine C13 avant et après exposition (Figure 107).

$$\text{Equation 2 : } K_e = - \frac{\ln(PRC_t / PRC_{t0})}{t}$$

Le taux de dissipation du PRC en laboratoire est 2 fois plus élevé (0.06 ± 0.01) que pour *in situ* (0.026 ± 0.004) ce qui est en accord avec les taux d'échantillonnage préalablement calculés pour le fipronil et des métabolites, qui étaient plus élevés pour la calibration en laboratoire. La relation de proportionnalité qu'il peut exister entre le taux d'échantillonnage et le taux de désorption du PRC associé (Belles, et al. 2013) n'est cependant ici pas parfaitement respectée. Ceci suggère que la désorption de la caféine C13 et l'accumulation du fipronil et ses métabolites n'ont pas été affecté de la même manière par le changement de conditions entre la calibration en laboratoire et celle *in situ*.

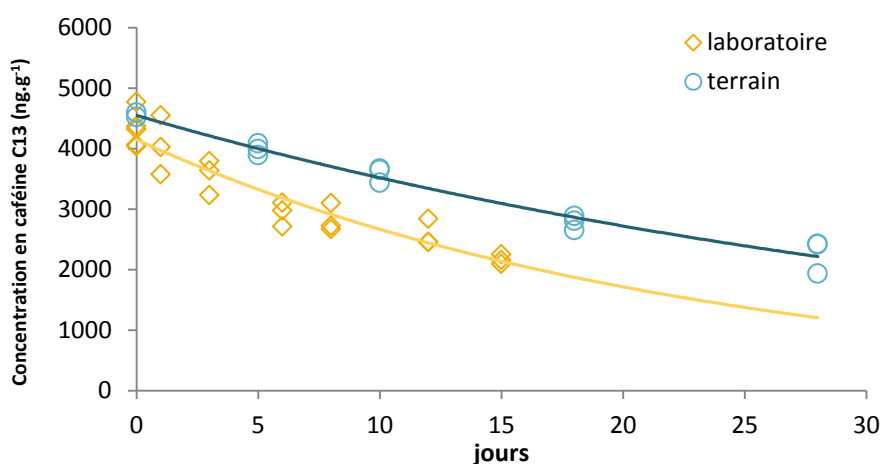


Figure 107. Désorption de la caféine C13 pour les deux types de calibrations

Les taux d'échantillonnage et le taux de désorption de la caféine C13 calculés pour le fipronil et ses métabolites pour les deux types de calibration sont donnés Tableau 63.

Tableau 63. Taux de désorption de la caféine C13 et taux d'échantillonnage calculés pour le fipronil et ses métabolites pour les deux types de calibrations

	Calibration en laboratoire		Calibration <i>in situ</i>	
	ke Caffeine C13	Rs	ke Caffeine C13	Rs
fipronil		0,40		0,09
fipronil sulfide	0,06 ± 0,01	0,26	0.03 ± 0.01	0,05
fipronil sulfone		0,27		0,04

Des POCIS ont été exposés dans 4 sites de l'estuaire de la Gironde (Bordeaux, Bègles, La Réole et Pessac-sur-Dordogne) de mars à septembre 2013. Les taux de désorption de la caféine C13 étaient compris entre 0,02 et 0,09, ce qui est dans la même gamme que ceux déterminés lors des deux calibrations, et les taux d'échantillonnage *in situ* ($Rs_{in\ situ}$) ont pu être calculés en utilisant l'équation 3.

$$\text{Equation 3 : } Rs_{in\ situ} = \frac{Rs_{cal} \times Ke_{in\ situ}}{Ke_{cal}}$$

Finalement, les concentrations moyennes dans le milieu (C_w) pendant la durée d'exposition (t) ont pu être calculées en utilisant Equation 4.

$$\text{Equation 4 : } C_w = \frac{C_{POCIS} \times 0,2}{R_{S_{in situ}} \times t}$$

Ainsi, les concentrations moyennes dans le milieu en fipronil aux 4 sites calculées avec les données des deux calibrations sont données Figure 108 et sont comparées aux concentrations ponctuelles obtenues par échantillonnage classique. Les concentrations estimées avec les données de la calibration in situ sont globalement inférieures d'un facteur 2 à celles estimées avec les données de la calibration en laboratoire mais sont néanmoins dans la même gamme de concentrations que celles obtenues par échantillonnage classique.

Les niveaux de concentrations sont assez faibles, majoritairement inférieurs à 1 ng.L^{-1} . Aux sites de La Réole et Pessac-sur-Dordogne, les concentrations moyennes déterminées par POCIS (pour les deux calibrations) sont inférieures à la PNEC du fipronil ($0,77 \text{ ng.L}^{-1}$). L'échantillonnage ponctuel en revanche met en avant des pics à $1,9 \text{ ng.L}^{-1}$. Ceci illustre l'un des inconvénients des échantillonneurs intégratifs, qui peuvent lisser des pics de contamination importants ce qui peut être préjudiciable pour une évaluation d'impact potentiel. Aux sites de Bordeaux et Bègles, un pic de contamination est également observé par les prélèvements ponctuels mais pas par les concentrations moyennes estimées par POCIS. En revanche, des concentrations plus élevées sont obtenues au site de Bègles par échantillonnage passif. Ceci peut être lié à l'échantillonnage ponctuel qui peut « avoir raté un pic de concentration ». Ces concentrations moyennes aux sites de Bègles et Bordeaux sont autour de $0,8 \text{ ng.L}^{-1}$, ce qui est très proche de la valeur de la PNEC du fipronil.

La précision de la quantification dépend principalement du choix du taux d'échantillonnage (Poulier et al. 2014) et du choix de l'approche PRC ou non. D'ailleurs, l'aspect quantitatif du POCIS est de plus en plus critiqué (Harman et al. 2011) et l'utilisation de taux d'échantillonnage calculés in situ, comme dans cette étude, apparaît comme étant un bon compromis. Ce point sera discuté à la fin de ce chapitre.

Dans cette étude les niveaux de concentrations mis en jeu sont très faibles et que l'outil POCIS, malgré sa potentielle imperfection d'un point de vue quantitatif, est apparu comme un bon outil pour estimer les concentrations en fipronil dans un milieu très dilué tel que l'estuaire de la Gironde ($0,3 - 2,5 \text{ ng.L}^{-1}$). Pour le fipronil sulfide et le fipronil sulfone en revanche, les performances en termes de limites de quantification dans le milieu ($0,3$ et $0,8 \text{ ng.L}^{-1}$) sont moins bonnes que celles obtenues par SBSE (Publication n°1) ($0,05$ et $0,15 \text{ ng.L}^{-1}$) et ceci en raison des faibles taux d'échantillonnage obtenus pour les métabolites ($< 0,05 \text{ L.j}^{-1}$). Ainsi malgré les limites de quantifications acceptables obtenues par POCIS (qui restent inférieures à la PNEC du fipronil), les métabolites n'ont pas été systématiquement quantifiés au niveau des sites les moins concentrés (La Réole et Pessac-sur-Dordogne) alors qu'ils l'étaient par SBSE (Publication n°1).

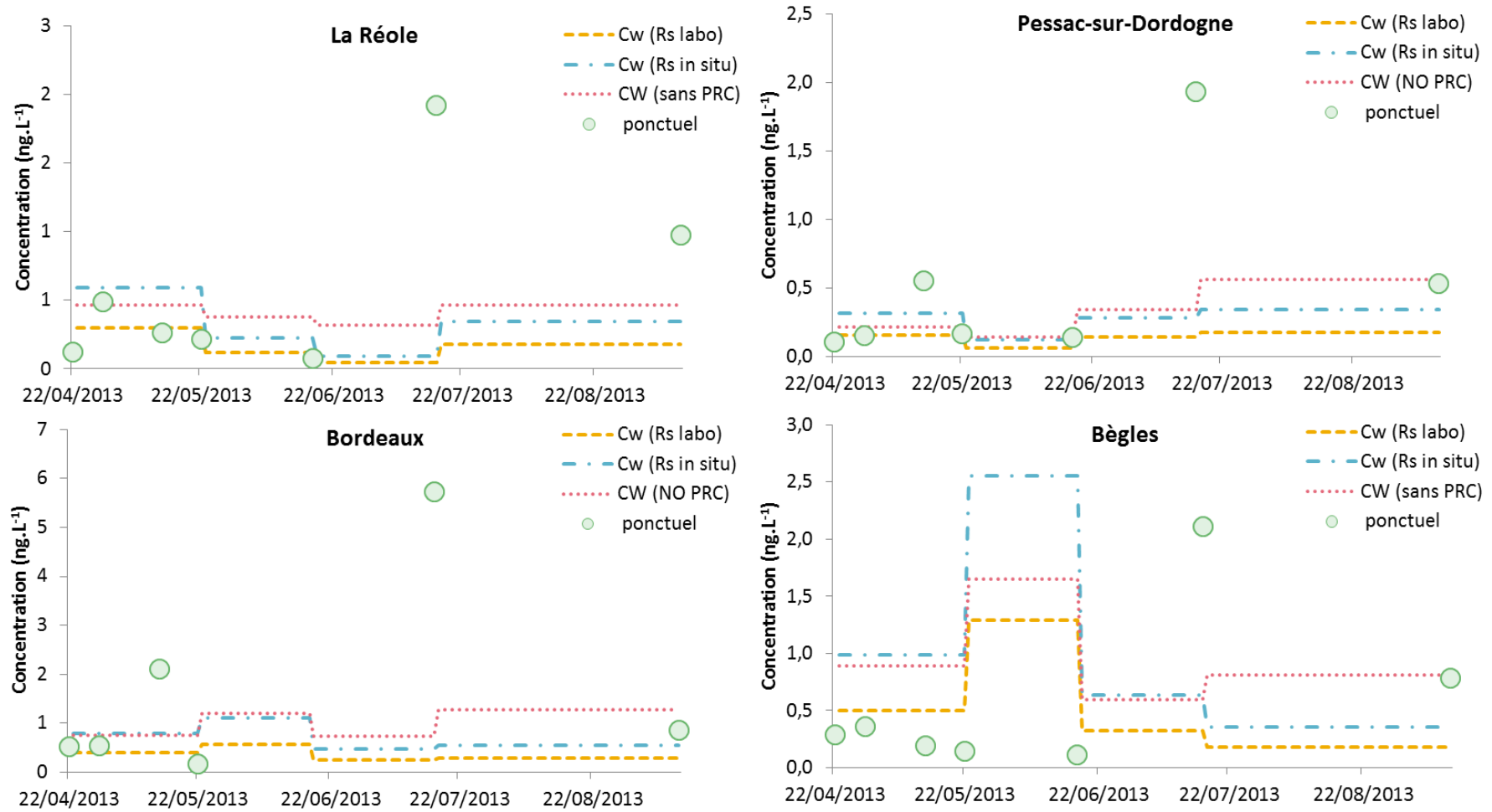


Figure 108. Concentrations moyennes (ng.L⁻¹) mesurées par POCIS (Rs labo : Rs de la calibration menée en laboratoire avec correction PRC ; Rs labo : Rs de la calibration menée en *in situ* avec correction PRC ; sans PRC : Rs de la calibration menée en *in situ* sans correction PRC) et ponctuelles

Il apparait donc pertinent de poursuivre cette voie de recherche pour mieux comprendre les processus d'accumulation du fipronil et de ses métabolites dans les POCIS et de tester l'influence de paramètres tels que la salinité, le pH ou la présence de matière organique dissoute. Il serait également intéressant de voir si de « nouvelles versions » de POCIS, avec des nouveaux types de membranes ou de phase ne seraient pas plus adaptées pour le fipronil et ses métabolites (pour améliorer la linéarité par exemple et les limites de quantification pour les métabolites).

III. Test de l'influence de la modification des membranes

En parallèle de la calibration menée en laboratoire (réalisée avec des membranes en polyethersulfone, PES), des tests de modification de membranes ont été effectués avec l'utilisation de membranes en nylon (diamètre de pore 0,1 et 30 μm) et en polycarbonate (PC). Globalement, l'accumulation n'est linéaire pour aucun des 3 nouveaux types de membrane (Figure 109). A noter que des tendances ont été ajoutées manuellement.

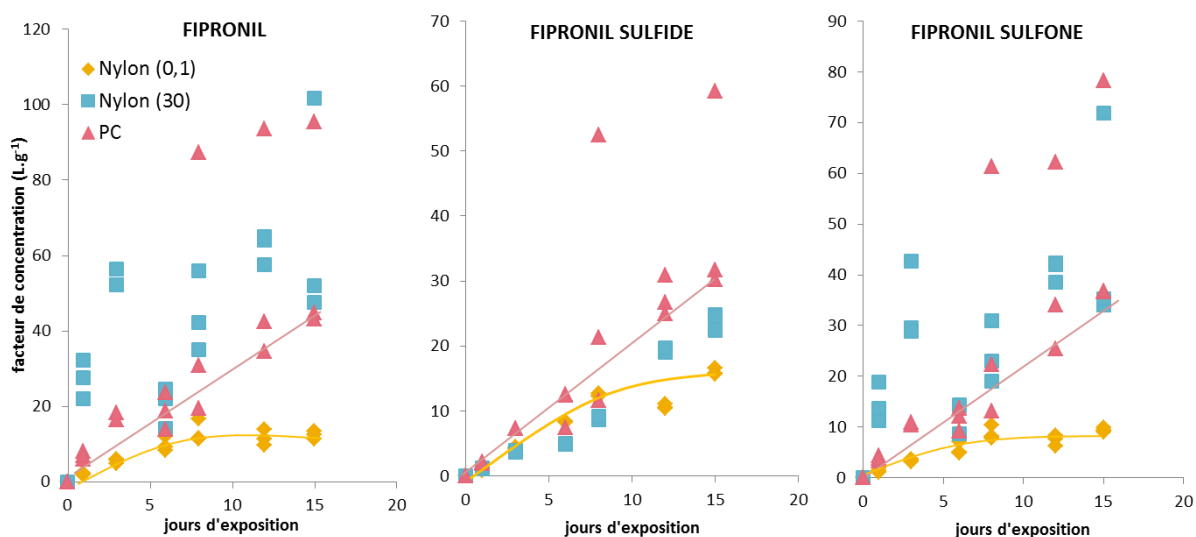


Figure 109. Accumulation du fipronil et ses métabolites dans des POCIS préparés avec différents types de membrane

Pour les membranes nylon (30 μm), l'accumulation du fipronil et de ses métabolites ne semble suivre aucune tendance particulière (hormis pour le fipronil sulfide où une première phase d'accumulation lente suivie d'une plus rapide ont pu être observées). En fin d'exposition les facteurs de concentration du fipronil, fipronil sulfide et fipronil sulfone sont deux fois supérieurs à ceux précédemment obtenus pour les membranes en PES (60, 25 et 40 L.g⁻¹). En effet, ces membranes très poreuses permettent une accumulation rapide des composés et peuvent par ailleurs être utilisées pour les composés les plus hydrophobes afin de réduire les « lag effect » (Belles, et al. 2013). Pour les membranes nylon (0,1 μm) l'équilibre est rapidement atteint pour le fipronil (6 jours), pour le fipronil sulfone (8 jours) et semble atteint au bout des 15 jours pour le fipronil sulfide, le début d'accumulation semblant néanmoins linéaire. En fin d'exposition les facteurs de concentration du fipronil, fipronil sulfide et fipronil sulfone sont de 12, 15 et 9 L.g⁻¹ ce qui traduit une assez faible accumulation dans les POCIS. Il serait intéressant d'étudier l'accumulation des composés sur une cinétique plus courte et de dédier cet outil à des expositions de courte durée.

L'accumulation dans les POCIS montés avec les membranes PC semble linéaire, mais quelques résultats sont « aberrants ». Il s'agirait donc de savoir si ces points traduisent un phénomène particulier ou s'il s'agit d'un artefact. Etant donné la bonne accumulation du fipronil et de ses métabolites (facteurs de concentration de 40 et 30 L.g⁻¹ contre 30 et 20 pour les membranes PES) dans ce type de POCIS et la bonne linéarité (aux 2 ou 3 POCIS près), il serait intéressant de creuser le fonctionnement de cet outil. Une étude précédente portant sur l'accumulation de l'atrazine (Wund 2013) avait montré une accumulation linéaire dans des POCIS montés avec des membranes en PC, PES et nylon (0,1), l'accumulation étant également meilleure pour les POCIS avec les membranes en PC.

IV. Apports et inconvénients de l'échantillonnage passif par rapport à l'échantillonnage ponctuel

La première section de ce chapitre a montré que les concentrations déterminées par POCIS au niveau de l'estuaire de la Gironde pour les pesticides d'intérêt étaient globalement assez comparables à celles obtenues par échantillonnage ponctuel notamment pour le diuron et la terbutryne, présents à l'état de traces. Quelques différences sont en revanche apparues, comme pour le S-métolachlore ou l'imidaclopride, des pics de concentrations ayant été mis en avant par l'approche passive mais pas par l'approche ponctuelle. Ces différences peuvent être liées au fait que l'estuaire de la Gironde est un milieu changeant, dont les concentrations en pesticides peuvent varier rapidement dans des gammes allant du ng au µg.L⁻¹, et que par essence l'échantillonneur intégratif donnera une image « lissée », tandis que l'échantillonnage ponctuel par essence est capable de montrer les extrêmes (que ce soit de faibles ou de fortes concentrations dans le milieu).

C'est d'ailleurs pour cela que l'approche passive est de plus en plus utilisée, et ce même dans des contextes réglementaires (Poulier et al. 2014), afin d'obtenir une image plus globale de la contamination. Dans cette étude, les prélèvements étaient mensuels ce qui introduit nécessairement un biais, d'autant plus pour des molécules qui sont appliquées et dont la concentration dans le milieu peut rapidement varier. Il se pourrait par exemple que le pic de concentration en S-métolachlore ait été « raté » par échantillonnage ponctuel, ce qui expliquerait les différences obtenues pour tous les sites avec l'échantillonnage passif.

L'obtention des concentrations moyennes dans le milieu se fait à partir de la concentration du composé d'intérêt dans la phase réceptrice divisée par le temps d'exposition multiplié par le taux d'échantillonnage du composé d'intérêt. Ce taux d'échantillonnage, qui représente « l'équivalent en litre d'eau que l'outil a échantillonné », doit être déterminé en amont et ce par une étape de calibration le plus souvent réalisée en laboratoire. Or, les conditions de laboratoire sont bien différentes du milieu (débit, température, salinité, pH, présence de matière organique dissoute...) et peuvent avoir une influence sur les taux d'échantillonnage des molécules. C'est pourquoi il a été proposé, tout comme pour les échantillonneurs pour polluants hydrophobes comme les SPMD, de corriger les taux d'échantillonnage en utilisant la désorption de composés de performance (PRC), qui désorbent plus ou moins en fonction des conditions environnementales, comme par exemple la DIA d5 (Mazzella et al. 2007).

Cette approche est cependant aujourd'hui de plus en plus critiquée. Harman et al. (2011) expliquent que cette correction est dérivée des lois théoriques qui régissent les échantillonneurs pour les composés hydrophobes, avec des cinétiques équivalentes entre l'accumulation et la désorption (Huckins et al. 2002). Cependant, les lois qui régissent les échantillonneurs pour les composés hydrophobes sont très différentes de celles des échantillonneurs pour les composés hydrophiles, comme les POCIS. Harman et al. (2011) soulignent entre autres que des composés ayant de bonnes interactions avec la phase réceptrice peuvent entrer en compétition avec les autres composés et même avec les PRC, ce qui peut mener à une surestimation du coefficient de désorption du PRC (et donc à une sous-estimation de la concentration moyenne dans le milieu). Il y a donc beaucoup d'inconnus sur les processus impliqués dans les échantillonneurs de type POCIS et notamment sur ce qui se passe au niveau des membranes.

Harman et al. (2012) ont regroupé des informations concernant différentes calibrations de POCIS et sur les facteurs qui peuvent influencer les taux d'échantillonnage, comme par exemple la turbulence du milieu. Ils indiquent par exemple qu'il est souvent rapporté qu'une augmentation du débit induit une augmentation des taux d'échantillonnage, mais que ce fait ne peut pas être généralisé car un débit obtenu dans un aquarium de 20 L ne générera pas les mêmes turbulences que dans un cours d'eau. Di Carro et al. (2014) n'ont par exemple pas observé de modification significative des taux d'échantillonnage calculés pour des pesticides et des médicaments pour différentes vitesses (0, 5, 1, 10,2 et 15,3 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Morin et al. (2012), après avoir examiné plusieurs études, expliquent par exemple que si dans la plupart des cas les POCIS donnent des concentrations proches de celles attendues, elles peuvent être surestimées. Mazzella et al. (2010) expliquent que les concentrations moyennes déterminées par POCIS les plus proches de celles déterminées par échantillonnage ponctuel sont celles calculées en utilisant des taux d'échantillonnage de calibrations in situ en utilisant la correction par PRC. C'est d'ailleurs le choix qui a été fait dans la présente étude.

Au-delà du calcul de la concentration moyenne, les POCIS par leur caractère accumulateur, offrent un avantage majeur, qui est l'abaissement des limites de détection à condition que le composé ait une bonne accumulation dans le POCIS. La deuxième section de ce chapitre a montré que le POCIS pouvait être utilisé pour le suivi du fipronil dans des milieux dilués tels que l'estuaire de la Gironde. Des concentrations moyennes globalement comprises entre 0,3 et 2,5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ont pu être mises en évidence, ce qui est en accord avec les données précédemment obtenues par échantillonnage ponctuel et l'utilisation de la SBSE (Publication n°1). Les métabolites du fipronil en revanche n'ont pas été systématiquement quantifiés, surtout au niveau des points les moins contaminés (La Réole et Pessac-sur-Dordogne) et ce malgré des limites de quantification acceptables (0,3 et 0,8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui est inférieur ou équivalent à la PNEC du fipronil, 0,77 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Ils avaient cependant été mis en évidence mais en concentrations faibles par SBSE (LQ = 0,05 et 0,15 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; Publication n°1).

Les résultats obtenus soulignent également l'un des inconvénients du POCIS. Par essence, l'échantillonneur passif donne une vision intégrée de la contamination du milieu et lisse des pics de contamination potentiels, ce qui peut être préjudiciable pour une évaluation d'impact potentiel, certains mécanismes de toxicité pouvant dépendre de pics de concentrations (Bundschuh et al. 2013)

Si ce chapitre ne s'est focalisé sur la présence des molécules « d'intérêt » pour l'estuaire de la Gironde, des pesticides non quantifiés par échantillonnage ponctuel et extraction SPE ont été détectés par échantillonnage passif. Il s'agit par exemple du carbosulfan, qui n'est pas extrait par le protocole SPE employé, ou le dimétachlore pour lequel le protocole basé sur l'extraction SPE n'est pas assez sensible (LQ de 3,6 ng.L⁻¹ en ponctuel et de 0,1 ng.L⁻¹ par l'utilisation de POCIS)

En conclusion, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse montrent que malgré les précautions qui sont à prendre pour l'utilisation du POCIS de manière quantitative, son application s'est avérée satisfaisante pour les molécules retrouvées dans l'estuaire de la Gironde telles que le S-métolachlore, le diuron, la terbutryne ou encore le fipronil. Des améliorations sont cependant à apporter, notamment dans la compréhension des phénomènes d'adsorption du fipronil, molécule pour laquelle très peu de données sont disponibles, mais aussi de ses métabolites.

Publication n° 3 : Calibration of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) and its application for monitoring fipronil in the Garonne River (France)

Pour soumission à Talanta

Justine Cruz¹, Marie-Hélène Dévier¹, Vincent Dufour¹, Karyn Le Menach², Hélène Budzinski²

(1) University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France.

(2) CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, 351 Cours de la Libération, F-33400 Talence, France

ABSTRACT

A laboratory and an *in situ* POCIS calibration were performed for the insecticide fipronil and two of its metabolites, fipronil sulfide and fipronil sulfone. Both calibrations showed good linearity and sampling rates were determined. Accumulation was higher in laboratory calibration than in *in situ* calibration (factor 4 - 7) and sampling rates were 0.40, 0.26, 0.27 L.d⁻¹ and 0.09, 0.05, 0.04 L.d⁻¹ respectively. Desorption of performance and reference compound (PRC), caffeine C13, was also higher for the laboratory calibration, but by a factor 2: desorption rate was 0.06 in the laboratory calibration and 0.03 in the *in situ* calibration. This difference of factor seemed to illustrate that accumulation of fipronil and of its metabolites were not affected by the same factors as the desorption of the PRC

The exposition of POCIS in the Garonne River revealed the presence of fipronil and of its metabolites. Fipronil mean concentrations were calculated using the two previously determined sampling rates. They were very low ($\approx 1 \text{ ng.L}^{-1}$) but exceeded sometimes fipronil PNEC (0.77 ng.L^{-1}) and were in good agreement with concentrations determined by grab sampling. POCIS seems then to be a good tool for fipronil monitoring in diluted waters such as estuaries. However, further improvements are required to monitor its metabolites, fipronil sulfide and fipronil sulfone

1) Introduction

Fipronil is a phenylpyrazole insecticide which was first commercialized in 1993 (Gunasekara et al. 2007). Since December 2013, its agricultural application in European Union as no longer been authorized due to its acute risk to honeybees when used as a seed treatment for maize, reported by the European Food Safety statement (EFSA 2013). As in California (Lin et al. 2008), it is however still registered for urban use (flea treatments and termite control) and for limited agricultural applications (glasshouse specific crops). The presence of fipronil has been showed in urban runoff (Gan et al. 2012) and in United States urban rivers in concentrations around 20 ng.L⁻¹ (Gan et al. 2012, Stone et al. 2014, Weston & Lydy 2014). To our knowledge its presence is however not reported in French rivers.

Previous work (Cruz 2011) showed the presence of fipronil in Bordeaux (France) wastewater treatment plant (WWTP) effluents, which can lead to Garonne River contamination. It was then targeted in surface water samples but was not detected by the currently used solid-phase microextraction (SPME) method coupled to GC-MS/MS (detection limit \approx 2-4 ng.L⁻¹). This limit was however above its predicted no effect concentration (PNEC) which is very low, 0.77 ng.L⁻¹ (ANSES 2014a), due to its acute toxicity to aquatic organisms. The use of a sensitive tool able to detect fipronil even at these low levels of concentrations was then required. Passive samplers, such as POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), appeared to be a good alternative as they permit to decrease detection limits as they have a high capacity to accumulate pollutants (Ibrahim et al. 2013). Their deployment indeed permitted to detect fipronil and its metabolites in the Garonne River.

A sensitive method based on stir-bar sorptive extraction (SBSE) was then developed (Publication n°1) but due to passive sampling advantages as they give an integrated vision of water contamination (Munaron et al. 2012) it appeared relevant that we continue to work on passive approach to make the tool quantitative, by performing calibrations. To our knowledge, no POCIS calibration data are available for fipronil and its metabolites. Alvarez et al., (2014) and Jarosova et al., (2012) used POCIS for a qualitative approach but did not detected it.

The aim of this study was then to calibrate POCIS in order to monitor fipronil and its metabolites in the Garonne River.

2) Material and methods

a. Experimental

i. POCIS preparation

All POCIS used in this study were home-made (Togola & Budzinski 2007, Tapie et al. 2011, Belles, Tapie, et al. 2013). They were prepared with 200 mg of Oasis® HLB sorbent, formerly spiked with caffeine C13 as PRC, enclosed between two PES membranes held together by stainless steel ring (hole diameters=54 mm).

ii. Laboratory calibration design

POCIS were exposed in a 30 L glass exposure system. Tap water was renewed every day ($\approx 15 \text{ L}\cdot\text{day}^{-1}$), kept at constant temperature (16-19 °C) and constant hydrodynamic conditions (stirrer system at 80 rpm). Constant addition of a methanolic solution containing fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone ($\approx 10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) was performed in order to target a concentration at $500 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ in water (final proportion of methanol were under 0.1 %).

POCIS were removed in triplicate after 3, 6, 8, 12 and 15 days of exposure and stored at -20°C until extraction. Simultaneously, 9 mL of water was collected for fipronil and metabolites concentration determination.

iii. In situ calibration design

POCIS were exposed at Cadaujac, a site located in the Garonne River (Fig. 1) at the upstream of Bordeaux in stainless steel canisters. POCIS were removed in triplicate after 5, 10, 18 and 28 days of exposure. In parallel, water was daily collected in 2.5 L glass bottles for fipronil and metabolites concentration determination.

iv. Field application

POCIS were exposed during 1 month in canisters at 4 sites of the Garonne estuary (Fig. 1), 3 on the Garonne River (Bordeaux, Bègles and La Réole) and 1 on the Dordogne River (Pessac-sur-Dordogne) between April and September 2013. In order to validate the passive sampling results, grab samples were monthly collected in 2.5 L glass bottles.

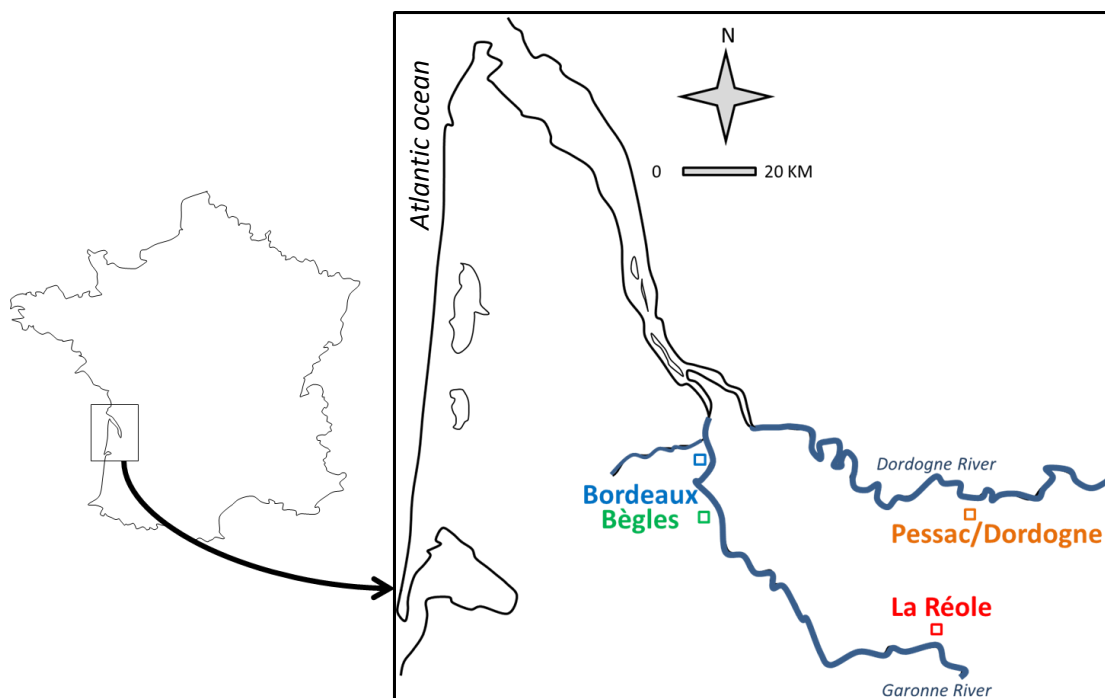


Fig. 1. Field calibration and sampling sites location

b. Extraction and analysis

i. Chemicals

Solvents were HPLC grade quality. Methanol (MeOH) was supplied by Atlantic Labo (Eysines, France) and ethyl acetate (EtAc) and dichloromethane (DCM) were supplied by ICS (Belin-Beliet, France). Milli-Q grade water was prepared from a Milli-Q system (Millipore SA, St Quentin les Yvelines, France) according to following criteria: total organic carbon < 2 ppb, resistivity 18.2 MΩ ° at 25 °C. Fipronil (CAS 120068-37-3), fipronil sulfide (CAS 120067-83-6), fipronil sulfone (CAS 120068-36-2), parathion methyl d6 (CAS 96740-32-8), caffeine C13 (CAS 202282-98-2) and caffeine d9 (CAS 72238-85-8) were high purity grade (>98 %) from Cluzeau Info Labo (Ste Foy la Grande, France).

ii. POCIS extraction

POCIS were extracted as described in Tapie et al., (2011) Briefly, POCIS were put at ambient temperature 1 hour before starting the extraction. POCIS were dismantled and sorbent was carefully transferred into glass solid phase extraction (SPE) cartridges (Supelco, Saint Quentin Fallavier, France), blocked with PTFE frits (20 μm porosity, Supelco, Saint Quentin Fallavier, France), with ultrapure water. Sorbent was dried under vacuum during 1 hour. In parallel, internal standard was added into elution vials.

Pesticides were eluted with a mix of MeOH and DCM: successively 10 mL of MeOH, 10 mL of MeOH/DCM (v/v, 50/50) and 10 mL of DCM). Extracts were concentrated to 3 mL by using a RapidVap vacuum. Residual MeOH was evaporated to dryness under nitrogen flow (99.995 % purity, Linde Gas) and dissolved in EtAc for fipronil and its metabolites GC-MS/MS analysis and in MeOH for PRC LC-MS/MS analysis.

Limit of quantification (LQ) of the POCIS extraction method were calculated by spiking the phase with fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone (calculated for signal to noise = 10, peak to peak method) and were 0.43, 0.46 and 1.00 ng per POCIS (2.15, 2.30 and 5.0 ng.g⁻¹) respectively.

c. Water extraction

i. SPME

Fipronil and its metabolites were extracted from laboratory calibration samples by solid phase micro-extraction (SPME). 9 mL of sample were transferred into SPME autosampler vials and spiked with parathion methyl-d6 (50 μL of 1 ng.g⁻¹, MeOH) as an internal standard. Extraction was provided by immersing a 65 μm polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) fiber in the sample, under agitation (250 rpm) at 50°C during 30 minutes. Compounds were desorbed during 10 min in the injector of the chromatograph set at 250 °C in pulsed splitless mode (25 psi, 1 min).

SPME method LQs were determined by spiking Milli-Q water with fipronil; fipronil sulfide and fipronil sulfone and were 0.44, 0.28 and 0.58 ng.L⁻¹ respectively.

ii. SBSE

Fipronil and its metabolites were extracted from freshwater samples by stir-bar sorptive extraction (SBSE) previously described in Publication n°1. After introducing a PDMS stir-bar (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany) coated with 24 μL of PDMS (10 mm length × 0.5 mm thickness) in the bottle

containing 100 mL of sample, extraction was carried out at controlled room temperature (20 °C) and stirred to 800 rpm with a multiple position magnetic stirrer during 16 h. Once the sorption step was over, stir-bars were removed, rinsed with 1 mL of Milli Q Water, carefully dried with a paper tissue and transferred into clean glass tubes placed in an autosampler. Glass tubes were automatically introduced in a thermal desorption unit (TDU). Compounds were thermally desorbed (splitless mode) from stir-bars and trapped in a continuous injection system (CIS) kept at -50 °C (solvent vent mode, vent flow: 100 mL.min⁻¹ vent pressure: 0.99999 psi). TDU temperature program started at 40 °C, set at 120 °C.min⁻¹ to 280 °C (held for 5 min). After desorption (total time: 8 min), CIS (splitless mode) program temperature was set at 10 °C.s⁻¹ to 280 °C (held for 5 min).

SBSE method LQs were determined by spiking Milli-Q water with fipronil; fipronil sulfide and fipronil sulfone and were 0.18, 0.05 and 0.15 ng.L⁻¹ respectively.

d. Analysis

iii. GC-MS/MS analysis

The chromatographic instrument was for both extraction methods a 7890 A system from Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA). Compounds were separated on a HP 5 MS UI column (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film thickness; 5 % phenylmethylsiloxan) (Agilent J&W GC columns) with helium (6.0) as carrier gas set at constant flow (1.1 mL.min⁻¹).

For SPME method, detector was a 7000 A GC MS Triple Quadrupole tandem mass spectrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) and for SBSE method, detector was a 7000 B GC MS Triple Quadrupole tandem mass spectrometer (Agilent technologies, Santa Clara, CA, USA). Both operated under multi reaction monitoring (MRM) mode (nitrogen 6.0 was used as collision gas), with an electronic impact (EI) source operated at 70 eV.

iv. LC-MS/MS analysis

LC separation was achieved with an HPLC system (Infinity 1290, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) using a C18 column (100 x 2.1 mm ; 1,7 µm ; Phenomenex, Torrance, CA, USA) at a temperature of 35°C. MeOH and Milli-Q water (with 0.1 % of acetic acid and 5 mM of ammonium acetate) were used for the gradient of the mobile phases. The spectrometer (6460, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) was operated with a positive electrospray ion source and multiple reactions monitoring mode using nitrogen as the collision gas.

e. Quality assurance and quality control

Sample preparations were performed in a room dedicated to the processing of matrices of low contamination level (the ng.L⁻¹ level), with equipment (balance, evaporator, glass tank...) dedicated to ultra-trace analysis and also dedicated glassware. The glassware was then calcinated at 450 °C overnight. All additions of matrix and standard solutions were controlled by gravimetry.

A blank sample (surrogate standards added directly into glass SPE cartridge containing 2 PTFE frits) and a control sample (surrogate standards and model compounds added directly into glass SPE cartridge containing 2 PTFE frits) were performed for each batch of experiments in order to check the background contamination and the analytical performance.

f. Theory

 i. Sampling rate determination

POCIS theory has been previously described (Alvarez et al. 2004). During the kinetic regime, the accumulation of pollutants in the receiving phase can be described by:

$$C_{POCIS} = \frac{C_w \times t \times Rs}{m_{phase}}$$

Where C_{POCIS} is the concentration of the pollutant in the receiving phase ($ng.g^{-1}$), C_w is the mean concentration of the pollutant in water during the time of exposure (t , in days), m_{phase} (g) is the mass of the receiving phase and Rs in the sampling rate ($L.j^{-1}$) of the pollutant. Rs represents the substance specific volume of water depurated per unit of time by the sampling device (Belles, Tapie, et al. 2013). It can be calculated (Rs_{cal}) under determined conditions by performing calibrations using Equation 1.

$$\text{Equation 1 : } Rs_{cal} = \frac{C_{POCIS} \times m_{phase}}{C_w \times t}$$

 ii. PRC dissipation rate determination

Environmental conditions such as water velocity or temperature can influence the accumulation of pollutants in the receiving phase but it can be corrected by the use of performance and reference compounds (PRC) (Mazzella et al. 2010, Belles, Tapie, et al. 2013, Lissalde et al. 2014) by using the proportionality existing between the sampling rate of the pollutant and the dissipation rate of the PRC (ke). ke can be calculated by using Equation 2, where PRC_{t0} is the PRC concentration ($ng.g^{-1}$) in the POCIS before exposition and PRC_t is the PRC concentration ($ng.g^{-1}$) in the POCIS after the exposure time (t , in days).

$$\text{Equation 2 : } Ke = - \frac{\ln(PRC_t / PRC_{t0})}{t}$$

 iii. Field application

The in situ sampling rate ($Rs_{in situ}$) can be calculated using Equation 3 and knowing the calibration sampling rate (Rs_{cal}) and the PRC dissipation rate under in situ ($Ke_{in situ}$) and calibration conditions (Ke_{cal}).

$$\text{Equation 3 : } Rs_{in situ} = \frac{Rs_{cal} \times Ke_{in situ}}{Ke_{cal}}$$

Finally, the mean concentration of the pollutant in water after the exposure time with POCIS prepared with 0.2 g of receiving phase can be calculated using Equation 4.

$$\text{Equation 4 : } C_w = \frac{C_{POCIS} \times 0,2}{Rs_{in situ} \times t}$$

3) Results and discussion

a. Calibration

Concentration of fipronil and of its metabolites in POCIS samplers and in water for laboratory and field calibrations are given in Tab. S. 1.

i. Accumulation in POCIS samplers: determination of sampling rates

Accumulation profiles in POCIS samplers for fipronil and its metabolites under laboratory and field conditions are given in Fig. 2. After 15 days of exposure, concentration factors were around 25-35 L.g⁻¹ for laboratory calibration and around 10-15 L.g⁻¹ after 28 days for field calibrations. Accumulation was then higher in laboratory POCIS than in field POCIS.

Uptake in the POCIS was fitted with a simple linear regression model with zero-interception. Linear regression parameters such as slope, its standard deviation (SD) and correlation coefficient (r^2) and calculated R_s (calculated using Equation 1) are given in Tab. 1.

Tab. 1. Linear regression parameters and sampling rates calculated for fipronil and its metabolites for laboratory and field calibration

	Laboratory calibration				Field calibration			
	slope	SD	r^2	R_s	slope	SD	r^2	R_s
fipronil	1.973	0.083	0.9690	0.40	0.464	0.027	0.9607	0.09
fipronil sulfide	1.296	0.064	0.9646	0.26	0.234	0.021	0.9137	0.05
fipronil sulfone	1.334	0.058	0.9729	0.27	0.176	0.016	0.9116	0.04

Linear regression correlation coefficients were in the range of 0.9618-0.9711 for laboratory calibration and in the range of 0.9119-0.9607 for field calibration. Fipronil showed good linearity in both calibrations while its metabolites showed better linearity in laboratory calibration. For field calibration, fipronil and its metabolites accumulation seemed to decelerate between 5 and 10 days and to accelerate between 18 and 28 days. This may be due to that conditions were more stable during laboratory calibration than during field calibration. Garonne River flow varied for instance between 190 and 325 m.s⁻¹ within the exposure period.

Fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone field R_s were lower by a factor γ 4.2, 5.5 and 7.6 respectively. Ibrahim et al., (2013) also observed field R_s (determined for polar pesticides) lower by a factor 3-5 than those of the laboratory experiment. This may be due to the difference of conditions. Togola and Budzinski, (2007) showed that the increase of temperature (5 to 21°C) can enhance R_s . In the present study, water temperature for the laboratory calibration ($\approx 16 - 19$ °C) was slightly higher than the one recorded for the field calibration ($\approx 10 - 13$ °C). Moreover hydrodynamic can have a significant influence on R_s as mixing reduces the thickness of the diffusion boundary layer and leads to an increase of pesticide mass transfer (Charlestra et al. 2012). The velocity of the two calibrations was not measured however Belles, (2012) also showed that R_s determined for pesticides in laboratory calibrations were higher than those determined in the Garonne River.

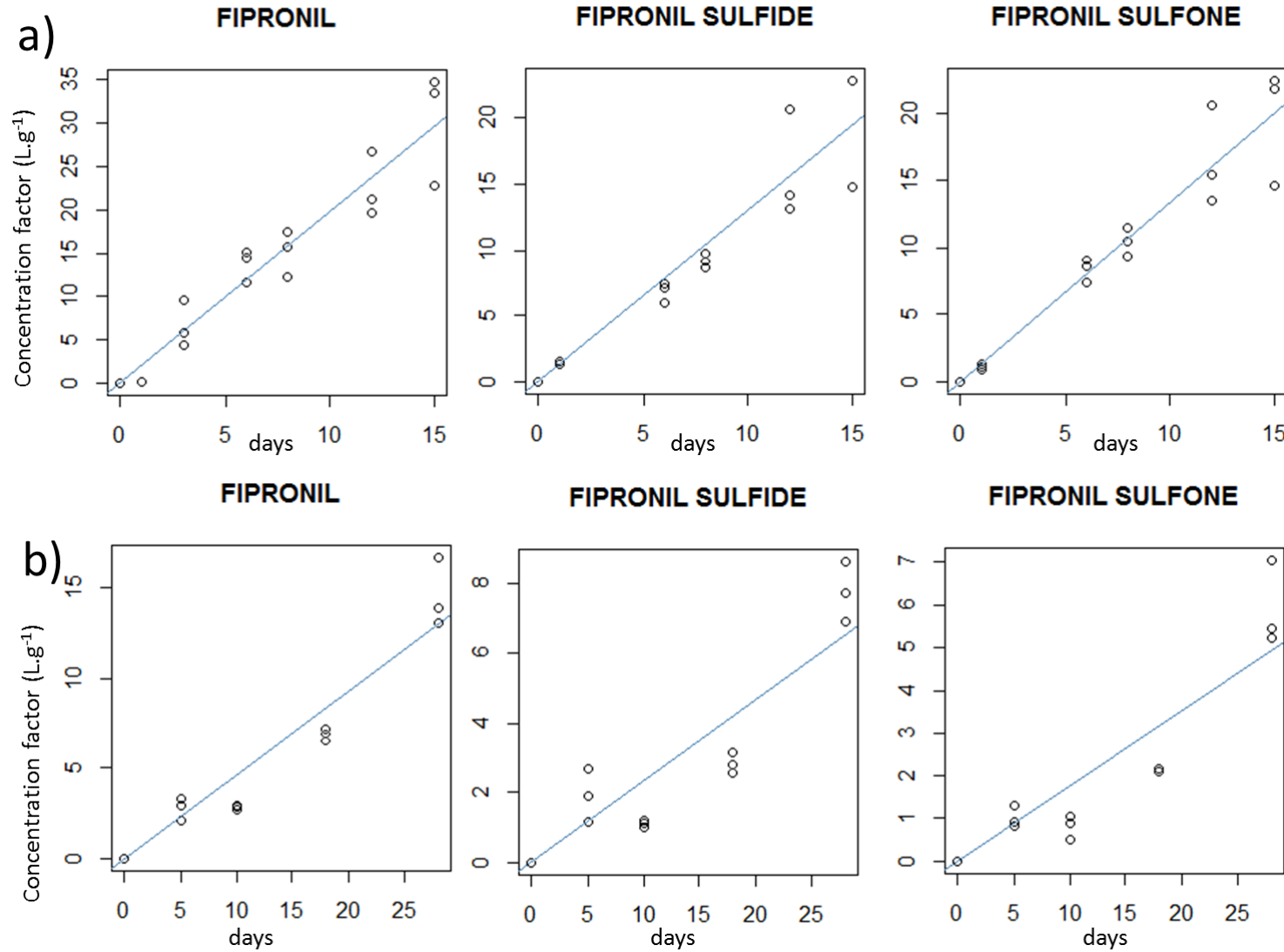


Fig. 2. Accumulation profiles in POCIS samplers for fipronil and its metabolites under laboratory (a) and field (b) calibrations

In this study (which have been carried out it parallel of this one), similar range of Rs were obtained for other pesticides such as carbendazim and chlortoluron ($R_s = 0.09 \text{ L.d}^{-1}$). Lower Rs were obtained for imidacloprid and simazine (0.03 and 0.04 L.d^{-1}).

To our knowledge fipronil and its metabolites were calibrated for the first time in POCIS. Shaw et al., (2009) determined R_s of 0.16 L.j^{-1} for fipronil by a laboratory calibration using SDB-RPS disks with a polyethersulfone membrane, which is very close to our value ($0.09\text{-}0.40 \text{ L.d}^{-1}$).

ii. PRC desorption: determination of caffeine C13 constant elimination

Caffeine C13 desorption under laboratory and field calibration was fitted by exponential regression (Fig. 3.). The dissipation rate in laboratory calibration was faster by a factor 2 than in the field calibration: 50 % of the initial amount was desorbed in 15 and 28 days, respectively. Derived k_e were calculated using Equation 2 and were 0.06 ± 0.01 for laboratory calibration and 0.026 ± 0.004 for field calibration. In the parallel study carried out by (Belles 2012), caffeine C13 dissipation rate for field calibration was 0.023

This is in accordance with the previous results as R_s were higher in laboratory calibration. There is indeed a relationship of proportionality between the R_s of the pollutant and the dissipation rate of the PRC (Belles, Tapie, et al. 2013).

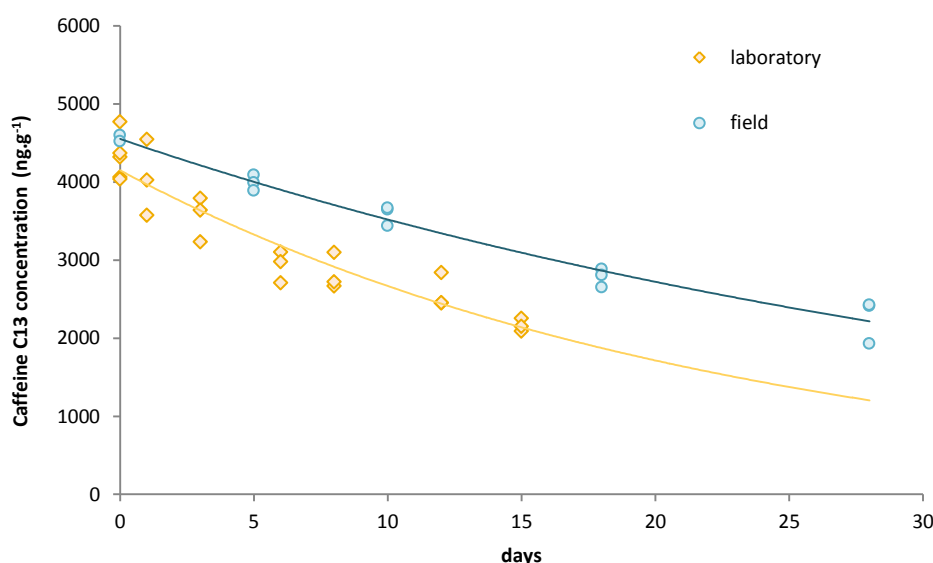


Fig. 3. Caffeine C13 desorption under laboratory and field calibration conditions

In the present study, the proportionality was not perfect: if the dissipation rate is lower by a factor 2 in field calibration, fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone R_s are lower by a factor 4, 5 and 8 respectively. PRC desorption and the accumulation of the different compounds was then not affected in the same way by the modification of exposure conditions. That highlights the complexity of calibrating precisely passive samplers due to the high number of factors that can influence the accumulation. Belles et al., (2013) showed a positive relationship between the uptake rates of diuron and irgarol and elimination rates of DIA and cyanazine determined under different stirring conditions, suggesting that the flow velocity on the uptake rate is corrected by the PRC dissipation.

Tab. 2. Laboratory and field calibrations data summary

	Laboratory calibration		Field calibration	
	ke Caffeine C13	Rs	ke Caffeine C13	Rs
fipronil		0.40		0.09
fipronil sulfide	0.06 ± 0.01	0.26	0.026 ± 0.004	0.05
fipronil sulfone		0.27		0.04

In the present flow velocity was not the only different factor between the two calibrations. The dissolved organic matter present in the Garonne River for instance may decrease the freely concentration of contaminants (Charlestra et al. 2012).

More investigations are then required in order to identify clearly the main parameters that control fipronil and its metabolite accumulation in POCIS. Laboratory and field calibrations data are summarized in Tab. 2.

iii. Limit of quantification determination

POCIS LQ (ng.L^{-1}) can be extrapolated as follow:

$$LQ = \frac{LQ \text{ phase}}{Rs \times t}$$

where LQ phase (ng) is the limit of quantification of the compound (0.43, 0.46 and 1.00 ng per POCIS for fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone) in the phase, Rs (L.d^{-1}) is the selected sampling rate and t (d) is the exposure time.

Considering the lower Rs values (*in situ* calibration) and 30 days of exposure, extrapolated LQ were 0.2, 0.3 and 0.8 ng.L^{-1} for fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone respectively.

For fipronil, it is the same than LQ obtained for SBSE method (Publication n°1). For fipronil sulfide and fipronil sulfone, these values are however slightly higher (0.05 and 0.15 ng.L^{-1} obtained by SBSE, respectively).

b. Field application

The deployment of POCIS showed the presence of fipronil and its metabolites in the four Gironde estuary studied sites. Phase concentrations after one month of exposure and caffeine C13 desorption rate are showed in Tab. 3.

Fipronil was detected in all samples, which is in accordance with results obtained by grab sampling and SBSE (Publication n° 1). Fipronil sulfide and fipronil sulfone however were not systematically detected especially at La Réole and Pessac-sur-Dordogne while they were detected by SBSE. This is due to limits of quantification obtained by POCIS (0.3 and 0.8 ng.L^{-1}) which are slightly higher than those obtained by SBSE (0.05 and 0.15 ng.L^{-1}).

Tab. 3. Phase concentration (ng.g⁻¹) and caffeine C13 desorption rate calculated for exposed POCIS

		13-05-22 La Réole	13-06-17 La Réole	13-07-16 La Réole	13-09-12 La Réole
ng.g ⁻¹	fipronil	6.03	4.58	4.23	12.19
	fipronil sulfide	< LQ	< LQ	0.16	2.27
	fipronil sulfone	< LQ	< LQ	1.08	5.86
ke	caffeine C13	0.02	0.04	0.09	0.03
		13-05-22 Pessac/Dordogne	13-06-17 Pessac/Dordogne	13-07-16 Pessac/Dordogne	13-09-12 Pessac/Dordogne
ng.g ⁻¹	fipronil	2.79	< LQ	4.64	14.93
	fipronil sulfide	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	8.88
ke	caffeine C13	0.02	0.03	0.03	0.04
		13-05-22 Bordeaux	13-06-17 Bordeaux	13-07-16 Bordeaux	13-09-12 Bordeaux
ng.g ⁻¹	fipronil	9.86	14.60	10.00	33.79
	fipronil sulfide	< LQ	29.75	< LQ	14.09
	fipronil sulfone	2.12	32.75	< LQ	17.68
ke	caffeine C13	0.03	0,03	0.04	0.06
		13-05-22 Bègles	13-06-17 Bègles	13-07-16 Bègles	13-09-12 Bègles
ng.g ⁻¹	fipronil	11.57	20.00	7.99	21.60
	fipronil sulfide	< LQ	7.64	8.35	2.67
	fipronil sulfone	< LQ	9.95	8.07	9.72
ke	caffeine C13	0.02	0.02	0.02	0.06

The elimination rates of caffeine C13 are mainly comprised between 0.02 and 0.04. This is in accordance with those obtained for field calibration (0.03). Higher elimination rates are obtained at La Réole (13-07-16) and at Bordeaux and Bègles (13-09-12) (0.09, 0.06 and 0.06 respectively). Using these *in situ* ke and Equation 3, *in situ* Rs were calculated considering the two calibrations and field water concentration was deduced using Equation 4.

The comparison between fipronil concentration obtained by passive sampling using laboratory and field calibration and fipronil concentration obtained by grab sampling is showed in Fig. 4.

Estimated concentrations using field calibration data are higher by a factor 2 than those estimated using laboratory calibration. Estimated concentrations using field calibration with PRC correction data are however in the same range than estimated using field calibration without PRC correction. This is because elimination rates of caffeine C13 determined for exposed POCIS are very close to the elimination rate determined for the field calibration and then *in situ* sampling rates are equivalent with the sampling rate determined for the field calibration (0.09 L.d⁻¹).

Mean concentrations determined with passive sampling (using laboratory and field calibration) are in the same range than those obtained by grab sampling for each site. Fipronil concentration levels are very low, mainly under 1 ng.L⁻¹. At La Réole and Pessac-sur-Dordogne sites, estimated POCIS concentrations by laboratory and field calibrations were both under fipronil PNEC (0.77 ng.L⁻¹). Grab sampling however shows peaks of concentrations superior to 0.77 ng.L⁻¹ that should have been smoothed by integrative approach. This highlights one of passive sampling drawbacks, as sometimes it could be important to access peak concentrations since it can play a role on mechanisms of toxic effects (Bundschuh et al. 2013). At Bordeaux and Bègles sites, a peak of concentration not visible with POCIS is also obtained in July at Bordeaux site by grab sampling. On the contrary, a peak of concentration is highlighted at Bègles sites between May and June by POCIS sampling but not by grab sampling. This may be due the grab sampling which can “miss” a peak of contamination.

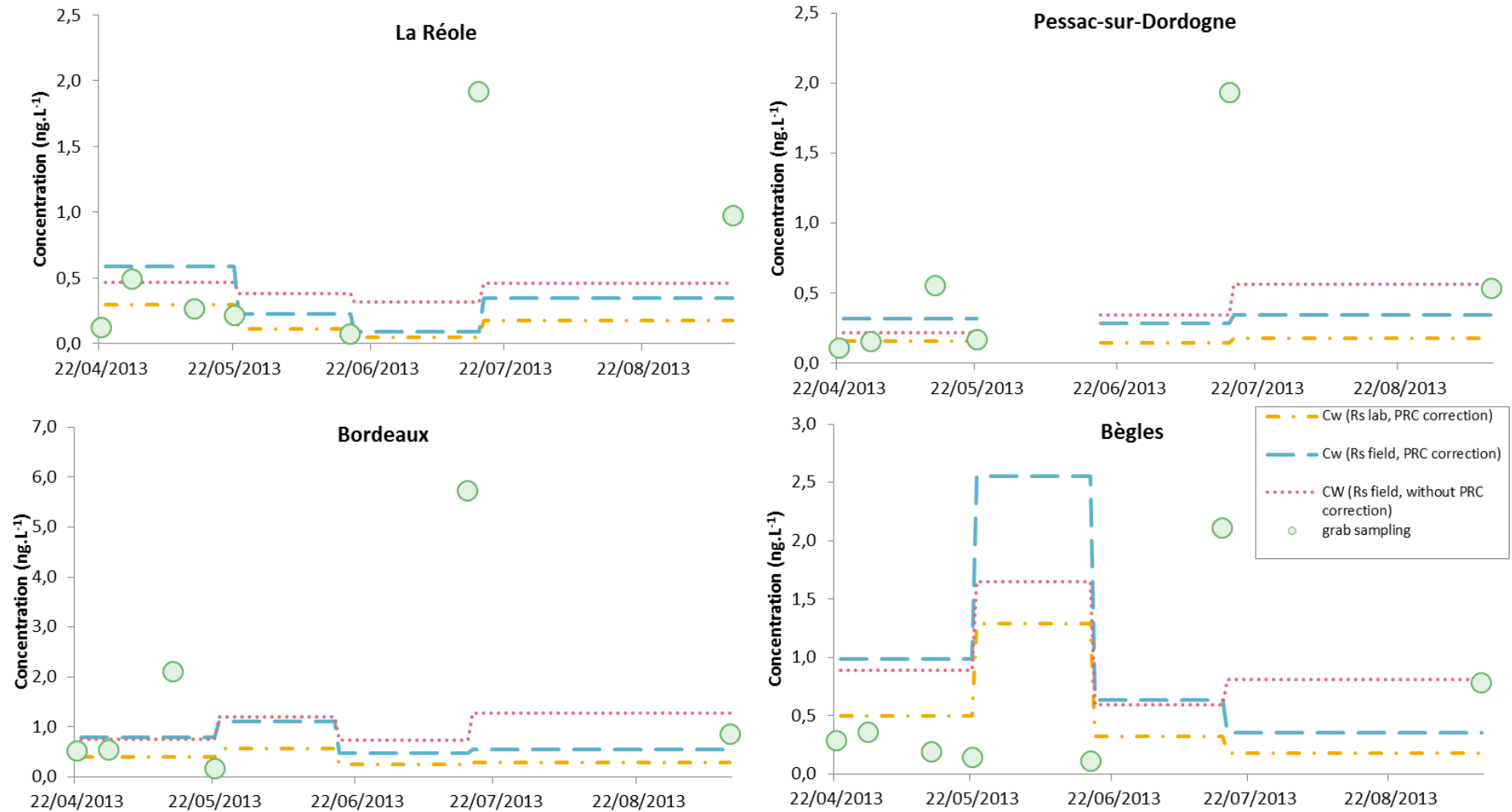


Fig. 4. Fipronil mean concentrations (Cw) (ng.L⁻¹) obtained by passive sampling using Rs laboratory (Rs lab) and Rs field, with and without PRC correction and grab sampling at La Réole, Pessac-sur-Dordogne, Bordeaux and Bègles sites

Concentrations were around 0.8 ng.L^{-1} which is very close to PNEC fipronil value which confirms that it is very important to improve the quantitative aspect of fipronil water concentration assessment.

The quantitative aspect of POCIS has been however recently criticized. (Harman et al. 2011) have pointed out that there is a lack of knowledge on process involved in POCIS accumulation and that PRC may not be able to correct properly sampling rates. (Lissalde et al. 2014) reported that the PRC approach was only suitable for application with POCIS as a quantitative sampler for some pesticides (chloroacetanilides and triazines) and their metabolites. Moreover, Belles, et al. (2013) observed a good proportionality between elimination rates of PRCs and sampling rates of chemicals. Then, one of the better compromised seemed to be the application of PRCs for *in situ* calibration (Mazzella et al. 2010).

4) Conclusions

A laboratory and *in situ* POCIS calibration were performed for the insecticide fipronil and two of its metabolites, fipronil sulfide and fipronil sulfone. Both calibrations showed good linearity and sampling rates were determined. To our knowledge, this is the first data available for these compounds. The desorption of caffeine C13 was also assessed for PRC approach.

The exposure of POCIS in the Garonne River revealed the presence of fipronil. Fipronil mean concentrations were calculated using the two previously determined sampling rates. They were very low ($\approx 1 \text{ ng.L}^{-1}$) but exceeded sometimes fipronil PNEC (0.77 ng.L^{-1}) and were in good agreement with concentrations determined by grab sampling. POCIS seemed then to be a good tool for fipronil monitoring in diluted waters such as estuaries. More investigations are then needed in order to improve knowledge about fipronil and its metabolites accumulation in POCIS and the influence of environmental conditions, such as water velocity or the presence of dissolved organic matter.

ACKNOWLEDGMENTS

The program ETIAGE, the program ARENBI, Agence de l'eau Adour-Garonne, CUB (Communauté Urbaine de Bordeaux), Lyonnaise des Eaux, Région Aquitaine and CPER A2E are acknowledged for financial support. Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund (ERDF).

The authors thank the French Ministry of Ecology, the French National Agency for Water and Aquatic Environments (ONEMA) as well as River Basin agencies for their financial support, as part of the 2012 national prospective campaign on emerging contaminants ("Etude prospective sur les contaminants émergents"). This study has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the "Investments for the future" Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45);

SUPPLEMENTARY DATA

Tab. S. 1. Calibrations data (POCIS and water concentrations) for fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone

days	FIPRONIL			FIPRONIL SULFIDE				FIPRONIL SULFONE				
	POCIS concentration (ng.g ⁻¹)			Water conc. (ng.L ⁻¹)		POCIS concentration (ng.g ⁻¹)		Water conc. (ng.L ⁻¹)		POCIS concentration (ng.g ⁻¹)		Water conc. (ng.L ⁻¹)
LABORATORY CALIBRATION												
1	14	17	15	336.7	640	626	548	425.8	313	434	377	340.8
3	1639	2171	1647	380.2	x	x	x	494.8	x	x	x	442.6
6	3578	4707	4528	311.4	2130	2555	2653	361.1	2629	2252	2780	305.4
8	7180	4995	6458	411.9	4895	4589	4305	502.1	5065	4138	4631	440.0
12	7683	7145	9716	363.9	5818	5411	8465	410.2	5577	4887	7429	361.3
15	12268	12746	8353	368.4	9874	9881	6403	433.3	8584	8352	5592	383.4
FIELD CALIBRATION												
5	1.62	1.04	1.42	0.49	0.41	0.29	0.18	0.15	0.30	0.19	0.21	0.23
10	2.14	2.23	2.34	0.79	0.15	0.17	0.18	0.15	0.21	0.12	0.25	0.24
18	5.34	5.64	5.92	0.82	0.37	0.40	0.45	0.14	0.55	0.53	0.54	0.25
28	10.20	10.87	13.04	0.78	0.98	1.10	1.22	0.14	1.40	1.45	1.88	0.27

Chapitre VII : Le fipronil et ses métabolites dans les eaux de surface en France métropolitaine et dans les DOM

I. PRESENCE DU FIPRONIL ET DE SES METABOLITES DANS LES EAUX DE SURFACE DE FRANCE METROPOLITAINE ET DES DEPARTEMENTS D'OUTRE-MER (SYNTHESE DES RESULTATS DE LA PUBLICATION N°4)	323
II. AUTRE VISUALISATION DES DONNEES	328
III. CONCLUSION	329
PUBLICATION N°4 : OCCURRENCE OF FIPRONIL AND ITS METABOLITES IN FRENCH SURFACE WATERS.....	331

I. Présence du fipronil et de ses métabolites dans les eaux de surface de France métropolitaine et des départements d'outre-mer (synthèse des résultats de la Publication n°4)

Parce qu'il est souvent quantifié à des concentrations supérieures à sa PNEC, le fipronil est apparu comme une molécule d'intérêt pour le suivi de la contamination de l'estuaire de la Gironde (Chapitre IV). Son utilisation n'étant pas liée à une spécificité locale, sa présence peut très bien être généralisée à l'ensemble des masses d'eau françaises, et, dans l'état actuel des connaissances, aucune étude n'en rapporte la présence. En effet, il s'agit d'un pesticide dont l'utilisation en France n'est autorisée que pour des applications en milieu urbain (anti-puces ou anti-termites) ou pour des applications en milieu agricole très restreintes et qui ne fait donc pas partie des molécules utilisées en plus grande quantité, et par conséquent qui ne fait pas partie des listes prioritaires de surveillance.

Ainsi, l'objectif de la Publication n°4 est de dresser un état des lieux de la présence du fipronil dans les eaux de surface françaises en s'appuyant sur un échantillonnage réalisé dans le cadre d'une étude prospective réalisée en 2012 qui s'intègre dans les travaux du plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques avec la mise à jour des listes de substances qui doivent faire l'objet d'une surveillance (INERIS 2014). Ainsi, des échantillons d'eau de surface ont été prélevés pour 115 sites de France métropolitaine répartis dans les 6 bassins des agences de l'eau (Artois Picardie, Rhin Meuse, Seine Normandie, Loire Bretagne, Adour Garonne et Rhône Méditerranée Corse) au cours de 3 campagnes (avril-juin, septembre-octobre et novembre-décembre). A noter que l'un des points forts de cette étude était la classification des sites selon leur type de pression, définis par la Direction de l'Eau et de la Biodiversité, avec des pressions de type agricole, industrielle ou urbaine en comparaison avec des sites dits de référence ou en mauvais état écologique. Finalement, 326 échantillons ont été collectés pour les eaux de surface de France métropolitaine. 3 campagnes ont également été réalisées pour échantillonner les eaux de surfaces des départements d'outre-mer (DOM) pour la Guadeloupe, la Martinique, la Guyane, Mayotte et l'île de la Réunion (5 sites par DOM).

Pour le fipronil, les fréquences de quantification vont de 57 % (Loire Bretagne) à 80 % (Seine Normandie) et ceux de dépassement de la PNEC vont de 29 % (Loire Bretagne) à 58 % (Artois Picardie) (Figure 110). A notre connaissance, il s'agit des premières données nationales rapportées pour le fipronil. Les concentrations médianes vont de 0,74 ng.L⁻¹ (Loire Bretagne) à 1,78 ng.L⁻¹ (Artois Picardie) et sont donc supérieures à la PNEC du fipronil (sauf pour le bassin Loire Bretagne). Ses métabolites, le fipronil sulfide et le fipronil sulfone, ont également été quantifiés à des concentrations médianes comprises entre 0,13-0,43 ng.L⁻¹ et 0,29-0,85 ng.L⁻¹, respectivement. A noter que les niveaux relevés en fipronil pour le bassin d'Adour Garonne (0,84 ng.L⁻¹) sont comparables à ceux relevés pour l'estuaire de la Gironde (\approx 0,5 ng.L⁻¹). Plus généralement, ces niveaux de concentrations sont comparables à ceux relevés dans les eaux de surface de certains états des Etats-Unis pour lesquels le fipronil n'est autorisé que pour des applications en zones non agricoles. Au nord de la Californie par exemple, le fipronil a été quantifié dans 88 % des cours d'eau urbains avec une concentration médiane de 21,2 ng.L⁻¹ (Weston & Lydy 2014) et au nord de San Francisco en concentrations allant de non détecté à 27,4 ng.L⁻¹ (Weston et al. 2015). En Floride, le

fipronil a également été détecté dans des eaux de surface en zone résidentielle à des concentrations allant de la non détection à 207,27 ng.L⁻¹ (Wu et al. 2015). A noter que le fipronil sulfide et le fipronil sulfone ont également été détectés dans ses trois études mais en concentrations inférieures à celles du fipronil.

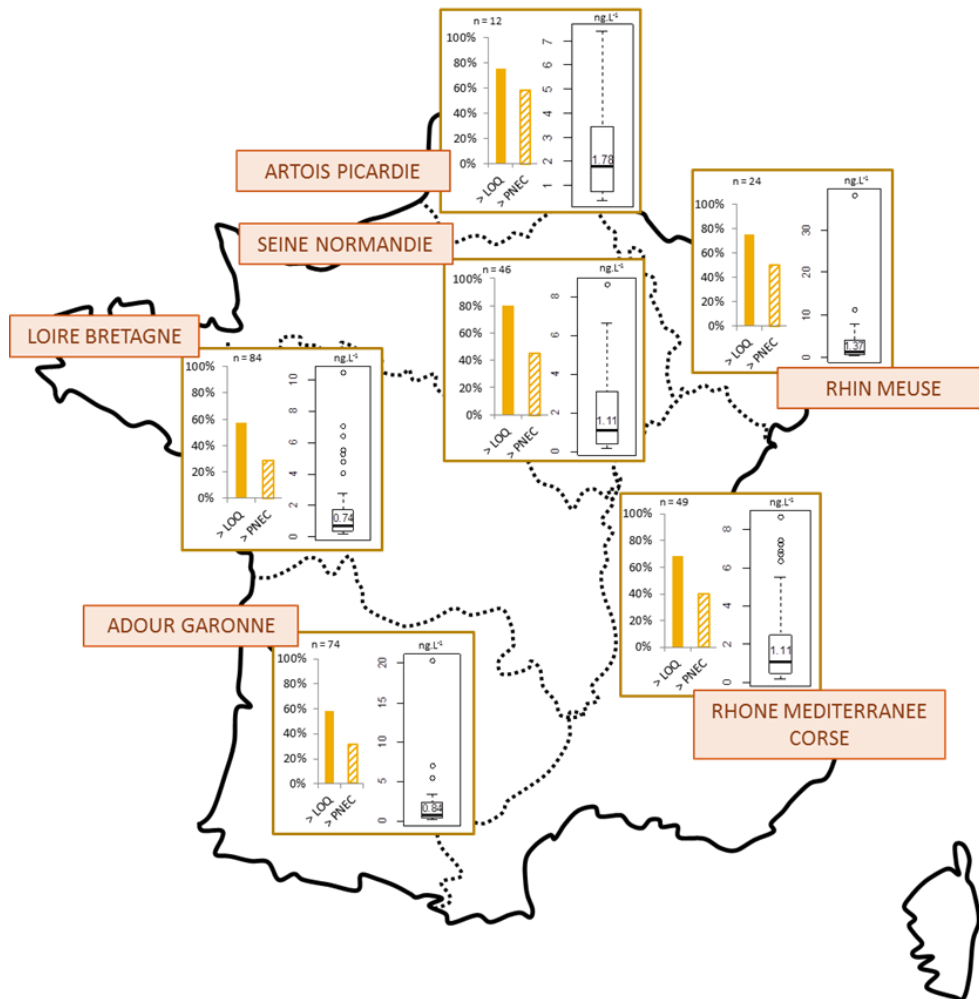


Figure 110. Pourcentage de quantification, de dépassement de la PNEC et concentrations (ng.L⁻¹) relevées pour chaque bassin

Le traitement des données en fonction du type de pression (agricole, industrielle ou urbaine) comparée à des sites de références ou dits en « mauvais état écologique » permet en revanche de mettre en avant des différences (Figure 111). Les sites de référence sont clairement discriminés de tous les autres types de pression pour la présence du fipronil et de ses métabolites, avec des taux de quantification inférieurs à 15 % et des taux de dépassement de la PNEC inférieurs à 1 %. Les sites avec pression urbaine sont également discriminés pour la présence du fipronil, avec la concentration médiane la plus élevée (1,60 ng.L⁻¹). Ces résultats sont en accord avec ceux observés pour l'estuaire de la Gironde, où le fipronil avait été quantifié aux plus fortes concentrations pour le site le plus urbanisé (Publication n°2).

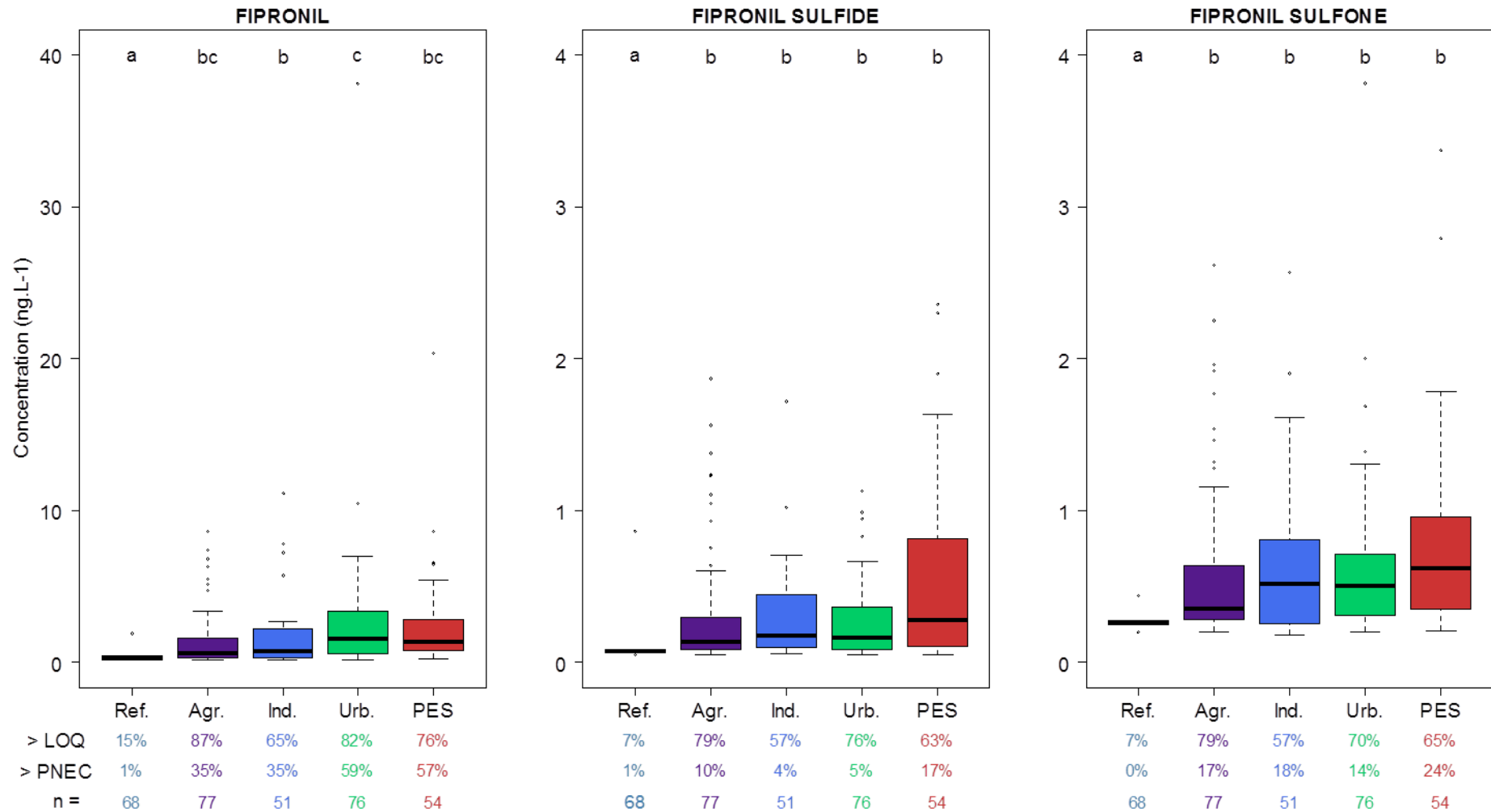


Figure 111. Concentrations, taux de quantification et de dépassement de la PNEC pour le fipronil, le fipronil sulfide et le fipronil sulfone en fonction du type de pression (Ref. = stations de référence ; Agr. = stations agricoles ; Ind. = stations industrielles ; Urb. = stations urbaines ; PES = stations en « mauvais état écologique »)

De même, cette « typologie urbaine » du fipronil a été observée pour des rivières aux Etats-Unis où le fipronil était plus fréquemment détectée pour les sites sous influence urbaine que pour ceux sous influence agricole (Stone et al. 2014). En Californie, ses concentrations étaient plus importantes pour les ruisseaux urbains (Weston et al. 2015) et en Floride le fipronil était plus souvent détecté aux niveau des lacs les plus urbanisés (Wu et al. 2015). Au contraire, les données obtenues pour les métabolites du S-métolachlore (un herbicide spécifiquement utilisé en agriculture) dans le cadre de la même étude montrent une prédominance de ces molécules en milieu agricole (INERIS 2014).

Tout comme il peut être fait pour le S-métolachlore et ses métabolites (Phillips, Wall, et al. 1999), le rapport des concentrations en fipronil sur celles de ses métabolites a été effectué afin d'obtenir des informations sur les sources potentielles. Pour comparaison, le rapport pour des échantillons de sortie de station d'épuration (calcul effectué avec les données obtenues Chapitre IV) a été ajouté.

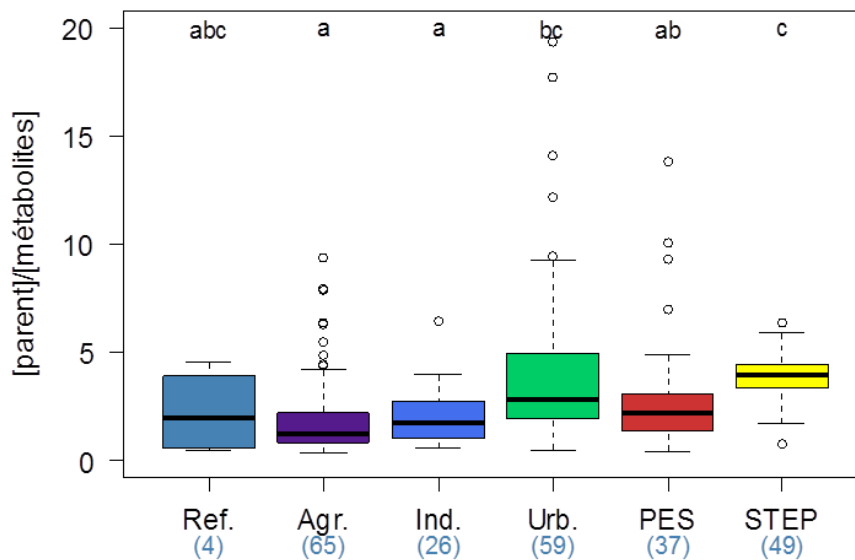


Figure 112. Rapport entre les concentrations en fipronil sur celles en métabolites (Ref. = stations de référence ; Agr. = stations agricoles ; Ind. = stations industrielles ; Urb. = stations urbaines ; PES = stations en « mauvais état écologique ; STEP = station d'épuration) (nombre de données)

Les rapports calculés pour les échantillons de sortie de stations d'épuration sont les plus élevés (médiane = 3,95) et sont statistiquement différents de tous les autres types d'échantillon, excepté pour les échantillons des sites à pression urbaine (médiane = 0,78) (et des sites de référence, mais seulement 4 rapports ont pu être calculés, en raison des faibles fréquences de quantification du fipronil et ses métabolites). Ces résultats semblent confirmer que l'une des sources du fipronil et de ses métabolites dans le milieu naturel pourrait être les rejets de station d'épuration. Par ailleurs, la concentration maximale en fipronil lors de cette étude (38,1 ng.L⁻¹) a été obtenue pour un site situé à 3 km en aval de deux stations d'épuration.

Pour ce qui est des DOM, les niveaux observés sont globalement plus faibles qu'en métropole. Sur les 75 échantillons au total, le fipronil n'est détecté que 27 fois et seules 7 valeurs sont supérieures à la PNEC. A noter que c'est en Martinique et en Guyane que les niveaux sont les plus élevés avec des concentrations médianes de 0,72 et 0,60 ng.L⁻¹ ce qui est comparable aux niveaux relevés pour les sites industriels ou agricoles de la métropole. Les concentrations médianes à la Guadeloupe et à Mayotte sont respectivement de 0,33 et 0,20 ng.L⁻¹ et le fipronil n'est jamais détecté à La Réunion, ce qui est comparable aux niveaux relevés pour les stations de référence de la métropole.

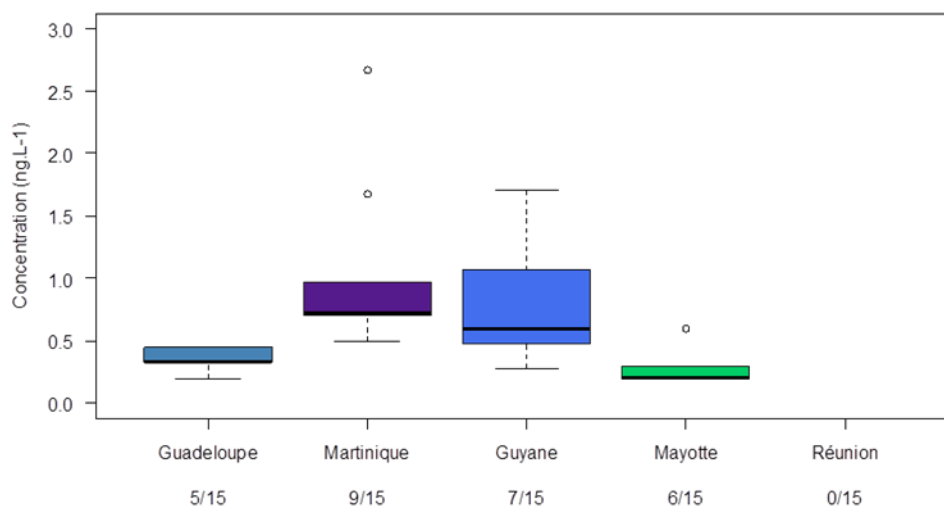


Figure 113. Concentrations (ng.L⁻¹) et nombre de quantification pour les eaux de surface des départements d'outre-mer

Les niveaux relevés dans les DOM sont donc relativement plus bas que ceux de métropole, ce qui peut traduire des différences d'usages. Une étude menée en 2002 en Guadeloupe, Martinique, Réunion et Guyane avait par ailleurs recherché le fipronil sans le détecter (Bocquené & Franco 2005), les limites de quantification n'étant cependant pas précisées.

Il serait ainsi intéressant d'avoir des informations spécifiques sur l'utilisation du fipronil dans les DOM dont les habitudes peuvent être différentes, notamment en ce qui concerne les traitements vétérinaires.

II. Autre visualisation des données

Lors d'une approche complémentaire (et préliminaire), les données ont également été traitées par un algorithme développé par Giraudel & Lek (2001) afin de les représenter sous forme de carte de Kohonen (*self organizing maps*). Ce type d'approche permet de mettre en évidence les proximités entre les différents individus. La carte obtenue pour les données concernant le fipronil (Figure 114) permet de visualiser rapidement les stations pour lesquelles les plus fortes concentrations en fipronil sont obtenues, comme par exemple la station du bassin Rhin-Meuse (site urbain) où la concentration mesurée en fipronil était de 38,1 ng.L⁻¹.

La carte de Kohonen peut permettre de mettre en évidence certaines spécificités qui peuvent être lissées par la représentation par « boîte à moustaches ». Une interprétation plus poussée sera à effectuer en complément de cette approche préliminaire et il sera notamment intéressant de comparer la carte du fipronil à celles obtenues pour ses métabolites.

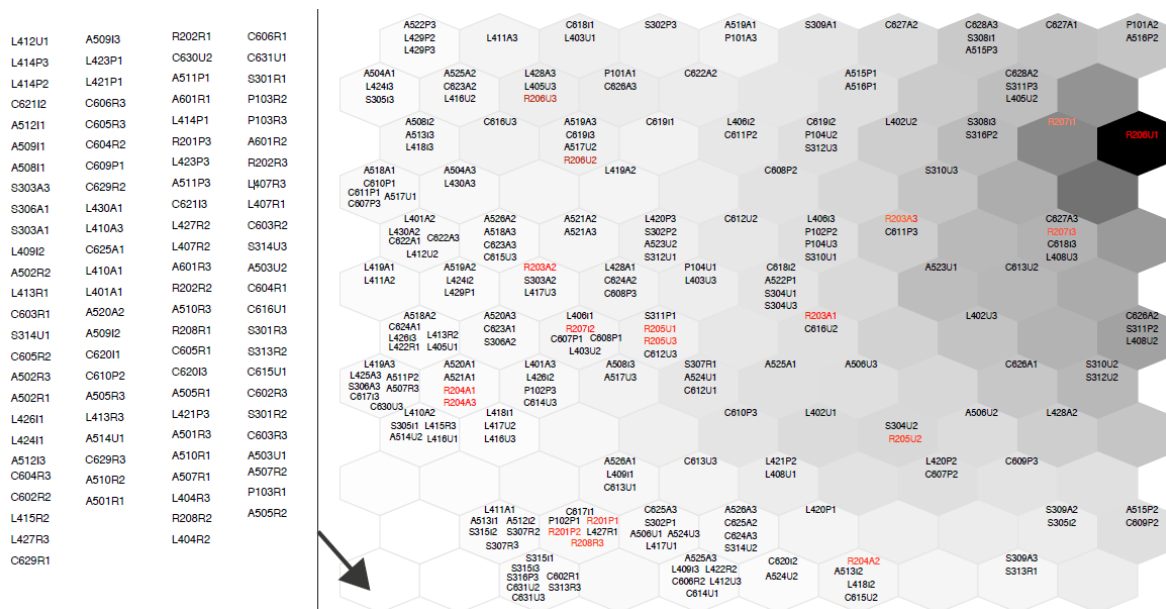


Figure 114. Représentation par carte de Kohonen des données obtenues pour le fipronil

III. Conclusion

Les résultats de cette étude prospective ont mis en avant la contamination généralisée des cours d'eau de France métropolitaine par le fipronil et ses métabolites. Dans l'état actuel des connaissances, il s'agit des premières données disponibles pour ces molécules dans les cours d'eau français. Les concentrations relevées sont relativement faibles, autour du ng.L^{-1} mais peuvent néanmoins représenter un risque potentiel, étant donné la forte toxicité du fipronil envers les organismes aquatiques ($\text{PNEC} = 0,77 \text{ ng.L}^{-1}$).

Si des différences en fonction du bassin géographique ne sont pas observées, les cours d'eau sont en revanche discriminés en fonction du type de pression qu'ils subissent. Ainsi, si le fipronil n'est que rarement détecté et en faibles concentrations dans les stations dites « de référence », les stations sous pression « urbaines » présentent les concentrations les plus importantes. Ceci est en accord avec les observations faites Chapitre IV, qui avaient montré qu'au sein de l'estuaire de la Gironde les concentrations en fipronil étaient plus importantes au site caractérisé par un faible débit de la rivière et la proximité d'une station d'épuration (site de Blanquefort). A noter que les concentrations en fipronil relevées pour l'estuaire de la Gironde s'inscrivent dans le même ordre de grandeur que celles du bassin Adour-Garonne.

La recherche du fipronil représente donc des enjeux non seulement pour l'hydrosystème girondin mais aussi à l'échelle nationale. Cependant, étant donné les faibles niveaux de concentrations, les techniques d'analyses utilisées doivent être particulièrement sensibles, ce qui n'est pas toujours le cas des techniques classiques. La SBSE, qui est la technique spécifiquement développée dans le cadre de cette thèse pour une analyse sensible du fipronil (Publication n°1), requiert par exemple l'utilisation de matériel analytique spécifique. Dans ce contexte l'utilisation des POCIS apparaît comme une bonne alternative. Le caractère accumulateur de cet échantillonneur passif permet d'abaisser les limites de détection et les données de calibration déterminées dans ces travaux permettent de l'utiliser comme un outil aux bonnes performances quantitatives (Publication n°3).

Ainsi le fipronil est un pesticide quelque peu atypique par rapport à ceux les plus communément recherchés qui sont généralement des molécules appliquées de manière saisonnière en grandes quantités pour l'agriculture. Si son origine urbaine a été confirmée par l'ensemble de ces travaux, c'est son origine dans les réseaux d'assainissement qui reste à éclaircir. Ainsi des études complémentaires seraient à mener en amont des stations d'épuration mais aussi au niveau des déversoirs d'eaux de pluie afin d'identifier la source principale du fipronil dans les réseaux (utilisation anti-termite, utilisation anti-puces par lavage des animaux, lessivage des sols ou lavage des mains après les avoir manipulés...) et de proposer une méthodologie de réduction.

Publication n°4 : Occurrence of fipronil and its metabolites in French surface waters

Pour soumission à Chemosphere

Justine Cruz^{1, 2}, Fabrizio Botta³, Jean-Luc Giraudel^{1, 2}, Karyn Le Menach^{1, 2}, Marie-Hélène Dévier^{1, 2},
Hélène Budzinski^{1, 2}

(1) University of Bordeaux, EPOC, Laboratoire de Physico- et Toxicochimie de l'Environnement, UMR 5808, F-33400 Talence, France

(2) CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France

(3) INERIS, Parc technologique ALATA, BP 2, 60 550 Verneuil-en-Halate

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the presence of the insecticide fipronil and two of its metabolites (fipronil sulfide and fipronil sulfone) in French surface waters. An extensive monitoring campaign was performed at 115 sites, leading to the collection of 326 samples extracted and analyzed with a very sensitive method based on stir-bar sorptive extraction. Results showed the widespread contamination of surface waters as fipronil was quantified in 65 % of samples, and fipronil sulfide and sulfone in 57 and 56 % of samples. Even if fipronil concentrations were quite low, they exceeded in 37 % of samples fipronil predicted no effect concentration (PNEC), which is very low (0.77 ng.L⁻¹), due to its potential high toxicity to aquatic organisms. The influence of the type of pressure was demonstrated: fipronil concentrations were statistically lower at reference sites while median concentrations obtained at industrial, urban and P.E.S. sites were superior to its PNEC

1) Introduction

As it is a precious resource, water pollution and its potential effects on the environment became a major source of concern for our modern society. In this context, the Water Framework Directive (WFD) was implemented in 2000 in order to reach a “good ecological and chemical status” for all ground and surface waters in the European Union (EU). The definition of this concept has been widely discussed, particularly from an ecological standpoint (Bouleau & Pont 2015). For the chemical aspect, considering the large number of pollutants in surface waters, a list of priority pollutants, reviewed every four years, was established. Now 45 priority substances are targeted (EU 2013) but a lot of relevant molecules are not listed such as fipronil. The use of this insecticide was suspended in the European Union in December 2013, due to its high acute risk to honeybees when used as a seed treatment for maize, reported by the European Food Safety Authority (EFSA) statement (EFSA 2013). Its use has been banned in France (Roche et al. 2009) since 2005 for similar reasons but it is still used in urban areas for flea and termite treatments and for limited agricultural applications (glasshouse specific crops).

In some states of USA, such as California or Florida, fipronil is also only registered for urban applications. It was for instance found in creeks in Suisun Marsh (northern San Francisco Bay, California) in concentrations from undetected to 27.4 ng.L⁻¹ and higher concentrations were obtained in creeks with urban influence (Weston et al. 2015). In northern California fipronil was found in 88% of urban waterbodies with a median concentration of 21.2 ng.L⁻¹ (Weston & Lydy 2014). These levels are quite low but fipronil can have chronic toxicity even at low levels of concentration (Wu et al. 2015). Its predicted no effect concentration (PNEC) is 0.77 ng.L⁻¹ (ANSES 2014a), which is very low. Moreover, its degradation products, fipronil sulfide and fipronil sulfone, are suspected to be more toxic than fipronil itself (Kurz et al. 2013). Considering this ecological challenge, it appeared important to monitor fipronil and its metabolites at very low levels of concentration. A very sensitive (limits of quantification under 0.05 ng.L⁻¹), based on stir-bar sorptive extraction was previously developed (Publication n°1). This quick and efficient method was successfully applied to diluted samples from the Gironde estuary, and revealed the presence of fipronil and its metabolites in low levels of concentrations (≈ 1 ng.L⁻¹) but sometimes exceeding the PNEC, particularly on urban areas (Publication n°2).

It is then pertinent to see if the presence of fipronil is a local issue or if it is generalized, by monitoring surface waters all over France. This study was carried out in the frame of an innovative and comprehensive approach, requested by the French Ministry of Ecology, under the Water Framework Directive (WFD) (2000/60/EC) (as part of the implementation of a national action plan on aquatic environment pollution (October 2010), in order to provide relevant information to update the list of substances to be included in future monitoring schemes. This French national monitoring campaign, piloted by ONEMA (the French national agency for water and aquatic ecosystems) and INERIS (the French national institute for industrial environment and risks) led to the collection of 326 samples in metropolitan French surface water and 15 samples in French overseas Departments surface waters, between April and December 2012, and showed the presence of emerging contaminants such as pharmaceuticals (Botta et al. 2014) or perfluoroalkyl substances (PFASs) (Munoz et al. 2015). One of the strong points of this prospective campaign was the collection of

samples considering the type of pressure such as urban, industrial or agricultural sites. The aim of the present study was to investigate occurrence of fipronil and its metabolites in French surface water but also to use the wide dataset in order to see the influence of the type of pressure.

2) Material and methods

a. Sampling strategy

River water samples were collected at 115 sites (Fig. 1) from the 6 different catchments areas defined by water agencies: Artois Picardie (AP), Rhin Meuse (RM), Seine Normandie (SN), Loire Bretagne (LB), Adour Garonne (AG) and Rhône Méditerranée Corse (RMC). Sites were classified by the Direction de l'Eau et de la Biodiversité (DEB, French Ministry of Ecology): reference (Ref.), agricultural (Agr.), industrial (Ind.), urban (Urb.) and "poor ecological status" (P.E.S.) sites (low occurrence of aquatic plants and biota). As far as possible 3 campaigns were performed in 2012 (April-June, September-October and November-December) leading to the collection of 326 samples.

For comparison, 3 campaigns were performed in French overseas Departments: Guadeloupe, Martinique, Guyane, Mayotte and Reunion. Only the presence of fipronil was investigated.

Samples were collected using glass bottles (previously rinsed 3 times with the site surface water), 30 cm under water surface and stored in a cooling box (5 ± 3 °C) pending shipment to the laboratory (within 24 hours). Upon arrival to the laboratory, surface water samples were filtered through glass fiber filter (pore size 0.7 µm, Whatman) and stored at -20°C in glass bottles until analysis.

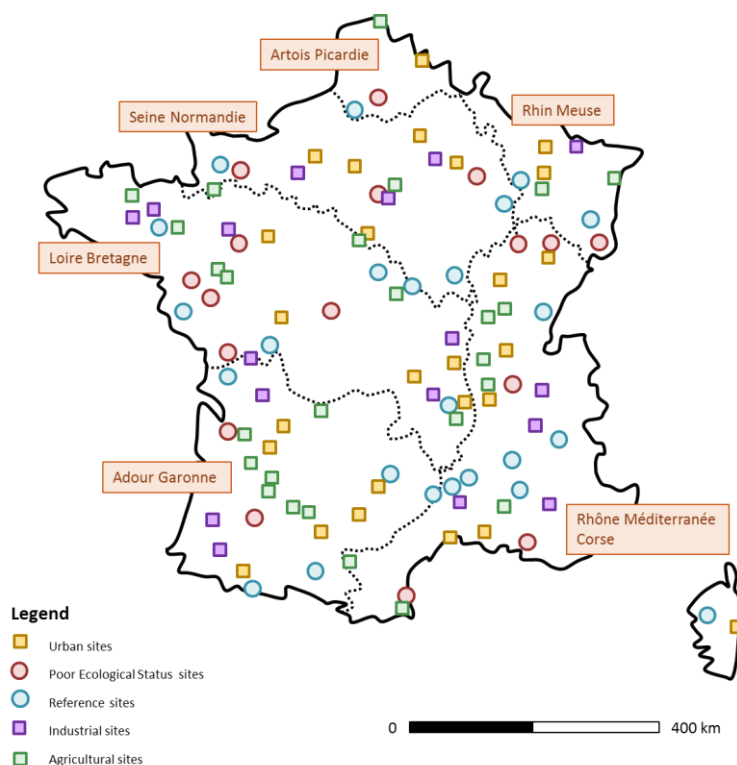


Fig. 1. Sampling sites (adapted from Botta et al., 2014)

b. Chemicals and solutions

Solvents were HPLC grade quality. Methanol (MeOH) was supplied by Atlantic Labo (Eysines, France) and ethyl acetate (EtAc) was supplied by ICS (Belin-Beliet, France). Milli-Q grade water was prepared from a Milli-Q system (Millipore SA, St Quentin les Yvelines, France) according to the following criteria: total organic carbon < 2 ppb, resistivity 18.2 MΩ ° at 25 °C. Fipronil, fipronil sulfide, fipronil sulfone were high purity grade (99 % for fipronil and its metabolites, 99.8 % for parathion-methyl d6) from Cluzeau Info Labo (Ste Foy la Grande, France). Standard solutions (natives and internal standards) were prepared in MeOH at a concentration of 10 ng.g⁻¹.

c. SBSE and GC-MS/MS analysis

The analysis of fipronil and its metabolites by SBSE and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry analysis (GC-MS/MS) was previously described in Publication 1. Briefly, 100 mL of surface water spiked with parathion-methyl d6 for internal calibration (100 µL) were stirred (800 rpm) with a PDMS stir-bar (10 mm length × 0.5 mm thickness ; Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany) during 16 hours.

Once the sorption step was over, the stir-bars were removed, rinsed with 1 mL of Milli Q Water, carefully dried with a paper tissue and transferred into clean glass tubes placed in an autosampler. Stir-bars desorption was carried out in the thermal desorption unit (TDU): temperature program started at 40 °C, set at 120 °C.min⁻¹ to 280 °C (held for 5 min) and compounds were trapped in the continuous injection system (CIS) kept at -50 °C. After des desorption (total time: 8 min), CIS temperature was increased to 280°C (10 °C .s-1) and analytes were transferred into the GC column.

The chromatographic instrument was a 7890 A system from Agilent technologies (Santa Clara, CA, USA). Detector was a 7000 A GC MS Triple Quadrupole tandem mass spectrometer (Agilent technologies, Santa Clara, CA, USA) operated under multi reaction monitoring (MRM) mode (nitrogen was used as collision gas, 6.0 purity, Linde Gas), with an electronic impact (EI) source operated at 70 eV.

d. Control and quality assurance

Sample preparations were performed in a room dedicated to the preparation of natural samples. The glassware was also dedicated and calcinated at 450 °C overnight. All additions of matrix and standard solutions were controlled by gravimetry.

The accuracy of the method was determined for each batch of experiments by extracting spiked samples at 0.5 ng.L⁻¹. Methods limit of quantification (MLOQ) were determined by extracting spiked samples. The signal to noise ratio (S/N) was determined by peak to peak method and MOLQ were calculated for S/N=10. Method performances are given Tab. 1.

Tab. 1. Method performances

n = 10	MLOQ (ng.L ⁻¹)	Accuracy (%)
fipronil	0,13 ± 0,05	98 ± 14
fipronil sulfide	0,03 ± 0,02	90 ± 6
fipronil sulfone	0,11 ± 0,07	94 ± 14

Performances of the method were checked before every batch of analysis and were compiled in a control card for quality control. SBSE blanks were obtained by desorption of an empty glass tube and were performed regularly during the analytical sequence: no contamination was observed.

e. Statistical analysis

Statistical tests were performed with the R statistical software (R version 2.15.3, R Core Team, 2013). Non parametric tests (Kruskall-Wallis) followed by a two by two comparison test were performed in order to establish differences between groups (by catchment areas or type of pressure). One major issue in monitoring studies is the treatment of data with a value inferior to the MLOQ as it can influence the interpretations (de Solla et al. 2012). MLOQ were then maximized with the standard deviation and were 0.18, 0.05 and 0.18 ng.L⁻¹ for fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone respectively. Data with a value inferior to MLOQ were replaced by 0 for group comparison but were excluded for graphical representation. It is then important to refer to the percentage of quantification.

3) Results and discussion

a. Global approach

All results for fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone concentrations are summarized in Tab. S. 1. Number of quantifications and number of PNEC exceedance for the 326 collected samples are given in Tab. 2. More of half positive fipronil samples were superior to its PNEC (0.77 ng.L⁻¹). This highlights that fipronil can be a molecule of interest for future French surface water monitoring schemes. Moreover, its metabolites, fipronil sulfide and fipronil sulfone exceeded fipronil PNEC values in 7 and 14 % of cases, respectively.

Tab. 2. Number of quantifications and of samples exceeding PNEC value

	Total samples	Quantifications		PNEC exceedance	
	Number	Number	%	Number	%
fipronil		213	65%	121	37%
fipronil sulfide	326	187	57%	24	7%
fipronil sulfone		182	56%	46	14%

No statistical differences of fipronil concentrations were observed over the 3 campaigns (Fig. 2) performed between April and December 2012, with medium of 0.88, 1.26 and 0.91 ng.L⁻¹, respectively. Frequencies of quantifications were however lower for the first campaign (60.2 %) than for the second and the third ones (67.3 % and 68.5 % respectively).

The absence of seasonally pattern suggests that fipronil may not be applied like others pesticides such as S-metolachlor for instance (applied in the spring) (Boithias et al. 2011) but is diffusively leached into water.

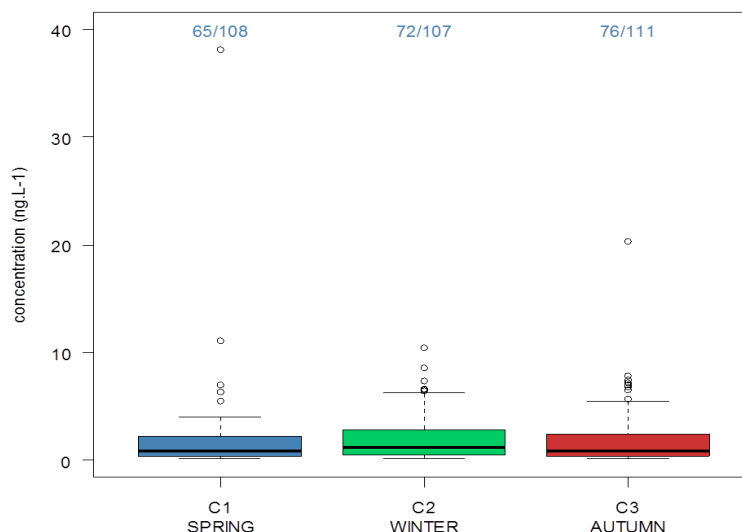


Fig. 2. Evolution of fipronil concentrations (ng.L⁻¹) over the 3 campaigns

4) Influence of catchment area and pressure typology

Numbers of quantifications, PNEC exceedances and median concentrations of fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone depending on catchment area are given in Tab. S.2. No statistical differences were observed for fipronil and its metabolites when examining the influence of catchment area.

In the case of fipronil, quantification frequencies ranged from 57 % (Loire Bretagne) to 80 % (Seine Normandie) and percentage of values exceeding the PNEC ranged from 29 % (Loire Bretagne) to 58 % (Artois Picardie) (Fig. 3.). To our knowledge, this is the first study to report on the widespread occurrence of fipronil in French surface waters. Median fipronil concentration ranged from 0.74 ng.L⁻¹ (Loire Bretagne) to 1.78 ng.L⁻¹ (Artois Picardie): they were superior to fipronil PNEC for every catchment area except for Loire Bretagne.

Median fipronil concentration in Adour Garonne catchment (0.84 ng.L⁻¹) was similar to these of the Gironde estuary (located in southwestern of France) which was around 0.5 ng.L⁻¹ (Publication 2).

Fipronil environmental metabolites, fipronil sulfide and fipronil sulfone concentrations were quantified at lower concentrations than fipronil, with median concentrations ranging from 0.13 to 0.43 and 0.29 to 0.85 ng.L⁻¹, respectively.

These low levels of fipronil and its metabolites are in accordance with those obtained in USA in locations where fipronil is only used for urban applications. In northern Californian fipronil was found in 88% of urban waterbodies with a median concentration of 21.2 ng.L⁻¹ (Weston & Lydy 2014). It was also found in creeks in Suisun Marsh (northern San Francisco Bay, California) in concentrations from undetected to 27.4 ng.L⁻¹ (Weston et al. 2015). In aquatic environments in residential areas in the Indian River Lagoon watershed (Saint Lucie County, Florida), fipronil medium concentrations ranged from undetected to 207.27 ng.L⁻¹ (Wu et al. 2015). Fipronil environmental metabolites were also quantified in lower concentrations than fipronil (Weston & Lydy 2014, Weston et al. 2015, Wu et al. 2015).

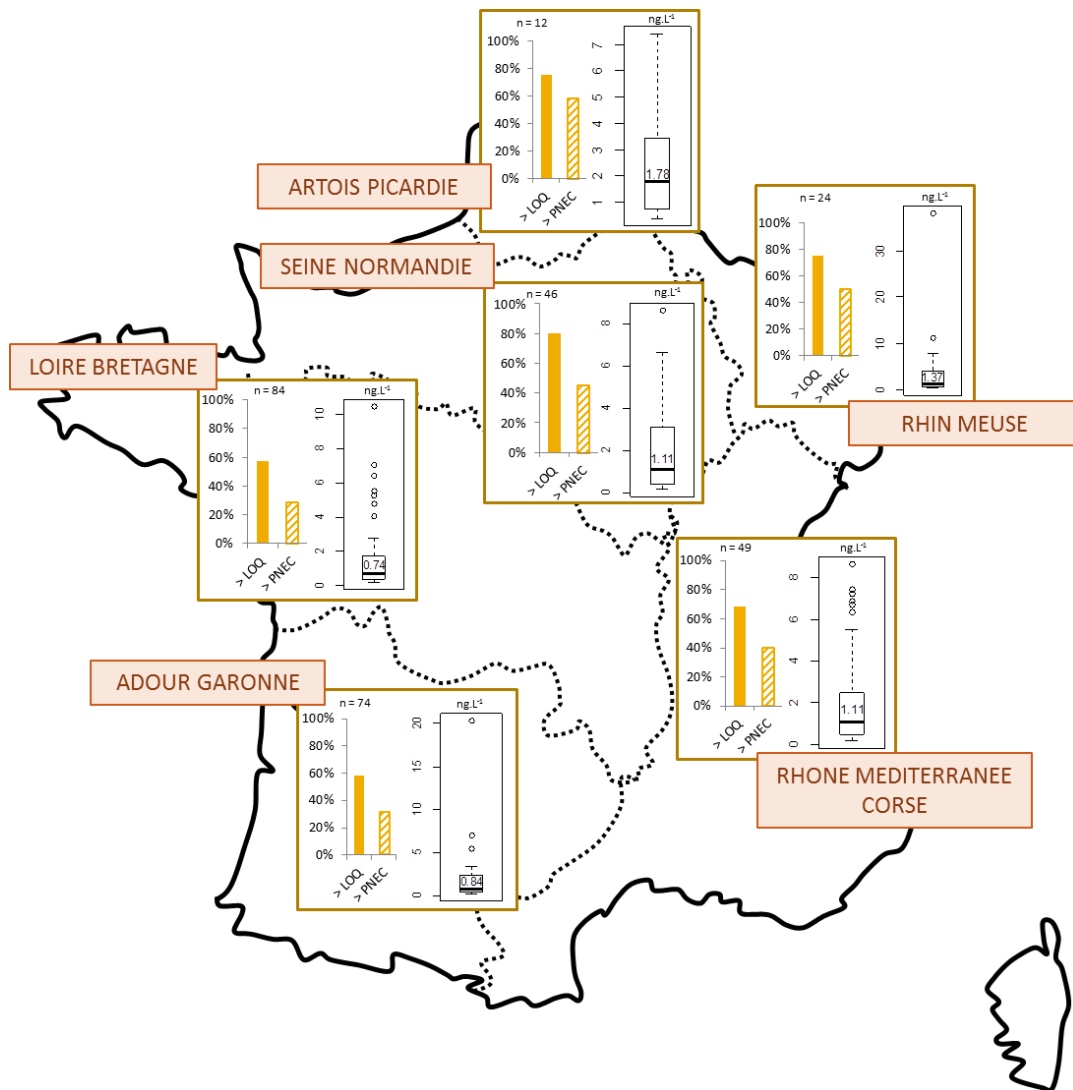


Fig. 3. Fipronil percentage of quantification and PNEC exceedances by catchment areas

Influence of the pressure typology was also investigated. Percentage of fipronil quantification ranged from 15 % (reference site) to 87 % (agricultural site) and percentage of values exceeding the PNEC ranged from 1 % (reference site) to 59 % (urban sites) (Fig. 4). Metabolites percentage of quantification ranged from 7 to 79 % and percentage of values exceeding the fipronil PNEC ranged from 1 to 24 %. Statistically differences were obtained. Reference sites were discriminated from all other types of pressure, and industrial sites were discriminated from urban sites. Median concentrations were 0.40 ng.L⁻¹ at reference sites, 0.59 ng.L⁻¹ at agricultural sites, 0.81 ng.L⁻¹ at industrial sites, 1.60 ng.L⁻¹ at urban sites and 1.35 ng.L⁻¹ at “poor ecological status” sites (Fig. 4).

For fipronil sulfide and fipronil sulfone, reference sites were discriminated from all others. Median concentrations were 0.08 ng.L⁻¹ at reference sites, 0.14 ng.L⁻¹ at agricultural sites, 0.18 ng.L⁻¹ at industrial sites, 0.18 ng.L⁻¹ at urban sites and 0.29 ng.L⁻¹ at “poor ecological status” sites for fipronil sulfide and 0.26 ng.L⁻¹, 0.36 ng.L⁻¹, 0.52 ng.L⁻¹, 0.51 ng.L⁻¹, 0.63 ng.L⁻¹ for fipronil sulfone respectively.

This confirms the “urban typology” of fipronil observed in the Gironde estuary (France) as fipronil was detected in higher concentrations in an effluent of the Garonne River which was characterized by a low flow ($< 1\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) but located in a urban catchment (Publication 2).

Moreover, the same trends were observed in U.S streams and rivers (Stone et al. 2014) where fipronil was more frequently detected in urban streams than in streams under agricultural or mixed influences. In California, fipronil concentrations were higher in creeks with urban influence (Weston et al. 2015) and in Florida maximum fipronil concentrations were most frequently detected in lakes surrounded by high density, zero lot-line housing (Wu et al. 2015).

Urban predominance of others typical wastewater biocides like mecoprop or diuron was also shown by Wittmer et al. (2010) while agricultural catchments were mainly influenced by the presence of agricultural pesticides, like atrazine or mesotrione.

In contrast, results obtained from the same sampling showed that specific agricultural pesticides such as S-metolachlor metabolites (metolachlor ESA and metolachlor OA) were found in higher concentrations at agricultural sites (INERIS 2014).

The influence of the type of pressure by area catchment on fipronil concentrations in surface waters was also investigated (Fig. S. 1). For Artois Picardie group, no statistical differences were observed but only 3 samples were extracted for each type of pressure. Fipronil was not however quantified in reference sites. For Rhin Meuse group, industrial and urban sites were statistically different from reference sites (median concentrations were 7.87, 1.74 and 0.49 ng.L^{-1} respectively). For Seine Normandie group, urban and poor ecological status sites were statistically different from reference sites (median concentrations were 3.18, 1.27 and 0.39 ng.L^{-1} , respectively). For Loire Bretagne group, agricultural and urban sites were statistically different from reference sites (median concentrations were 0.46, 1.52 and 0.35 ng.L^{-1} , respectively). Fipronil was never detected at reference sites from Adour Garonne group. Concentrations were statistically higher in agricultural, urban and poor ecological status sites (median concentrations were 0.52, 1.17 and 2.85 ng.L^{-1} , respectively). In Rhône Méditerranée group, concentrations were also statistically higher at agricultural, urban and poor ecological status sites than at reference sites (median concentrations were 1.52, 0.63, 1.35 ng.L^{-1} and 0.34 ng.L^{-1} , respectively).

All catchments did not show the same trends but in general fipronil was less quantified and at lower concentrations at reference sites and more quantified at urban sites. Median concentrations observed at urban sites were indeed superior to fipronil PNEC for every catchment.

CHAPITRE VII : Le fipronil et ses métabolites dans les eaux de surface françaises

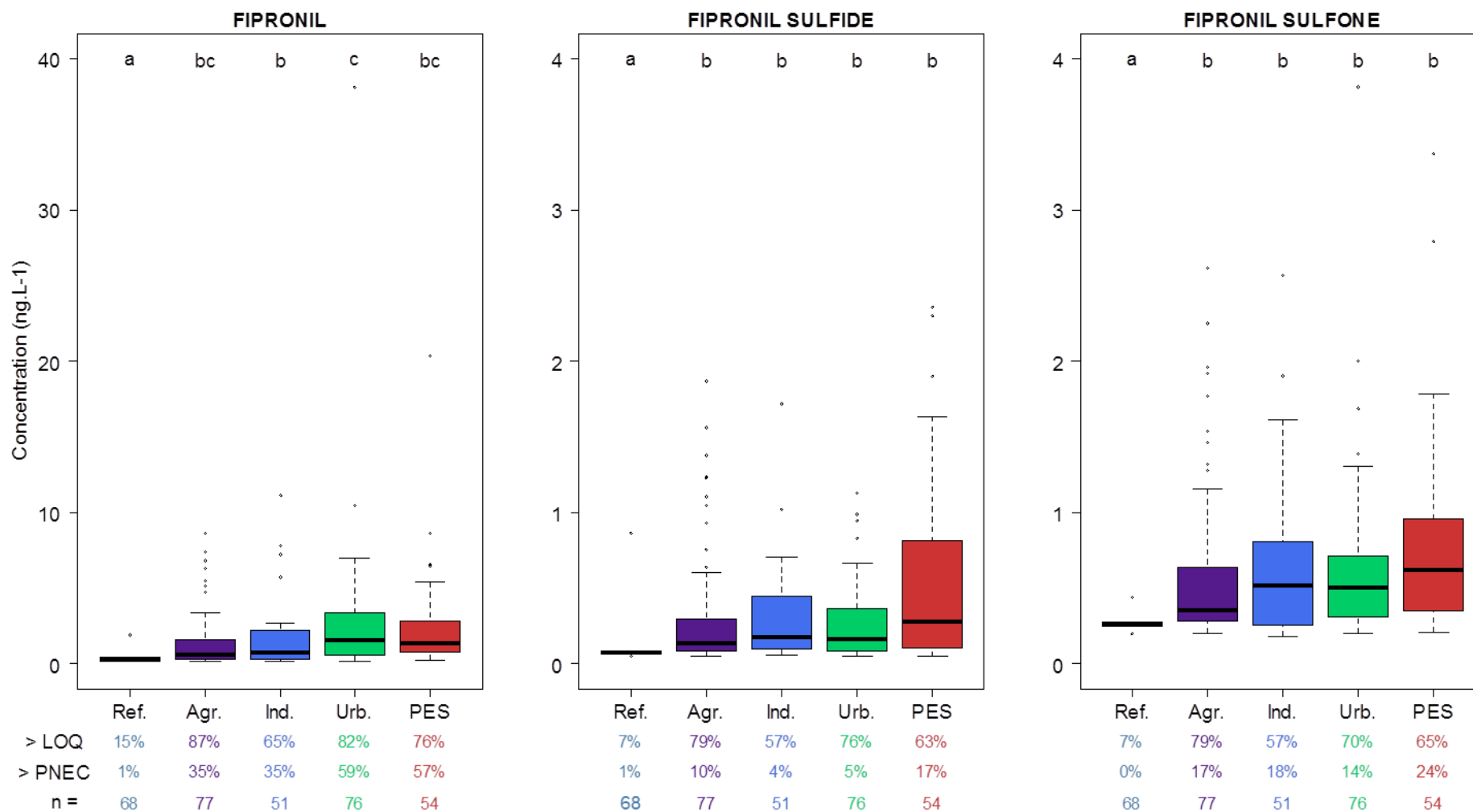


Fig.4. Fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone concentrations (ng.L⁻¹) in surface water, percentage of quantification and percentage of PNEC exceedances depending on the type of pressure (Ref. = reference sites ; Agr. = agricultural sites ; Ind. = industrial sites ; Urb. = urban sites ; PES = Poor Ecological Status sites)

b. Investigating sources of fipronil in surface waters

The ratio between metabolites and parent molecule concentrations can give some information about the proximity of sources. It is for example used for metolachlor and its metabolites, metolachlor ESA and metolachlor OA (Phillips, Wall, et al. 1999). Ratios between fipronil concentrations and the sum of fipronil sulfide and fipronil sulfone concentrations were calculated when possible for every type of pressures (Fig. 5).

For comparison, the ratio for wastewater treatment plants (WWTPs) effluents was calculated using data from Bordeaux WWTP (southwestern of France) where fipronil and its metabolites fipronil sulfide and fipronil sulfone can be found at concentrations around 35 ng.L^{-1} , 1 ng.L^{-1} and 9 ng.L^{-1} , respectively (Publication n°2). Ratios calculated at urban sites (median = 2.78) were statistically higher than those calculated at agricultural (median = 1.22) and industrial sites (median = 1.70). Ratios calculated for WWTPs effluent were statistically higher (median = 3.95) than all over types of samples, excepted urban sites (and reference sites but most likely because of the low number of values as fipronil and its metabolites concentration were often below LQ). That could confirm that river sources of fipronil are preferentially in urban areas, which can be linked to the presence of WWTPs. Maximum fipronil concentration (38.1 ng.L^{-1}) was for instance obtained at a site located less than 3 km downstream from two WWTPs. More information about fipronil degradation in water is however needed in order to confirm this hypothesis.

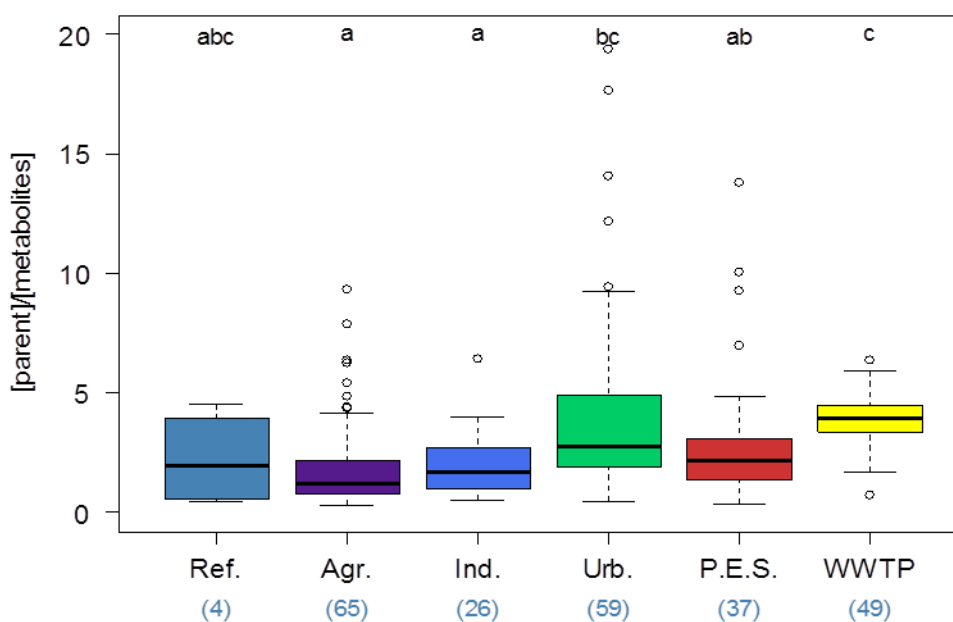


Fig. 5. Ratios between fipronil concentrations and the sum of fipronil sulfide and fipronil sulfone concentrations and fipronil concentration by type of pressure

Fipronil was present in California municipal WWTPs influents and could be present in effluents at concentrations around $30\text{-}60 \text{ ng.L}^{-1}$ (Weston and Lydy 2014) This study however showed that fipronil in urban surface waters was primarily associated with storm events as fipronil and its metabolites were rarely found in samples collected during dry season.

c. Fipronil occurrence in French overseas Departments

Fipronil concentrations, number of quantifications and PNEC exceedances in French Overseas Departments are given in Tab. S. 3. Higher number of quantification was obtained in Martinique samples and in contrast, fipronil was never detected in Reunion samples. Median concentrations were 0.33, 0.72, 0.60 and 0.20 ng.L⁻¹ in Guadeloupe, Martinique, Guyane and Mayotte samples respectively (Fig).

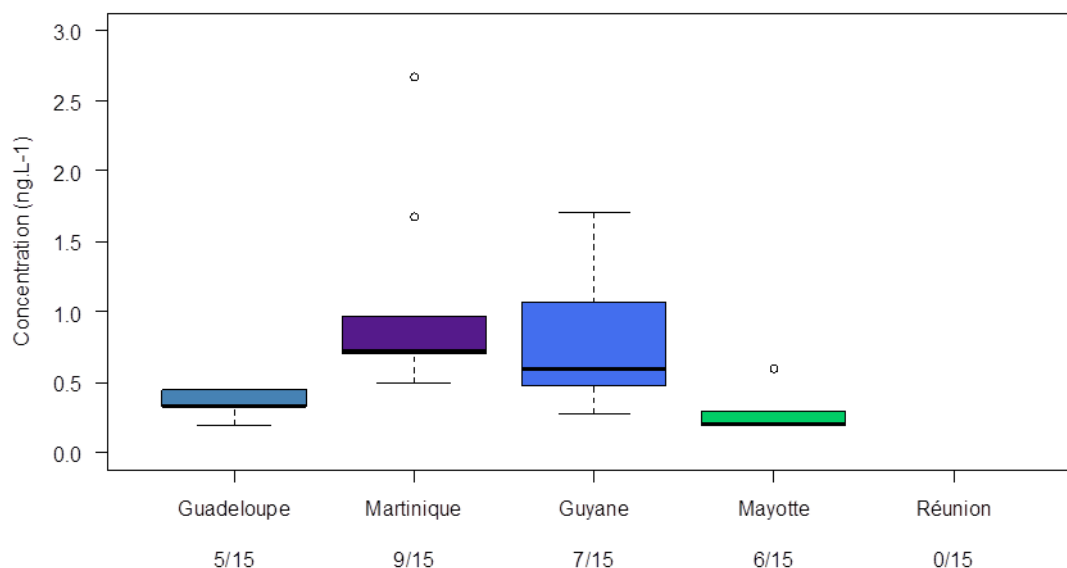


Fig. 6. Fipronil concentrations (ng.L⁻¹) in French overseas Departments samples

Levels found in Guadeloupe and Mayotte samples were in the same range of those previously found for reference sites while levels found in Martinique and Guyane samples are in the same range of those previously found in agricultural and industrial sites. French overseas Departments fipronil concentrations were then lower than those found in metropolitan France. This suggests that patterns of fipronil between French overseas Departments and metropolitan France be different and additional data is needed.

5) Conclusions

Results of a national campaign highlighted the widespread contamination of fipronil and its metabolites in French surface waters. The influence of the type of pressure was demonstrated: fipronil concentrations were statistically lower at reference sites while median concentrations obtained at industrial, urban and P.E.S. sites were superior to its PNEC (0.77 ng.L⁻¹). Then, even if concentrations are quite low, fipronil must be considered as a pollutant of interest for French water monitoring. Further investigations are then needed to document its presence in the Gironde estuary but also to understand its sources in WWTPs.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the French Ministry of Ecology, the French National Agency for Water and Aquatic Environments (ONEMA) as well as River Basin agencies for their financial support, as part of the 2012 national prospective campaign on emerging contaminants (“Etude prospective sur les contaminants émergents”). This study has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the “Investments for the future” Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45);

The authors also acknowledge funding from the INTERREG ORQUE SUDOE project (SOE3/P2/F591), the ETIAGE project (Agence de l’Eau Adour-Garonne, Lyonnaise des eaux), the ARENBI project as well as the Aquitaine Regional Council and the European Union (CPER A2E project). Europe is moving in Aquitaine with the European Regional Development Fund (ERDF)

SUPPLEMENTARY DATA

Tab. S.1. Fipronil, fipronil sulfone and fipronil sulfone concentrations (ng.L⁻¹)

St	Area	pres.	Fipronil			Fipronil sulfide			Fipronil sulfone		
			C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
101	AP	Agr.	1,78	7,42	0,64	0,30	1,38	0,44	0,84	2,62	1,54
102	AP	P.E.S.	0,40	2,64	0,77	<LQ	0,29	0,05	<LQ	0,86	0,29
103	AP	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
104	AP	Urb.	1,34	3,92	3,44	0,15	0,66	0,38	0,40	1,18	0,69
201	RM	P.E.S.	0,42	0,40	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
202	RM	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
203	RM	Agr.	3,47	0,49	5,20	0,18	0,13	0,30	0,54	0,29	0,95
204	RM	Agr.	0,35	1,12	0,37	0,06	0,21	0,07	0,23	0,21	0,23
205	RM	Urb.	1,33	3,94	1,66	0,12	0,38	0,11	0,29	0,28	0,29
206	RM	Urb.	38,10	1,40	1,81	0,22	0,23	0,16	3,81	0,75	0,67
207	RM	ind	11,12	0,81	7,87	0,60	0,10	0,64	2,57	0,27	1,35
208	RM	Ref.	<LQ	<LQ	0,49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
301	SN	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
302	SN	P.E.S.	0,44	1,42	1,02	0,06	0,27	<LQ	<LQ	0,38	1,40
303	SN	Agr.	<LQ	0,30	<LQ	<LQ	0,18	<LQ	<LQ	0,23	<LQ
304	SN	Urb.	2,51	4,02	2,61	0,23	0,37	0,19	0,72	0,31	0,69
305	SN	ind	0,19	2,41	0,38	<LQ	1,02	0,06	0,21	0,39	0,59
306	SN	Agr.	<LQ	0,59	0,21	<LQ	0,12	<LQ	<LQ	0,22	0,36
307	SN	Ref.	1,98	0,19	0,19	<LQ	<LQ	<LQ	0,44	<LQ	<LQ
308	SN	ind	2,28	NA	5,73	1,72	NA	0,62	1,61	NA	1,90
309	SN	Agr.	2,54	1,09	0,58	0,47	1,11	0,93	1,92	0,58	0,20
310	SN	Urb.	3,21	6,28	5,10	0,30	0,99	0,39	0,72	0,90	1,69
311	SN	P.E.S.	1,11	8,65	6,55	0,11	1,09	1,22	0,34	0,69	1,79
312	SN	Urb.	1,82	6,67	3,15	0,29	0,83	0,67	0,37	0,52	1,02
313	SN	Ref.	0,41	<LQ	0,39	0,87	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
314	SN	Urb.	<LQ	0,65	<LQ	<LQ	0,12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
315	SN	ind	0,35	0,20	0,33	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
316	SN	P.E.S.	NA	6,57	0,30	NA	0,75	<LQ	NA	1,78	<LQ
401	LB	Agr.	<LQ	0,48	0,63	<LQ	0,08	0,08	<LQ	0,35	0,27
402	LB	Urb.	4,08	5,28	5,55	0,23	0,67	0,45	<LQ	1,31	0,80
403	LB	Urb.	1,52	0,93	1,60	0,14	0,12	0,14	0,80	0,35	0,48
404	LB	Ref.	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ
405	LB	Urb.	0,39	6,45	1,46	0,06	1,13	0,18	0,29	2,00	0,62
406	LB	ind	1,20	2,20	2,67	0,12	0,53	0,31	0,25	0,81	0,79
407	LB	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
408	LB	Urb.	2,58	10,49	7,04	0,13	0,95	0,48	<LQ	0,73	1,39
409	LB	ind	0,78	<LQ	0,36	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ
410	LB	Agr.	<LQ	0,23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,24	<LQ
411	LB	Agr.	0,25	0,25	1,02	<LQ	0,08	0,14	<LQ	0,28	0,64
412	LB	Urb.	<LQ	0,22	<LQ	<LQ	0,09	0,06	<LQ	0,36	<LQ
413	LB	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	0,25	<LQ
414	LB	P.E.S.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
415	LB	Ref.	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	0,20
416	LB	Urb.	<LQ	0,92	0,30	<LQ	0,14	0,06	0,24	0,63	0,20
417	LB	Urb.	0,66	<LQ	0,68	0,05	0,05	0,12	<LQ	0,23	0,27
419	LB	ind	<LQ	0,71	0,44	0,06	0,23	0,15	0,19	0,19	0,52
419	LB	Agr.	0,30	0,46	0,25	0,09	0,41	<LQ	0,32	0,52	0,29
420	LB	P.E.S.	1,20	2,77	1,01	0,13	0,43	0,29	<LQ	0,29	0,38
421	LB	P.E.S.	<LQ	1,35	<LQ	<LQ	0,13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
422	LB	Ref.	0,23	<LQ	NA	0,07	0,05	NA	0,26	<LQ	NA
423	LB	P.E.S.	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ
424	LB	ind	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,16	0,08	<LQ	0,24	0,58
425	LB	Agr.	NA	NA	0,41	NA	NA	<LQ	NA	NA	0,30
426	LB	ind	<LQ	0,54	<LQ	<LQ	0,07	0,06	<LQ	0,23	0,26
427	LB	Ref.	0,46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
428	LB	Agr.	1,18	4,78	1,89	0,18	0,76	0,18	0,35	0,49	0,67
429	LB	P.E.S.	0,37	<LQ	0,29	0,11	0,13	0,11	0,29	0,75	0,65
430	LB	Agr.	<LQ	0,33	0,68	<LQ	0,10	0,14	<LQ	0,32	0,44

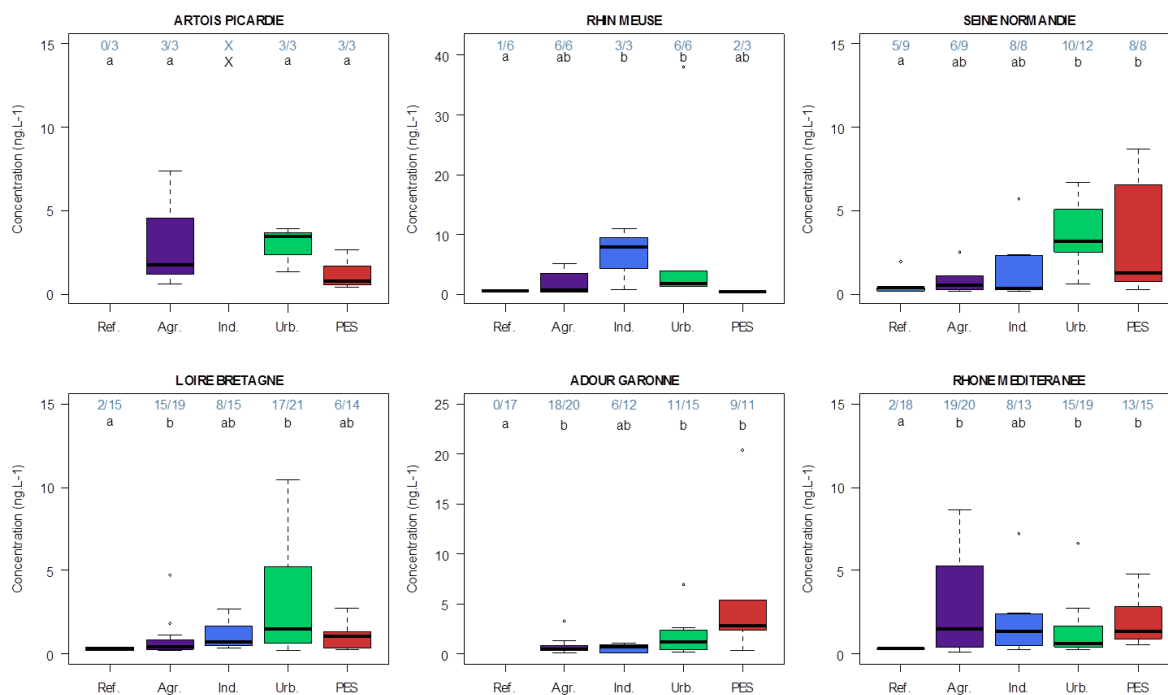
CHAPITRE VII : Le fipronil et ses métabolites dans les eaux de surface françaises

St	Area	pres.	Fipronil			Fipronil sulfide			Fipronil sulfone		
			C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
501	AG	Ref.	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ
502	AG	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
503	AG	Urb.	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA
504	AG	Agr.	0,29	NA	0,61	0,10	NA	0,13	0,57	NA	0,41
505	AG	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
506	AG	Urb.	0,50	2,65	2,46	0,06	0,59	0,27	<LQ	0,64	0,43
507	AG	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,28
508	AG	ind	<LQ	0,61	1,08	<LQ	0,10	0,06	<LQ	0,52	0,27
509	AG	ind	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
510	AG	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
511	AG	P.E.S.	<LQ	0,34	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,25	<LQ
512	AG	ind	<LQ	0,20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
513	AG	ind	0,19	0,95	0,95	<LQ	0,20	0,11	<LQ	0,22	0,52
514	AG	Urb.	<LQ	0,22	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	0,20	NA
515	AG	P.E.S.	3,24	5,42	5,42	0,82	2,30	1,30	1,65	0,83	1,23
516	AG	P.E.S.	2,45	2,85	20,36	0,87	1,64	2,36	1,49	2,79	3,37
517	AG	Urb.	0,42	1,17	0,89	0,06	0,26	0,07	0,37	0,68	0,31
518	AG	Agr.	0,20	<LQ	0,35	0,08	0,07	0,13	0,45	0,26	0,31
519	AG	Agr.	1,32	0,46	1,38	0,26	0,11	0,26	1,77	0,29	0,59
520	AG	Agr.	0,34	<LQ	0,39	0,06	<LQ	0,09	0,24	<LQ	0,23
521	AG	Agr.	0,32	0,58	0,96	0,07	0,25	0,19	0,22	0,40	0,31
522	AG	P.E.S.	2,40	NA	0,48	0,14	NA	0,11	0,63	NA	0,63
523	AG	Urb.	7,03	1,59	NA	0,05	0,23	NA	0,71	0,32	NA
524	AG	Urb.	2,30	<LQ	NA	<LQ	0,13	NA	0,37	<LQ	NA
525	AG	Agr.	3,35	0,80	0,36	<LQ	0,17	0,06	0,42	0,59	<LQ
526	AG	Agr.	0,88	0,34	0,63	<LQ	0,13	0,07	<LQ	0,34	<LQ
601	AG	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
602	RMC	Ref.	0,41	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
603	RMC	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
604	RMC	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
605	RMC	Ref.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
606	RMC	Ref.	<LQ	0,27	<LQ	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
607	RMC	P.E.S.	0,97	3,00	0,82	0,09	0,47	0,07	0,29	0,44	0,42
608	RMC	P.E.S.	0,93	2,85	1,35	0,09	0,46	0,16	0,25	0,82	0,31
609	RMC	P.E.S.	<LQ	1,11	2,49	<LQ	1,90	0,68	<LQ	0,39	0,46
610	RMC	P.E.S.	0,62	<LQ	2,84	<LQ	<LQ	<LQ	0,45	<LQ	0,21
611	RMC	P.E.S.	0,85	1,82	4,80	0,07	0,61	0,32	0,37	0,80	1,06
612	RMC	Urb.	2,25	1,96	1,47	<LQ	0,23	0,10	0,41	0,51	0,32
613	RMC	Urb.	0,63	6,68	0,92	<LQ	0,51	0,07	<LQ	1,26	<LQ
614	RMC	Urb.	0,37	NA	0,50	0,08	NA	0,05	<LQ	NA	0,29
615	RMC	Urb.	<LQ	0,47	0,43	<LQ	0,27	0,11	<LQ	0,25	0,32
616	RMC	Urb.	<LQ	2,75	1,40	<LQ	0,18	0,06	<LQ	0,59	0,56
617	RMC	ind	0,44	NA	0,30	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	0,30
618	RMC	ind	1,35	2,50	7,22	0,15	0,20	0,38	0,99	0,72	1,55
619	RMC	ind	0,64	2,39	1,36	0,45	0,71	0,22	0,77	1,05	0,61
620	RMC	ind	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
621	RMC	ind	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	<LQ
622	RMC	Agr.	0,19	2,21	0,34	0,11	0,40	0,10	0,36	1,16	0,32
623	RMC	Agr.	0,35	0,55	0,54	0,10	0,15	0,12	0,26	0,59	0,33
624	RMC	Agr.	0,28	1,52	0,67	0,05	0,19	0,08	0,29	0,26	<LQ
624	RMC	Agr.	<LQ	0,51	0,41	<LQ	0,09	0,05	<LQ	<LQ	<LQ
625	RMC	Agr.	5,50	8,64	0,41	0,61	1,24	0,06	0,64	0,70	<LQ
626	RMC	Agr.	6,35	2,81	2,25	1,87	1,05	0,23	1,96	1,32	0,95
627	RMC	Agr.	NA	5,16	7,44	NA	1,23	0,64	NA	2,25	1,28
628	RMC	Ref.	<LQ	<LQ	6,87	<LQ	<LQ	1,56	<LQ	<LQ	1,46
630	RMC	Urb.	NA	<LQ	0,56	NA	<LQ	<LQ	NA	<LQ	0,24

Tab. S. 2. Number of quantifications, PNEC exceedances and median concentrations of fipronil, fipronil sulfide and fipronil sulfone depending on catchment area

	fipronil	fipronil sulfide	fipronil sulfone
ARTOIS PICARDIE (12 samples)	-	-	-
Number of quantifications	9	8	8
	75%	67%	67%
Number of samples > PNEC	7	1	5
	58%	8%	42%
MEDIAN CONCENTRATION	1,78	0,34	0,85
RHIN MEUSE (24 samples)	-	-	-
Number of quantifications	18	15	15
	75%	63%	63%
Number of samples > PNEC	12	0	4
	50%	0%	17%
MEDIAN CONCENTRATION	1,37	0,18	0,29
SEINE NORMANDIE (46 samples)	-	-	-
Number of quantifications	37	26	27
	80%	57%	59%
Number of samples > PNEC	21	9	9
	46%	20%	20%
MEDIAN CONCENTRATION	1,11	0,43	0,59
LOIRE BRETAGNE (84 samples)	-	-	-
Number of quantifications	48	51	48
	57%	61%	57%
Number of samples > PNEC	24	2	7
	29%	2%	8%
MEDIAN CONCENTRATION	0,74	0,13	0,35
ADOUR GARONNE (74 samples)	-	-	-
Number of quantifications	43	38	39
	58%	51%	53%
Number of samples > PNEC	23	6	7
	31%	8%	9%
MEDIAN CONCENTRATION	0,84	0,13	0,42
RHONE MEDITERRANEE CORSE (49 samples)	-	-	-
Number of quantifications	58	49	46
	68%	58%	54%
Number of samples > PNEC	34	6	14
	40%	7%	16%
MEDIAN CONCENTRATION	1,11	0,18	0,48

Fig. S. 1. Influence of the type of pressure by catchment area



Tab. S.3. Fipronil concentrations, number of quantifications and PNEC exceedances in French overseas departments

	Guadeloupe	Martinique	Guyane	Mayotte	Reunion
	<LQ	0.91	<LQ	<LQ	<LQ
	<LQ	2.67	0.87	<LQ	<LQ
	0.45	0.97	<LQ	<LQ	<LQ
	0,33	<LQ	<LQ	0.60	<LQ
	<LQ	<LQ	0.57	0.21	<LQ
	<LQ	0,50	<LQ	<LQ	<LQ
	<LQ	0.70	1.7	0.20	<LQ
	<LQ	0,50	0.6	<LQ	<LQ
	0.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	<LQ	<LQ	<LQ	0.2	<LQ
	<LQ	0.71	<LQ	<LQ	<LQ
	<LQ	1,68	1,27	<LQ	<LQ
	0.45	0.72	0.38	<LQ	<LQ
	0.33	<LQ	<LQ	0.30	<LQ
	<LQ	<LQ	0.28	0.20	<LQ
Number of quantifications (/15)	5	9	7	6	0
PNEC EXCEEDANCES	0	4	3	0	0

Chapitre VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux eau, air et sols d'un Château viticole

I. TENEURS EN PESTICIDES DANS LES SOLS	352
1) <i>Approche préliminaire</i>	352
2) <i>Suivi long terme</i>	353
a. Variabilité saisonnière : suivi mensuel.....	356
i. Molécules appliquées pour les traitements de l'année 2013	356
ii. Molécules non appliquées pour les traitements 2013	359
b. Variabilité saisonnière : suivi haute fréquence.....	361
c. Représentativité de l'échantillonnage	362
3) <i>Bilan des observations faites pour le compartiment sols</i>	364
II. TRANSFERT VERS LE MILIEU ATMOSPHERIQUE : SUIVI PAR ECHANTILLONNAGE ACTIF	364
1) <i>Echantillonnage actif haut débit</i>	365
a. Teneurs globales	365
b. Variations temporelles des concentrations	368
c. Répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire.....	372
2) <i>Echantillonnage bas débit</i>	375
III. TRANSFERT VERS LE MILIEU ATMOSPHERIQUE : SUIVI PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF DE FEVRIER A DECEMBRE 2013	377
1) <i>Aspect méthodologique</i>	377
a. Influence du temps d'exposition	377
b. Influence de la zone d'exposition	380
2) <i>Evolution saisonnière des quantités accumulées</i>	383
a. Pesticides appliqués pour les traitements de 2013	383
b. Pesticides non appliqués pour les traitements de 2013	386
3) <i>Comparaison avec l'échantillonnage actif</i>	386
4) <i>Bilan des observations faites pour le compartiment atmosphérique</i>	392
IV. TRANSFERT VERS LES MILIEUX AQUATIQUES.....	393
1) <i>Suivi de la nappe phréatique par échantillonnage passif</i>	393
a. Approche globale.....	393
b. Approche semi-quantitative	394
2) <i>Suivi de cours d'eau en milieu viticole</i>	395
3) <i>Présence des molécules spécifiques de la vigne sur les particules de l'estuaire de la Gironde...</i>	397
V. BILAN DES TENEURS EN PESTICIDES DES MILIEUX SOL, AIR ET EAU D'UN CHATEAU VITICOLE.....	399

Les premiers chapitres de ces travaux de thèse ont permis de mettre en avant certains pesticides d'intérêt pour le suivi de l'estuaire de la Gironde, tels que l'herbicide S-métolachlore utilisé pour la culture du maïs et ses métabolites ainsi que le fipronil, un insecticide présent en concentrations plus faibles mais qui est potentiellement toxique même à faible dose. Ceci illustre bien les apports agricoles mais aussi urbains à la Garonne. Cette étude n'a cependant pas pris en compte les pesticides provenant de la culture majoritaire en Gironde : la viticulture. A l'échelle française, elle représente 3 % de la surface agricole mais 20 % de l'utilisation de pesticides et en Gironde, la viticulture représente 50 % de la surface agricole. Les pesticides utilisés pour les traitements sont alors susceptibles d'être transférés vers les différents compartiments environnementaux.

Dans le cadre du projet ARENBI (2011-2013 ; CRA-ADEME-ONEMA-FEDER) un partenariat avec un château viticole a permis de connaître les traitements utilisés (Tableau 64) et de pouvoir effectuer des prélèvements, afin de caractériser à l'échelle d'un site le transfert de ces pesticides. Ainsi, ce chapitre s'intéresse aux teneurs en pesticides des sols et du milieu atmosphérique du château viticole ainsi qu'au transfert vers le compartiment aquatique. Au total, 39 molécules ont été recherchées que ce soit des pesticides qui ont été épandus lors des traitements de 2013 (17 molécules), mais également des pesticides autorisés pour un usage viticole mais non utilisés par le Château, ainsi que d'autres molécules d'intérêt, mises en avant par les chapitres précédents, telles que le S-métolachlore, le fipronil ou le diuron. Ces molécules sont celles des listes « viticoles » analysées par LC et GC-MS/MS décrites Chapitre II, section V. Pour chaque type d'échantillon, la méthode d'extraction associée et ses performances sont décrites Chapitre III.

Tableau 64. Substances actives appliquées pour les traitements et recherchées, dose appliquée et date de traitement

Substance active	Produit (dose/ha)	Concentration du produit	Application	Date application
Méfénoxam	Ridgold F Pépîte (2kg)	4,85%	mildiou	7-mai
Folpel	Ridgold F Pépîte (2kg)	40%	mildiou	7-mai
Amétoctradine	Enervin (2,5kg)	12%	mildiou et black rot	17-mai
Quinoxifène	Legend (0,2l)	25%	oïdium	17-mai
Metrafénone	Vivando (0,2l)	42,37%	oïdium	27-mai
Mandipropamide	Pergado MZ (2,5kg)	5%	mildiou, black rot et rougeot parasitaire	27-mai
Myclobutanil	Systhane New (1l)	4,50%	oïdium, black rot et rougeot parasitaire	7-juin
Acrinathrine	Jokari (0,2l)	7,50%	acariens, cicadelles et thrips	7-juin
Spiroxamine	Hoggar (0,6l)	50%	oïdium	le 17/06
Kresoxim-Méthyl	Stroby DF (0,2kg)	50%	excoriose, oïdium, mildiou, black rot et rougeot parasitaire	16-juil
Azoxystrobine (+Folpel)	Quadris Max (2l)	59,35%	excoriose, oïdium, mildiou, black rot et rougeot parasitaire	17-juil
Chlorpyrifos Méthyl	Reldan (1l)	22,50%	cicadelles, cochenilles et tordeuses de la grappe	le 01/07 et le 01/08
Boscalid	Cantus (1,2kg)	50%	pourriture grise	08-juil
Iprovalicarbe (+ Folpel)	Sirbel UD (1,3kg)	65,25%	mildiou	le 17/06
Cyazofamide	Mildicut (4,5l)	2,50%	mildiou	02-août
Zoxamide	Amaline Flow (2,8l)	4%	mildiou	01-juil
Tétraconazole	Gréman (0,25l)	10%	oïdium, black rot et rougeot parasitaire	01-juil

I. Teneurs en pesticides dans les sols

1) Approche préliminaire

Lors d'une étude préliminaire menée en avril et juillet 2011, différents sols de deux châteaux viticoles ont été prélevés et analysés. Les protocoles utilisés étaient différents de ceux appliqués dans le cadre de ces travaux et ciblaient l'ensemble des pesticides alors étudiés au laboratoire. Il ne s'agissait pas de molécules spécifiquement appliquées pour la vigne, mais d'un mélange de molécules comprenant herbicides, insecticides, fongicides et certains de leurs métabolites. Sur l'ensemble des molécules, une dizaine ont été détectées dans au moins un des échantillons (Figure 115).

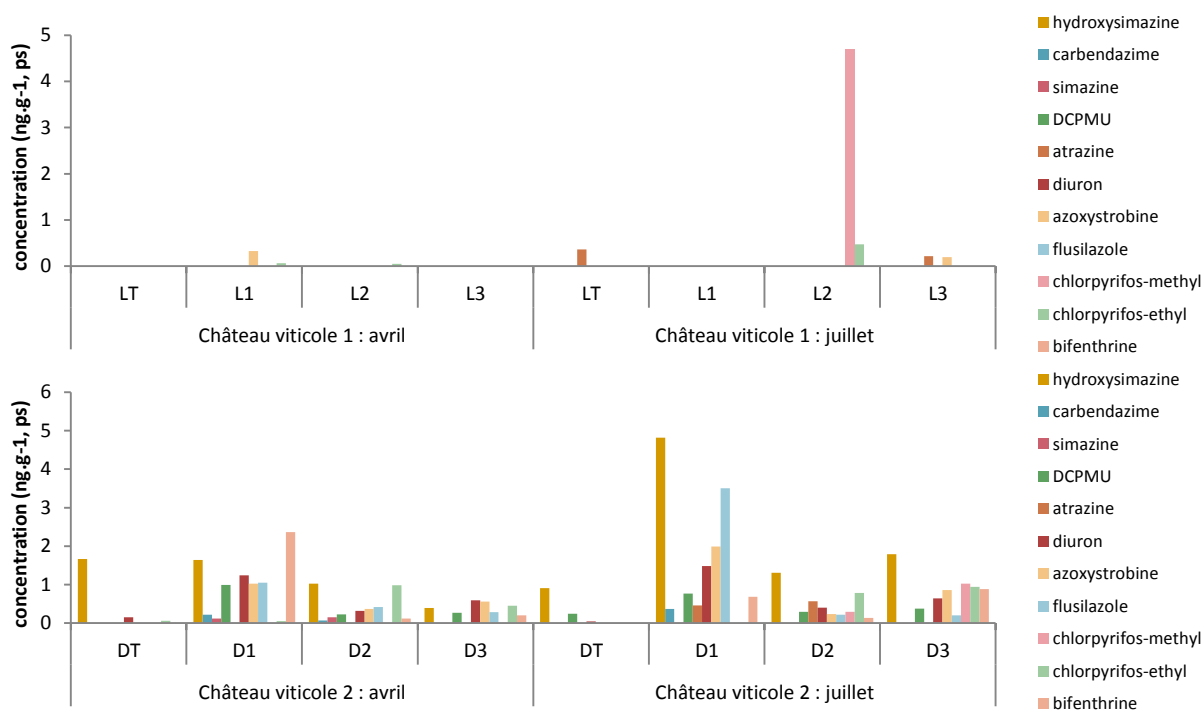


Figure 115. Concentrations (ng.g⁻¹, ps) mesurées en pesticides des sols des deux châteaux viticoles lors de l'approche préliminaire

Seules 4 molécules (atrazine, azoxystrobine, chlorpyrifos-ethyl et chlorpyrifos-methyl) sont quantifiées dans les échantillons du 1^{er} château. Il s'agit d'un herbicide, d'un fongicide et de deux insecticides qui ont pu être utilisés dans des traitements soit anciens (atrazine) soit plus récents. Les concentrations sont inférieures à 0,5 ng.g⁻¹ sauf pour le chlorpyrifos-methyl quantifié à 4,5 ng.g⁻¹ dans un échantillon de juillet. Hormis pour ce pic, les profils observés pour les échantillons prélevés en avril (avant les traitements) ne sont pas différents de ceux de juillet. Une dizaine de molécules sont quantifiées dans les échantillons du 2^{ème} château, les concentrations étant inférieures à 5 ng.g⁻¹. Tout comme pour le premier château, les profils observés en avril ne sont pas différents de ceux observés en juillet. Pour les deux châteaux en revanche, les échantillons prélevés en zone non traitée (notés LT et DT) présentent des concentrations et un nombre de molécules moins importants, ce qui semble mettre en évidence un « effet traitement ».

Ainsi au regard de ces résultats préliminaires il a été décidé d'entreprendre un suivi plus complet sur le deuxième château. Un développement méthodologique a été effectué afin de suivre les molécules spécifiques

2) Suivi long terme

L'étude des sols du Château viticole s'est portée sur deux zones, une traitée et une non traitée, entre février et décembre 2013 selon la stratégie d'échantillonnage présentée Chapitre II. Les performances du protocole d'extraction des sols (extraction 100 % dichlorométhane par micro-ondes) déterminés Chapitre III sont rappelées ANNEXE 19 et l'ensemble des résultats sont donnés ANNEXE 20. Les concentrations sont exprimées en ng.g⁻¹ de poids sec (p.s.) de sol. La fréquence de quantification (%), la moyenne et écart type ainsi que les maximums des concentrations (ng.g⁻¹) relevées sur la zone traitée et la zone non traitée pendant la période d'échantillonnage sont donnés Tableau 65.

Tableau 65. Indication d'application (oui/non), fréquence de quantification (%), moyenne, écart type et maximums des concentrations (ng.g⁻¹, p.s.) relevées sur la zone traitée et non traitée pour la période de février à décembre 2013

	ZONE TRAITEE					ZONE NON TRAITEE			
	Application 2013	fréquence (%)	moy.	écart type	max.	fréquence (%)	moy.	écart type	max.
acrinathrine	oui	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	0,0
azoxystrobine	oui	100%	22,0	60,4	227,6	7%	0,2	x	0,2
boscalid	oui	100%	331,5	286,1	1071,9	100%	1,8	1,6	5,4
mandipropamide	oui	100%	2,0	1,9	5,1	7%	0,1	x	x
metrafenone	oui	100%	30,4	13,8	51,2	100%	0,1	0,1	0,6
myclobutanil	oui	100%	6,1	2,9	11,6	29%	0,15	0,04	0,19
kresoxim-methyl	oui	93%	0,1	0,3	1,0	14%	0,2	0,2	0,4
chlorpyrifos-methyl	oui	86%	1,4	1,4	3,4	7%	0,1	x	0,1
metalaxyl m	oui	86%	1,1	1,2	4,8	0%	< LQ	x	x
quinoxifène	oui	79%	2,2	1,4	6,0	0%	< LQ	x	x
iprovalicarbe	oui	79%	2,1	2,5	8,1	0%	< LQ	x	x
zoxamide	oui	64%	21,9	21,4	62,5	21%	0,14	0,12	0,28
tetraconazole	oui	36%	2,6	1,3	4,2	7%	0,3	x	0,3
cyazofamide	oui	36%	0,2	0,2	0,4	7%	0,1	x	0,1
amétoctradine	oui	14%	0,4	0,2	0,5	0%	< LQ	x	x
folpel	oui	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
spiroxamine	oui	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
bifenthrine	non	100%	1,3	0,7	3,1	0%	< LQ	x	0,0
diuron	non	100%	4,3	1,6	7,5	100%	0,4	0,3	1,2
flusilazole	non	100%	2,3	1,1	4,5	36%	0,13	0,08	0,24
simazine	non	100%	0,3	0,1	0,6	86%	0,11	0,03	0,18
cyprodinil	non	86%	0,3	0,1	0,6	7%	0,1	x	0,1
tebufenpyrad	non	86%	0,4	0,08	0,52	0%	< LQ	x	x
fludioxonil	non	79%	6,3	4,9	20,1	0%	< LQ	x	x
trifloxystrobine	non	43%	0,04	0,03	0,10	14%	0,04	0,03	0,06
fipronil sulfide	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
fipronil sulfone	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
fipronil	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
atrazine	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
atrazine-2-hydroxy	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
carbendazime	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
carbétamide	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
cymoxanil	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
DIA	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
imidaclopride	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
métolachlore	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
métolachlore ESA	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
métolachlore OA	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
propiconazole	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x
thiaméthoxam	non	0%	< LQ	x	x	0%	< LQ	x	x

Sur les 39 molécules recherchées, 22 sont quantifiées au moins une fois sur l'une des deux zones. Le composé dont la concentration moyenne est maximale est le boscalid ($331,5 \text{ ng.g}^{-1}$, p.s.) suivi par la métrafénone ($30,4 \text{ ng.g}^{-1}$, p.s.), l'azoxystrobine ($22,0 \text{ ng.g}^{-1}$, p.s.) et le zoxamide ($21,9 \text{ ng.g}^{-1}$, p.s.). A noter que ces 4 fongicides ont été appliqués lors des traitements de l'année 2013.

Dans l'état actuel des connaissances, la présence de ces molécules dans les sols viticoles n'est pas reportée dans la littérature. Le boscalid et l'azoxystrobine ont cependant été détectés dans des sédiments aux Etats-Unis dans des concentrations de l'ordre du ng.g^{-1} (Smalling et al. 2013b). (Bermúdez-Couso et al. 2007) rapportent la présence du cyprodonil et du fludioxonil dans des sols viticoles de Galice à des concentrations allant de leur limite de détection à 462 ng.g^{-1} . A noter cependant que ces molécules étaient appliquées dans les traitements lors de leur échantillonnage, ce qui peut expliquer les valeurs plus élevées que celles dans cette étude (valeur maximale de $20,07 \text{ ng.g}^{-1}$ pour le fludioxonil). (Schreck et al. 2008) eux mettent en évidence la présence de myclobutanil dans des sols du Tarn et ce à 8 ng.g^{-1} ce qui est cohérent avec les valeurs de cette étude. Pose-Juan et al. (2015) eux ont mis en évidence dans des sols en Espagne la présence de myclobutanil ($0,8 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$) et de kresoxim-méthyl. Sur les 16 molécules recherchées qui ont effectivement été appliquées pendant la période d'échantillonnage, 3 n'ont jamais été détectées : l'acrinathrine, le folpel et la spiroxamine. Ceci peut s'expliquer par les performances médiocres du protocole micro-ondes pour l'extraction de ces molécules (ANNEXE 19), le folpel ayant par exemple une LQ supérieure à 100 ng.g^{-1} . A noter qu'il s'agit en plus d'un pesticide ayant une cinétique élevée de dégradation dans les sols (Bermúdez-Couso et al. 2007, Schreck et al. 2008).

Les concentrations relevées pour les 4 pesticides majoritaires (boscalid, azoxystrobine, métrafénone et zoxamide) montrent une très grande variabilité au niveau de la zone traitée (Figure 116 a). Les concentrations pour les autres pesticides appliqués sont en revanche plus faibles ($0,1\text{-}10 \text{ ng.g}^{-1}$, ps) et moins variables.

Les principaux pesticides n'ayant pas été épandus en 2013 retrouvés dans la zone traitée sont le fludioxonil, le diuron, le flusilazole et la bifenthrine. A noter que le fludioxonil et la bifenthrine ont été appliqués lors des traitements de l'année 2011 tandis que l'utilisation du diuron et du flusilazole n'est pas rapportée depuis 2008. Les concentrations de ces composés varient entre 2 et 7 ng.g^{-1} (ps). Les 5 autres composés sont présents en concentrations plus faibles (inférieures à $0,5 \text{ ng.g}^{-1}$ ps), parmi lesquels le tebufenpyrad et le cyprodonil dont l'utilisation a été rapportée entre 2009 et 2011.

La présence de ces pesticides non appliqués au niveau de la zone traitée traduit bien de la persistance de ces molécules dans les sols et ceci à deux échelles de temps, certaines molécules comme le diuron étant interdites depuis 2008. Ainsi la zone traitée est marquée par la présence des pesticides qui ont été appliqués pour les traitements de l'année 2013. La comparaison avec les teneurs observées au niveau de la zone non traitée (Figure 116 b) permet de confirmer ce constat.

La zone non traitée est fortement discriminée de celle traitée surtout pour ce qui concerne les pesticides appliqués pour les traitements de l'année 2013. Sur les 14 molécules détectées au moins une fois sur la parcelle traitée, 4 ne sont jamais détectées sur la zone non traitée (quinoxifène, amétoctradine, iprovalicarbe et metalaxyl-m) et 4 ne sont détectées qu'une seule fois (azoxystrobine, mandipropamide, chlorpyrifos-méthyl et cyazofamide) et ce en concentration inférieure à $0,3 \text{ ng.g}^{-1}$.

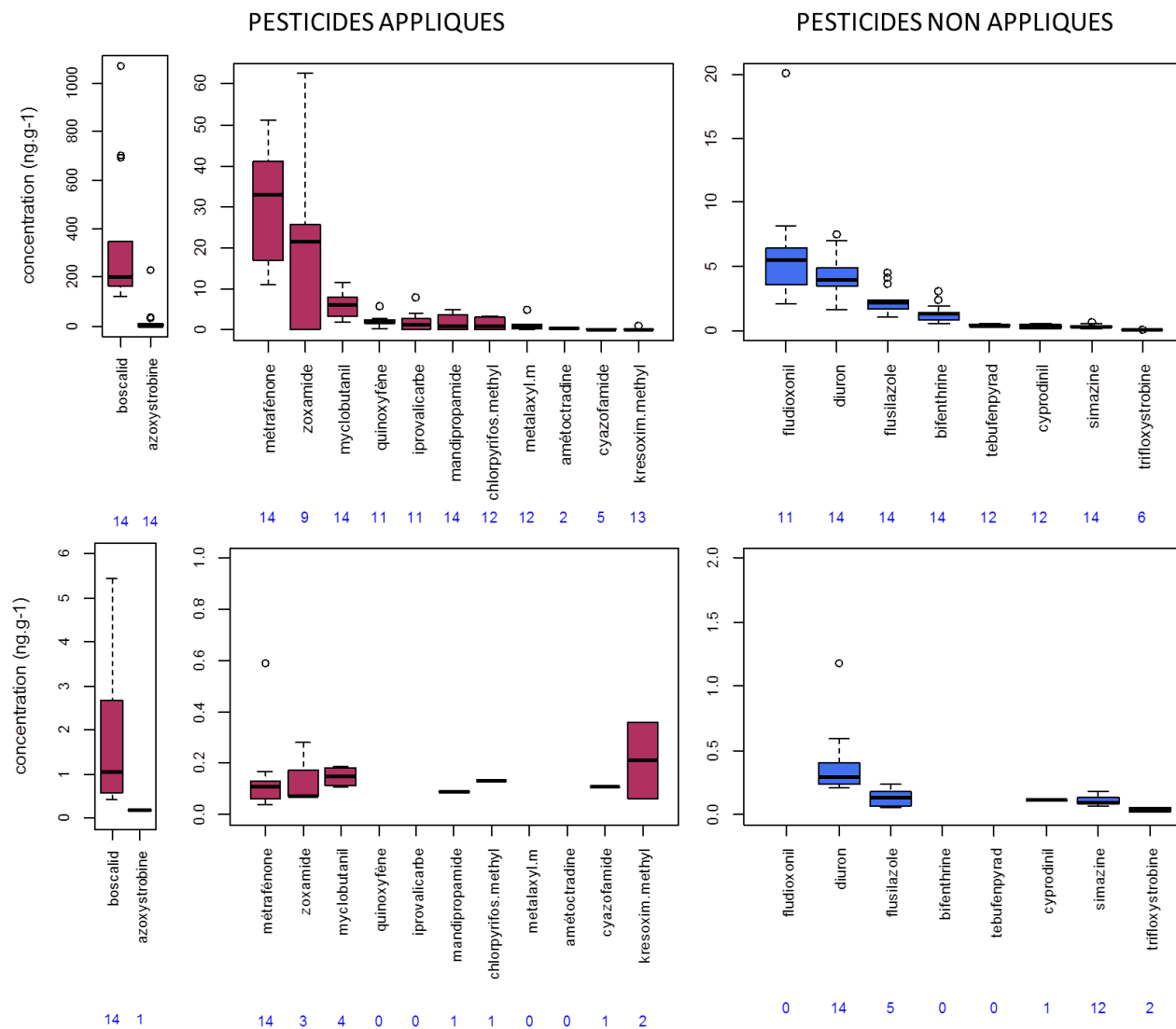


Figure 116. Concentrations (ng.g⁻¹) en pesticides appliqués (en rouge à gauche) et non appliqués (en bleu à droite) au niveau de la zone traitée (a) et de la zone non traitée (b) pour toute la période d'échantillonnage (février-décembre 2013)

Le boscalid et la métrafénone sont en revanche quantifiés dans tous les échantillons de la zone non traitée, mais à l'état de traces, les concentrations étant inférieures d'un facteur 200 environ par rapport à la zone traitée.

En ce qui concerne les pesticides non appliqués pour les traitements de l'année 2013, sur les 9 quantifiés au moins une fois sur la zone traitée, le fludioxonil, la bifenthrine et le tebufenpyrad ne sont jamais quantifiés sur la zone non traitée. Le diuron, le flusilazole et la simazine sont les pesticides quantifiés aux plus grandes concentrations. Ces pesticides également présents à l'état de traces au niveau de la zone traitée et qui ont potentiellement été utilisés avant 2008 peuvent donc véritablement traduire d'anciens usages, la zone non traitée étant anciennement une parcelle cultivée.

a. Variabilité saisonnière : suivi mensuel

i. Molécules appliquées pour les traitements de l'année 2013

Les grandes variabilités observées sur les concentrations relevées, notamment pour les molécules épandues au niveau de la zone traitée, suggèrent qu'il est pertinent de s'intéresser aux variations temporelles et de vérifier si elles sont en lien avec les dates d'épandage. L'évolution des concentrations en pesticides épandus en 2013 au niveau de la zone traitée ainsi que la date d'épandage associée met en avant plusieurs types de comportement.

Pour certaines molécules une augmentation significative des teneurs dans les sols est observée dans les échantillons collectés juste après les épandages même si elles peuvent rester faibles. Elles passent par exemple de 0,2 à 4,8 ng.g⁻¹ pour le metalaxyl-m, de 1,3 à 6,0 ng.g⁻¹ pour le quinoxifène, de 0,06 à 2,4 ng.g⁻¹ pour l'iprovalicarbe, de non détecté à 16,9 ng.g⁻¹ pour le zoxamide, de 119,5 à 692,2 ng.g⁻¹ pour le boscalid, de 0,06 à 1,0 ng.g⁻¹ pour le kresoxim-methyl, de 0,3 à 3,4 ng.g⁻¹ pour le chorpyrifos-methyl, de 0,4 à 227,6 ng.g⁻¹ pour l'azoxystrobine et de non détecté à 0,3 ng.g⁻¹ pour le cyazofamide (Figure 117). Pour le mandipropamide, une augmentation de 0,2 à 4,5 ng.g⁻¹ est observée entre le prélèvement du 29 mai et celui du 26 juin, l'application ayant cependant eu lieu le 27 mai. Il y a donc un décalage entre la date d'application et l'augmentation des concentrations ce qui suggère, si la date donnée d'application est effectivement la bonne, qu'il y ait un temps de « dépôt ».

Pour l'amétoctradine, la métrafénone et le myclobutanil en revanche aucune variation saisonnière marquée en lien avec l'application des produits n'a pu être mise en évidence (Figure 118). Il est donc pertinent de s'interroger sur les facteurs pouvant influencer sur la présence des pesticides en concentrations plus ou moins importantes dans les sols, comme par exemple les quantités appliquées (g/ha) (Tableau 66).

Le pesticide appliqué en plus grande quantité est le folpel. Il n'est pourtant jamais quantifié dans les échantillons, et ce sûrement en lien, comme discuté précédemment, avec les performances médiocres du protocole pour cette molécule et sa cinétique de dégradation élevée dans les sols. Il serait ainsi intéressant pour cette molécule de tester un autre protocole basé sur l'extraction accélérée par solvant ou les ultrasons avec d'autres solvants comme l'acétone ou l'acétate d'éthyle (Rial-Otero et al. 2004, Schreck et al. 2008) et d'extraire des sols juste après les traitements afin d'avoir un ordre d'idée des niveaux de concentration qui peuvent être retrouvés.

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

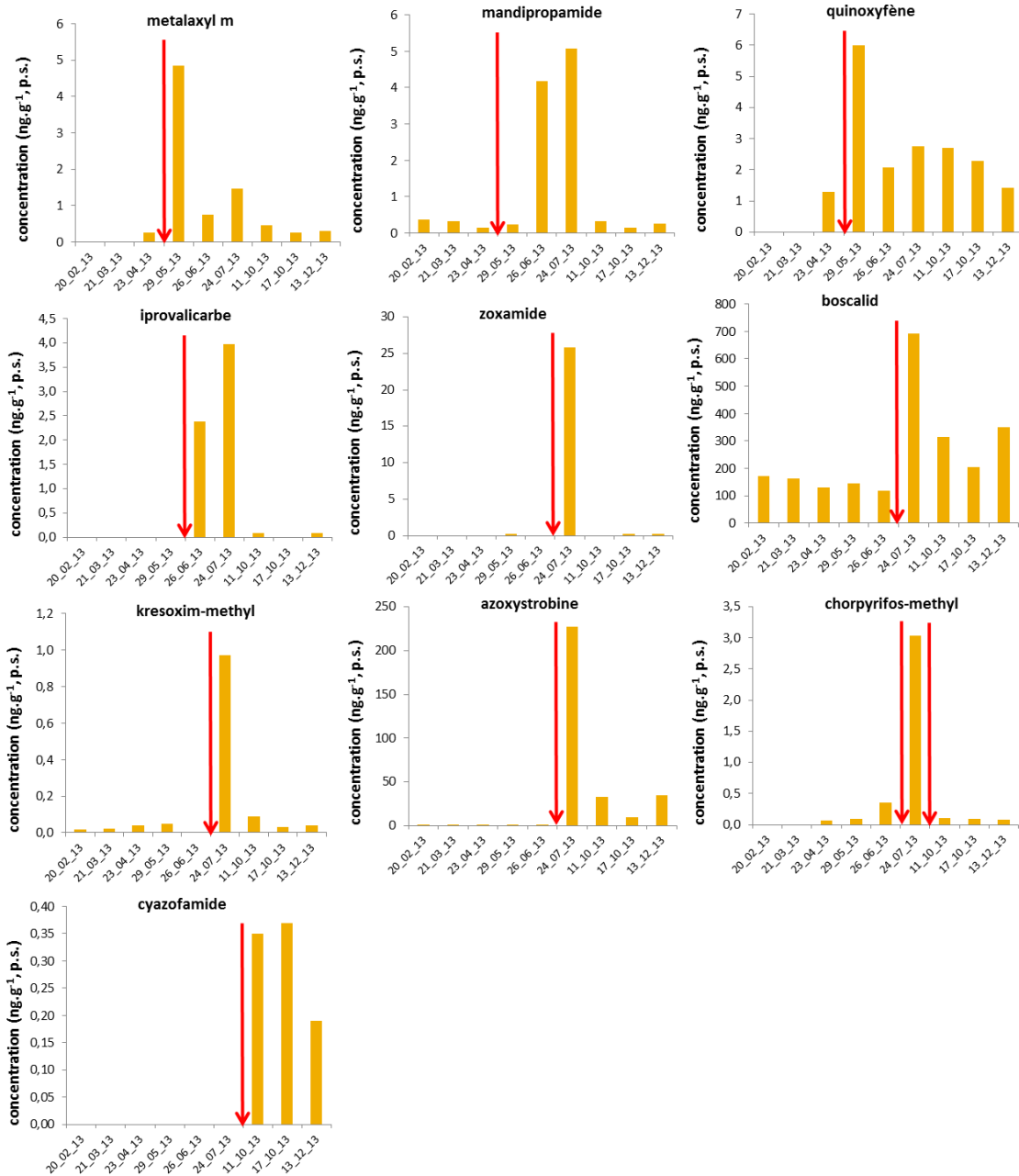


Figure 117. Evolution des concentrations (ng.g⁻¹, ps) en pesticides appliqués lors des traitements 2013 au niveau de la zone traitée et date d'application du pesticide

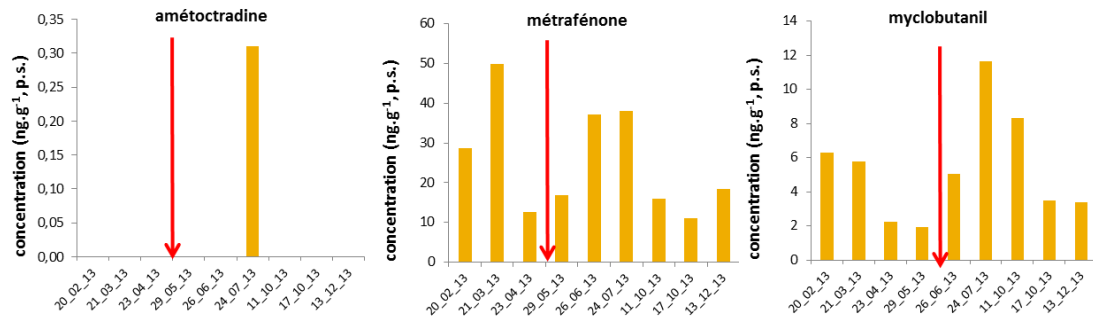


Figure 118. Evolution des concentrations (ng.g⁻¹, p.s.) en amétoctradine, métrafénone et myclobutanil au niveau de la zone traitée et date d'application du pesticide

Tableau 66. Quantités appliquées (g/ha) et temps de demi-vie (DT50) (j) des différents pesticides appliqués pour les traitements 2013 et recherchés

	quantité appliquée (g/ha)	DT50 (jours) <i>Donnée Footprint PPDB</i>
folpel	1000 + 800 + 731	4,7
boscalid	600	200
amétoctradine	300	1,8
spiroxamine	300	25
chlorpyrifos-méthyl	225 + 225	3
azoxystrobine	187	78
mandipropamide	125	49,1
iprovalicarbe	117	15,5
cyazofamide	112,5	10
zoxamide	112	60
kresoxim-méthyl	100	16
metrafenone	100	250,6
méfénoxam (metalaxyl-m)	100	39
quinoxifène	50	97
myclobutanil	45	560
acrinathrine	15	39,2

Ainsi, la cinétique de dégradation des pesticides est également un paramètre important en prendre en compte. Les temps de demi-vie (University of Herdforshire 2014) des pesticides appliqués en 2013 sont donnés Tableau 66. A noter qu'ils ne sont donnés qu'à titre indicatif, car cette mesure dépend des conditions du terrain, mais permet de donner un ordre d'idée sur la persistance ou non de la molécule. Le folpel apparait donc effectivement comme un pesticide non persistant dans les sols.

Le boscalid au contraire, qui est le 2^{ème} pesticide le plus appliqué, apparait comme une molécule persistante dans les sols avec un temps de demi-vie de 200 jours. Ces deux paramètres peuvent ainsi expliquer qu'il s'agit de la molécule quantifiée aux plus fortes concentrations pendant la période d'épandage mais qui présente aussi le « bruit de fond » le plus élevé, avec des concentrations de l'ordre de la centaine de ng.g⁻¹ en période hors épandage. La spiroxamine n'est jamais quantifiée, et ce comme pour le folpel en lien avec les performances médiocres du protocole et une cinétique élevée de dégradation. Un autre pesticide fortement appliqué (en deux temps) est le chlorpyrifos-méthyl. Une augmentation des concentrations est effectivement observée après l'application, elle est cependant faible, la concentration maximale relevée en chlorpyrifos-méthyl étant de 3,0 ng.g⁻¹, ce qui peut s'expliquer par sa rapide cinétique de dégradation dans les sols (temps de demi-vie de 3 jours). A titre de comparaison, l'azoxystrobine qui est appliquée en quantité similaire, présente un maximum de 227,6 ng.g⁻¹. Les autres pesticides qui présentent un pic saisonnier (metalaxyl-m, mandipropamide, quinoxifène, iprovalicarbe, zoxamide, kresoxim-méthyl, cyazofamide) ont un profil assez similaire. Ils sont appliqués en quantité du même ordre de grandeur (50-100 g/ha) et présentent des maximums de concentration de l'ordre du ng à la dizaine de ng.g⁻¹.

Pour ce qui est des pesticides qui ne présentent pas de variabilité saisonnière en lien avec leur application, l'amétoctradine qui n'est quantifié qu'une seule fois et en très faible concentration (0,3 ng.g⁻¹) est pourtant le 3^{ème} pesticide le plus appliqué (300 g/ha) mais il s'agit également de la molécule ayant le temps de demi-vie le plus faible (1,8 j). La métrafénone et le myclobutanil au contraire sont des pesticides appliqués en plus faible quantité, mais sont 2 des molécules les plus persistantes, ce qui peut expliquer l'absence de visualisation de la variation saisonnière.

Ainsi, les paramètres « quantité appliquée » et « persistance dans les sols » semblent être en lien avec les profils de concentration relevés, les variations saisonnières étant mieux visualisées pour les molécules appliquées en plus grandes quantités et moyennement persistantes. Ces données sont à comparer avec celles obtenues pour la zone non traitée. Comme discuté précédemment, la zone non traitée est fortement discriminée de celle traitée, que ce soit en termes de fréquences de détection ou de niveaux de concentrations. La Figure 119 présente l'évolution des concentrations au niveau de la zone non traitée pour le boscalid, le zoxamide et la métrafénone.

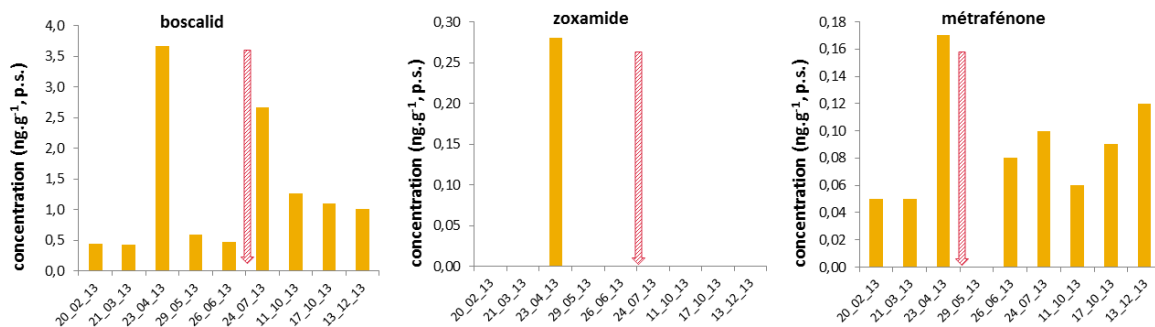


Figure 119. Evolution des concentrations (ng.g^{-1} , p.s.) pour le boscalid, la zoxamide et la métrafénone au niveau de la zone non traitée et date d'application du pesticide au niveau de la zone traitée

Le boscalid présente des concentrations comprises entre 0,5 et 3,5 ng.g^{-1} ce qui est donc globalement 200 fois plus faible que pour la zone traitée. Les concentrations les plus fortes sont obtenues après le traitement de la zone traitée, mais la concentration maximale était obtenue avant ce qui n'illustre pas une saisonnalité parfaite. De même, le zoxamide qui au niveau de la zone traitée présentait des concentrations plus importantes après le traitement, n'est détecté qu'une seule fois, avant le traitement et en faible concentration (0,3 ng.g^{-1} , soit un niveau comparable à celui observé au niveau de la zone traitée mais hors période de traitement). Les concentrations en métrafénone ne présentent pas de variabilité saisonnière, tout comme pour la zone traitée, mais les concentrations y sont inférieures d'un facteur 100 environ.

Ces résultats semblent donc indiquer que les traitements sont en lien (pour la plupart des molécules) avec une augmentation de leur concentration dans les sols et ce à l'échelle locale des applications. Il est donc pertinent de s'intéresser maintenant à des pesticides qui n'ont pas été appliqués pour les traitements et de comparer leur variabilité saisonnière.

ii. Molécules non appliquées pour les traitements 2013

Comme discuté précédemment, 8 molécules non appliquées pour les traitements de l'année 2013 ont été quantifiées au moins une fois (bifenthrine, fludioxonil, cyprodonil, diuron, flusilazole, simazine, tebufenpyrad et trifloxystrobine). L'évolution de leur concentration au niveau de la zone traitée et de la zone non traitée est donnée Figure 120.

Comme constaté lors de l'approche globale, les concentrations au niveau de la zone traitée sont plus faibles et moins variables que pour les pesticides qui ont été appliqués lors de traitements de l'année 2013. Aucune variabilité saisonnière ne peut être établie et les niveaux relèvent plus du bruit de fond. Comme discuté précédemment, ces molécules ont pu être appliquées lors des traitements des années précédentes.

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

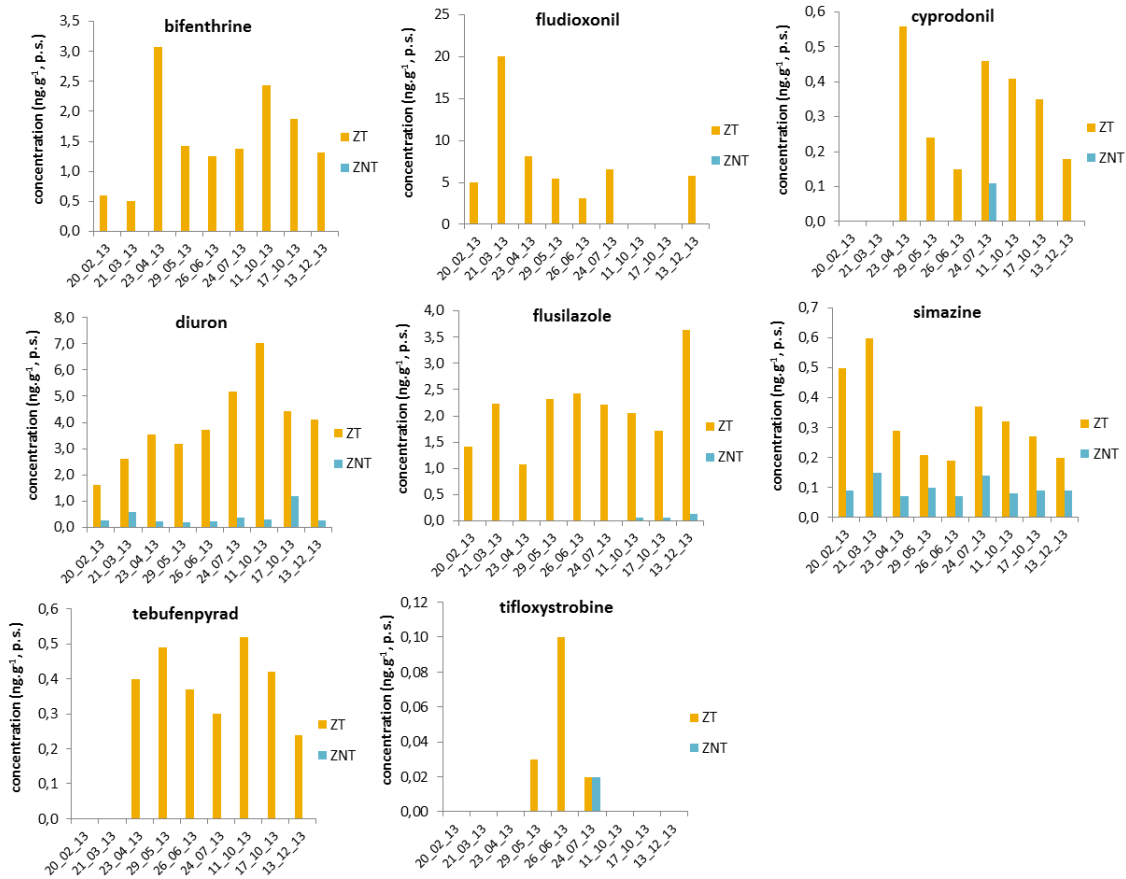


Figure 120. Evolution des concentrations (ng.g⁻¹, p.s.) en pesticides non appliqués en 2013 au niveau de la zone traitée (en jaune) et de la zone non traitée (en bleu)

Pourtant, leur temps de demi-vie (Tableau 67) suggère qu'il ne s'agit pas de molécules persistantes dans les sols (hormis pour le flusilazole). Ceci montre bien que cette donnée ne peut être utilisée qu'à titre indicatif car elle varie fortement d'un type de sol à l'autre. A noter que les concentrations de ces pesticides non appliqués montrent malgré tout une certaine variabilité. Par exemple, les concentrations en diuron sont en moyenne 3,9 ng.g⁻¹ avec une variation de 36 %, ce qui est bien supérieur à la variation liée à l'analyse qui est de 6 % pour cette molécule. Cette variation ne peut pas être reliée à une application de la molécule mais peut en revanche mettre en avant une certaine hétérogénéité du sol.

Tableau 67. Temps de demi-vie (j) des molécules non appliquées mais quantifiées dans les sols (*University of Herdforshire 2014*) <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

	DT 50 (jours)
<i>Donnée Footprint PPDB</i>	
bifenthrine	26
cyprodonil	37
diuron	75,5
fludioxonil	164
flusilazole	300
simazine	60
tebufenpyrad	14
trifloxystrobine	7

Parmi ces pesticides, seuls le cyprodonil, le diuron, la simazine et la trifloxystrobine sont quantifiés au niveau de la zone non traitée (le cyprodonil et la trifloxystrobine n'étant quantifiés qu'une seule fois). Ainsi les deux zones semblent discriminées même pour les molécules n'ayant pas été appliquées pour les traitements de l'année 2013. La détection fréquente du diuron et de la simazine, qui sont des molécules dont l'utilisation en France n'est plus autorisée depuis 2008 et 2003, semble cependant indiquer d'anciens usages, ce qui est compatible avec le fait que la zone non traitée était auparavant une parcelle cultivée. Les teneurs en diuron au niveau de la zone non traitée sont plus faibles ($0,4 \text{ ng.g}^{-1}$ contre $3,9$) ce qui peut suggérer que le diuron a cessé d'être utilisé sur la zone non traitée avant la zone traitée, ou encore que la zone non traitée n'était pas à proprement parler une parcelle cultivée mais était simplement située à côté.

b. Variabilité saisonnière : suivi haute fréquence

Le suivi mensuel a permis de mettre en avant des variations saisonnières en lien avec l'application des molécules. Afin d'étudier en détail les variations temporelles, un suivi haute fréquence a été réalisé entre fin juin et fin juillet avec 8 prélèvements effectués entre le 26 juin et le 24 juillet (période pour laquelle 5 des 16 pesticides ont été épandus), dont 6 entre le 4 et le 12 juillet. L'évolution des concentrations pour les 5 pesticides (zoxamide, boscalid, kresoxim-méthyl, azoxystrobine et chlorpyrifos-méthyl) pour cette période est donnée Figure 121.

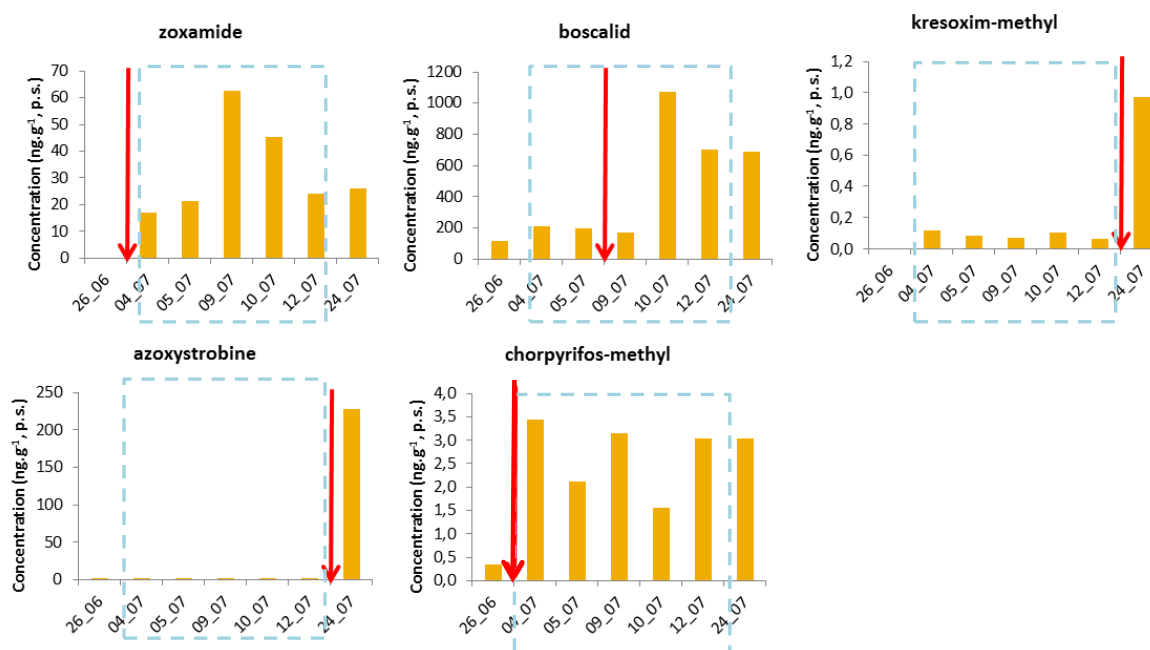


Figure 121. Evolution des concentrations (ng.g^{-1} , p.s.) en pesticides appliqués entre le 26 juin et le 24 juillet 2013 et date d'application du pesticide

Pour le zoxamide et le chlorpyrifos-méthyl, l'application a été effectuée entre le prélèvement de fin juin et le début des prélèvements à haute fréquence (le 1^{er} juillet). Pour le zoxamide, une augmentation des concentrations (de non détecté à $18,8 \text{ ng.g}^{-1}$) est observée entre le 26 juin et le 04 juillet. Les concentrations relevées continuent d'augmenter et sont maximales pour le prélèvement du 09 juillet, soit 8 jours après l'application. A noter que ce maximum de 60 ng.g^{-1} n'était donc pas visualisé par l'approche mensuelle, les concentrations diminuant ensuite jusqu'à $25,9 \text{ ng.g}^{-1}$ le 24

juillet. Pour le chlorpyrifos-méthyl une augmentation de 0,3 à 3,4 ng.g⁻¹ est observée entre le 26 juin et le 4 juillet. Les concentrations varient ensuite, sans tendance particulière, entre 1,5 et 3,4 ng.g⁻¹ du 4 au 24 juillet. Pour le kresoxim-méthyl et l'azoxystrobine, le traitement a été effectué après les prélèvements à haute fréquence. Pour ces deux molécules, les concentrations sont stables avant l'application, et augmentent significativement après. L'application du boscalid en revanche a été faite pendant la période d'échantillonnage haute fréquence, le 8 juillet. Les concentrations sont comprises entre 120 et 200 ng.g⁻¹ entre le 26 juin et le 09 juillet et passent à 1071,9 ng.g⁻¹ le 10. Le maximum de concentration n'est pas observé pour l'échantillon prélevé le lendemain du traitement mais dans celui prélevé 2 jours après. Ceci suggère donc (si la date d'application est effectivement la bonne) qu'il y a un temps de « dépôt », ce qui est en accord avec les constats faits précédemment pour l'amétoctradine mais aussi avec les concentrations en zoxamide qui continuent d'augmenter même après application. A noter également, que comme pour le zoxamide, la concentration maximale de 1071,9 ng.g⁻¹ n'était pas visualisée par l'échantillonnage mensuel.

A notre connaissance, il n'existe pas de données disponibles dans la littérature sur un échantillonnage aussi fréquent pour l'analyse des pesticides dans le sol.

c. Représentativité de l'échantillonnage

Les résultats présentés précédemment correspondent à l'extraction et à l'analyse d'échantillons qui ont été prélevés sur deux zones, au même endroit d'un temps de prélèvement à un autre. Se pose alors la question de la représentativité de l'échantillonnage qui a été effectué. Pour ce qui concerne le compartiment aquatique, c'est la variabilité à grande échelle qui se pose, les masses d'eau étant souvent considérées comme homogènes à petite échelle. Pour les sols en revanche, la problématique de la variabilité se pose même à petite échelle. C'est pourquoi entre juin et septembre, en plus de l'échantillon habituel (noté A), 2 autres échantillons ont été prélevés 50 cm à gauche (noté B) et 50 cm à droite (noté C) de l'échantillon A, ce qui correspond donc à une étude de la variabilité à l'échelle du mètre. L'ensemble des résultats sont donnés ANNEXE 20. La moyenne des concentrations pour les 3 points et l'écart type associé pour le zoxamide, le boscalid l'azoxystrobine et le chlorpyrifos-méthyl au niveau de la zone traitée sont donnés Figure 122. Ces 4 molécules ont été appliquées pendant la période d'échantillonnage étudiée.

Globalement, la moyenne des 3 points présente une variabilité assez importante (pour ces 4 molécules, de 35 % en moyenne. Une variabilité particulièrement importante (76 %) est observée pour l'azoxystrobine pour les échantillons post-application, les concentrations relevées étant de 32,7, 9,0 et 60,2 ng.g⁻¹ pour les points A, B et C, respectivement. Les échantillons prélevés avant application présentaient une variabilité moyenne de 20 %. De même, la variabilité moyenne avant application pour le boscalid est de 12 % et celle du chlorpyrifos-méthyl de 6 %.

Ceci illustre bien l'hétérogénéité de la matrice sol surtout après l'application des pesticides. Néanmoins, ces résultats semblent valider la stratégie d'échantillonnage, car malgré tout la variabilité spatiale reste inférieure à la variabilité temporelle, les pics de concentration étant toujours visualisés et ce malgré les faibles niveaux de concentration impliqués.

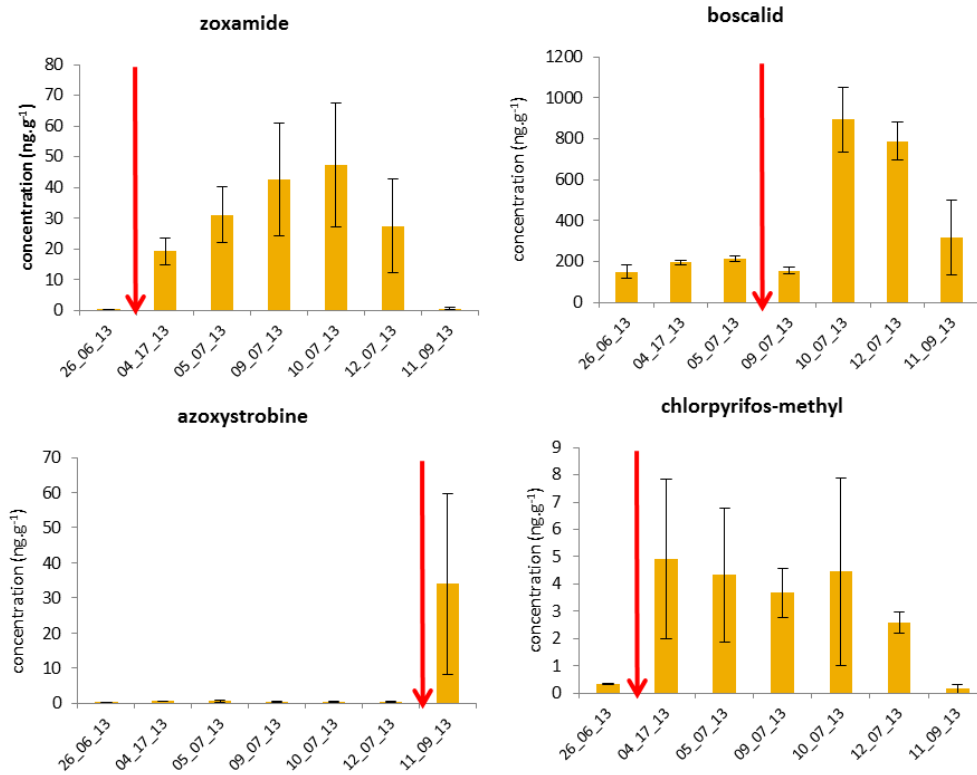


Figure 122. Concentrations (ng.g⁻¹, p.s.) moyennes obtenues pour les point A, B et C et écarts-types associé pour la zoxamide, le boscalid, l'azoxystrobine et le chlorpyrifos-méthyl et date d'application du pesticide (n = 3, juin-septembre 2013)

A titre de comparaison, les concentrations moyennes (et l'écart-type associé) pour le cyprodonil, le diuron et la simazine (qui sont des pesticides non appliqués pour les traitements de l'année 2013) sont données Figure 123.

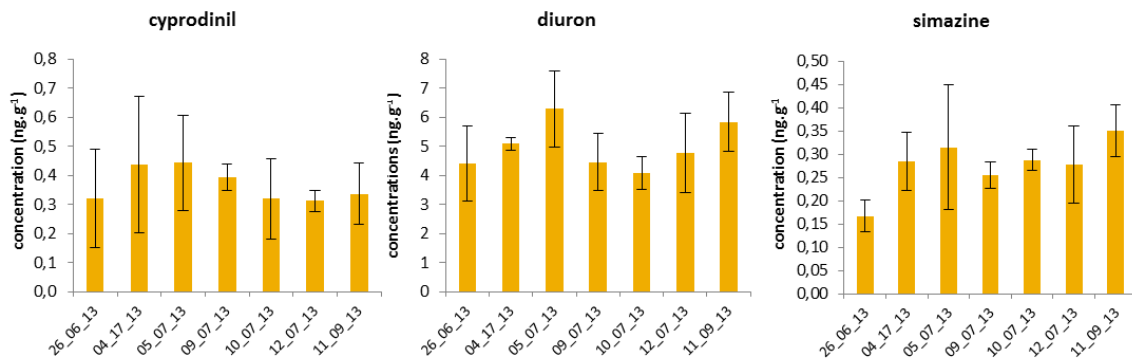


Figure 123. Concentrations (ng.g⁻¹, p.s.) moyennes obtenues pour les point A, B et C et écart-type associé pour le cyprodonil, le diuron et la simazine (n = 3, juin-septembre 2013)

Les concentrations relevées pour ces 3 composés (aux écart-type près) ne varient pas pendant le mois d'échantillonnage. La variabilité pour le diuron est en moyenne de 19 %, celle de la simazine de 21 % et celle du cyprodonil de 34 % ce qui est relativement faible (surtout au regard des niveaux de concentration relevés).

En conclusion, l'ensemble de ces résultats permet de valider la représentativité de l'échantillonnage effectué et « valident » les pics de concentrations observés. Il serait néanmoins intéressant de compléter ces données de variabilité à l'échelle du mètre avec un échantillonnage effectué à l'échelle de la parcelle traitée.

3) Bilan des observations faites pour le compartiment sols

En conclusion, l'étude des sols du Château a montré que les pesticides principalement présents étaient le boscalid, l'azoxystrobine ou la métrafénone qui sont 3 fongicides qui ont effectivement été utilisés pour les traitements du Château en 2013. Les concentrations observées au niveau d'une zone traitée étaient de l'ordre du ng.g^{-1} avec des pics allant jusqu'à la centaine de ng.g^{-1} obtenus au moment des épandages. Globalement, ces observations sont en adéquation avec les données disponibles dans la littérature (Bermúdez-Couso et al. 2007, Schreck et al. 2008). Ces fortes concentrations sont en lien avec les quantités appliquées, mais surtout avec les propriétés physico-chimiques des composés. Le folpel par exemple, qui est le composé appliqué en plus grande quantité, n'a pas été détecté dans les sols et ce en raison de sa rapide cinétique de dégradation et des performances médiocres d'extraction de ce composé. A noter qu'en parallèle une zone non traitée a également été étudiée. Les taux de quantification y étaient cependant plus faibles et les concentrations relevées nettement inférieures ce qui illustre un impact des épandages sur la contamination des sols à l'échelle locale.

Des pesticides non appliqués ont également été quantifiés au niveau de la zone traitée, comme par exemple le fludioxonil, présent à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ng.g^{-1} sans variation saisonnière. Il s'agit donc plutôt d'un bruit de fond témoignant d'anciennes utilisations relativement récentes (2011). Ainsi, ce fongicide n'est jamais détecté au niveau de la zone non traitée. Le diuron en revanche est le témoin d'utilisation plus anciennes (antérieures à 2008) et est détecté à des concentrations de l'ordre du ng.g^{-1} au niveau de la zone traitée et de la zone non traitée (qui a anciennement également été une parcelle traitée).

Un échantillonnage à haute fréquence a été réalisé en juillet et a permis de montrer des pics de concentrations qui étaient moins visibles par l'échantillonnage mensuel, comme par exemple pour le zoxamide. Enfin, la méthodologie d'échantillonnage a été validée par une étude de la variabilité à petite échelle spatiale (échelle du mètre) qui a montré que globalement, la variabilité saisonnière était supérieure à la variabilité spatiale.

II. Transfert vers le milieu atmosphérique : suivi par échantillonnage actif

Un camion laboratoire (UMR EPOC, équipe LPTC) équipé pour le suivi du milieu atmosphérique a été installé dans une cour du Château viticole du 3 au 9 juin 2013 pour un suivi haut débit journalier du milieu atmosphérique. Le détail de l'échantillonnage est donné Chapitre II. Le collecteur atmosphérique DIGITEL DA80 a permis le prélèvement pendant 24 heures ($\approx 30.\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) des particules d'un diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$ (PM10) et de la phase gazeuse (mousses en polyuréthane, PUF). En parallèle, un système bas débit ($\approx 0,7.\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) constitué d'une pompe à solvant permettait le prélèvement des particules sur un filtre GF/F. Les LQ pour les méthodes d'extraction des filtres haut et bas débit ainsi que celles pour l'extraction des PUF obtenus par échantillonnage actif ont été

extrapolées à partir des LQ (exprimées en ng) calculées Chapitre III en tenant compte à chaque fois du volume prélevé (ANNEXE 21).

A noter que cette semaine d'échantillonnage a eu lieu au milieu des périodes de traitements. Sur les 16 molécules appliquées et recherchées, 6 avaient déjà été épandues et 2 (acrinathrine et myclobutanil) ont été épandues pendant les prélèvements.

1) Echantillonnage actif haut débit

Afin de prendre en compte d'éventuelles contaminations (préparation, manipulations sur le terrain), des blancs filtres et PUF ont été effectués en parallèle des prélèvements. Quelques traces (amétoctradine, krésoxim-méthyl) de l'ordre du nanogramme ont été observées pour le blanc PUF correspondant au prélèvement au 2^{ème} prélèvement. Le diuron en revanche a été quantifié dans tous les blancs et en teneurs de l'ordre de la cinquantaine de ng. Une analyse effectuée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie haute résolution, avec un analyseur à temps de vol (LC-Q-ToF, Agilent Technologies série 6540) a permis de confirmer qu'il s'agissait bien de diuron et non d'un artefact. Sa présence n'est cependant pas explicable, dans la mesure où il s'agit d'une molécule interdite. L'analyse des blancs filtre en revanche n'a pas mis en évidence de présence de composés L'ensemble des concentrations relevées pour la phase gazeuse et particulaire sont données ANNEXE 22 (page 452).

a. Teneurs globales

Le nombre de détections (sur les 5 échantillons), les concentrations médianes, minimales et maximales observées pour la somme de la phase particulaire et gazeuse sont données Tableau 68. Sur les 39 molécules recherchées, 23 ont été quantifiées au moins une fois pendant la semaine d'échantillonnage. Toutes les molécules ayant déjà été appliquées pour les traitements de l'année 2013 ou appliquées pendant la semaine d'échantillonnage ont été quantifiées. Parmi les autres molécules quantifiées, 8 étaient des molécules utilisées par le Château mais pas encore appliquées et 7 ne faisaient pas partie de la liste des traitements (dont 2 molécules interdites).

Le composé détecté aux plus fortes concentrations pendant la semaine d'échantillonnage est le folpel, avec une concentration médiane de 20,8 ng.m⁻³. A noter que ce composé avait déjà été appliqué par le Château au moment des prélèvements. Les deux autres composés quantifiés aux plus fortes concentrations (le chlorpyrifos-méthyl et la spiroxamine, dont les concentrations médianes sont respectivement de 771,1 et 665,4 pg.m⁻³) n'avaient eux cependant pas encore été épandus par le Château au moment de l'échantillonnage. 10 composés, comme par exemple le myclobutanil, ont une concentration médiane comprise entre 100 et 500 pg.m⁻³. Il s'agit de molécules déjà appliquées à l'exception du kresoxim-méthyl (dont l'application était à venir), de la trifloxystrobine et du cymoxanil (pesticides autorisés en usage viticole mais non appliqués par le Château). 5 pesticides ont une concentration médiane comprise entre 50 et 100 pg.m⁻³. Il s'agit de pesticides utilisés par le Château mais pas encore appliqués, à l'exception du boscalid qui avait déjà été utilisé. 4 pesticides ont une concentration médiane inférieure à 10 pg.m⁻³. A noter que parmi ces 4 molécules, la carbendazime et le flusilazole sont interdites d'utilisation. Il s'agit de 2 fongicides interdits pour une utilisation phytosanitaire depuis 2009, mais pouvant être présents dans les produits de protection biocides. La détection de ces molécules non appliquées par le château au moment de

l'échantillonnage témoigne bien de la persistance de certaines molécules ou du transport atmosphérique, certaines molécules pouvant être appliquées par d'autres exploitations. A noter que plus de 100 hectares de vignes sont cultivés dans un rayon de 3 km et que de la maïsiculture est présente dans un rayon de 10 km.

Tableau 68. Nombre de détections, concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) médianes, minimales et maximales en pesticides (somme phase particulaire et gazeuse) quantifiés au moins une fois pendant la semaine de prélèvement actif (DA 80)

	application (oui/non) de la molécule en 2013	nombre de détections (/5)	($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		
			C. médiane	C. min.	C. max.
folpet	oui	4/4	20856,2	13302,5	24814,9
chlorpyrifos methyl	non (<i>à venir</i>)	5	771,1	285,6	2338,2
spiroxamine	non (<i>à venir</i>)	5	665,4	23,5	980,6
acrinathrine	oui (<i>pendant l'échantillonnage</i>)	2	473,5	<LQ	669,0
myclobutanil	oui (<i>pendant l'échantillonnage</i>)	5	235,2	35,6	1779,1
amétoctradine	oui	5	234,1	6,5	1237,8
metalaxyl m	oui	5	195,3	108,7	411,2
mandipropamide	oui	5	162,0	2,4	383,6
metrafenone	oui	5	158,7	15,8	520,3
S-métolachlore	oui	5	142,3	68,6	210,3
trifloxystrobine	non	5	136,8	20,9	253,9
kresoxim-methyl	non (<i>à venir</i>)	5	125,6	53,6	230,5
cymoxanil	non	5	102,2	17,2	156,8
iprovalicarbe	non (<i>à venir</i>)	4	90,6	<LQ	163,8
zoxamide	non (<i>à venir</i>)	5	63,1	1,4	111,8
cyazofamide	non (<i>à venir</i>)	4	61,1	<LQ	121,5
boscalid	oui	4	54,0	<LQ	65,4
quinoxifène	non (<i>à venir</i>)	5	54,0	16,8	169,7
cyprodinil	non	5	10,1	3,7	32,0
propiconazole	non	4	8,0	<LQ	16,1
carbendazime	non (<i>molécule interdite</i>)	4	5,1	<LQ	15,8
azoxystrobine	non (<i>à venir</i>)	4	5,0	<LQ	13,0
flusilazole	non (<i>molécule interdite</i>)	2	3,4	<LQ	3,9

Contrairement au milieu aquatique, la présence des pesticides dans le compartiment atmosphérique n'est soumise à aucune réglementation. Cependant de plus en plus d'études sont menées afin d'accroître les connaissances sur leur présence ainsi que les risques potentiels liés à cette présence (Yusà et al. 2014). C'est pourquoi un certain nombre de données sont disponibles dans la littérature. AIRAQ par exemple, le réseau de surveillance de la qualité de l'air en Aquitaine, réalise en plus du suivi des polluants réglementés des mesures à titre prospectif de certains pesticides.

Les données relevées dans d'autres études (Tableau 69) mettent également en évidence la présence majoritaire du folpel dans le compartiment atmosphérique à des teneurs pouvant atteindre la quarantaine de $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en Aquitaine à Rauzan (qui est un site situé au niveau d'un château viticole) au début de l'été, (AIRAQ 2012). AIRAQ (2013) montre également un maximum en folpel de $20 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui est très proche de notre valeur, obtenu en milieu rural (proche d'exploitations viticoles). Les deux autres valeurs maximales du folpel sont obtenues pour des études menées en France, dans le centre de la France et à Strasbourg, les deux sites étant situés en zone rurale mais proche de cultures arboricoles, céréalières ou de viticulture (Coscollà et al. 2010, Schummer et al. 2010). Les teneurs relevées pour les autres composés sont également en adéquation et comprises dans la gamme de concentrations relevées pour les autres études.

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

Tableau 69. Comparaison des concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) observées dans cette étude par rapport à celles obtenues dans d'autres études menées en France et en Espagne

	Cette étude	AIRAQ (2009)	AIRAQ (2012)	AIRAQ (2013)	Coscollà et al. (2010)	Schummer et al. (2010)	Coscollà et al. (2009)	Coscollà et al. (2011)	Hart et al. (2012) Coscollà et al. (2013)
	phase gazeuse + particulaire (PM 10)	phase gazeuse + particulaire (PM 10)	phase gazeuse + particulaire (PM 10)	phase gazeuse + particulaire (PM 10)	phase gazeuse + particulaire	phase gazeuse + particulaire	PM 2,5	PM 10	PM 10
	Région bordelaise (juin 2013)	Aquitaine (novembre 2008 et juin 2009)	Aquitaine (juin/Aout 2010)	Aquitaine (mars/juin 2011)	Centre de la France (2006-2008)	Alsace	Espagne	Espagne	Espagne
azoxystrobine	nd-13				660 - 1790		7,3 - 9,5		6,9 - 83
boscalid	nd - 65,4					350 - 800			
carbendazime	nd - 15,8						12 - 320		10,3 - 367
cyprodonil	3,7 - 32,0		100 - 2500	nd - 650	120 - 3290		11 - 20,4		nd
chlorpyrifos-methyl	285,6 - 2338,2			nd - 3490				2,73 - 10,40	2,7 - 10,4
fipronil	nd			nd				14,01	non détecté
fludioxonil	nd				530 - 2080	90 - 450			9 - 38,8
folpel	13302,5 - 24814,9	1000 - 7000	1000 - 40000	nd - 19310	140 - 82220	390 - 11300		25,30 - 83,15	11,4 - 162
iprovalicarbe	<nd - 163,8						6,9 - 10		non détecté
kresoxim-methyl	53,6 - 230,5	nd - 140	nd - 550	nd - 490		220 - 3580			4,2 - 13,7
métolachlore	68,6 - 210,3	nd - 250		nd	120 - 2490				
myclobutanil	35,6 - 1779,1					40 - 3090	17,7 - 51,7		
quinoxifène	16,8 - 169,7			nd - 230				1,13 - 2,16	
spiroxamine	23,5 - 980,6			nd - 1340	150 - 2010				
trifloxystrobine	20,9 - 253,9			nd - 600		490 - 4580			

La plupart de ces études mettent en évidence des tendances saisonnières en lien avec l'application des produits (AIRAQ 2009, 2012, Coscollà et al. 2010, Schummer et al. 2010). L'étude menée à Rauzan en Aquitaine par exemple a montré que les maximums des deux molécules quantifiées aux plus grandes concentrations, les fongicides folpel et chlorotalonil, étaient obtenus pour la période de mi-juin à mi-juillet.

Il est donc pertinent de s'intéresser aux variations des concentrations pendant la semaine d'échantillonnage, plus particulièrement celles pour l'acrinathrine et le myclobutanil qui ont été appliqués pendant cette période.

b. Variations temporelles des concentrations

Le myclobutanil et l'acrinathrine ont été appliqués le 5 juin. L'évolution de leurs concentrations pendant la période d'échantillonnage est donnée Figure 124. A noter que les dates indiquées correspondent aux prélèvements qui ont été effectués de 09h00 approximativement le jour donné à 09h00 le lendemain.

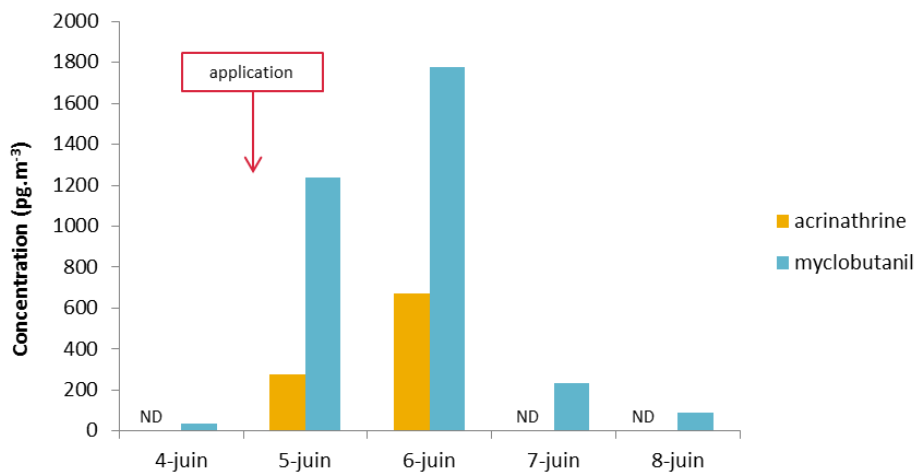


Figure 124. Evolutions des concentrations totales (pg.m⁻³) en acrinathrine et myclobutanil

Les concentrations en myclobutanil varient de 36 à 1238 pg.m⁻³ entre la veille et le jour du traitement, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 40 environ. Elles sont maximales le lendemain du traitement (1779 pg.m⁻³) puis chutent le 07 juin à 235 pg.m⁻³. L'acrinathrine elle n'est détectée que le jour et le lendemain du traitement (278 et 669 pg.m⁻³). A noter cependant que les performances d'extraction de l'acrinathrine (en termes de limites de détections) sont médiocres, ce qui empêche peut être sa détection les derniers jours (LQ = 38 pg.m⁻³). Le facteur 4 observé dans les niveaux de concentration peut s'expliquer par la différence d'un facteur 3 de la dose appliquée (45 g/ha pour le myclobutanil et 15 pour l'acrinathrine) et par la volatilité plus importante du myclobutanil (0.198 mPa, donnée Footprint PPBD) par rapport à l'acrinathrine (4,10.10⁻⁵ mPa, donnée Footprint PPDB). Ainsi, l'augmentation des concentrations en myclobutanil et en acrinathrine dans le milieu atmosphérique semble être liée à leur application par le château.

L'évolution des concentrations observées pour les autres pesticides (Figure 125) semble également indiquer une certaine variabilité, plus ou moins marquée.

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

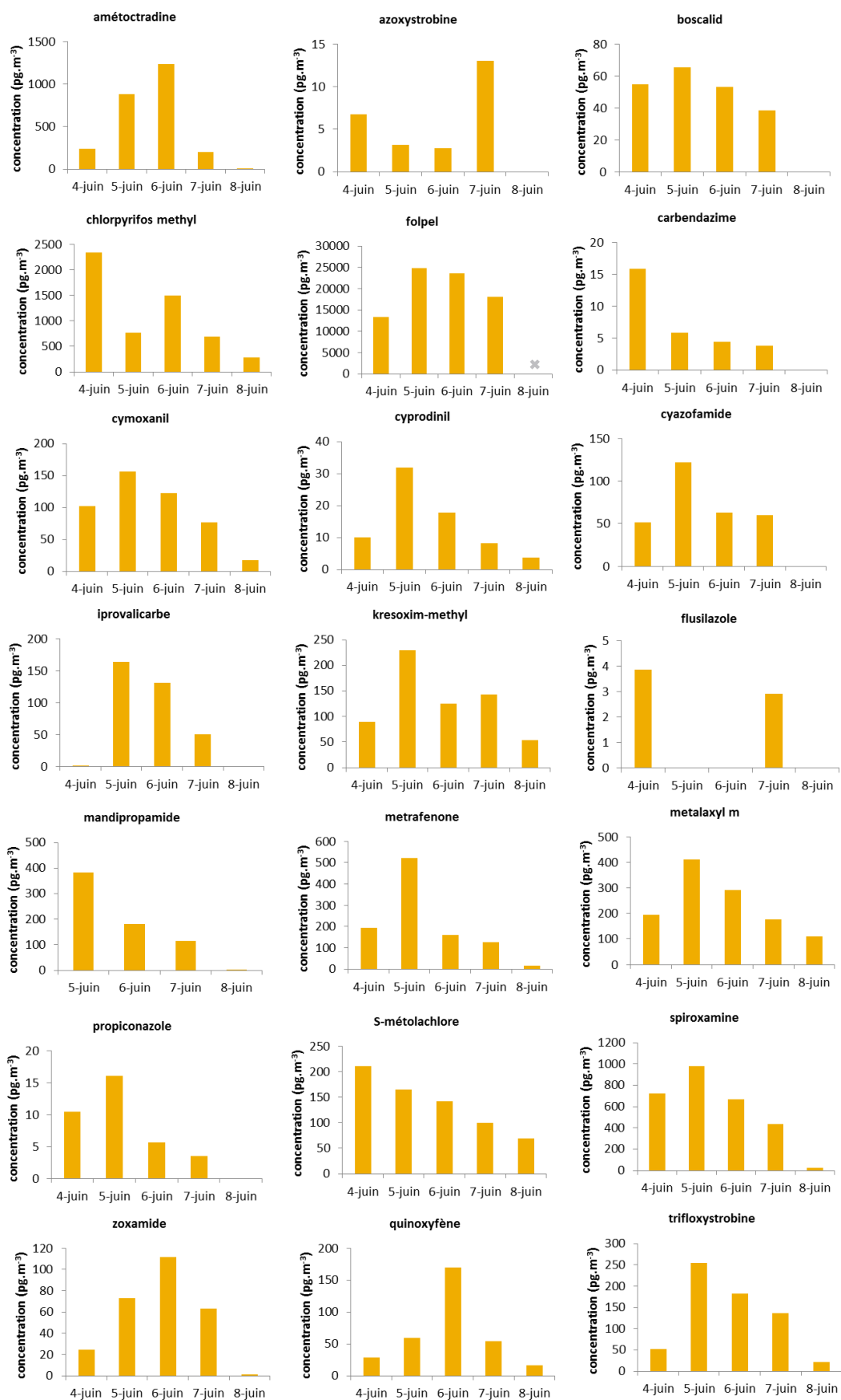


Figure 125. Evolution des concentrations (somme phase particulaire et gaz, pg.m⁻³) en pesticides détectés au moins une fois pendant la semaine d'échantillonnage pour les prélèvements haut débit (DA80, 30 m³.h⁻¹)

Sur les 21 molécules détectées au moins une fois, 5 pesticides montrent des variations plus importantes avec une augmentation des concentrations d'un facteur supérieur à 5 ce qui peut suggérer une application de la molécule. Ces 5 fongicides (amétoctradine, iprovalicarbe, trifloxystrobine, quinoxyfène et zoxamide) n'ont pas été utilisés par le Château pendant la semaine d'échantillonnage mais ont pu l'être par d'autres exploitations viticoles voisines et peuvent traduire un transport atmosphérique. En effet, à l'échelle locale (ordre du km), les processus de dégradation peuvent être négligés (Pflieger 2009).

Les temps de demi-vie des pesticides détectés au moins une fois pendant la semaine d'échantillonnage (Tableau 70) sont assez courts, globalement inférieurs à 10 heures et ne dépassant pas 24 heures. Ceci suggère que ces pesticides ne sont pas susceptibles d'être transportés sur de longues distances, un pesticide ayant un temps de demi-vie de l'ordre de 24 heures pouvant être transporté sur 400 km en considérant une vitesse moyenne du vent de 5 m.s^{-1} (van Pul et al. 1998). Ces temps de demi-vie ont été estimés à partir de la relation structure/réactivité, qui ne tient compte que de la réactivité en phase gazeuse avec le radical hydroxyle (Kwok & Atkinson 1995). Or ces temps de demi-vie sont parfois en contradiction avec ceux estimés sur le terrain, comme par exemple pour certains POPs (Scheringer et al. 2004). Cette sous-estimation peut s'expliquer par le fait que ces modèles ne tiennent pas compte de la réactivité en phase hétérogène qui peut pourtant être complexe et très différente de la réactivité en phase gazeuse (Pflieger 2009). Pflieger (2009) a par exemple montré le temps de demi-vie estimé pour la terbuthylazine (composé majoritairement présent en phase particulaire) était de 1 jour tandis que celui déterminé expérimentalement était de 50 jours. Ces résultats suggèrent donc que les pesticides peuvent être persistants dans le milieu atmosphérique et être transportés sur de longues distances.

Tableau 70. Temps de demi-vie atmosphérique (heures) pour les composés détectés au moins une fois (données Coscollà et al. (2013), EFSA (Autorité Européenne de Sécurité des Aliments, <http://www.efsa.europa.eu/fr/> et Chemspider (<http://www.chemspider.com/>))

	(Coscollà et al. 2013)	EFSA	Chemspider
acrinathrine		10,3	
amétoctradine		3,26	3,256
azoxystrobine	2,7		2,72
boscalid			14,194
carbendazime	0,606	0,64	0,64
chlorpyrifos methyl			2,19
cyazofamide	6,24		3,142
cymoxanil	21,3	21,3	21,317
cyprodinil	1,2	0,5	0,641
flusilazole	20,8		20,83
folpel		6,16	11,801
iprovalicarbe	2,25		2,397
kresoxim-methyl		6,72	3,356
mandipropamide		1,36	1,361
metalaxyl m		4,8	4,774
métolachlore	1,8		2,296
metrafenone		0,63	0,63
myclobutanil	7,6	7,6	18,241
propiconazole			5,533
quinoxyfène		24	23,973
spiroxamine	1	3	0,999
trifloxystrobine			18,232
zoxamide			11,95

D'autres composés ont quant à eux été détectés en concentrations moins variables (ce qui suggère qu'il n'y a pas eu d'application pendant la semaine d'application dans le voisinage). Leur variation peut donc être reliée à d'autres facteurs, comme par exemple les conditions météorologiques. La température est l'un des paramètres souvent étudié pour son influence sur les concentrations dans le milieu atmosphérique car elle peut augmenter la volatilisation des composés. Les données de température relevées avec la station météo du camion laboratoire (Tableau 71) montrent que les températures ont été maximales le 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} jour d'échantillonnage (maximum relevé de 28,4 °C). Coscollà et al. (2010) ont cependant montré sur un jeu de données important que les concentrations relevées en pesticides étaient indépendantes de la température et pouvaient plutôt être influencées par une application non référencée, la vitesse et la direction du vent (pouvant être vecteur d'apports différents).

Tableau 71. Données météo obtenues pendant la campagne d'échantillonnage

	04/06/2013	05/06/2013	06/06/2013	07/06/2013	08/06/2013
T° moy	18,1	19,3	21,1	20,9	15,2
T°max	22,5	25,8	28,4	27,6	18,8
pluie (mm)	0	0	0	0,5	71
vitesse moyenne du vent (km/h)	2,2	1,4	2,1	2,8	1,8

Les données météorologiques du camion laboratoire ont permis d'obtenir la contribution de chaque direction du vent pendant la semaine d'échantillonnage (Figure 126).

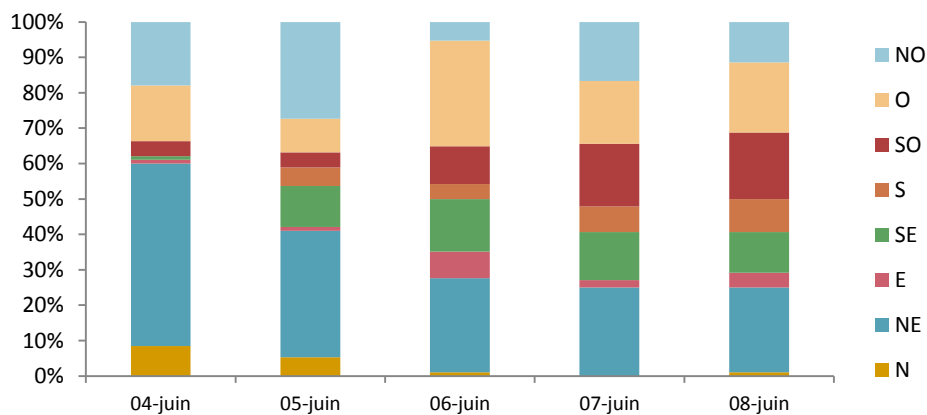


Figure 126. Contribution (%) de chaque direction du vent (N = Nord, O = Ouest, S = Sud, E = Est) pendant la semaine d'échantillonnage

Globalement, les vents dominants viennent de la direction nord-est qui représente un quart des directions du 6 au 8 juin, 35 % le 5 et la moitié le 4. La représentation par rapport au schéma de la zone d'échantillonnage (Figure 127) indique que ces vents peuvent être vecteurs de contamination provenant d'exploitations voisines, ainsi que ceux provenant du sud-ouest. Cependant, les faibles vitesses de vents mesurées ($< 2,8 \text{ km.h}^{-1}$) et la stabilité de la contribution de ces vents pendant la semaine d'échantillonnage indiquent qu'il ne s'agit pas d'un facteur majeur influençant les concentrations du milieu atmosphérique. A noter que les concentrations chutent le 8 juin pour beaucoup de composés, ce qui peut s'expliquer par les fortes précipitations de ce jour-là (71 mm).

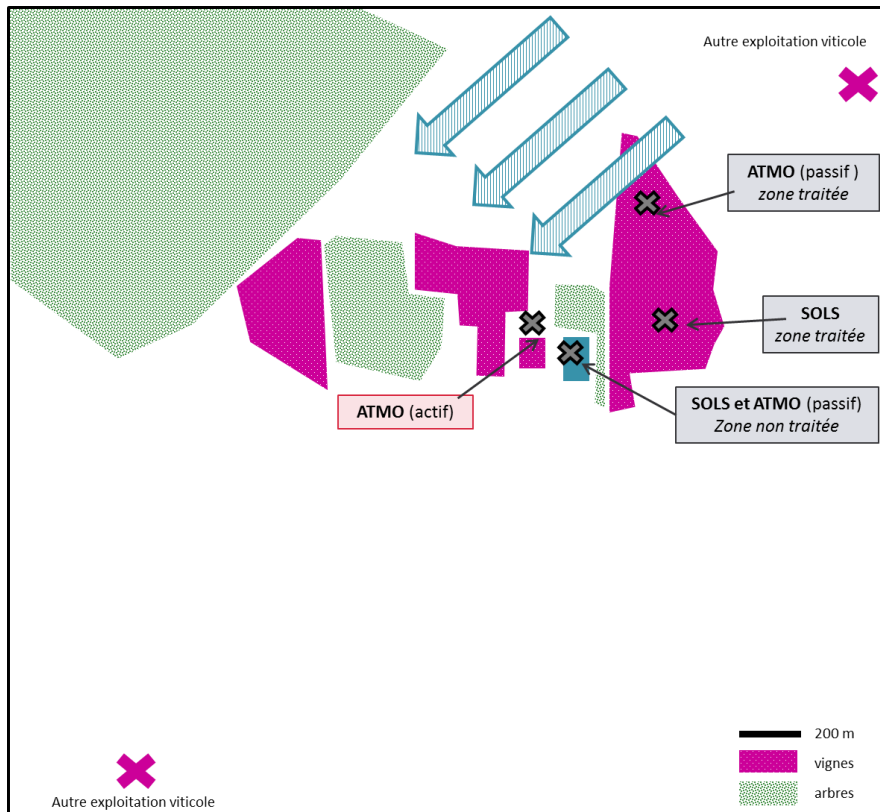


Figure 127. Représentation des vents dominants (direction nord-est) par rapport au schéma de la zone d'échantillonnage (notée ATMO actif)

c. Répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire

La plupart des pesticides étant des composés semi-volatils, ils peuvent être répartis entre la phase gazeuse et la phase particulaire du compartiment atmosphérique. Cette répartition peut conditionner le transport des molécules car elle influence les processus de dégradation et de déposition, certains composés pouvant être plus ou moins stables en fonction de la phase sur laquelle ils sont présents (Scheyer et al. 2008). Il est donc important de renseigner cette répartition. Les concentrations relevées dans chacune des phases sont données Tableau 72.

Globalement, la plupart des pesticides étudiés sont majoritairement présents sur la phase particulaire. Sur les 23 pesticides quantifiés, seuls 4 sont quantifiés au moins une fois dans la phase gazeuse : le chlorpyrifos-methyl, le folpel, le kresoxim-methyl et le metalaxyl-m. Les LQ de la méthode d'extraction des PUF sont plus élevées et plus variables que celles pour les filtres (ANNEXE 21), ce qui peut expliquer certaines non détections.

Seul le folpel est détecté dans les deux phases dans tous les prélèvements, la part de phase particulaire étant pour les 4 premiers jours de 40, 60, 40 et 30 %. Ses concentrations n'ont pas été déterminées pour le 5^{ème} jour en raison de la perte de son étalon interne (folpel d4) pour l'échantillon correspondant à l'extraction de la phase gazeuse. Ces résultats sont en accord avec ceux de Schummer et al. (2010) qui ont mis en évidence que 30 % du folpel était contenu dans la phase particulaire.

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

Tableau 72. Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) observées dans la phase particulaire et la phase gazeuse pour chaque jour de prélèvement obtenues par prélèvement actif (DA80)

	4-juin-13		5-juin-13		6-juin-13		7-juin-13		8-juin-13	
	phase particulaire	phase gazeuse	phase particulaire	phase gazeuse	phase particulaire	phase gazeuse	phase particulaire	phase gazeuse	phase particulaire	phase gazeuse
acrinathrine	<LQ	<LQ	277,9	<LQ	669,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorpyrifos-methyl	<LQ	2338,2	4,2	766,9	<LQ	1494,9	<LQ	691,5	<LQ	285,6
folpet	5761,3	7541,2	14999,5	9815,4	9069,0	14616,0	5165,1	12862,2	non déterminé	non déterminé
quinoxifène	28,2	<LQ	59,2	<LQ	169,7	<LQ	54,0	<LQ	16,8	<LQ
amétoctradine	234,1	<LQ	880,5	<LQ	1237,8	<LQ	197,8	<LQ	6,5	<LQ
azoxystrobine	6,8	<LQ	3,1	<LQ	2,7	<LQ	13,0	<LQ	<LQ	<LQ
boscalid	54,8	<LQ	65,4	<LQ	53,2	<LQ	38,3	<LQ	<LQ	<LQ
carbendazime	15,8	<LQ	5,8	<LQ	4,4	<LQ	3,8	<LQ	<LQ	<LQ
cyazofamide	51,0	<LQ	121,5	<LQ	62,6	<LQ	59,6	<LQ	<LQ	<LQ
cymoxanil	102,2	<LQ	156,8	<LQ	122,2	<LQ	77,0	<LQ	17,2	<LQ
cyprodinil	10,1	<LQ	32,0	<LQ	17,8	<LQ	8,2	<LQ	3,7	<LQ
flusilazole	3,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,9	<LQ	<LQ	<LQ
iprovalicarbe	1,5	<LQ	163,8	<LQ	131,3	<LQ	49,9	<LQ	<LQ	<LQ
kresoxim-methyl	89,5	<LQ	230,5	<LQ	116,9	8,7	131,4	12,1	44,0	9,6
mandipropamide	162,0	<LQ	383,6	<LQ	182,3	<LQ	115,2	<LQ	2,4	<LQ
metalaxyl m	195,3	<LQ	411,2	<LQ	291,4	<LQ	177,1	<LQ	108,1	0,6
métolachlore	210,3	<LQ	165,3	<LQ	142,3	<LQ	99,6	<LQ	68,6	<LQ
metrafenone	193,8	<LQ	520,3	<LQ	158,7	<LQ	124,7	<LQ	15,8	<LQ
myclobutanil	35,6	<LQ	1237,7	<LQ	1779,1	<LQ	235,2	<LQ	87,4	<LQ
propiconazole	10,4	<LQ	16,1	<LQ	5,7	<LQ	3,5	<LQ	<LQ	<LQ
spiroxamine	726,2	<LQ	980,6	<LQ	665,4	<LQ	437,5	<LQ	23,5	<LQ
trifloxystrobine	51,8	<LQ	253,9	<LQ	181,8	<LQ	136,8	<LQ	20,9	<LQ
zoxamide	24,5	<LQ	73,1	<LQ	111,8	<LQ	63,1	<LQ	1,4	<LQ

Si la partition entre la phase gazeuse et particulaire est bien renseignée pour les pesticides organochlorés, moins d'informations sont disponibles pour les molécules plus récentes (Sauret et al. 2008) mais de plus en plus d'études s'y intéressent. Il apparait globalement que cette connaissance de la répartition est complexe à appréhender et dépend de plusieurs paramètres, tels que des propriétés physico-chimiques des molécules (pression de vapeur saturante) ou des conditions du milieu (température, humidité relative, concentration en particules...) qui peuvent ne pas avoir d'influence lorsqu'ils sont traités séparément mais peuvent avoir une action combinée (Scheyer et al. 2008).

Il est ainsi rapporté que l'un des paramètres les plus fiables pour prédire l'affinité pour la phase particulaire est le coefficient de partage octanol air ($\log K_{oa}$) (Hart et al. 2012) qui est lui-même déterminé avec le coefficient de partage octanol/eau et la constante de Henry. Plus le $\log K_{oa}$ d'un composé est important et plus il aura de probabilités d'être en phase particulaire. Le chlorpyrifos-methyl et le folpel, qui sont les deux seules molécules quantifiées systématiquement dans la phase gazeuse, présentent un $\log K_{oa}$ inférieur à 9 (Tableau 73). Le kresoxim-methyl et le métalaxyl-m qui sont quantifiés une fois dans la phase gazeuse présentent quant à eux des $\log K_{oa}$ inférieurs à 10,5.

Tableau 73. Pression de vapeur saturante (mPa, donnée PPDB, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>) et $\log K_{oa}$ (donnée Chemspider, <http://www.chemspider.com/>) pour les pesticides quantifiés

	P Vap (mPa)	$\log K_{oa}$
boscalid	$7,2 \cdot 10^{-4}$	17,76
mandipropamide	$9,4 \cdot 10^{-4}$	16,622
azoxystrobine	$1,10 \cdot 10^{-7}$	14,049
metrafenone	$1,5 \cdot 10^{-1}$	14,048
propiconazole	$5,6 \cdot 10^{-2}$	14,048
zoxamide	$1,3 \cdot 10^{-2}$	13,225
amétoctradine	$2,1 \cdot 10^{-7}$	13,21
cyazofamide	$1,3 \cdot 10^{-2}$	12,535
cymoxanil	$1,5 \cdot 10^{-1}$	12,109
trifloxystrobine	$3,4 \cdot 10^{-3}$	11,979
quinoxifène	$1,2 \cdot 10^{-2}$	11,64
iprovalicarbe	$7,9 \cdot 10^{-5}$	11,068
spiroxamine	4	10,869
kresoxim-methyl	$2,3 \cdot 10^{-3}$	10,238
myclobutanil	$2,10^{-1}$	9,7
metalaxyl m	3	9,553
cyprodinil	$5,10 \cdot 10^{-1}$	9,465
métolachlore	4	9,334
flusilazole	$3,9 \cdot 10^{-2}$	8,384
folpel	$2,10 \cdot 10^{-2}$	8,35
chlorpyrifos methyl	3	8,12
acrinathrine	$4,40 \cdot 10^{-5}$	pas de donnée
carbendazime	$9 \cdot 10^{-2}$	pas de donnée

Il peut ainsi être étonnant que des molécules ayant des $\log K_{oa}$ intermédiaires, telles que le flusilazole, le métolachlore, le cyprodonil ou le myclobutanil ne soient jamais détectées dans la phase gazeuse. Pour ces 3 premières molécules, cette non détection peut s'expliquer par le manque de sensibilité de l'extraction des PUF. Pour le myclobutanil en revanche, les LQ auraient été suffisantes même pour mettre en évidence 10 % de présence en phase gazeuse. Par ailleurs, même des molécules ayant un $\log K_{oa}$ de 10 peuvent être présentes jusqu'à 40 % dans la phase gazeuse (Hart et al. 2012).

Cette prédominance des pesticides dans la phase particulaire (même lorsqu'elle n'est pas attendue) a également été mise en évidence par Yusà et al. (2014). L'une des hypothèses émises est que la présence de ces pesticides sur les particules peut être liée à la remise en suspension par le vent de

pesticides contenus dans les sols et associés à des particules et que l'équilibre n'a pas eu le temps de se faire. Coscollà et al. (2014) indiquent également que la prédominance « non attendue » des pesticides en phase particulaire peut être liée à une forte utilisation du produit dans la zone étudiée et que l'échantillonnage coïncide avec la période de prélèvement. Dans cette étude, l'échantillonnage a effectivement eu lieu pendant la période d'application du myclobutanil, ce qui pourrait expliquer sa prédominance non attendue en phase particulaire.

A noter que dans un second temps ces données pourront être complétées par les données de concentrations en particules qui ont été acquises par le TEOM installé dans le camion laboratoire.

2) Echantillonnage bas débit

La section précédente a permis de mettre en évidence l'importance de la phase particulaire, et certaines études ne se focalisent plus que sur l'étude des PM10 (Hart et al. 2012, Coscollà et al. 2013). Les prélèvements, souvent réalisés avec des collecteurs atmosphériques à haut débit, sont cependant assez lourds à mettre en place. Il peut donc être intéressant de s'interroger sur la mise en place de systèmes plus simples. L'alternative à l'utilisation du DA80 testée dans ces travaux est l'utilisation d'un préleveur à bas débit, simplement constitué d'une pompe à solvant équipée d'un porte filtre (GF/F), pendant les 5 jours d'échantillonnage. La comparaison des concentrations obtenues par échantillonnage avec les préleveurs haut et bas débit est donnée ANNEXE 22.

Globalement, l'utilisation du préleveur haut débit permet la détection d'un plus grand nombre de molécules que le préleveur bas débit. Ceci s'explique par la sensibilité plus faible de la méthode utilisant le préleveur bas débit, étant donné les volumes prélevés 42 fois inférieurs. Par exemple, le folpel, molécule emblématique, n'est pas détecté avec la méthode bas débit. La limite de détection du folpel sur les filtres étant supérieure à 50 ng par filtre, la LQ extrapolée est supérieure à 3500 ng.m⁻³. Il pourrait être alors intéressant d'utiliser un système à débit intermédiaire (5 m³.h⁻¹) ce qui devrait permettre de détecter le folpel présent à des concentrations supérieures à 500 ng.m⁻³.

Pour les molécules détectées en revanche, les concentrations obtenues avec la méthode bas débit ont pu être comparées à celles obtenues par la méthode haut débit (Figure 128). Les écarts-type présentés sont ceux déterminés à partir des coefficients de variation calculés pour la méthode d'extraction par micro-ondes. Ainsi, à ces écarts-type près, la plupart des concentrations calculées à partir du prélèvement bas débit sont tout à fait comparables à celles obtenues par le prélèvement haut débit. Or le système bas débit n'était pas équipé de tête de prélèvement, et échantillonnait donc la totalité des particules, contrairement au système haut débit qui ne prélevait que les PM10. Ce résultat semble donc indiquer que les pesticides seraient plutôt présents sur les PM10. Ceci est en accord avec l'étude menée par (Coscollà et al. 2014) sur la répartition des pesticides en fonction de la taille des particules qui montre que la plupart des pesticides sont contenus dans la partie ultra-fine (<1 µm) ou grossière (2,5 - 10 µm).

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

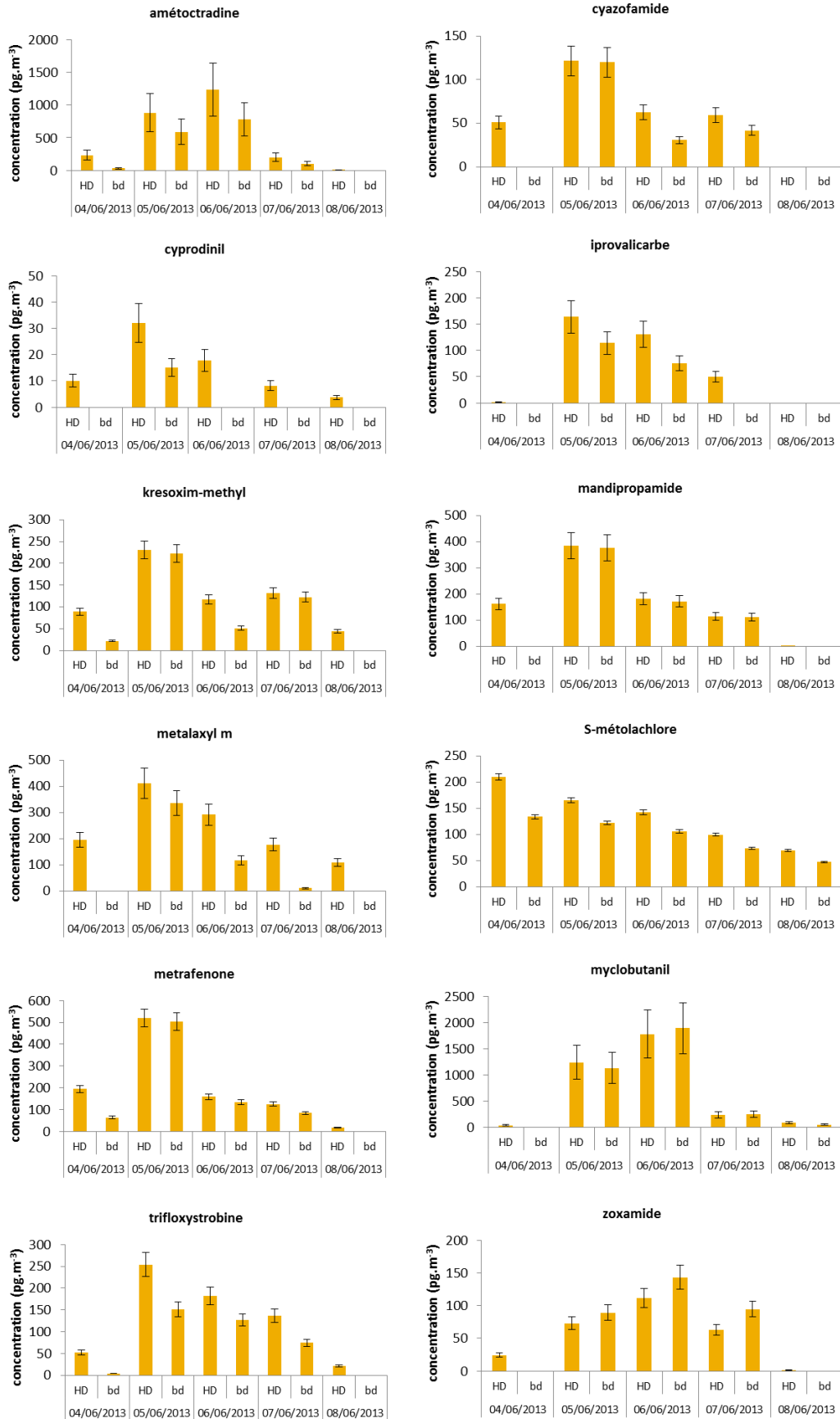


Figure 128. Comparaison des concentrations (pg.m^{-3}) obtenues par les méthodes de prélèvement les préleveurs haut (HD, $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et bas débit (bd, $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

III. Transfert vers le milieu atmosphérique : suivi par échantillonnage passif de février à décembre 2013

La teneur du milieu atmosphérique du Château viticole a également été suivie par échantillonnage passif. Des PUF ont été déployées au niveau d'une zone non traitée (ZNT) (mais à une centaine de mètres d'une parcelle) et au niveau d'une zone traitée (ZT) de février à décembre 2013 à des fréquences d'échantillonnage de 1 ou 2 mois (le détail de l'échantillonnage est donné Chapitre II).

Comme discuté au Chapitre I, les PUF sont largement utilisées pour l'échantillonnage passif des polluants organiques persistants (HAP, PCB, pesticides organochlorés) (Chaemfa et al. 2008, Tuduri et al. 2011). Dans l'état actuel des connaissances, peu d'études rapportent leur utilisation pour des pesticides plus récents et donc réellement appliqués, qui sont plutôt suivis par des techniques classiques d'échantillonnage actif (Gouin et al. 2008). La section précédente a montré les bonnes performances de l'utilisation du camion laboratoire pour le suivi du milieu atmosphérique pendant une semaine de juin. En revanche, il n'est pas possible d'un point de vue logistique de laisser cet équipement en place toute une année.

Etant donné les avantages de l'approche passive (coût, facilité de déploiement, pas de besoin d'électricité...) il est intéressant de s'interroger sur l'application des PUF pour le suivi des pesticides qui sont effectivement épandus. L'avantage majeur dans le cadre de cette étude est que l'utilisation des PUF a permis un suivi en continu sur 10 mois en suivant toute une année de traitements, sur plusieurs points, et donc de faire un suivi spatio-temporel. Ainsi, le but premier de cette étude est d'apporter des informations sur la méthodologie à employer, notamment par rapport à la durée d'exposition ou à l'emplacement des échantillonneurs. Il s'agira également de voir si les épandages ont un impact sur la contamination du milieu atmosphérique mais avec une approche semi-quantitative.

Les quantités de pesticides accumulés dans les PUF (normalisées par 31 jours pour les PUF exposées 1 mois et par 62 jours pour les PUF exposées 2 mois) au niveau de la zone traitée sont données ANNEXE 23 et celles de la zone non traitée sont données ANNEXE 24 . Les LQ appliquées ont été calculées à partir de celles qui ont été déterminées Chapitre III et sont rappelées ANNEXE 21.

1) Aspect méthodologique

Globalement, sur les 39 molécules recherchées, 26 sont détectées au moins 1 fois dont les 16 pesticides qui ont été appliqués pour les traitements de l'année 2013. En revanche, 10 molécules n'ayant pas été appliquées pour les traitements de la vigne ont également été détectées.

a. Influence du temps d'exposition

Aucune information n'étant disponible sur l'accumulation passive des molécules d'intérêt dans les PUF, deux temps d'exposition ont été testés : 1 et 2 mois. La comparaison de la quantité accumulée dans une PUF exposée 2 mois avec celle accumulée dans les 2 PUF exposées pendant 1 mois (au niveau de la zone traitée) correspondante est donnée en ANNEXE 25. Celle des molécules accumulées en plus grande quantité est donnée Figure 129. Les écart-type indiqués sont les écart-type analytiques déterminés Chapitre III (et rappelés en ANNEXE 21)

Sur les 24 molécules détectées au moins une fois au niveau de la zone traitée, toutes sont détectées par les PUF exposées 2 mois et seule l'acrinathrine n'est pas détectée par les PUF exposées 1 mois et ce potentiellement en raison des performances d'extraction médiocres pour ce composé. A noter que pour la zone non traitée, le métolachlore OA et le flusilazole sont détectés dans une PUF exposée 2 mois mais dans aucune PUF exposée 1 mois (les quantités accumulées étant néanmoins très faibles).

Globalement, la quantité accumulée dans la PUF exposée 2 mois est tout à fait comparable à la somme des quantités des 2 PUF exposées 1 mois correspondantes. Des différences importantes sont seulement observées pour le quinoxyfène, au moment des épandages. Des quantités importantes sont mises en évidence pour les PUF exposées 2 mois (mars-mai et avril-juin) et pas par la PUF exposée 1 mois (29 avril – 29 mai) ; l'application de ce composé ayant eu lieu le 17 mai. Les résultats étant cohérents pour les autres molécules, il semblerait que l'écart soit lié à cette molécule en particulier. Il pourrait potentiellement être lié soit à l'échantillonnage en lui-même (projection du produit sur les soucoupes contenant les PUF exposées 2 mois et pas celle exposée 1 mois ?), soit à l'analyse (le composé n'ayant pas son propre composé marqué, une dégradation du composé pour l'échantillon exposé 1 mois lors de la procédure d'extraction ne peut être exclue). Enfin, les extraits des PUF exposées 2 mois présentaient plus d'effet matriciel que celles exposées 1 mois ce qui a pu potentiellement biaiser la quantification.

D'autres différences plus mineures sont également illustrées. Pour le mandipropamide et la spiroxamine par exemple, la quantité accumulée dans la PUF exposée 2 mois est inférieure à la somme des deux PUF exposées 1 mois, ce qui pose la question de l'atteinte à l'équilibre.

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

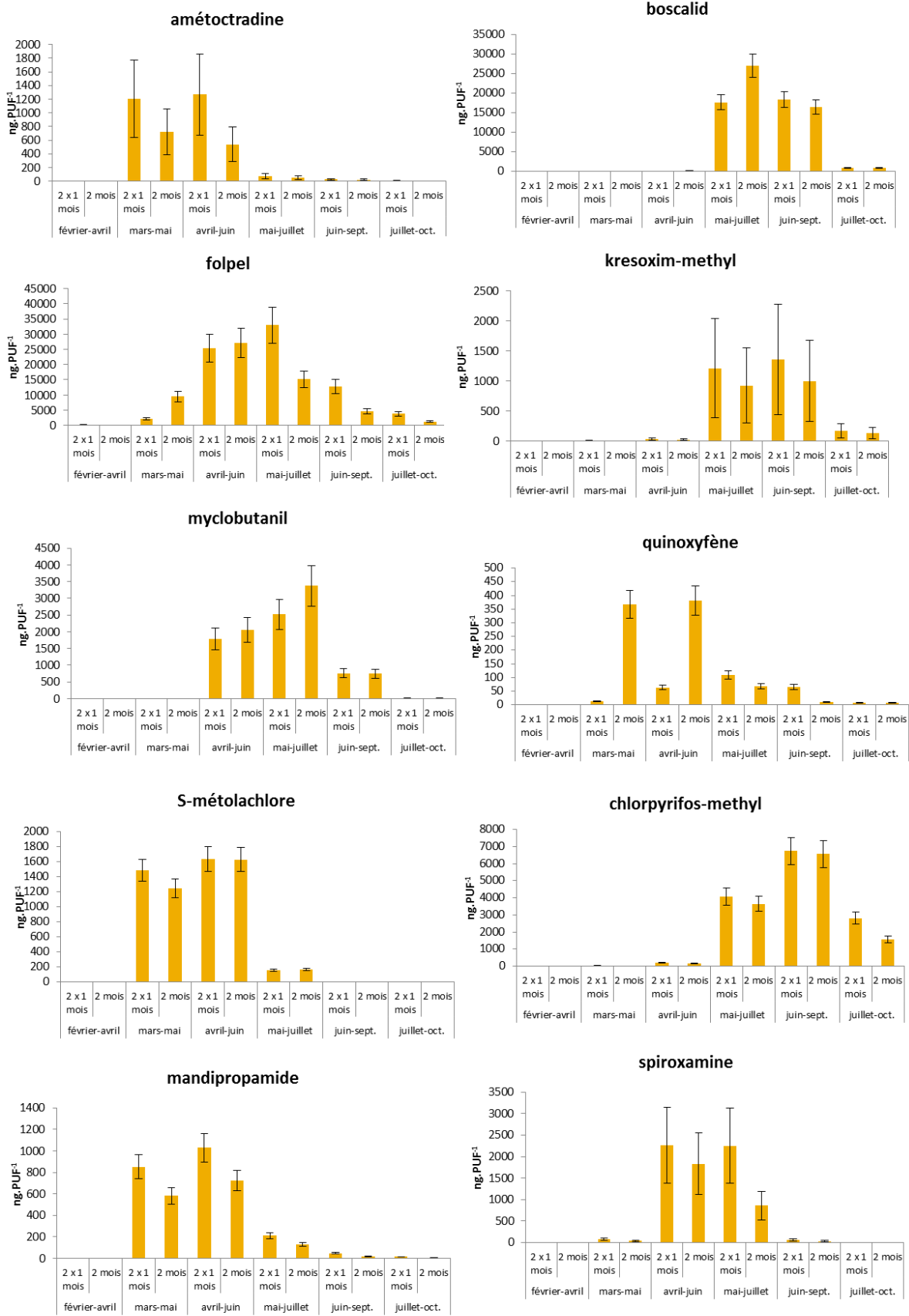


Figure 129. Comparaison des quantités accumulées (ng) dans les PUF exposées pendant 2 mois avec la somme des quantités accumulées dans les deux PUF exposées 1 mois

La phase d'accumulation linéaire de certains polluants organiques persistants peut varier de 4 semaines (PCB légers) à plus de 8 (Chaemfa et al. 2008), cette phase d'accumulation dépendant des propriétés physico-chimiques du composé et de sa concentration dans le milieu atmosphérique (Shoeib & Harner 2002). Il n'est donc pas impossible que l'équilibre entre le compartiment atmosphérique et la PUF soit atteint pour une exposition de 8 semaines, notamment en période d'application des pesticides, quand les concentrations sont les plus importantes. Ceci souligne bien l'importance de faire des cinétiques d'accumulation dans les PUF afin de renseigner le comportement des pesticides récemment mis sur le marché, mais aussi pour obtenir des données de calibration et donc pouvoir utiliser la PUF de manière quantitative.

Ainsi pour de futures expérimentations similaires il serait préférable de choisir un temps d'exposition de 1 mois car il est suffisant pour détecter les pesticides d'intérêt, permet une meilleure résolution temporelle et limite les effets matriciels.

b. Influence de la zone d'exposition

Un autre point d'importance est l'influence de la zone d'exposition. Ici, les PUF ont été exposées au niveau de deux zones : une traitée au milieu d'une parcelle, et une non traitée à une centaine de mètres de la parcelle la plus proche. Les quantités accumulées dans les PUF exposées un mois au niveau de ces deux zones (Figure 116) sont du même ordre de grandeur et ne sont pas statistiquement différentes, même si les quantités accumulées semblent légèrement inférieures sur la zone non traitée. Tous les pesticides appliqués et détectés au moins une fois au niveau de la zone traitée ont également été détectés au moins une fois au niveau de la zone non traitée.

La section précédente a traité la question de la dégradation atmosphérique des pesticides. Il est apparu que les temps de demi-vie donnés par la littérature sont courts (< 24 heures) mais que ces données sont à nuancer puisqu'elles ne tiennent compte que de la réactivité en phase gazeuse. Or les pesticides peuvent également être présents sur la phase particulaire du milieu atmosphérique et avoir alors une plus longue durée de vie (Pflieger 2009). Les résultats obtenus en section précédente ont d'ailleurs montré que les pesticides de cette étude étaient majoritairement présents en phase particulaire. Ainsi, étant donnée la faible distance séparant la zone traitée de la zone non traitée, il apparaît comme peu probable que les quantités plus faibles observées au niveau de la zone non traitée soit liée à une dégradation atmosphérique.

La zone non traitée est en revanche « protégée » par des arbres des vents dominants qui peuvent être vecteur de pesticides utilisés au château, mais aussi par d'autres exploitations (Figure 131).

A noter que la question du transport des pesticides de la phase atmosphérique est importante, notamment en raison de l'exposition du voisinage des exploitations. Une étude sud-africaine s'est par exemple intéressée aux teneurs en pesticides de l'air dans des écoles situées à proximité d'exploitations viticoles (Dalvie et al. 2014). Le kresoxim-méthyl, le cyprodonil et le boscalid ont notamment été mis en évidence et ce à des concentrations de l'ordre de la centaine de pg.m^{-3} , ce qui correspond aux niveaux du même ordre que ceux relevés lors de l'étude par échantillonnage actif dans la cour du château viticole. Il serait donc intéressant de renseigner les teneurs en pesticides en zone urbaine bordelaise, comme cela a déjà été réalisé en 2009 (AIRAQ 2009).

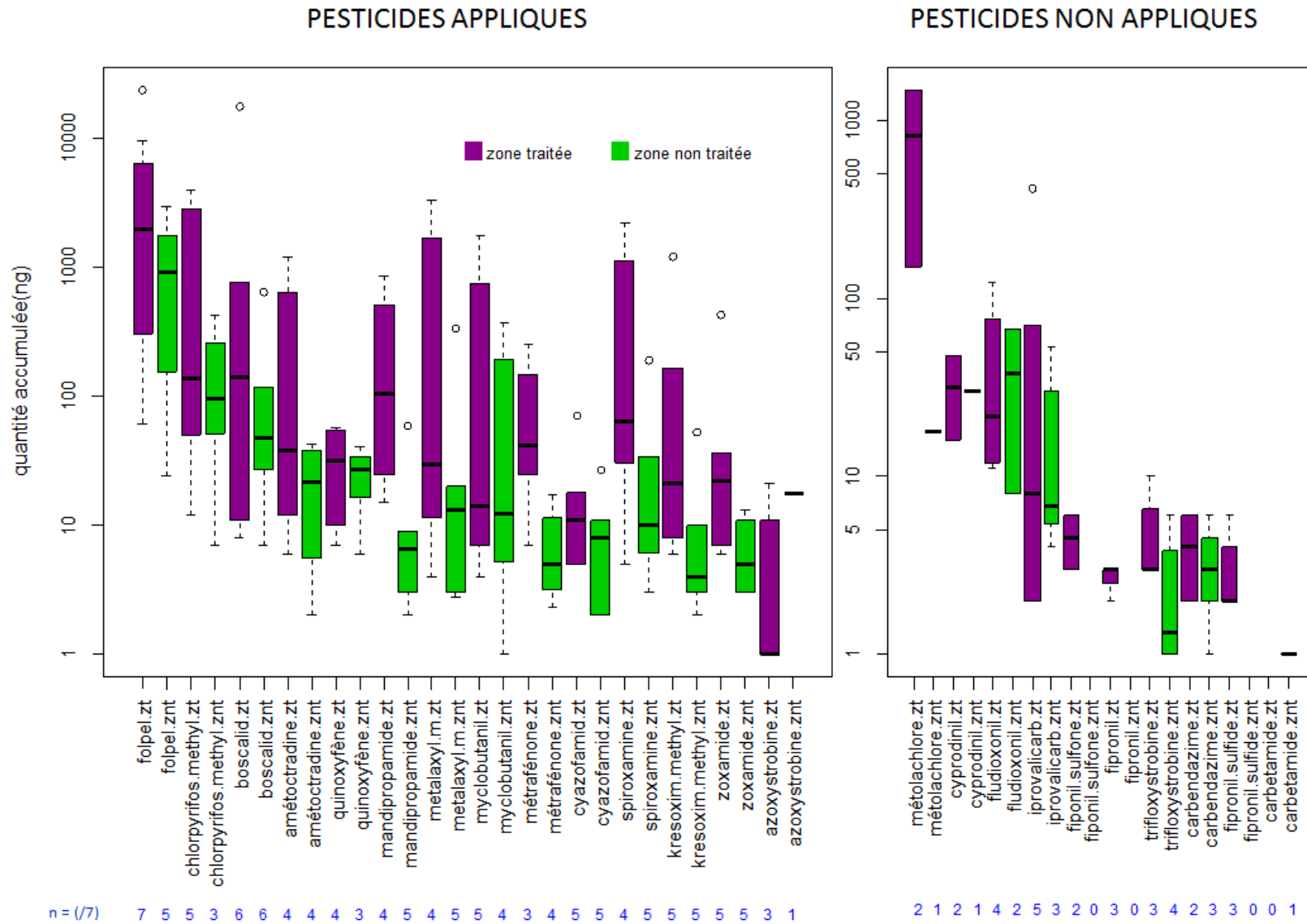


Figure 130. Quantités accumulées (ng) dans les PUF exposées un mois au niveau de la zone traitée et de la zone non traitée

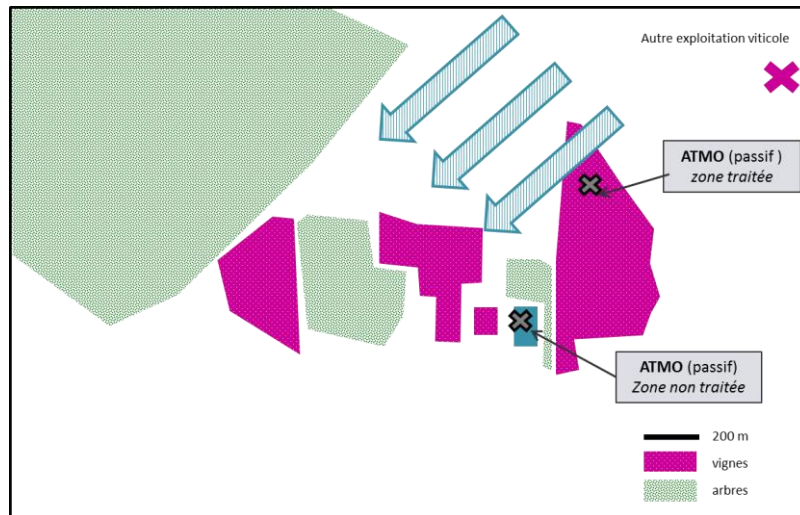


Figure 131. Schéma des zones de prélèvements pour l'échantillonnage passif du milieu atmosphérique

Des PUF ont également été exposées à côté du camion laboratoire pendant la première semaine de juin. Les quantités accumulées dans ces PUF peuvent donc être comparées à celles accumulées dans les PUF au niveau de la zone traitée et de la zone non traitée (Figure 132).

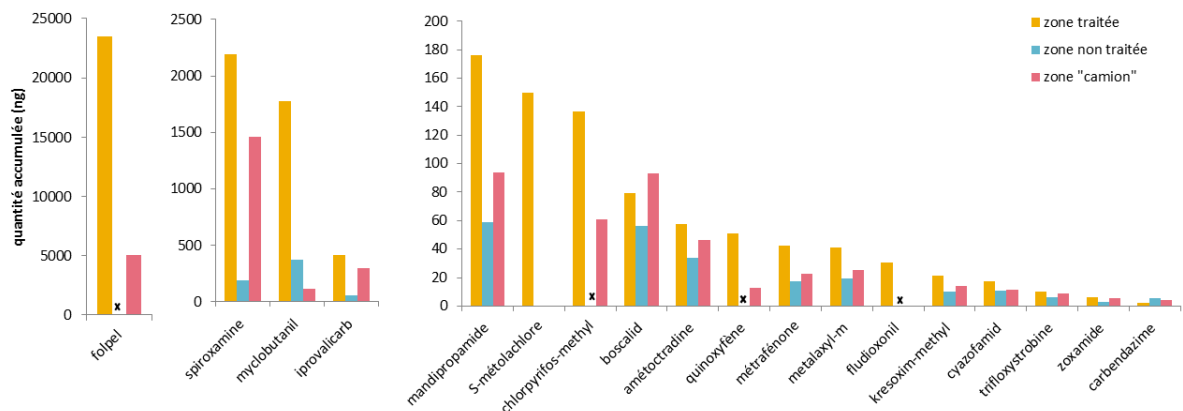


Figure 132. Comparaison des quantités accumulées (ng) entre les PUF exposées à côté du camion laboratoire, au niveau de la zone traitée et de la zone non traitée (28 mai - 28 juin 2013)

Pour le boscalid, le kresoxim-méthyl, le cyazofamide, la trifloxystrobine, le zoxamide et la carbendazime, les quantités accumulées sont du même ordre de grandeur pour les 3 zones, ce qui semble témoigner d'une « imprégnation globale ». Pour la spiroxamine et l'iprovalicarbe, des niveaux équivalents sont observés pour la zone traitée et la zone « camion » et les niveaux observés pour la zone non traitée sont inférieurs. Pour le myclobutanil, des quantités décroissantes sont observées entre zone traitée, zone non traitée, et zone « camion ». A noter que pour le folpel, le chlorpyrifos-méthyl, le quinoxifène et le fludioxonil les données pour la zone non traitée n'ont pas pu être obtenues.

Ces résultats montrent donc que les 3 zones présentent des niveaux d'imprégnation qui sont différents en fonction des molécules, mais sont marquées par la présence des mêmes molécules.

2) Evolution saisonnière des quantités accumulées

a. Pesticides appliqués pour les traitements de 2013

L'évolution des quantités accumulées dans les PUF pour les pesticides qui ont été appliqués pour les traitements de l'année 2013 (Figure 133) montre au niveau de la zone traitée un impact des épandages. Les quantités maximales accumulées sont obtenues pour les périodes comprenant le moment de l'application (hormis pour le quinoxifène, dont le maximum est observé le mois suivant). Les quantités maximales accumulées sont supérieures à 1000 ng pour 8 composés (folpel, chlorpyrifos-methyl, boscalid...), comprises entre 100 et 1000 ng pour 4 composés et inférieures à 100 ng pour 3 composés. Ces maximums observés semblent assez fortement liés à la dose appliquée mais aussi à la volatilité des molécules (Tableau 74).

Tableau 74. Quantité appliquée (g/ha) et pression de vapeur (mPa, donnée PPDB) des pesticides

	quantité appliquée (g/ha)	Pression de vapeur (mPa, 25°C)
Folpel	1000 + 800 + 731	$2,10 \cdot 10^{-2}$
boscalid	600	$7,2 \cdot 10^{-4}$
amétoctradine	300	$2,1 \cdot 10^{-7}$
spiroxamine	300	3,5
chlorpyrifos-methyl	225	3
azoxystrobine	187	$1,10 \cdot 10^{-7}$
mandipropamide	125	$9,4 \cdot 10^{-4}$
iprovalicarbe	117	$7,9 \cdot 10^{-5}$
cyazofamide	112,5	$1,3 \cdot 10^{-2}$
zoxamide	112	$1,3 \cdot 10^{-2}$
kresoxim-méthyl	100	$2,3 \cdot 10^{-3}$
metrafenone	100	$1,5 \cdot 10^{-1}$
mefenoxam (metalaxyl-m)	100	3,3
quinoxifène	50	$1,2 \cdot 10^{-2}$
myclobutanil	45	$2,10^{-1}$
acrinathrine	15	$4,40 \cdot 10^{-5}$

La comparaison avec la zone non traitée confirme ces observations : hormis pour la métrafénone et l'amétoctradine, les maximums de quantités accumulées sont obtenus en même temps que pour la zone traitée, et donc au moment des épandages.

Cette saisonnalité des pesticides en milieu atmosphérique avec des pics de concentration au printemps et au début de l'été a déjà été montrée par de nombreux travaux (Scheyer et al. 2007b, Coscollà et al. 2010, Schummer et al. 2010).

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

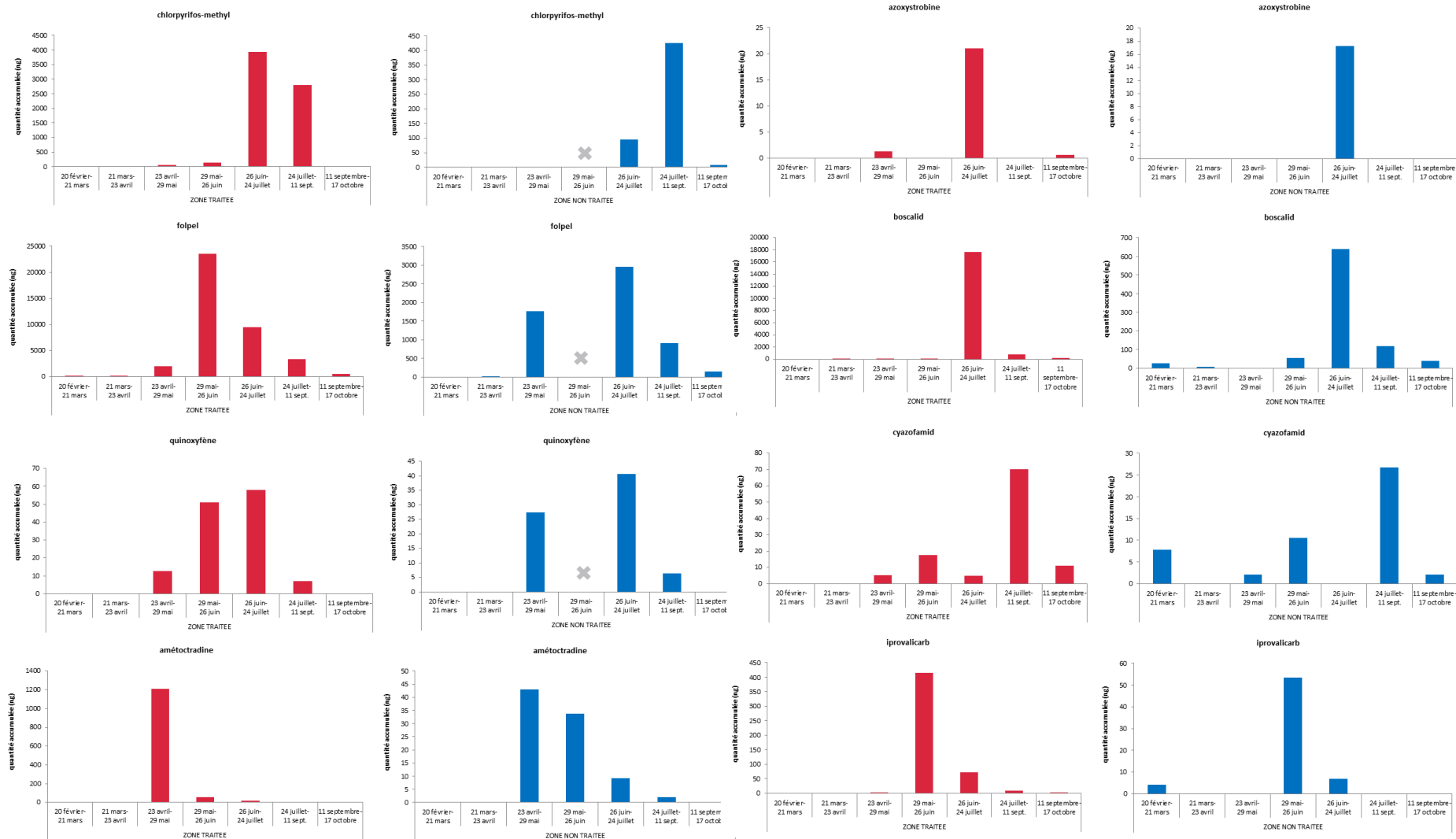


Figure 133. Evolution des quantités accumulées (ng) dans les PUF exposés 1 mois au niveau de la zone traitée (en rouge à gauche) et de la zone non traitée (en bleu à droite) pour les pesticides appliqués pour les traitements de l'année 2013 du Château

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

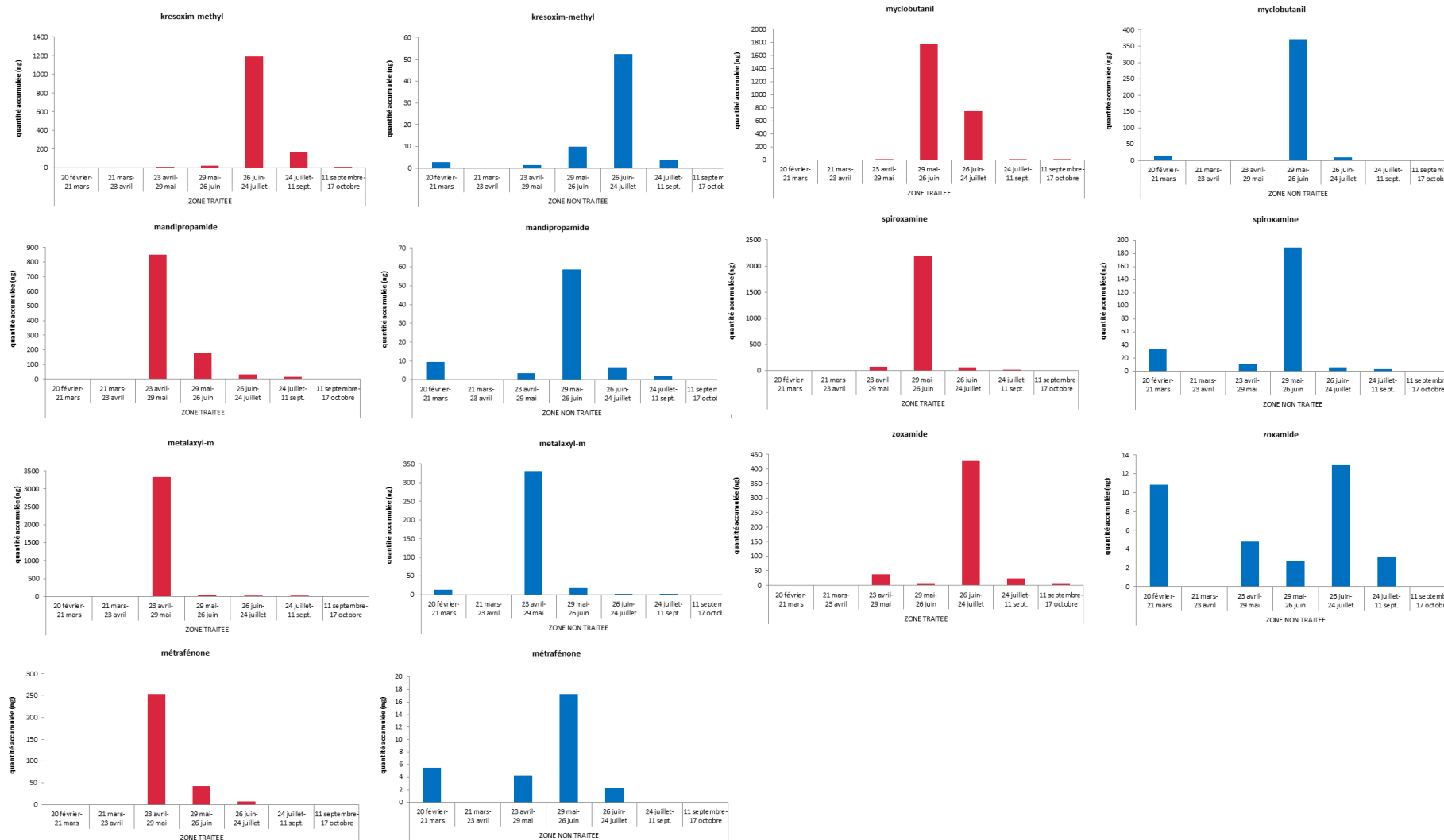


Figure 18 (suite). Evolution des quantités accumulées (ng) dans les PUF exposés 1 mois au niveau de la zone traitée (en rouge à gauche) et de la zone non traitée (en bleu à droite) pour les pesticides appliqués pour les traitements de l'année 2013 du Château

b. Pesticides non appliqués pour les traitements de 2013

Des pesticides non appliqués pour les traitements du Château ont également été quantifiés dans les PUF exposées 1 mois au niveau de la zone traitée et de la zone non traitée (Figure 134). Le composé accumulé en plus grande quantité est le S-métolachlore. Le maximum de concentration est observé pour la période d'avril-mai, ce qui correspond bien aux périodes d'application du S-métolachlore et aux observations faites Chapitre IV sur sa présence en estuaire de la Gironde. Au niveau de la zone non traitée en revanche, le S-métolachlore n'est détecté que pour la période juin-juillet et en quantité bien inférieure à la zone traitée. A noter que des plantations de maïs sont présentes dans les 10 km autour de la zone du Château. Le fludioxonil et la trifloxystrobine présentent également une saisonnalité avec des maximums obtenus en mai-juin et en juin-juillet, ce qui peut correspondre à une utilisation par d'autres exploitations viticoles présentes pour le voisinage. Pour le cyprodonil, la carbendazime et le fipronil en revanche aucune tendance saisonnière n'est observée. La carbendazime est un fongicide qui n'est plus autorisé en tant que produit phytosanitaire, mais qui peut encore être présent en tant que biocide dans les produits de protection (cette molécule a d'ailleurs été détectée dans les stations d'épuration bordelaises, Chapitre IV). Le fipronil lui n'est autorisé que pour des applications très restreintes en milieu agricole (cultures sous serre) et est surtout utilisé en tant qu'antiparasitaire à usage vétérinaire (ce pesticide a également été mis en évidence en station d'épuration). Ceci peut donc expliquer les faibles quantités accumulées dans les PUF et l'absence de saisonnalité. L'utilisation du cyprodonil est épandant autorisée, que ce soit pour la vigne ou d'autres applications.

A noter que lors de chaque exposition des blancs PUF ont été réalisés afin d'assurer qu'aucune contamination n'était liée au stockage ou au transport. Seules quelques traces (dizaine de ng) de folpel ont été détectées dans les blancs de juillet et septembre. Quelques dizaines de ng de diuron ont en revanche été systématiquement détectés, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les blancs réalisés lors de l'échantillonnage actif. Ceci confirme donc que des analyses complémentaires sont nécessaires.

3) Comparaison avec l'échantillonnage actif

Les quantités accumulées en pesticides dans les échantillonneurs passifs donnent de bonnes indications sur la présence des pesticides et leur évolution temporelle mais ne traduisent pas réellement de leur présence dans le milieu atmosphérique, mais plutôt de leur capacité à s'accumuler dans l'échantillonneur. En effet, un composé présent en faible concentration dans le milieu mais avec un taux d'accumulation important sera présent en plus grande quantité dans l'échantillonneur qu'un composé présent en plus forte concentration dans le milieu mais avec un taux d'accumulation plus faible. C'est là tout l'enjeu lié à la calibration des PUF et ensuite de la connaissance des paramètres environnementaux qui peuvent influencer sur l'accumulation des composés.

Une approche pour mieux comprendre l'accumulation dans les PUF peut être de comparer les données obtenues pour 2 PUF exposés 1 mois et 2 mois à proximité du camion laboratoire qui servait à l'échantillonnage actif. En revanche, l'un des premiers points est de se demander si les données sont strictement comparables.

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

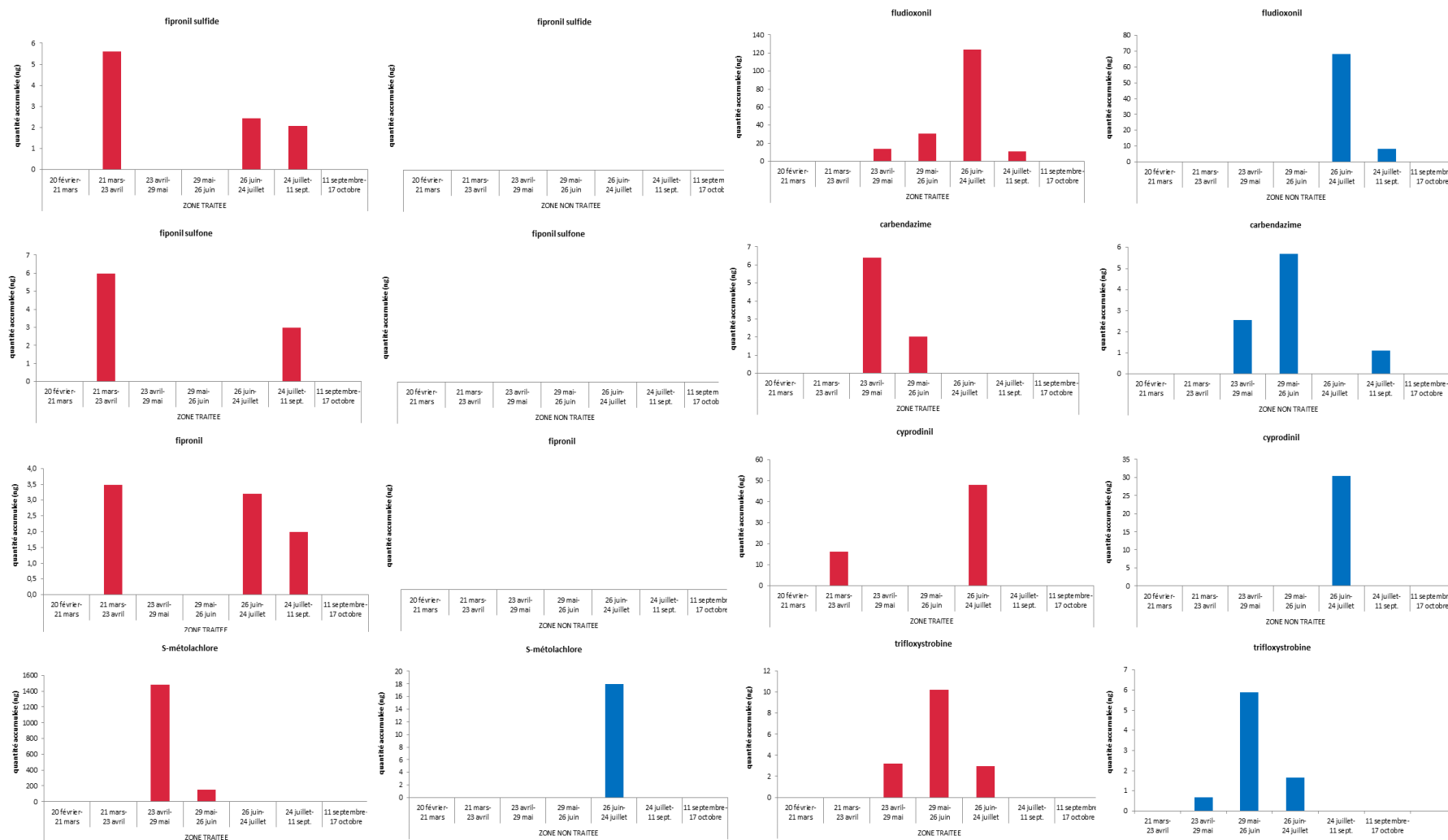


Figure 134. Evolution des quantités accumulées (ng) en pesticides non utilisés dans les PUF exposés 1 mois au niveau de la zone traitée

En effet la PUF n'est sensée échantillonner que la phase gazeuse du compartiment atmosphérique. Or les résultats de la section précédente indiquent la plupart des composés ne sont présents que dans la phase particulaire, ce qui est étonnant puisque les PUF ont permis de détecter presque toutes les molécules épandues. Ainsi, il se pourrait que les PUF échantillonnent la phase gazeuse mais piègent également les particules les plus fines. Melymuk et al. (2011) recommandent d'ailleurs d'utiliser les concentrations totales atmosphériques pour effectuer la calibration des PUF. Tuduri et al. (2011) discutent ce point et précisent que les PBDE piégés sur les particules fines (< 2 µm) s'accumulent de la même manière dans la PUF que ceux présent dans la phase gazeuse. Les pesticides pouvant être préférentiellement sur la partie ultra fine des particules (Coscollà et al. 2014), il se pourrait alors que les PUF aient échantillonné les pesticides présents dans la totalité du compartiment atmosphérique. Bien sûr, des études complémentaires sont à faire pour éclaircir ce point par rapport aux composés d'intérêt.

La Tableau 75 présente les quantités accumulées dans les PUF placées à côté du camion laboratoire et la concentration moyenne du composé mesurée par échantillonnage actif. A noter que pour cette approche les valeurs inférieures à la LQ ont été remplacées par 0.

Tout d'abord d'un point de vue qualitatif, l'acrinathrine, le cymoxanil, le cyprodonil et le propiconazole sont détectés par l'échantillonnage actif mais pas par le passif et ceci en raison soit des mauvaises performances de l'extraction des PUF (acrinathrine, cymoxanil) soit des quantités potentiellement très faibles (cyprodonil, propiconazole). Le fludioxonil est en revanche détecté par échantillonnage passif mais pas par échantillonnage actif : peut-être est-ce lié à une application post échantillonnage actif sur une exploitation voisine.

Tableau 75. Quantités accumulées (ng) dans les PUF placées pendant 1 et 2 mois à côté du camion laboratoire, concentration moyenne du composé pendant la semaine d'échantillonnage actif (DA80) et taux d'échantillonnage approximé correspondant

	quantité accumulée dans la PUF mai-juin (ng)	quantité accumulée dans la PUF mai-juillet (ng)	concentration moyenne (phase gazeuse et particulaire, pg.m ⁻³) obtenue par échantillonnage actif (DA80) (4 - 8 juin 2013)	R _s approximé (m ³ .j ⁻¹)
folpel	5016	6080	19957	9
chlorpyrifos-methyl	61	160	1116	2
myclobutanil	117	183	675	6
spiroxamine	1463	783	567	92
amétoctradine	46	40	511	3
acrinathrine	< LQ	< LQ	189	x
metalaxyl m	25	22	237	4
metrafenone	23	22	203	4
mandipropamide	94	82	169	20
S-métolachlore	< LQ	< LQ	137	x
trifloxystrobine	9	7	129	2
kresoxim-methyl	14	158	129	4
cymoxanil	< LQ	< LQ	95	x
iprovalicarbe	299	303	69	154
quinoxifène	13	77	66	7
cyazofamide	12	5	59	7
zoxamide	5	25	55	3
boscalid	93	571	42	78
cyprodinil	< LQ	< LQ	14	x
propiconazole	< LQ	< LQ	7	x
carbendazime	4	< LQ	6	24
azoxystrobine	< LQ	9	5	x
flusilazole	< LQ	< LQ	1	x
fludioxonil	< LQ	55	< LQ	x

Ainsi, ces résultats témoignent que l'échantillonnage passif constitue une bonne alternative à l'échantillonnage actif mais que des améliorations en termes de protocole sont à apporter afin d'obtenir de meilleures performances.

La section précédente a mis en avant la très grande variabilité des quantités accumulées dans les PUF d'un mois à l'autre reflétant bien l'impact très ponctuel des épandages. Il est donc difficile de considérer que la moyenne des concentrations pour une molécule pendant la campagne d'échantillonnage actif (4-8 juin) puisse être celle correspondant au mois d'échantillonnage passif (28 mai-26 juin). La campagne d'échantillonnage actif a par ailleurs montré que les concentrations pouvaient être variables d'un jour à l'autre.

Cependant, un calcul approximatif de taux d'échantillonnage (R_s) peut être réalisé en utilisant l'équation suivante :

$$R_s = \frac{x}{C_m \times t}$$

où x est la quantité (ng) du composé accumulée dans la PUF, C_m la concentration moyenne du composé mesurée par échantillonnage actif (ng.m^{-3}) et t le temps d'exposition (28 jours).

Les R_s approximés vont de $2 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ (chlorpyrifos-méthyl) à $154 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ (iprovalicarbe). Les taux d'échantillonnages donnés par la littérature sont de l'ordre de $2-8 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ pour les PCB et les pesticides organochlorés (Chaemfa et al. 2008, Tuduri et al. 2011). Les R_s approximés supérieurs à 10 ne sont donc sûrement pas représentatifs et liés à une mauvaise estimation de la concentration moyenne. L'iprovalicarbe par exemple a été appliqué au niveau du Château le 17 juin ce qui a vraisemblablement conduit à un pic de contamination enregistré par la PUF mais qui n'a pas été pris en compte par l'échantillonnage actif (fin des prélèvements le 8 juin), ce qui sous-estime la concentration moyenne et surestime le taux d'échantillonnage.

La calibration des PUF est plus contraignante que ne peut l'être celle des POCIS car elle requiert de déterminer en parallèle les concentrations du milieu atmosphérique par échantillonnage actif, ce qui peut être difficile à mettre en place. C'est pourquoi certaines études ne se servent pas de données de taux d'échantillonnage préalablement déterminées par calibration mais par la donnée de $4 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ préalablement établie par Shoeib & Harner (2002). Gouin et al. (2008) quantifient par exemple au Canada des pesticides comme le chlorotalonil ou le chlorpyrifos à des concentrations de l'ordre du pg à la centaine de pg.m^{-3} , et Estellano et al. (2015) ont quantifié le chlorpyrifos-méthyl en Italie en concentrations comprises entre 1 et 600 pg.m^{-3} . Koblizkova et al. (2012) eux utilisent l'équation prenant en compte le K_{oa} de la molécule et les caractéristiques de l'échantillonneur et la désorption du PRC pour quantifier le chlorotalonil par exemple (concentration maximum relevée = 2500 pg.m^{-3} à Paris).

Il est donc nécessaire de procéder à des calibrations pour les pesticides dits « récents » dont le comportement doit être différent des PCB ou OCP. A noter que comme pour les POCIS, la calibration *in situ* semble être la meilleure option afin de prendre en compte les paramètres environnementaux (vent, température) qui peuvent avoir une influence sur les taux d'échantillonnage (Tuduri et al. 2006).

Dans cette étude, le R_s moyen approximé est de 5 (en supprimant les valeurs supérieures à 20, considérées comme aberrantes), ce qui est donc en accord avec la valeur proposée par (Shoeib & Harner 2002). En utilisant le taux d'échantillonnage approximé, les concentrations moyennes en pesticides ont pu être calculées en utilisant les quantités accumulées dans les PUF pendant l'ensemble de la campagne d'échantillonnage. Les concentrations calculées (Tableau 76) sont à l'image des quantités accumulées dans les PUF, très variables dans le temps et en fonction des composés (non quantifié à 150 ng.m^{-3} pour le folpel). Etant données les différences de propriétés physico-chimiques des composés étudiés (les $\log K_{oa}$ varient par exemple entre 8,12 et 17,76) l'utilisation d'un seul taux d'échantillonnage implique une forte incertitude pour la détermination de concentrations moyennes. Néanmoins, elles sont globalement en accord avec les données disponibles pour ce genre de molécule (Tableau 69), avec des concentrations médianes (pour la période où ils sont détectés) en folpel, boscalid et chlorpyrifos-methyl de 12, 0,5 et 0,3 ng.m^{-3} , respectivement.

CHAPITRE VIII : Impact des épandages sur les teneurs en pesticides des milieux d'un Château viticole

Tableau 76. Concentrations (pg.m⁻³) approximées à partir des quantités accumulées dans les PUF (Rs approximé = 5 m³.j⁻¹)

	ZONE TRAITEE							ZONE NON TRAITEE						
	20 février- 21 mars	21 mars- 23 avril	23 avril- 29 mai	29 mai- 26 juin	26 juin- 24 juillet	24 juillet- 11 sept.	11 septembre- 17 octobre	20 février- 21 mars	21 mars- 23 avril	23 avril- 29 mai	29 mai- 26 juin	26 juin- 24 juillet	24 juillet- 11 sept.	11 septembre- 17 octobre
acrinathrine														
chlorpyrifos-methyl			319	882	25360	18082	77				619	2751	47	
fipronil sulfide		36			16	13								
fiponil sulfone		38				19								
fipronil		22			21	13								
fludioxonil			87	197	798	70					442	53		
folpel	393	924	12647	151493	61318	21238	2984		153	11371		19112	5858	990
quinoxifène			81	329	375	44				176		262	42	
amétoctradine			7794	372	118	37				278	217	59	12	
azoxystrobine			8		136		4					112		
boscalid		53	74	512	113645	4944	1326	171	45		362	4128	763	257
carbendazime			41	13						16	37		7	
carbetamide										9				
cyazofamid			32	114	31	453	70	50		13	68		172	14
cyprodinil		104			310							196		
flusilazole														
iprovalicarb			10	2674	460	52	11	27			346	44		
kresoxim-methyl			36	138	7669	1057	50	18		10	64	338	24	
mandipropamide			5498	1138	218	96		61		22	379	41	12	
metalaxyl-m			21443	266	126	24		83		2138	126	18	18	
S-métolachlore			9556	968								116		
métolachlore OA														
métrafénone			1636	273	47			36		28	112	15		
myclobutanil			46	11442	4818	90	24	94		7	2392	60		
spiroxamine			473	14151	365	33		217		66	1222	39	18	
trifloxystrobine			21	66	19			7		4	38	11		
zoxamide			237	38	2762	144	42	70		31	17	84	21	

4) Bilan des observations faites pour le compartiment atmosphérique

En conclusion pour le volet atmosphérique, la semaine d'échantillonnage actif (prélèvement haut débit par DA80) a permis de mettre en évidence des pesticides à des concentrations de l'ordre de la centaine de pg.m^{-3} , le composé quantifié aux plus fortes concentrations étant le folpel, ce qui est cohérent avec la plupart des études disponibles (AIRAQ 2009, 2012, Coscollà et al. 2010, Schummer et al. 2010). Des pics de concentrations ont été identifiés pour les deux pesticides appliqués pendant la semaine d'échantillonnage, l'acrinathrine (600 pg.m^{-3}) et le myclobutanil (1800 pg.m^{-3}). Les pesticides étaient majoritairement présents dans la phase particulaire (PM10), ce qui peut être étonnant pour certains composés comme myclobutanil qui auraient pu être présents en phase gazeuse. Seul le folpel a été détecté dans les 2 phases, et le chlorpyrifos-methyl lui n'a été détecté qu'en phase gazeuse.

L'échantillonnage avec le DA80 étant un dispositif assez lourd à mettre en place, une alternative a été testée avec l'utilisation d'un préleveur à bas débit (une pompe à solvant équipée d'un porte filtre GF/F ; $0,7 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$). Globalement, les concentrations mesurées par ce dispositif étaient tout à fait comparables à celles obtenues par DA80 mais, étant donné les limites de détection plus faibles, certains composés n'ont pas été détectés (fopel).

La seconde alternative a été l'utilisation de PUF qui ont pu être installées pendant l'ensemble de la campagne, de février à décembre 2013. Cette approche par échantillonnage passif a permis de mettre en avant la variabilité saisonnière, avec la plupart des composés qui n'étaient pas détectés au début de la campagne et des quantités maximales relevées au moment des épandages. La comparaison avec les concentrations déterminées par échantillonnage actif a permis de calculer un taux d'échantillonnage approximatif de $5 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ ce qui est en accord avec ceux proposés pour les POP (Shoeib & Harner 2002, Chaemfa et al. 2008). L'utilisation de ce taux d'échantillonnage a permis d'estimer les concentrations moyennes dans le milieu pendant toute la durée de la campagne. Les concentrations déterminées sont d'un ordre de grandeur cohérent avec les valeurs données dans la littérature, de l'ordre de la centaine de pg.m^{-3} avec des maximum allant jusqu'à la centaine de ng.m^{-3} pour le folpel et le boscalid. Ainsi les PUF apparaissent comme une bonne alternative à l'échantillonnage actif, car elles sont simples à mettre en œuvre et peuvent donc être installées en continu sur les sites. Il apparaît cependant important de réaliser une calibration des composés d'intérêt afin de renseigner l'accumulation des composés dans les PUF et d'améliorer l'aspect quantitatif.

IV. Transfert vers les milieux aquatiques

L'étude du transfert vers les milieux aquatiques a été réalisée par échantillonnage passif, en équipant un piézomètre (installé spécifiquement pour le projet au niveau du Château de mai à octobre 2013) et par le suivi d'un ruisseau affluent de la Dordogne, le Gestas, en avril 2013.

1) Suivi de la nappe phréatique par échantillonnage passif

a. Approche globale

Des POCIS miniaturisés préparés avec des membranes en PES et en nylon ont été installés pendant 1 mois entre mai et octobre 2013 (détail de l'échantillonnage donné Chapitre II). L'ensemble des concentrations obtenues (données en ng.g^{-1} de phase) ainsi que le coefficient de désorption de la caféine C13 associés sont données ANNEXE 25 . Le pourcentage de quantification, la concentration moyenne et maximum dans la phase pour chaque type de POCIS sont données Tableau 77.

Tableau 77. Fréquence de quantification, concentration (ng.g^{-1}) moyenne et maximum dans la phase pour chaque type de POCIS

	POCIS PES			POCIS NYLON		
	% de quant.	moyenne (ng.g^{-1})	maximum (ng.g^{-1})	% de quant.	moyenne (ng.g^{-1})	maximum (ng.g^{-1})
atrazine-2-hydroxy	100%	5,7	13,7	0,8	8,4	18,9
diuron	100%	2,3	3,6	1,0	6,2	22,8
metalaxyl m	100%	6,7	22,4	1,0	12,3	46,7
spiroxamine	100%	3,9	23,4	1,0	2,5	7,8
boscalid	89%	12,4	28,5	0,8	45,1	119,9
métolachlore	89%	1,8	3,0	1,0	1,8	3,6
metrafenone	89%	1,0	1,9	1,0	11,1	28,5
myclobutanil	89%	5,4	11,7	1,0	9,2	25,4
simazine	89%	9,2	18,7	0,7	15,8	29,2
azoxystrobine	78%	0,8	2,3	1,0	1,7	6,3
DIA	78%	13,2	25,8	0,7	18,6	29,3
kresoxim-methyl	78%	2,4	5,1	0,5	19,9	69,1
mandipropamide	78%	0,8	1,5	1,0	18,1	41,0
amétocradine	67%	1,3	2,2	1,0	2,1	8,0
atrazine	67%	1,2	2,2	0,4	13,1	25,6
iprovalicarbe	67%	6,9	14,3	0,6	12,2	26,0
fipronil sulfide	56%	5,3	8,3	0,9	7,9	48,3
métolachlore ESA	44%	22,4	38,4	0,5	12,7	25,0
quinoxifène	33%	5,7	7,4	0,6	9,7	38,3
tetraconazole	33%	2,1	5,3	0,5	11,6	22,8
chlorpyrifos methyl	22%	0,7	0,9	0,9	2,9	9,3
fludioxonil	22%	4,9	6,3	0,0	x	x
flazasulfuron	22%	3,2	3,7	0,3	4,0	4,0
flusilazole	22%	3,0	4,0	0,2	2,4	2,4
trifloxystrobine	22%	0,3	0,4	0,3	0,8	2,0
fipronil	11%	3,2	3,2	0,2	5,2	9,1
carbendazime	11%	0,4	0,4	0,1	1,1	1,1
carbétamide	11%	0,5	0,5	0,0	x	x
métolachlore OA	11%	9,4	9,4	0,0	x	x
propiconazole	11%	6,7	6,7	0,4	10,2	11,3
tebufenpyrad	11%	2,1	2,1	0,1	3,6	3,6
thiamétoxam	11%	3,4	3,4	0,0	x	0,0
zoxamide	11%	2,6	2,6	0,5	5,0	10,5
acrinathrine	0%	x	x	0,0	x	x
bifenthrine	0%	x	x	0,3	3,8	7,2
fipronil sulfone	0%	x	x	0,0	x	x
cyazofamide	0%	x	x	0,1	1,5	1,5
cymoxanil	0%	x	x	0,0	x	x
cyprodinil	0%	x	x	0,0	x	x
imidaclopride	0%	x	x	0,0	x	x

A noter que pendant la période d'étude la hauteur d'eau dans le piézomètre a été très variable. Ainsi, certains POCIS ont pu être émergés pendant des périodes plus ou moins longues. Le calcul du

coefficient de désorption du PRC permet d'avoir une information sur l'échantillonnage. Ainsi, les POCIS pour lesquels la caféine C13 n'avait pas désorbé n'ont pas été pris en compte pour les calculs.

Sur les 39 molécules recherchées, 7 ne sont jamais détectées dans les POCIS PES et 9 ne sont jamais détectées dans les POCIS nylon. Le diuron, la spiroxamine, le metalaxyl-m et l'atrazine-2-hydroxy sont détectées dans tous les échantillons et le boscalid, le métolachlore, la métrafénone et le myclobutanil sont détectés dans plus de 80 % des échantillons. Si la présence de molécules telles que le métolachlore, le métolachlore ESA, la simazine, l'atrazine-2-hydroxy ou le diuron dans les masses d'eaux souterraines est avérée (Agence de l'Eau Adour-Garonne 2013b, Baran & Gourcy 2013, Köck-Schulmeyer et al. 2014) moins de données sont disponibles pour les molécules dont la mise sur le marché est plus récente. La présence de boscalid, d'azoxystrobine et de fipronil a cependant été mise en évidence dans une étude réalisée sur des eaux souterraines aux Etats-Unis (Reilly et al. 2012b). Le cyprodonil et le zoxamide avaient également été recherchés mais non quantifiés (les limites de détection étant comprises entre 0,9 et 12,1 ng.L⁻¹).

Ainsi, l'eau de la nappe phréatique semble impactée par la présence de molécules liées à la viticulture mais aussi par celles utilisées pour d'autres applications ou encore interdites ce qui est logique, le compartiment aquatique étant le réceptacle ultime des différentes contaminations.

b. Approche semi-quantitative

Dans le cadre de la thèse d'Angel Belles (Belles 2012), le diuron, la simazine et le métolachlore ont été calibrés pour l'échantillonnage par POCIS miniaturisés Tableau 78. Il est donc possible de calculer des concentrations moyennes pour ces molécules (Tableau 79).

Tableau 78. Taux d'échantillonnage et coefficient de désorption obtenus pour la calibration des POCIS miniaturisés (Belles 2012)

	RS (L.j ⁻¹)	ke Caf. C13
diuron	0,06	
métolachlore	0,10	0,03
simazine	0,09	

Tableau 79. Concentrations moyennes (ng.L⁻¹) relevées dans la nappe phréatique du Château viticole

	mai-juin		juin-juillet		juillet-septembre		septembre-octobre		
	a	b	a	b	a	c	a	b	c
diuron	0,28	0,99	0,40	1,64	0,24	0,06	0,13	0,08	0,11
métolachlore	0,13	x	0,81	0,72	0,10	0,01	0,04	0,04	0,03
simazine	1,84	3,05	0,43	x	0,46	0,09	0,22	0,27	0,39

Les concentrations obtenues sont très faibles, inférieures au ng.L⁻¹ hormis pour la simazine pour la période mai-juin mais sont comparables aux limites basses de celles obtenues par (Belles 2012) (diuron : 1,60 – 120 ng.L⁻¹ ; S-métolachlore : 0,5 – 2,2 ng.L⁻¹) et par (Köck-Schulmeyer et al. 2014) (diuron : 0,07 – 178 ng.L⁻¹ ; S-métolachlore : 1,43 – 603,98 ng.L⁻¹ ; simazine : 0,19 – 98,60 ng.L⁻¹). A noter que ces calculs, notamment ceux de mai-juin et de juin-juillet, sont à nuancer, la caféine C13 ayant très peu désorbé (≈ 95 % restant pour mai-juillet et ≈60 % restant pour juillet-octobre).

Les molécules développées dans le cadre de cette thèse n'ayant pas été calibrées, il n'est pas possible de remonter à leur concentration moyenne dans le milieu pendant la période d'exposition.

Le boscalid ($\log K_{ow} = 2,9$) est l'une des molécules les plus accumulées dans les POCIS miniaturisés. Une approximation peut cependant être réalisée en prenant des taux d'échantillonnage calculés pour d'autres pesticides ayant un $\log K_{ow}$ autour de 3, qui sont globalement compris entre 0,05 et 0,1 L.j⁻¹. Cette approche semi quantitative a donné des concentrations moyennes dans la nappe phréatique comprises entre 0,1-4,3 ng.L⁻¹ et 0,3-8,5 ng.L⁻¹ (Tableau 80).

Tableau 80. Approximation des concentrations moyennes (ng.L⁻¹) obtenues dans la nappe phréatique du Château viticole pour le boscalid

	mai-juin		juin-juillet		juillet-septembre		septembre-octobre		
	a	b	a	b	a	c	a	b	c
boscalid (0,05 L.j⁻¹)	1,10	5,41	8,53	x	2,31	0,28	0,42	0,47	0,84
boscalid (0,1 L.j⁻¹)	0,55	2,70	4,26	x	1,15	0,14	0,21	0,24	0,42

Ces niveaux de concentrations sont pour les deux calculs assez faibles mais supérieurs à ceux relevés pour le diuron, la simazine ou le métolachlore. Les données obtenues pour les différents réplicas sont assez variables, il n'est donc pas possible de mettre en évidence une éventuelle saisonnalité du composé. Ainsi, il serait nécessaire de poursuivre les études, tout d'abord en qualifiant l'accumulation de ce composé en effectuant des calibrations mais aussi en validant son utilisation dans le milieu, en comparant les données obtenues par POCIS avec celles d'échantillons ponctuels.

2) Suivi de cours d'eau en milieu viticole

Un état des lieux de la contamination d'un affluent de la Dordogne, le Gestas (à Cursan, Camarsac, Saint-Germain de Puch et Vayres), ainsi que d'un ruisseau de Saint-Emilion par les pesticides d'origine viticole a été réalisé au mois d'avril (détail de l'échantillonnage donné Chapitre II). En supposant que les traitements de la vigne soient à l'échelle départementale réalisés pendant la même période de temps, il semblerait que cet échantillonnage ait été réalisé avant la période d'application des pesticides.

Sur les 31 molécules recherchées, 9 ne sont jamais quantifiées et 10 le sont systématiquement (Tableau 81) Il s'agit de pesticides qui peuvent être appliqués pour les traitements de la vigne (azoxystrobine, boscalid, métalaxyl-m, myclobutanil, spiromaxime) mais également qui sont interdits (carbendazime, diuron, simazine, atrazine) et d'un métabolite de l'atrazine (DIA). Les molécules détectées aux plus fortes concentrations sont le métolachlore ESA, la DIA et la simazine. La prédominance du métabolite du métolachlore est comparable aux données obtenues pour le suivi de la Dordogne (Chapitre IV). La DIA et la simazine n'étaient en revanche quantifiées qu'à l'état de traces. Les autres molécules les plus détectées sont le métolachlore OA, l'atrazine et un autre de ses métabolites (atrazine-2-hydroxy), le diuron et le boscalid. Le métolachlore OA était également une des molécules majoritaire dans la Dordogne. Les autres (hormis le boscalid qui n'était pas recherché) étaient souvent quantifiées mais en faibles concentrations.

Le Gestas et le ruisseau de Saint-Emilion ont donc une signature assez différente de celle de l'estuaire, qui peut s'expliquer par les différences d'hydrologie, le Gestas étant une petite rivière ayant un faible pouvoir de dilution. A noter que le Gestas et le ruisseau de Saint-Emilion montrent eux-mêmes quelques différences : les concentrations sont globalement inférieures à Saint-Emilion

hormis pour le boscalid. Les données ne sont pas suffisantes pour tirer des conclusions, mais il serait intéressant de réaliser une autre campagne afin de comparer les deux cours d'eau.

Un large suivi d'eaux en milieu viticole mené sur des eaux de surface et souterraines en Espagne en mars 2011. Herrero-Hernández et al. (2013) a également montré la présence de molécules spécifiques dans les eaux (iprovalicarbe, cyprodonil, trifloxystrobine, myclobutanil) mais en concentrations globalement plus importantes, autour de la centaine de ng.L⁻¹.

Il serait donc pertinent de refaire cette étude mais au mois de juin, juste après la plupart des traitements viticoles. La détection systématique du boscalid, du métalaxyl-m, du myclobutanil et de la spiromaxime en font d'ores et déjà des candidats intéressants pour une recherche dans l'estuaire de la Gironde. Il serait d'ailleurs intéressant de comparer les teneurs dans la Dordogne avec celles de la Gironde, la Dordogne ayant montré des teneurs plus faibles en métolachlore et métabolites mais étant le réceptacle d'un grand nombre de petits ruisseaux bordant de la viticulture. A noter que l'azoxystrobine, molécule utilisée pour les traitements viticoles, a été détectée dans la Gironde et la Dordogne mais en faibles concentrations, globalement inférieures au ng.L⁻¹.

Tableau 81. Concentrations (ng.L⁻¹) relevées au niveau des différents sites

	Cursan	Camarsac	Saint-Germain de Puch	Vayres	Saint-Emilion
ametoctradine	0,2	0,2	0,5	0,3	<LQ
atrazine	4,5	5,5	6,5	6,5	1,2
atrazine 2 hydroxy	13,5	8,0	8,8	9,3	<LQ
azoxystrobine	0,1	0,4	0,4	0,3	0,1
boscalid	5,4	3,2	5,3	6,6	30,8
carbendazime	0,3	0,3	0,7	0,5	0,4
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyazofamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cymoxanil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyprodinil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	12,1	34,2	33,1	31,1	6,4
diuron	1,6	8,6	5,6	5,2	5,8
flazasulfuron	<LQ	0,8	73,4	1,2	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	2,4	2,1	2,5	2,4	1,8
iprovalicarb	0,1	<LQ	0,2	<LQ	<LQ
kresoxim-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
mandipropamide	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ
metalaxyl m	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
métolachlore	2,4	6,2	1,0	1,0	<LQ
métolachlore ESA	80,5	50,2	30,6	29,9	<LQ
métolachlore OA	21,5	12,7	8,6	7,5	<LQ
metrafenone	0,2	0,2	0,2	<LQ	0,6
myclobutanil	1,2	1,0	1,4	1,4	0,5
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	5,7	14,5	12,8	13,6	7,4
spiroxamine	0,3	0,2	0,4	0,3	0,4
tebufenpyrad	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	0,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
trifloxystrobine	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ
zoxamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

3) Présence des molécules spécifiques de la vigne sur les particules de l'estuaire de la Gironde

Une approche préliminaire sur la présence des molécules spécifiques de la vigne dans les MES de l'estuaire de la Gironde a été conduite. Globalement sur les 15 molécules recherchées, seuls le cymoxanil et l'iprovalicarbe ne sont jamais détectés (Tableau 82). En revanche, au site de Bègles, seuls le metalaxyl-m et le zoxamide sont quantifiés. Ceci peut paraître surprenant au regard des résultats précédemment obtenus sur les pesticides présents en phase dissoute qui montraient que les concentrations (en métolachlore ou diuron par exemple) étaient comparables à Bordeaux et à Bègles. Il peut donc s'agir d'un apport local, mais des études complémentaires sont à mener. Les niveaux de concentration relevés dans les MES à Bordeaux (Figure 135) sont de l'ordre de la dizaine de ng.g⁻¹, ce qui est supérieur aux concentrations obtenues pour les mêmes échantillons pour les molécules « classiques » (Chapitre V).

Les pesticides mesurés dans les MES à Bordeaux (Figure 135) montrent une certaine saisonnalité avec des concentrations plus importantes en avril qu'en juin ou septembre. Cette saisonnalité n'est pas en accord avec les dates d'épandage du château viticole précédemment étudié (dont la plupart des traitements étaient effectués entre mai et juin) mais peut correspondre à d'autres applications.

Tableau 82. Concentrations (ng.g⁻¹) dans les MES de l'estuaire de la Gironde au niveau de Bordeaux et de Bègles

	Bordeaux 08/04/13	Bordeaux 29/04/13	Bordeaux 13/05/13	Bordeaux 22/05/13	Bordeaux 17/06/13	Bordeaux 19/09/13
ametoctradine	48,19	6,90	<LQ	2,14	<LQ	0,24
boscalid	15,91	15,83	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyazofamide	21,04	16,42	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cymoxanil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyprodinil	10,87	5,29	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
iprovalicarbe	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
kresoxim-methyl	13,11	11,35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
mandipropamide	17,76	13,49	<LQ	2,43	<LQ	<LQ
metalaxyl m	53,62	6,04	0,35	0,79	<LQ	0,06
metrafenone	21,55	17,54	<LQ	3,10	<LQ	<LQ
myclobutanil	12,14	4,83	<LQ	0,57	<LQ	<LQ
spiroxamine	11,18	12,14	<LQ	2,69	<LQ	<LQ
tebufenpyrad	14,04	9,41	<LQ	1,45	<LQ	<LQ
trifloxystrobine	11,56	10,45	<LQ	1,66	<LQ	<LQ
zoxamide	17,41	17,82	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

	Bègles 08/04/13	Bègles 29/04/13	Bègles 22/05/13	Bègles 17/06/13	Bègles 12/09/13
ametoctradine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
boscalid	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyazofamid	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cymoxanil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyprodinil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
iprovalicarbe	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
kresoxim-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
mandipropamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metalaxyl m	<LQ	<LQ	<LQ	1,35	0,04
metrafenone	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
myclobutanil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
spiroxamine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
tebufenpyrad	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
trifloxystrobine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
zoxamide	<LQ	10,06	<LQ	<LQ	<LQ

Cette approche préliminaire permet de confirmer que ces molécules sont de bons candidats pour une recherche dans l'estuaire de la Gironde. Il s'agira alors notamment de renseigner la répartition entre la phase dissoute et la phase particulaire. Pour les deux molécules les plus fortement quantifiées par exemple, l'amétoctradine présente un log de K_{ow} de 4,4 ce qui démontre d'une certaine hydrophobicité, tandis que le metalaxyl-m présente un log de K_{ow} de 1,71. A noter que ces deux molécules ont été mises en évidence dans la nappe phréatique du château viticole mais aussi dans le Gestas.

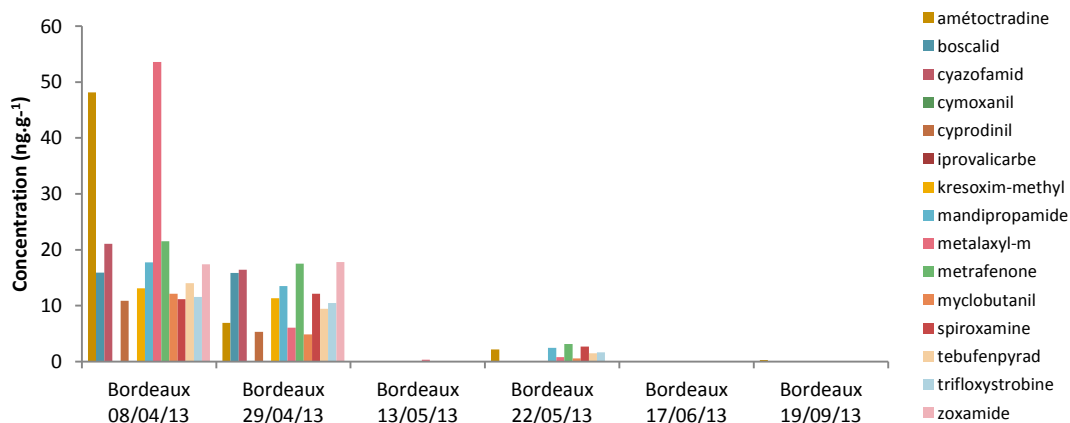


Figure 135. Concentrations (ng.g⁻¹) en pesticides mesurées dans les MES à Bordeaux

V. Bilan des teneurs en pesticides des milieux sol, air et eau d'un château viticole

Ce chapitre a mis en évidence la présence de pesticides dans les milieux sol, air et eau d'un château viticole, chacun de ces milieux présentant ses propres spécificités (Figure 136). Globalement les milieux sol et air sont marqués par des pics saisonniers en lien avec l'application des molécules qui dépendent de la dose appliquée mais aussi des propriétés physico-chimiques des molécules. Ainsi, les profils de contamination dans les sols ne sont pas les mêmes que dans l'atmosphère.

La molécule la plus appliquée lors des différents traitements est de loin le folpel. Il n'a jamais été mis en évidence dans les sols en raison de sa rapide dégradation dans les sols et des mauvaises performances analytiques de la technique d'extraction. Le folpel était cependant la molécule majoritaire dans le milieu atmosphérique et ce en raison de sa volatilité. De même, le chlorpyrifos-méthyl qui est une molécule rapidement dégradée dans les sols mais volatile était fortement accumulée dans les PUF mais peu retrouvée dans les sols. A l'inverse, l'azoxystrobine a été quantifiée à de fortes concentrations dans les sols au moment des épandages mais s'est peu accumulée dans les PUF, en raison sûrement de sa faible volatilité. La deuxième molécule la plus appliquée était le boscalid. Ce fongicide était la molécule présente aux plus fortes concentrations dans les sols et a également été fortement accumulé dans les PUF, malgré une volatilité moyenne.

La contamination des milieux sol et air par les pesticides est donc fortement liée aux applications. Cependant, celle du sol est limitée à la zone d'application : les plus fortes concentrations en pesticides n'étaient obtenues que pour la zone traitée. Les pesticides étaient en revanche également quantifiés au niveau de la zone non traitée (bien qu'en concentration plus faible) pour le compartiment atmosphérique. La quantification de molécules non utilisées par le château viticole permet également d'illustrer les différences de comportement des deux compartiments. Pour le milieu sol, les molécules non utilisées et retrouvées témoignent d'anciens usages, comme par exemple le diuron qui a été largement utilisé pour désherber les vignes mais qui est interdit depuis 2008. Dans le milieu atmosphérique au contraire, aucune molécule interdite n'est retrouvée (hormis le flusilazole et le carbendazime, mais qui peuvent être présents dans les peintures de protection). Les molécules non utilisées mais retrouvées témoignent d'utilisations « actuelles » et voisines, comme par exemple pour le S-métolachlore, ce qui témoigne bien du transport des molécules par voie atmosphérique.

A noter que les concentrations dans le compartiment sol et dans le compartiment atmosphérique sont très faibles en début de campagne, ce qui suggère que les molécules étudiées ne sont pas stables à l'échelle de l'année. Il serait donc pertinent de s'intéresser aux produits de dégradation des molécules qui majoritairement identifiées pendant les périodes d'épandage, comme par exemple le folpel, le boscalid ou le chlorpyrifos-méthyl.

Bien que moins poussée que l'étude des milieux sol et air, l'étude de la nappe phréatique du château a permis de mettre en évidence que le compartiment aquatique lui est marqué par la présence aussi bien de molécules utilisées par le château (boscalid), de molécules non utilisées (S-métolachlore) et de molécules interdites (diuron).

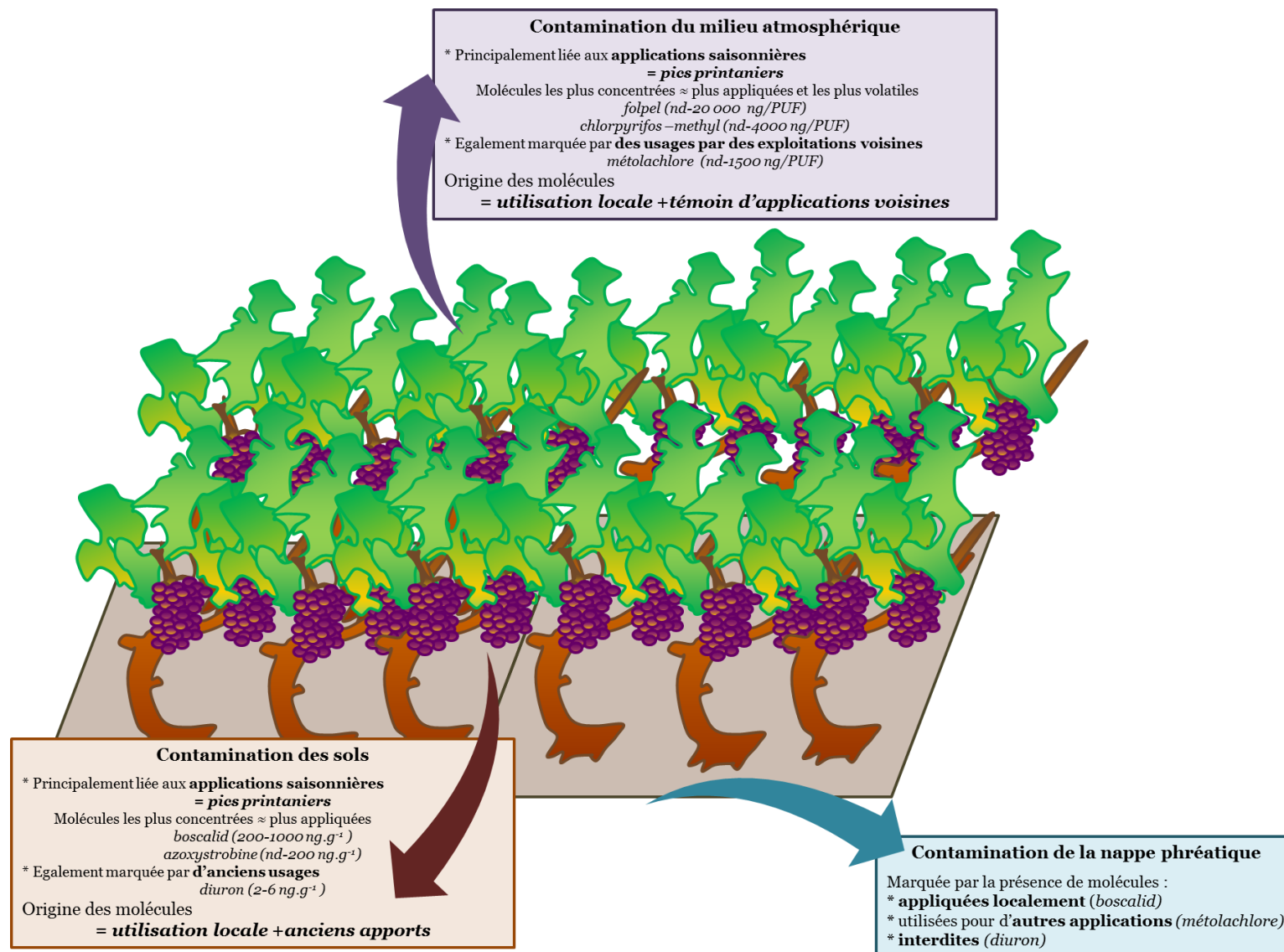


Figure 136. Synoptique de la contamination des milieux air, sol et eaux du château viticole par les pesticides

Synthèse des travaux

L'objectif principal de ces travaux était de dresser un état de la contamination des milieux eau, air et sols par les pesticides en estuaire de la Gironde. Les recherches se sont plus particulièrement portées sur deux grandes thématiques, l'une liée à l'écodynamique des pesticides en Garonne estuarienne par la caractérisation des sources, la présence et le devenir des molécules, et l'autre sur le transfert des pesticides en milieu viticole. Ces deux études ont demandé un échantillonnage conséquent du compartiment aquatique de l'estuaire de la Gironde, des compartiments eau, air et sols d'un château viticole, mais aussi la mise en place d'expérimentations en laboratoire ainsi que des développements méthodologiques spécifiques.

SYNTHESE DES DEVELOPPEMENTS METHODOLOGIQUES

Une liste d'une cinquantaine de pesticides composée d'insecticides, d'herbicides et de fongicides à la fois utilisés ou interdits, ainsi que certains de leurs produits de dégradation, était déjà analysée au laboratoire, avec une méthode d'extraction sur phase solide et la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). Cette méthode permettait de suivre une large gamme de composés avec de bonnes performances analytiques. Etant donné les enjeux liés à la thématique de ces travaux (étude du milieu urbain et du milieu viticole), il est néanmoins apparu nécessaire de compléter cette liste.

Des développements ont été réalisés pour un insecticide utilisé dans les traitements anti-puces et anti-termites, le fipronil, et deux de ses métabolites le fipronil sulfide et le fipronil sulfone dans une logique de caractérisation du milieu urbain. En effet, ces molécules présentes dans les rejets des stations d'épuration n'étaient pas détectées dans le milieu. Or le fipronil est une molécule toxique même en faible concentration, sa concentration prédite sans effet (PNEC) étant de $0,77 \text{ ng.L}^{-1}$ (ANSES 2014a). La méthode initialement utilisée ne permettait cependant pas de descendre à de tels niveaux ($\text{LQ} \approx 2\text{-}4 \text{ ng.L}^{-1}$) et étant donné l'enjeu écologique, il a semblé important de développer de nouvelles techniques, capables de qualifier des concentrations d'au moins $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$.

Une première démarche a été de développer une méthode basée sur la « stir-bar sorbtive extraction » (SBSE). L'optimisation des temps d'extraction et des volumes d'échantillon a permis à cette méthode semi-automatisée directement couplée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS) d'atteindre des limites de quantification pour le fipronil, le fipronil sulfide et le fipronil sulfone de $0,13$, $0,05$ et $0,05 \text{ ng.L}^{-1}$ et ce avec une très bonne précision de quantification (90 - 98 %). Son application a ainsi permis de détecter le fipronil et ses métabolites dans les eaux de l'estuaire de la Gironde et ce à des niveaux dépassant parfois la PNEC.

Tableau 83. Ensemble des méthodes appliquées dans le cadre des travaux de thèse

	molécules ciblées	analyse	LQ (nombre molécules)	unité	Matrice	Application	
SPE	liste classique	LC-MS/MS	< 0,5 (25)	ng.L ⁻¹	eau	Garonne, Dordogne, STEP	
			0,5-2 (19)				
			> 2 (11)				
	liste viticole	LC-MS/MS	< 0,5 (26)			Gestas	
			0,5-2 (5)				
			> 2 (1)				
SPE (POCIS)	liste classique	LC-MS/MS	< 2 (55)	ng.g ⁻¹	POCIS (et POCIS miniaturisés)		Garonne, Dordogne
	liste viticole	LC et GC-MS/MS	< 1 (32)				nappe phréatique château viticole
			1-8 (9)				
	fipronil et métabolites	GC-MS/MS	<2 (3)			Garonne, Dordogne	
SBSE	fipronil et métabolites	GC-MS/MS	0,05-0,18 (3)	ng.L ⁻¹	eau	Garonne, Dordogne, eaux de surface de France métropolitaine et des DOM	
SPME	fipronil et métabolites	GC-MS/MS	0,12-0,26 (3)	ng.L ⁻¹	eau	STEP	
micro-ondes	liste viticole	LC et GC-MS/MS	< 0,1 (17)	ng.g ⁻¹	sols, sédiment, particules	château viticole, Jalle de Blanquefort, Garonne	
			0,1-0,5 (13)				
			> 0,5 (12)				
ASE	liste viticole	LC et GC-MS/MS	< 2 (25)	ng par PUF	PUF (suivi atmosphérique)	château viticole	
			2-5 (5)				
			> 5 (12)				

Etant donné les avantages de l'échantillonnage passif par rapport à l'échantillonnage ponctuel (sensibilité, représentativité), la seconde approche a été de développer l'outil POCIS pour le suivi du fipronil et ses métabolites. Les taux d'échantillonnage ont été calculés pour deux calibrations, une en laboratoire et l'autre *in situ* et étaient respectivement de 0,40 et 0,09 L.j⁻¹ pour le fipronil, une meilleure accumulation ayant été observée pour la calibration menée en laboratoire.

L'application de ces taux d'échantillonnage couplée à l'approche PRC pour des POCIS exposés dans l'estuaire de la Gironde a permis d'estimer des concentrations moyennes en fipronil qui étaient en adéquation avec celles déterminées ponctuellement par SBSE. Ces deux méthodes complémentaires ont donc permis le suivi des milieux dilués tels que l'estuaire de la Gironde pour une nouvelle molécule d'intérêt, le fipronil, à la fois pour une vision ponctuelle mais aussi intégrée. Des améliorations pourraient encore être apportées, notamment sur les POCIS. Des études complémentaires seraient par exemple à mener sur l'utilisation de membranes en polycarbonates au lieu de celles en polyethersulfone, ces travaux ayant montré qu'elles pouvaient permettre une accumulation importante du fipronil et de ses métabolites.

Des développements ont également été faits pour des pesticides spécifiquement utilisés en viticulture. La sélection s'est faite au regard des molécules qui allaient être appliquées pour les traitements de l'année 2013, dont la liste a pu être obtenue grâce au partenariat avec un Château viticole. Etant donné l'hétérogénéité des propriétés de ces molécules, le développement instrumental a été effectué par LC-MS/MS mais aussi par GC-MS/MS. A noter que certaines molécules, comme par exemple le mancozèbe, n'ont pas été développées car elles étaient trop spécifiques.

L'étude se portant sur les 3 compartiments environnementaux, plusieurs techniques d'extraction ont dû être mises en place. Les critères étaient cependant similaires : les méthodes devaient permettre d'extraire la plus grande gamme de composés (pour les molécules analysées en LC et en GC) en une seule extraction et être simples à mettre en place, tout en étant sensibles et robustes. Ainsi, l'analyse des sols a été effectuée par micro-ondes et a permis l'analyse pour les deux méthodes chromatographiques en atteignant des niveaux de sensibilité de l'ordre du dixième de ng.g⁻¹. L'analyse des PUF pour le compartiment atmosphérique a été effectuée par extraction par solvant accélérée (ASE) et a permis de détecter des niveaux de l'ordre du ng par PUF. Enfin, le protocole d'extraction POCIS préexistant au laboratoire a été appliqué avec succès pour l'analyse des POCIS miniaturisés exposés dans le piézomètre.

Ainsi, la dizaine de molécules développées dans le cadre de ces travaux de thèse est venue compléter celle préexistant au laboratoire et a permis de suivre un large panel de molécules. A noter cependant qu'elles n'étaient pas toutes recherchées en même temps. Trois grandes listes ont été établies (données Chapitre III), les listes « classiques », « viticoles » et « fipronil et métabolites » et ont été recherchées en fonction des problématiques. L'ensemble des méthodes appliquées est donné Tableau 83.

ECODYNAMIQUE DES PESTICIDES EN GARONNE ESTUARIENNE

L'un des points clé de ces travaux de thèse était d'étudier les sources, la présence et le devenir des pesticides en Garonne estuarienne. Afin de caractériser les sources du milieu urbain, un suivi des stations d'épuration a été entrepris de mai 2012 à mars 2013. Des échantillons ont été prélevés mensuellement pendant 3 jours consécutifs en entrée et en sortie des deux stations principales de Bordeaux. La recherche d'une cinquantaine de molécules (liste classique et fipronil et métabolites) a permis d'en identifier les principales. Le diuron a été le pesticide retrouvé aux plus grandes concentrations (concentration médiane $\approx 70 \text{ ng.L}^{-1}$), suivi par l'imidaclopride et le fipronil (concentration médiane $\approx 50 \text{ ng.L}^{-1}$). Le traitement des données par type de temps (temps sec ou temps de pluie) a permis de proposer les sources majoritaires pour certains composés. Les apports en diuron par exemple sont plus importants par temps de pluie (passant de 5 à 25 mg.j^{-1}), ce qui peut être mis en relation avec un lessivage par la pluie de cet herbicide interdit d'utilisation depuis 2008, mais qui peut être contenu dans les peintures de protection. Le fipronil en revanche ne présente pas de profil particulier, que ce soit saisonnier ou en fonction du temps et les sources de ce composé en station d'épuration restent encore à expliquer (toiletage des animaux de compagnie, lavage des mains après les avoir manipulés, percolation des produits anti-termite dans les eaux souterraines qui peuvent ensuite s'infiltrer dans le réseau...). C'est pourquoi des études complémentaires dans le réseau (amont des stations, déversoirs d'orage, exutoires pluviaux...) restent à mener afin d'identifier précisément les sources de ces composés.

L'un des résultats majeurs a été le constat de la non dégradation de l'ensemble des pesticides par les traitements des stations d'épuration et ce pour les deux stations étudiées. Les abattements calculés sont très variables et quasi nuls ce qui montre l'incapacité des filières biologiques classiques à éliminer les pesticides, ce qui a d'ailleurs été mis en évidence par d'autres études (Singer et al. 2010, Campo et al. 2013, Köck-Schulmeyer et al. 2013). Les rejets des stations d'épuration bordelaises constituent donc un point d'entrée non négligeable pour les pesticides « urbains », avec des apports de l'ordre de la dizaine de g par jour.

En parallèle, un suivi de la contamination de l'estuaire de la Gironde a été effectué de février 2012 à septembre 2013. Au total 9 sites ont été suivis : Bordeaux et Bègles pour l'agglomération Bordelaise, Cadaujac, Saint-Macaire et La Réole pour la Garonne, Libourne et Pessac-sur-Dordogne pour la Dordogne, Blanquefort pour la Jalle de Blanquefort (un affluent de la Garonne, caractérisé par un faible débit et recevant le rejet d'une station d'épuration) et Pauillac pour l'aval. Globalement il apparaît que les 3 molécules principales sont le S-métolachlore (le S-métolachlore étant appliqué pour le désherbage en pré-levée du maïs au printemps) et deux de ses métabolites, le métolachlore ESA et le métolachlore OA. Les concentrations relevées vont globalement de 10 à 800 ng.L^{-1} et deux types de régimes ont été observés : l'un printanier, en lien avec l'application de la molécule, et un autre hivernal en lien avec le lessivage des sols ou la résurgence de la nappe phréatique. Ces 3 molécules représentent 50 à 82 % de la contamination des pesticides étudiés en Garonne, la Garonne représentant elle-même 90 % des apports à l'estuaire pour les pesticides étudiés. Les apports de la Dordogne et de la Jalle de Blanquefort sont en effets beaucoup moins importants, en raison des concentrations et des débits qui sont plus faibles.

Les pesticides caractéristiques de station d'épuration ont également été recherchés et les typologies sont différentes de celles du S-métolachlore et de ses métabolites. Effectivement les concentrations en diuron et imidaclopride par exemple ne dépassent pas les 20 ng.L^{-1} et ne montrent pas de saisonnalité marquée. Les concentrations observées étaient cependant plus importantes au niveau de la Jalle de Blanquefort, un affluent de la Garonne caractérisé par un faible débit ($\approx 0,5 - 10 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) mais qui reçoit un rejet de station d'épuration (qui est alors dilué d'un facteur 5 - 170 environ). Le fipronil a également été suivi par la méthode spécifique et, si les concentrations relevées sont encore plus faibles que celles en diuron ou en imidaclopride (autour du ng.L^{-1}), elles dépassent parfois la PNEC ($0,77 \text{ ng.L}^{-1}$). Les concentrations en fipronil sont également plus importantes au site de Blanquefort que pour les autres sites de l'estuaire.

Ainsi, parce qu'ils ne sont pas éliminés lors des différents traitements, les pesticides sont présents dans les rejets des stations d'épuration qui constituent alors une source de contamination pour le milieu. Même si la Garonne est caractérisée par une domination des apports agricoles, les apports urbains ne sont pas à négliger car ils peuvent être vecteurs de molécules interdites (diuron) ou potentiellement toxiques (fipronil). Il est donc nécessaire de s'interroger sur les sources de cette molécule dans le réseau urbain. A noter que ces travaux de thèse ont montré que la contamination des cours d'eau par le fipronil était étendue à l'ensemble de la France métropolitaine et que la « source urbaine » de ce composé était confirmée.

De plus, l'étude préliminaire du devenir de ces molécules en Garonne estuarienne en a souligné la complexité. Il serait en effet nécessaire d'approfondir les connaissances sur l'influence du cycle de marée sur les concentrations en pesticides notamment en période d'étiage, cette étude ayant mis en avant des tendances différentes entre un fort et un faible coefficient de marée. De même, il a été montré que les pesticides étaient préférentiellement en phase dissoute, le diuron et le métolachlore ayant été les seules molécules détectées sur la phase particulaire. Cependant, étant donné l'affinité étonnamment importante de ce dernier pour les particules de l'estuaire, il serait intéressant de creuser cette question. Enfin, les expérimentations menées en laboratoire ont montré qu'une dégradation du fipronil dans des conditions proches de celles de la Garonne au niveau de Bordeaux était possible, et ce potentiellement en raison du pH basique. Il serait pertinent de confirmer ce résultat en reconduisant l'expérience, mais en ajoutant au suivi deux autres métabolites du fipronil, le fipronil desulfinyl et le fipronil carboxamide, et en suivant les autres molécules caractéristiques de STEP, comme par exemple le diuron ou l'imidaclopride.

TRANSFERT DES PESTICIDES DANS LES MILIEUX EAU, AIR ET SOLS D'UN CHATEAU VITICOLE

Le deuxième point clé de ces travaux de thèse a été de caractériser l'impact des épandages de pesticides sur la contamination des milieux eau, air et sols d'un château viticole. Pour cela une large campagne d'échantillonnage a été effectuée de février à décembre 2013. Des échantillons de sols ont été prélevés mensuellement (avec un échantillonnage plus fréquent en juillet) au niveau de deux zones, une traitée et une non traitée. Le compartiment atmosphérique a été suivi par échantillonnage passif (PUF installées 1 ou 2 mois au niveau d'une zone traitée et d'une zone non traitée) et par échantillonnage actif (suivi de la phase gazeuse et particulaire pendant une semaine début juin). De plus, des POCIS miniaturisés ont été installés dans un piézomètre de mai à octobre.

Le suivi des sols au niveau de la zone traitée a montré des pics saisonniers de pesticides en lien avec les applications, notamment pour le boscalid (maximum de $1 \mu\text{g.g}^{-1}$) et pour l'azoxystrobine (maximum de 200 ng.g^{-1}). Les molécules détectées aux plus fortes concentrations sont celles épandues en plus grande quantité et les plus persistantes. Un mois après les derniers traitements, la plupart des molécules ne sont plus quantifiées. Les résultats obtenus sont assez peu variables à petite échelle spatiale (échelle du mètre). Il serait néanmoins intéressant de compléter avec des résultats obtenus pour une plus grande échelle. Les concentrations relevées pour la zone non traitée sont nettement inférieures (la plupart des pesticides n'étant même pas détectés) à celle de la zone traitée ce qui discrimine bien les deux zones et montre l'impact des traitements. A noter que certaines molécules interdites depuis plusieurs années (diuron) ont été quantifiées à des concentrations de l'ordre du ng.g^{-1} , ce qui montre bien leur persistance.

La semaine de suivi du compartiment atmosphérique par échantillonnage actif menée avec un préleveur haut débit a permis de mettre en évidence des concentrations de l'ordre de la dizaine à la centaine de pg.m^{-3} . Des pics ont été obtenus pour les pesticides épandus pendant la semaine de suivi, le myclobutanil (1600 pg.m^{-3}) et l'acrinathrine (500 pg.m^{-3}) et ce le jour de l'application et le lendemain. Des variations ont également été obtenues pour d'autres molécules, comme l'iprovalicarbe, ces variations pouvant être liées à une application par des exploitations voisines ou aux variations des conditions météorologiques. Les pesticides sont préférentiellement contenus dans la phase particulaire, le folpel étant la seule molécule quantifiée dans les deux phases. A noter que le chlorpyrifos-méthyl lui n'a été quantifié que dans la phase gazeuse. Le suivi parallèle mené avec un préleveur à faible débit a montré des concentrations dans la phase particulaire comparables à celles obtenues avec le préleveur à haut débit.

Une étude plus globale de février à décembre 2013 a été menée par échantillonnage passif (PUF) et a souligné, comme pour l'étude des sols, des tendances saisonnières marquées en lien avec l'application des molécules. Le folpel et le chlorpyrifos-méthyl sont les molécules les plus fortement accumulées dans les PUF avec des quantités maximales de 20000 et 4000 ng par PUF en période d'épandage. Ces maximums sont en lien avec les quantités appliquées et la volatilité des molécules. A noter que des pesticides non appliqués par le Château viticole comme le S-métolachlore ont également été quantifiés. Les quantités accumulées dans les PUF exposés au niveau de la zone témoin sont globalement plus faibles que celles dans ceux exposés dans la zone traitée, mais ceci peut être lié à l'exposition différente de la zone traitée par rapport aux vents dominants plus qu'à

une éventuelle dégradation des molécules. Ces résultats très prometteurs seraient à améliorer avec une détermination des concentrations moyennes dans l'atmosphère, qui serait possible avec une calibration des PUF pour les molécules d'intérêt et non en utilisant un taux d'échantillonnage approximé.

Enfin, les POCIS miniaturisés exposés dans la nappe phréatique ont permis de mettre en évidence la présence de pesticides tels que le diuron, le S-métolachlore, ou encore le boscalid.

Ainsi, les sols sont marqués par la présence de molécules utilisées localement mais aussi par des molécules interdites et persistantes, tandis que le compartiment atmosphérique est marqué par la présence des molécules appliquées localement mais aussi dans le voisinage. Le compartiment aquatique, lui, témoigne de ces trois types de comportement ce qui est logique, puisque qu'il est le réceptacle ultime des contaminations.

A noter que ces molécules ont été recherchées dans des cours d'eau en dehors du château viticole et ont été quantifiées à des concentrations de l'ordre du ng.L^{-1} (en dehors des périodes d'épandage) dans un effluent de la Dordogne. Elles ont également été quantifiées dans des particules du site de Bordeaux, à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ng.g^{-1} . Il serait donc intéressant de poursuivre la recherche de ces molécules dans les cours d'eaux de Gironde.

Conclusion et perspectives

QUELLES MOLECULES RECHERCHER EN ESTUAIRE DE LA GIRONDE ?

En conclusion, un large éventail de molécules a été recherché dans l'ensemble des compartiments environnementaux de la Gironde ce qui a permis de caractériser l'impact des apports agricoles et urbains sur la Garonne estuarienne, ainsi que l'impact des épandages sur la contamination des milieux eau, air et sols d'un château viticole.

Les molécules principalement retrouvées en considérant l'ensemble de ces travaux et les milieux dans lesquels elles ont été recherchées sont données.

Tableau 84. Molécules principalement quantifiées et milieux correspondants

	STEP	Estuaire		Château viticole		
		phase dissoute	particules	atmosphère	sols	nappe phréatique
diuron	oui	oui	oui	non	oui	oui
fipronil	oui	oui	non	oui (traces)	non	non
métolachlore	non	oui	oui	oui	non	oui
métabolites métolachlore	non	oui	non	non	non	oui
folpel	non ciblé	non ciblé	non	oui	non	non
boscalid	non ciblé	non ciblé	oui	oui	oui	oui

La molécule la plus ubiquiste est le diuron, qui est quantifiée dans tous les milieux d'étude hormis le milieu atmosphérique du château viticole. Or le diuron est une molécule interdite d'utilisation depuis 2008 et sa présence dans l'estuaire, les sols et la nappe phréatique du château viticole est liée à la persistance de cette molécule dans les milieux. A noter que sa présence en STEP est liée au lessivage des surfaces en milieu urbain, où il peut être contenu dans les peintures de protection. Le folpel au contraire n'est détecté que dans le milieu atmosphérique du château viticole (il n'a cependant pas été recherché en station d'épuration et dans la phase dissoute de l'estuaire) en raison de sa rapide dégradation dans les sols et sa forte volatilité.

La présence des molécules principales dans les différents milieux traduit à la fois leur mode d'utilisation ainsi que leur transport en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Le S-métolachlore par exemple, qui est une molécule moyennement hydrophile et volatile, est retrouvé dans tous les milieux aquatiques et dans le compartiment atmosphérique, mais n'est ni quantifié en station d'épuration (pas d'utilisation en milieu urbain) ni dans les sols des châteaux viticoles (pas d'utilisation en milieu viticole). Les listes de recherche doivent donc être pensées en fonction de ces paramètres. Il apparaît donc peu probable que des molécules typiques de la viticulture puissent être utilisées en milieu urbain et être acheminées jusqu'en station d'épuration. Certaines molécules cependant, comme le myclobutanil, peuvent être contenues dans certains produits pour le jardinage amateur, une étude exploratoire de ces molécules en station d'épuration serait donc pertinente. De plus, des pesticides comme le folpel ou le kresoxim-méthyl ont déjà été quantifiés dans l'atmosphère de Bordeaux (AIRAQ 2009). Un suivi des molécules dans l'atmosphère urbaine complèterait donc bien les travaux menés dans ces travaux de thèse. Les métabolites des molécules de la liste viticole

n'ont pas du tout été ciblés. L'étude de certains métabolites comme ceux du folpel par exemple permettrait donc également de bien compléter ces travaux.

Ainsi, le choix des molécules et des compartiments associés reste un enjeu majeur pour la caractérisation de la contamination d'un milieu. Ce choix est complexe, car en lien étroit avec les pratiques d'utilisation, qui peuvent ne pas être connues, sans parler des usages frauduleux. Ceci pose d'ailleurs les limites des suivis nationaux, qui ciblent des molécules par approche globale et non locale.

Le point essentiel serait cependant de réussir à faire un lien entre la présence des pesticides et un potentiel effet sur l'environnement ou la santé humaine. Il s'agit cependant d'un défi de taille. L'une des approches les plus prometteuses est l'utilisation de tests biologiques qui, couplés à la chimie, peuvent établir un lien entre la présence d'une molécule ou un mélange de molécules et une activité biologique potentielle. Il reste néanmoins important de poursuivre les monitoring les plus pertinents possible afin de mieux comprendre l'écodynamique de ces molécules et envisager une méthodologie de réduction.

De plus, les pesticides ne sont pas les seuls micropolluants ou polluants présents dans l'environnement. Il a été montré que certaines molécules prises seules ne présentaient pas d'effet toxique mais peuvent le devenir si elles sont mélangées à d'autres. C'est le fameux « effet cocktail » dont il est encore difficile d'expliquer l'origine, mais qui complexifie hautement notre vision de la gestion du risque (Delfosse et al. 2015).

Annexes

ANNEXE 1. Pureté et fournisseur des standards analytiques

composé	pureté	fournisseur
124 DCPU	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
134 DCPU	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
1343 DCPMU	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
acétochlore	92%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
acétochlore ESA	pestanal	Sigma Aldrich
acétochlore OA	pestanal	Sigma Aldrich
acrinathrine	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
alachlore	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
amétoctradine	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
amétryne	100%	Sigma Aldrich (Supelco)
atrazine	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
atrazine 2 hydroxy	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
azoxystrobine	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
bifenthrine	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
boscalid	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
carbendazime	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
carbétamide	98%	Cluzeau Info labo
carbosulfan	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
chlorotoluron	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
chlorpyrifos methyl	97%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
chlorsulfuron	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
cyanazine	97%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
cyazofamide	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
cymoxanil	96%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
cyprodinil	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
cyromazine	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
DEA	96%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
DIA	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
diflufénican	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
dimétachlore		Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
diuron	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
DMSA	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
DMST	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
fipronil	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
fipronil sulfide	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
fipronil sulfone	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
flazasulfuron	97%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
fluzifop-p-butyl	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
fludioxonil	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
folpet	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
hexazinone	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
hydroxy simazine	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
imidaclopride	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
iprovalicarbe	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
irgarol	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
isoproturon	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
kresoxim-methyl	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
linuron	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
mandipropamide	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
metalaxyl m	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
métazachlore	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
methiocarb	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
métolachlore ESA	pestanal	Sigma-Aldrich
métolachlore OA	pestanal	Sigma-Aldrich
metoxuron	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
metrafenone	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
metsulfuron-methyl	99%	Cluzeau Info labo
myclobutanil	100%	Cluzeau Info labo (Dr Ehrenstorfer)
nicosulfuron	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
promethryn	98%	Cluzeau Info labo (Dr Ehrenstorfer)
propachlor	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
propazine	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
propiconazole	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
prosulfuron	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
pymethrozine	99%	Cluzeau Info labo (Dr Ehrenstorfer)
quinoxifène	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
quizalofop-ethyl	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
simazine	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
S-métolachlore	97%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
spiroxamine	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
tebufenpyrad	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
terbutryne	98%	Cluzeau Info labo (Dr Ehrenstorfer)
terbutylazine	100%	Cluzeau Info labo (Dr Ehrenstorfer)
terbutylazine desethyl	96%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
tetraconazole	98%	Cluzeau Info labo (Dr Ehrenstorfer)
thiaméthoxam	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
trifloxystrobine	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
zoxamide	95%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)

alachlore d13	99%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
atrazine d5	98%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
chorpyrifos ethyl d10	97%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
diuron d6	100%	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
parathion-methyl d6	99.8 %	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)
folpel d4	100%	Cluzeau Info labo (CDN Isotopes)
imidaclopride d4	99%	Cluzeau Info labo (CDN Isotopes)
irgarol d9	100%	Cluzeau Info labo (CDN Isotopes)
simazine d10	99%	Cluzeau Info Labo (CDN Isotopes)

ANNEXE 2. Paramètres de la source pour l'analyse par LC-MS/MS

Source d'ionisation : ESI+ Agilent Jet Stream

Température des gaz : 300 °C

Débit de gaz : 8 L.min-1

Pression nebulizer : 40 psi

Température du gaz nébulizer : 400 °C

Débit de gaz nebulizer : 11 L.min-1

Tension du capillaire : 3000 V

Nozel volage : 300 V

ANNEXE 3. Rendements (%) obtenus pour le test de volume de fuite

	Moyenne des rendements (n=3)					Ecart-type				
	0 mL	5 mL	50 mL	250 mL	500 mL	0 mL	5 mL	50 mL	250 mL	500 mL
124 DCPU	84%	84%	92%	79%	83%	6%	4%	11%	5%	10%
134 DCPU	105%	122%	120%	99%	98%	4%	13%	7%	13%	19%
1343 DCPMU	81%	88%	94%	90%	87%	5%	3%	6%	5%	10%
acétochlore	95%	99%	108%	100%	107%	6%	5%	7%	7%	11%
acétochlore ESA	106%	103%	123%	137%	163%	14%	4%	8%	28%	5%
acétochlore OA	101%	111%	114%	87%	109%	5%	7%	4%	19%	6%
alachlore	97%	99%	106%	107%	115%	7%	2%	1%	8%	12%
amétoctradine	80%	77%	66%	63%	47%	8%	2%	4%	3%	18%
amétryne	103%	109%	122%	112%	118%	4%	4%	1%	7%	13%
atrazine	87%	94%	104%	103%	109%	4%	2%	4%	3%	9%
atrazine 2 hydroxy	93%	96%	99%	107%	102%	9%	3%	6%	5%	3%
azoxystrobine	87%	91%	100%	105%	93%	7%	3%	6%	4%	5%
boscalid	104%	110%	114%	112%	104%	8%	6%	8%	11%	9%
carbendazime	93%	71%	38%	16%	9%	10%	3%	0%	1%	0%
carbetamide	107%	117%	124%	101%	96%	5%	2%	4%	3%	6%
carbosulfan	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
chlorotoluron	83%	88%	93%	92%	96%	4%	3%	3%	4%	11%
chlorsulfuron	72%	73%	77%	86%	89%	4%	11%	5%	6%	9%
cyanazine	56%	65%	66%	75%	83%	3%	5%	6%	13%	6%
cyazofamide	4%	6%	7%	11%	11%	2%	3%	2%	8%	4%
cymoxanil	105%	106%	100%	78%	65%	10%	6%	7%	6%	6%
cyprodinil	109%	106%	113%	117%	106%	12%	4%	6%	9%	2%
cyromazine	73%	14%	3%	1%	0%	9%	0%	0%	0%	0%
DEA	81%	94%	108%	103%	102%	2%	2%	6%	10%	11%
DIA	83%	95%	100%	86%	64%	6%	5%	12%	11%	4%
diflufenican	46%	80%	85%	76%	75%	3%	4%	6%	7%	7%
dimétachlore	104%	111%	119%	109%	111%	5%	5%	2%	6%	9%
diuron	91%	93%	98%	102%	97%	8%	3%	6%	5%	1%
DMSA	160%	154%	131%	119%	132%	5%	6%	5%	5%	16%
DMST	191%	197%	213%	181%	187%	5%	8%	13%	4%	15%
flazasulfuron	89%	83%	85%	83%	75%	11%	3%	3%	8%	2%
flazasulfuron	70%	70%	75%	77%	77%	6%	3%	3%	2%	7%
fluzifop-p-butyl	37%	56%	64%	68%	69%	3%	0%	4%	7%	10%
flusilazole	92%	102%	109%	122%	119%	11%	6%	3%	24%	5%
hexazinone	81%	88%	95%	94%	100%	3%	1%	3%	5%	11%
imidaclopride	91%	89%	94%	99%	94%	9%	5%	2%	6%	3%
iprovalicarbe	95%	97%	105%	111%	103%	7%	4%	6%	7%	3%
irgarol	86%	95%	105%	99%	104%	4%	1%	6%	6%	10%
isoproturon	83%	89%	95%	95%	99%	3%	4%	2%	3%	10%
kresoxim-methyl	100%	105%	108%	114%	103%	11%	2%	9%	7%	3%
linuron	84%	91%	97%	100%	104%	2%	5%	4%	2%	12%
mandiproamide	104%	107%	115%	122%	113%	10%	4%	6%	11%	10%
metalaxyl m	118%	115%	122%	131%	130%	12%	5%	4%	23%	8%
métazachlore	108%	117%	124%	112%	113%	5%	3%	4%	9%	10%
methiocarb	83%	90%	99%	92%	95%	4%	5%	8%	6%	5%
métolachlore	89%	91%	95%	104%	95%	7%	3%	6%	5%	1%
métolachlore ESA	97%	98%	101%	108%	89%	14%	4%	4%	3%	2%
métolachlore OA	112%	109%	114%	107%	97%	14%	6%	5%	13%	4%
metoxuron	84%	92%	98%	93%	95%	4%	4%	2%	3%	10%
metrafenone	84%	93%	103%	111%	102%	9%	2%	6%	12%	7%
metsulfuron-methyl	78%	71%	62%	62%	70%	2%	2%	2%	2%	6%
myclobutanil	90%	98%	105%	111%	99%	8%	4%	6%	7%	3%
nicosulfuron	95%	96%	105%	98%	101%	2%	8%	10%	5%	7%
promethryn	88%	96%	108%	102%	108%	3%	1%	6%	6%	12%
propachlor	75%	94%	102%	94%	96%	29%	6%	0%	10%	6%
propazine	92%	94%	106%	100%	112%	3%	3%	3%	5%	11%
propiconazole	97%	102%	111%	117%	96%	10%	3%	7%	9%	15%
prosulfuron	49%	55%	63%	65%	63%	5%	1%	6%	2%	11%
pymethrozine	73%	16%	5%	2%	2%	9%	1%	0%	0%	0%
quizalofop-ethyl	43%	52%	62%	66%	65%	2%	3%	4%	7%	7%
simazine	91%	94%	98%	105%	100%	7%	3%	4%	5%	2%
spiroxamine	101%	97%	104%	97%	86%	12%	8%	11%	27%	11%
tebufenpyrad	53%	78%	83%	95%	85%	7%	1%	9%	5%	5%
terbutryne	85%	93%	104%	98%	103%	4%	1%	3%	5%	8%
terbutylazine	92%	92%	94%	101%	94%	10%	7%	5%	7%	3%
terbutylazine desethyl	76%	83%	91%	89%	93%	3%	3%	5%	9%	7%
thiaméthoxam	92%	93%	98%	101%	95%	8%	3%	5%	7%	2%
trifloxystrobine	60%	84%	91%	94%	82%	7%	2%	8%	7%	3%
zoxamide	104%	105%	110%	112%	91%	12%	3%	8%	7%	22%

Annexes

ANNEXE 4. Résultats du test de conservation pour les molécules extraites par SPE : évolution des concentrations (ng.L⁻¹)

	Conservation Nalgene (filtré)					Conervation verre (filtré)					Conservation Nalgene (brut)					Conservation verre (brut)				
	T0	T0 + 1 jour	T0 + 1 sem.	T0 + 1 mois	T0 + 8 mois	T0	T0 + 1 jour	T0 + 1 sem.	T0 + 1 mois	T0 + 8 mois	T0	T0 + 1 jour	T0 + 1 sem.	T0 + 1 mois	T0 + 8 mois	T0	T0 + 1 jour	T0 + 1 sem.	T0 + 1 mois	T0 + 8 mois
acétochlore	549	491	530	527	545	549	524	519	566	565	649	494	492	557	539	649	515	552	530	566
acétochlore ESA	608	667	749	701	749	608	678	749	689	755	720	682	736	749	761	720	694	968	695	758
acétochlore OA	868	922	876	899	927	868	930	900	937	927	1048	930	912	943	963	1048	981	1169	910	940
atrazine 2 hydroxy	822	876	884	938	781	822	879	842	889	767	999	931	829	891	820	999	907	1015	844	805
carbendazime	863	951	1002	922	832	863	901	985	881	797	1022	987	940	889	807	1022	955	1169	841	808
diuron	820	848	856	847	797	820	872	865	833	793	1008	853	843	850	795	1008	869	957	801	777
DMSA	840	940	943	837	858	840	948	947	853	828	1053	951	917	865	857	1053	971	994	818	814
imidaclopride	795	903	934	827	876	795	932	933	827	815	982	930	946	875	867	982	918	1180	809	844
métolachlore	813	832	910	737	827	813	854	912	761	808	994	834	867	783	808	994	849	933	738	820
métolachlore ESA	797	902	1045	850	912	797	885	1001	896	914	988	942	1073	898	940	988	935	1252	800	903
métolachlore OA	774	801	905	791	860	774	834	926	828	809	954	851	955	861	903	954	898	1231	811	864
propiconazole	744	736	861	768	815	744	848	932	802	941	752	780	814	724	779	752	546	692	593	789
simazine	816	884	880	753	670	816	889	866	810	658	1009	899	869	821	702	1009	862	975	770	678
thiaméthoxam	823	919	974	832	759	823	926	1002	820	738	992	937	993	865	747	992	925	1356	805	753

	ECART TYPE					ECART TYPE					ECART TYPE					ECART TYPE				
	T0	T0 + 1 jour	T0 + 1 sem.	T0 + 1 mois	T0 + 8 mois	T0	T0 + 1 jour	T0 + 1 sem.	T0 + 1 mois	T0 + 8 mois	T0	T0 + 1 jour	T0 + 1 sem.	T0 + 1 mois	T0 + 8 mois	T0	T0 + 1 jour	T0 + 1 sem.	T0 + 1 mois	T0 + 8 mois
acétochlore	36	25	14	13	57	36	12	6	49	42	164	30	29	21	19	164	19	18	58	14
acétochlore ESA	53	30	6	9	82	53	15	56	110	75	143	44	24	35	15	143	7	32	53	58
acétochlore OA	75	73	13	5	87	75	44	17	49	75	278	12	15	25	7	278	9	58	74	60
atrazine 2 hydroxy	44	34	11	45	59	44	113	18	37	54	195	50	66	85	24	195	53	36	54	8
carbendazime	97	48	16	33	88	97	61	53	15	71	226	42	56	47	28	226	26	54	60	15
diuron	71	20	43	32	76	71	14	28	45	54	274	32	16	34	32	274	34	34	77	13
DMSA	58	53	12	29	73	58	58	44	23	79	280	26	20	34	34	280	25	43	88	41
imidaclopride	64	32	27	19	70	64	75	38	32	67	258	42	10	49	31	258	53	49	90	17
métolachlore	49	44	23	18	65	49	39	44	2	66	264	35	11	40	24	264	40	36	78	7
métolachlore ESA	42	37	27	51	106	42	33	65	41	55	187	30	24	57	77	187	29	53	143	21
métolachlore OA	54	43	38	12	55	54	35	46	71	56	250	43	11	39	38	250	18	25	68	7
propiconazole	49	57	54	37	81	49	60	45	31	81	212	29	21	43	23	212	60	46	52	41
simazine	54	12	8	27	48	54	19	40	27	47	293	39	48	39	25	293	36	25	42	26
thiaméthoxam	94	52	40	22	84	94	58	44	21	65	262	48	17	43	41	262	30	53	83	32

ANNEXE 5. Résultats du test de conservation pour le fipronil et des métabolites : évolution des concentrations (ng.L⁻¹)

	Conservation Nalgene (filtré)		Conservation verre (filtré)		Conservation Nalgene (brut)		Conservation verre (brut)	
	T0	T0 + 1 jour	T0	T0 + 1 jour	T0	T0 + 1 jour	T0	T0 + 1 jour
fipronil	843	907	843	784	845	830	845	767
fipronil sulfide	831	763	831	718	876	571	876	485
fipronil sulfone	709	586	709	511	619	381	619	246
	ECART TYPE		ECART TYPE		ECART TYPE		ECART TYPE	
fipronil	67	83	67	15	42	70	42	117
fipronil sulfide	84	78	84	63	152	65	152	116
fipronil sulfone	74	81	74	69	26	48	26	89

Annexes

ANNEXE 6. Ensemble des concentrations (ng.L⁻¹) mesurées à la station Louis Fargue (entrée et sortie) et Clos de Hilde (entrée, sortie 1 et 2) pour la période de mai 2012 à mars 2013

ENTREE LF	29/5	30/5	31/5	26/6	27/6	28/6	24/7	25/7	26/7	4/9	5/9	6/9	2/10	3/10	4/10	6/11	7/11	8/11	4/12	5/12	6/12	8/1	9/1	10/1	19/3	20/3	21/3
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
134 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	19,4	24,8	13,9	<LQ	x	23,5	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	x	x	0,3	0,2	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	5,3	<LQ	4,1	x	8,4	6,2
atrazine 2 hydroxy	<LQ	13,0	18,9	13,8	8,5	x	16,4	x	3,9	<LQ	9,8	1,6	<LQ	x	x	4,2	4,8	9,4	7,1	x	6,6	12,5	11,9	11,7	x	13,3	9,7
azoxystrobine	2,6	2,9	4,0	1,7	1,2	x	2,7	x	2,7	3,2	4,0	3,4	2,9	x	x	1,8	2,2	2,2	2,6	x	1,8	6,3	6,9	5,5	x	1,6	1,8
carbendazime	7,2	18,8	11,6	6,4	3,8	x	11,2	x	14,9	15,6	12,4	12,4	13,3	x	x	12,7	8,2	7,7	13,8	x	5,9	70,8	31,1	8,7	x	8,8	8,1
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	1,3	<LQ	<LQ	x	x	3,0	1,6	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	1,3	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
diffufénican	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	1,9	<LQ	2,1	x	x	3,7	5,0	2,9	<LQ	x	4,7	<LQ	<LQ	<LQ	x	5,7	4,6
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	44,4	76,8	44,6	59,9	24,4	x	133,1	x	108,2	362,4	84,7	52,8	30,5	x	x	168,8	142,1	189,7	197,5	x	146,3	40,0	47,2	30,7	x	87,0	81,9
DMSA	6,3	8,8	10,5	10,1	2,6	x	12,0	x	13,8	25,0	14,5	13,1	20,5	x	x	6,0	<LQ	10,0	8,5	x	4,6	8,3	8,5	6,2	x	5,9	5,4
DMST	10,5	<LQ	<LQ	12,1	<LQ	x	<LQ	x	14,5	12,0	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	4,0	3,4	4,7	4,8	x	5,7	3,7	3,2	2,6	x	6,2	3,8
fliazosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
fluzafop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	<LQ	2,8	2,7	1,6	1,0	x	2,3	x	4,3	4,1	2,9	1,9	2,7	x	x	1,5	2,4	4,2	2,7	x	1,9	6,3	5,8	7,0	x	3,5	4,2
hydroxy simazine	14,6	9,0	8,5	9,5	3,8	x	6,9	x	3,7	<LQ	5,4	6,2	8,1	x	x	2,6	2,9	3,9	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	31,9	35,9	35,3	39,0	15,2	x	71,4	x	70,3	65,3	56,3	48,4	76,9	x	x	11,3	11,0	26,6	19,2	x	11,9	19,6	11,6	14,6	x	27,9	17,0
irgarol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	x	x	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	x	0,3	x	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	x	x	0,8	0,5	1,0	1,2	x	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	x	0,7	1,0
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	1,6	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	2,4
métolachlore	13,7	13,0	10,8	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore ESA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	0,2	0,2	<LQ	0,3	<LQ	x	<LQ	x	3,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	16,8	<LQ	<LQ	<LQ	12,2	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	28,3	16,9	10,6	43,1	x	45,0	<LQ	6,1	9,5	x	18,5	10,5
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
pymethroline	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	x	3,5	<LQ	<LQ	<LQ	3,5	x	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ								

Annexes

ENTRÉE CDH	30/5	31/5	1/6	26/6	27/6	28/6	24/7	25/7	26/7	4/9	5/9	6/9	2/10	3/10	4/10	7/11	8/11	9/11	4/12	5/12	6/12	9/1	10/1	11/1	19/3	20/3	21/3
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<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	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	19,0	21,2	23,6	27,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<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	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	0,4	<LQ	<LQ	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	x	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	3,9	<LQ	<LQ	6,7	3,1	4,4	7,3	9,6	7,1	9,5	4,7	4,6	2,7	5,6	<LQ	33,2	x	7,0	<LQ	3,8	4,1	5,6	6,7	4,6	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	4,9	7,6	8,1	7,1	7,4	9,3	12,0	18,9	11,1	<LQ	6,7	6,1	4,3	20,3	15,1	<LQ	x	14,4	8,1	13,8	4,5	16,3	13,4	11	10,6	21,8	18,1
azoxystrobine	2,8	3,2	3,1	<LQ	25,4	16,9	3,4	4,0	4,8	3,2	2,6	2,4	1,9	3,0	2,1	2,3	x	2,2	4,8	3,6	2,4	3,1	3,3	3,2	1,7	2,7	2,1
carbendazime	14,8	12,7	15,7	11,6	11,9	17,0	12,2	11,6	15,3	12,9	13,6	13,3	10,5	13,8	11,1	9,2	x	5,7	14,0	12,6	8,2	6,3	6,1	8	22,1	8,6	12,4
carbentamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	1,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<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	x	<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	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diflufénican	1,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	3,1	<LQ	2,0	<LQ	<LQ	<LQ	4,6	<LQ	<LQ
diméthachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	96,5	61,0	64,8	46,0	62,6	86,7	86,0	115,8	91,5	37,8	32,5	32,2	40,8	114,9	88,9	85,4	x	199,3	131,4	133,8	99,9	31,1	30,4	70,5	109,0	54,0	96,1
DMSA	6,9	9,8	11,2	14,4	16,2	11,7	16,9	19,0	18,9	18,4	20,8	13,2	8,7	9,6	12,2	11,1	x	9,5	8,6	8,1	7,1	6,8	7,2	6,7	12,7	7,2	9,9
DMST	9,0	6,6	8,0	10,0	10,6	7,6	<LQ	<LQ	<LQ	10,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	4,3	6,5	5,0	5,2	3,7	4,8	3,8	3,1	5,5	8,1
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluzafop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	4,3	4,2	4,5	5,7	4,9	5,2	2,0	1,5	1,4	4,1	2,8	3,0	1,6	3,0	1,5	2,9	x	4,9	2,8	2,2	1,9	5,6	6,4	3,4	1,6	3,7	3,4
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,5	5,5	8,8	<LQ	4,2	<LQ	1,8	3,0	6,3	4,1	x	4,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	98,9	64,5	117,0	114,8	115,6	132,5	66,0	65,8	64,2	73,7	69,8	48,8	39,0	38,4	33,7	27,5	x	23,8	17,5	14,8	18,4	15,0	22,6	22	13,0	43,0	28,8
irgarol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	<LQ	<LQ	<LQ	0,8	2,3	1,0	1,9	1,2	1,5	0,8	1,2	1,3	0,9	1,9	0,6	1,1	x	1,4	2,3	1,9	1,2	0,6	1,0	1,2	0,6	1,0	0,7
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore ESA	<LQ	6,0	11,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachloreOA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metasulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	12,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7,0	7,1	<LQ	16,7	43,6	9,9	x	20,8	47,0	38,8	55,0	16,6	91,2	41,3	42,9	15,7	931,4
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ																								

SORTIE 1 CDH	30/5	31/5	1/6	26/6	27/6	28/6	24/7	25/7	26/7	4/9	5/9	6/9	2/10	3/10	4/10	7/11	8/11	9/11	4/12	5/12	6/12	9/1	10/1	11/1	19/3	20/3	21/3	
124 DCPU	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
134 DCPU	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
1343 DCPMU	x	<LQ	<LQ	<LQ	10,1	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	11,5	x	<LQ	18,0	29,5	17,2	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
acétochlore	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
acétochlore ESA	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
acétochlore OA	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
alachlore	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
amétryne	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	0,3	x	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ
atrazine	x	3,0	<LQ	7,2	3,9	6,6	x	x	x	x	x	x	x	2,6	x	27,9	x	7,8	2,6	4,0	3,4	4,3	x	x	x	x	<LQ	
atrazine 2 hydroxy	x	10,0	11,4	19,2	24,4	13,4	x	x	x	x	x	x	x	21,5	x	15,7	x	18,6	18,5	10,7	18,0	33,7	x	x	x	x	33,5	
azoxystrobine	x	2,8	2,5	1,3	1,3	11,2	x	x	x	x	x	x	x	1,8	x	1,8	x	1,8	3,9	3,3	1,9	2,3	x	x	x	x	1,6	
carbendazime	x	15,3	18,0	13,6	16,1	16,3	x	x	x	x	x	x	x	12,6	x	11,2	x	11,8	34,5	11,5	19,1	7,3	x	x	x	x	10,1	
carbetamide	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	2,5	<LQ	2,4	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
carbofuran	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	0,5	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
carbosulfan	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
chlorotoluron	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	0,9	x	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ
chlorsulfuron	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
cyanazine	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
cyromazine	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
DEA	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	4,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
DIA	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
diffufénican	x	<LQ	3,6	2,1	4,1	3,1	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	5,1	x	2,2	4,1	5,5	5,7	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
dimétachlore	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
diuron	x	74,8	82,0	48,6	62,1	71,6	x	x	x	x	x	x	x	90,4	x	110,3	x	102,3	125,1	136,3	105,0	22,3	x	x	x	x	105,1	
DMSA	x	8,2	10,7	7,4	8,5	6,5	x	x	x	x	x	x	x	4,6	x	7,9	x	6,7	7,5	4,8	5,5	6,1	x	x	x	x	5,0	
DMST	x	5,1	5,0	4,0	4,4	5,4	x	x	x	x	x	x	x	5,3	x	4,3	x	2,9	5,9	4,2	3,1	4,2	x	x	x	x	19,8	
flazasulfuron	x	5,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
fluaizop-p-butyl	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
flusilazole	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
hexazinone	x	2,6	3,9	4,3	3,0	3,5	x	x	x	x	x	x	x	3,3	x	2,3	x	3,2	1,9	1,7	1,9	5,0	x	x	x	x	<LQ	
hydroxy simazine	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	2,6	x	2,6	2,2	<LQ	2,7	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
imidaclopride	x	72,8	78,7	68,0	83,5	81,2	x	x	x	x	x	x	x	29,5	x	23,3	x	26,9	38,6	36,3	24,8	45,1	x	x	x	x	52,5	
irgarol	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	x	x	x	x	<LQ
isoproturon	x	0,3	0,6	0,7	0,8	0,6	x	x	x	x	x	x	x	1,9	x	1,2	x	1,2	2,1	2,2	1,2	<LQ	x	x	x	x	1,1	
linuron	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
métazachlore	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	0,5	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
methiocarb	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
métolachlore	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
métolachlore ESA	x	<LQ	11,3	<LQ	6,9	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
métolachloreOA	x	<LQ	7,7	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
metoxuron	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
metsulfuron-methyl	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
nicosulfuron	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
promethryn	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
propachlor	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
propazine	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
propiconazole	x	21,6	21,3	26,9	31,0	36,9	x	x	x	x	x	x	x	21,7	x	23,8	x	13,6	41,5	42,9	48,0	14,6	x	x	x	x	986,0	
prosulfuron	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
pymetrozine	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
quizalofop-ethyl	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
quizalofop-p-téfuryl	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
simazine	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	2,4	x	<LQ	x	3,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
terbutryne	x	18,2	19,9	26,5	26,3	25,1	x	x	x	x	x	x	x	23,0	x	29,3	x	25,1	23,7	22,5	20,0	7,0	x	x	x	x	29,5	
terbutylazine	x	0,6	0,8	0,9	0,8	1,2	x	x	x	x	x	x	x	1,6	x	1,4	x	0,9	1,6	2,1	1,8	0,4	x	x	x	x	0,5	
terbutylazine desethyl	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
thiamétoxam	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	x	x	x	<LQ	x	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	x	x	x	x	<LQ	
fipronil	55,0	33,3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	67,2	x	50,3	x	41,5	28,3	19,9	22,5	36,1	x	x	x	x	52,4	
fipronil sulfide	1,0	1,0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	2,0	x	2,4	x	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	x	x	x	x	1,3	
fipronil sulfone	8,6	5,6	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	14,4	x	8,7	x	6,0	7,2	5,4	6,6	6,6	x	x	x	x	7,6	

ANNEXE 7. Limites de quantification (ng.L⁻¹) appliquées pour l'analyse des échantillons de STEP

	LQ (ng.L ⁻¹)
124 DCPU	16,66
134 DCPU	22,26
1343 DCPMU	14,10
acétochlore	4,04
acétochlore ESA	2,08
acétochlore OA	14,15
alachlore	9,60
amétryne	0,19
atrazine	4,29
atrazine 2 hydroxy	2,09
azoxystrobine	0,50
carbendazime	1,59
carbetamide	0,95
carbofuran	0,18
carbosulfan	> 100
chlorotoluron	0,75
chlorsulfuron	7,44
cyanazine	1,32
cyromazine	36,39
DEA	6,41
DIA	2,72
diflufénican	1,20
dimétachlore	14,04
diuron	3,20
DMSA	3,03
DMST	1,23
fipronil	0,44
fipronil sulfide	0,27
fipronil sulfone	0,57
flazasulfuron	3,54
fluazifop-p-butyl	0,75
flusilazole	2,34
hexazinone	0,45
hydroxy simazine	2,63
imidaclopride	0,86
irgarol	0,13
isoproturon	0,12
linuron	2,78
métazachlore	0,25
methiocarb	1,29
métolachlore	14,94
métolachlore ESA	10,09
métolachloreOA	11,32
metoxuron	1,36
metsulfuron-methyl	2,44
nicosulfuron	2,06
promethryn	0,17
propachlor	5,44
propazine	1,53
propiconazole	9,14
prosulfuron	5,53
pymethroline	20,39
quizalofop-ethyl	0,96
simazine	3,22
terbutryne	0,21
terbutylazine	0,54
terbutylazine desethyl	3,47
thiaméthoxam	0,55

ANNEXE 9. Ensemble des concentrations (ng.L⁻¹) calculées pour le suivi de l'estuaire de la Gironde (Pauillac, Bordeaux, Bègles, Cadaujac, Saint-Macaire, Libourne) pour la période de février 2012 à février 2013

PAUILLAC	12/2	8/3	6/4	2/5	31/5	3/7	31/7	28/8	1/10	25/10	21/11	18/12	16/1	20/2
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,0
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	36,7	102,0	4,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1
acétochlore ESA	13,2	17,6	7,5	44,3	85,7	22,8	16,9	15,4	15,4	11,3	6,8	17,9	20,3	30,4
acétochlore OA	5,4	<LQ	<LQ	30,6	67,8	12,6	5,7	2,3	2,0	<LQ	2,5	9,7	7,8	9,2
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	0,1	0,1	<LQ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
atrazine	1,5	2,1	1,3	2,9	4,4	2,5	1,8	1,6	1,6	1,5	1,1	0,9	1,2	2,2
atrazine 2 hydroxy	5,2	5,4	5,0	13,8	18,7	7,8	3,8	4,6	5,8	2,3	1,5	2,6	4,0	19,4
azoxystrobine	0,2	0,2	0,1	0,7	1,8	0,6	0,6	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,6
carbendazime	2,0	2,3	4,1	9,6	5,3	3,9	1,5	0,9	1,1	0,7	1,0	0,9	0,8	0,9
carbetamide	0,7	1,0	2,2	2,8	2,4	0,5	0,3	0,1	0,2	0,1	<LQ	0,7	0,5	4,4
carbofuran	<LQ	<LQ	0,0	0,9	2,9	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	0,1	0,0	0,0
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	2,7	2,7	1,2	2,1	1,7	0,4	0,3	0,2	0,3	0,1	0,8	7,8	5,8	31,4
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	5,9	7,2	6,0	4,1	6,1	5,4	4,3	2,4	2,4	2,4	2,0	2,2	3,7	5,5
DIA	<LQ	<LQ	2,7	2,3	<LQ	1,9	1,1	1,1	2,0	0,8	0,6	0,6	0,7	1,1
diflufenican	0,6	0,7	0,6	1,9	2,1	0,7	0,7	0,6	0,4	0,3	0,3	0,5	0,5	<LQ
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	0,1	0,5
diuron	3,1	2,3	2,3	5,6	4,7	2,3	2,8	1,6	1,9	2,1	1,4	2,6	2,6	3,2
DMSA	1,5	0,5	0,1	0,3	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	<LQ	0,3	0,5	0,5
DMST	0,2	0,1	0,1	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluaifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	0,2	0,2	0,6	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	<LQ	<LQ
hexazinone	0,5	0,3	0,3	0,6	1,0	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,6
hydroxy simazine	0,5	0,6	0,7	2,5	2,1	1,2	0,4	0,8	1,1	0,5	0,2	0,3	0,4	1,0
imidaclopride	11,5	7,5	4,1	12,4	7,8	2,2	0,9	1,0	1,4	0,7	0,9	2,0	2,6	23,2
irgarol	<LQ	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	<LQ
isoproturon	2,0	1,3	0,5	1,4	0,9	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	1,2	4,2	3,5	4,5
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	1,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	0,3	0,4	0,2	2,2	2,9	0,4	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,9	0,6	1,3
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,4
métolachlore	5,6	5,2	4,2	416,4	742,3	77,0	34,2	14,6	6,0	3,3	2,5	5,5	7,2	29,1
métolachlore ESA	50,8	72,4	37,5	138,2	241,2	59,5	39,3	42,7	33,5	23,2	15,8	45,8	51,4	127,6
métolachloreOA	34,2	28,1	15,5	138,8	171,9	35,8	25,2	20,6	17,8	11,0	9,5	30,3	38,4	122,7
metoxuron	<LQ	<LQ	0,0	0,1	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	0,1
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	1,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	1,6	<LQ	0,4	5,6	6,9	1,4	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	1,0	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	0,4	0,4	0,3	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	2,9	2,2	1,1	2,2	<LQ	<LQ	1,2	<LQ	3,1	0,1	<LQ	<LQ	4,2	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	1,3	1,0	0,8	1,1	5,3	1,2	0,9	0,6	0,9	1,1	0,6	0,6	0,9	1,1
terbutryne	0,6	0,4	0,4	0,6	0,5	0,3	0,4	0,2	0,0	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3
terbutylazine	0,2	0,3	0,1	2,3	1,6	0,7	0,6	0,5	0,5	<LQ	0,2	0,2	0,3	0,4
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	1,3	2,5	1,7	1,6	1,0	0,9	<LQ	0,6	0,6	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	1,1	0,9	3,3	64,3	114,9	7,9	1,9	0,9	0,5	0,6	0,4	0,7	0,4	1,8

BORDEAUX	12/2	8/3	6/4	2/5	31/5	3/7	31/7	28/8	1/10	25/10	21/11	18/12	16/1	20/2
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	<LQ	1,7	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	0,7	22,1	30,7	5,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,9
acétochlore ESA	16,0	15,9	7,1	59,7	50,4	23,7	18,1	23,0	17,4	8,1	11,9	55,0	26,6	31,5
acétochlore OA	4,4	<LQ	<LQ	41,4	30,9	11,5	6,5	3,5	4,7	<LQ	6,7	25,1	8,8	9,2
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	0,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,4	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	0,1	0,1	<LQ	<LQ	0,1	0,1	0,1	<LQ	0,2	0,1	0,1	0,1
atrazine	1,9	2,0	2,7	3,7	3,0	1,8	3,1	2,9	2,3	2,7	1,9	2,0	1,2	1,8
atrazine 2 hydroxy	5,9	4,5	4,0	14,1	8,6	5,6	3,5	6,2	5,8	1,5	2,2	4,4	3,4	16,8
azoxystrobine	<LQ	0,1	0,1	1,8	0,9	1,1	0,5	0,7	0,5	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
carbendazime	2,3	3,9	7,5	11,0	2,3	3,3	2,0	2,9	2,4	1,4	2,4	1,5	2,1	0,8
carbetamide	1,3	0,8	2,8	1,8	<LQ	<LQ	0,3	0,1	0,6	0,3	3,0	4,2	0,3	2,3
carbofuran	<LQ	<LQ	0,1	0,7	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	0,0	0,1	0,1	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	3,6	2,4	1,1	3,4	0,7	0,4	0,5	0,4	0,3	0,2	10,2	21,5	5,0	14,4
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	4,9	6,1	5,3	4,0	3,9	4,1	6,5	5,4	4,5	4,4	4,7	5,0	3,3	6,5
DIA	2,2	2,8	2,6	<LQ	<LQ	1,8	2,4	2,6	3,2	2,1	1,4	<LQ	1,0	1,6
diffufénican	0,6	0,5	0,8	2,0	1,1	1,0	0,7	0,9	0,6	0,6	0,7	0,7	1,0	<LQ
dimétachlore	<LQ	<LQ	0,1	0,3	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	<LQ	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3
diuron	3,8	2,5	2,4	2,9	3,4	3,4	4,2	4,2	4,8	9,1	5,6	11,8	8,9	2,1
DMSA	1,3	0,7	0,6	0,3	0,8	0,4	0,6	0,5	0,6	0,6	<LQ	0,6	0,8	0,4
DMST	0,4	0,3	0,2	0,2	0,9	<LQ	0,4	0,5	0,2	0,4	0,2	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluzafop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	0,1	0,5	<LQ	0,3	0,2	0,1	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	0,5	0,4	0,3	0,7	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,6	0,4	0,5
hydroxy simazine	0,6	0,4	0,6	1,7	0,6	0,7	0,5	1,0	1,0	0,4	0,3	0,6	0,3	0,7
imidaclopride	11,9	4,7	4,1	16,2	7,9	11,5	2,2	4,9	3,9	2,7	4,0	7,8	3,4	11,3
irgarol	<LQ	0,2	0,2	0,2	0,5	0,4	1,1	1,4	0,8	0,8	0,1	<LQ	0,0	<LQ
isoproturon	2,2	1,1	1,2	1,1	0,2	0,3	0,5	0,3	0,5	0,7	3,8	17,7	3,5	2,5
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	0,4	0,5	0,3	2,2	0,9	0,8	0,8	0,3	0,8	2,0	1,6	2,3	0,9	0,9
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	0,1
métolachlore	9,4	5,6	6,7	394,8	185,2	52,4	19,9	15,1	7,8	3,9	5,7	14,9	9,9	22,1
métolachlore ESA	75,3	75,1	42,9	190,6	121,5	52,7	32,7	69,2	52,9	18,9	33,8	134,3	109,0	155,8
métolachloreOA	43,6	21,9	14,6	181,8	76,3	31,0	29,3	36,7	24,7	11,0	27,6	81,3	52,8	110,8
metoxuron	<LQ	<LQ	0,1	0,1	<LQ	0,2	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	1,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	1,8	1,3	1,1	17,2	2,4	2,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,7	0,8	<LQ	<LQ
promethryn	0,5	0,3	0,9	0,1	<LQ	0,3	0,3	0,2	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	4,9	2,0	3,6	3,4	12,3	<LQ	<LQ	1,2	1,7	1,8	2,4	3,8	3,8	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethroline	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	1,1	1,7	1,3	1,1	1,2	0,8	2,4	2,5	1,4	2,1	1,4	1,2	1,0	1,0
terbutryne	0,7	0,6	0,6	0,5	1,3	0,8	0,7	0,8	0,6	0,9	0,9	1,3	1,8	0,4
terbutylazine	0,1	0,1	0,4	0,8	0,7	0,3	0,7	0,8	0,7	<LQ	0,5	0,4	0,0	0,5
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	0,9	1,4	<LQ	1,6	1,3	<LQ	0,9	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	0,7	2,1	62,9	25,5	2,9	1,9	1,6	2,4	3,4	0,7	1,5	0,6	1,0

Annexes

BÈGLES	12/2	8/3	6/4	2/5	31/5	3/7	31/7	28/8	1/10	25/10	21/11	18/12	16/1	20/2
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	16,1	15,6	6,8	64,8	43,8	25,6	23,8	18,2	16,7	6,9	10,2	61,8	30,9	25,9
acétochlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	44,4	24,0	11,1	7,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	27,8	9,1	7,3
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	0,1
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	3,4	<LQ	<LQ	3,6	<LQ	2,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	5,8	4,1	3,1	12,3	8,0	5,1	3,7	6,9	6,5	1,3	1,5	5,7	4,4	14,3
azoxystrobine	0,4	<LQ	<LQ	2,2	0,7	1,6	0,6	0,7	0,5	<LQ	0,3	0,3	0,3	0,3
carbendazime	3,5	3,8	6,3	10,7	2,3	2,8	2,3	2,8	2,3	1,2	2,1	1,0	2,0	<LQ
carbetamide	1,9	<LQ	2,4	1,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,2	5,8	<LQ	1,2
carbofuran	0,1	<LQ	<LQ	0,9	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	4,6	3,8	1,2	4,3	0,6	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	10,2	23,5	5,5	14,9
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	5,9	6,0	5,0	<LQ	<LQ	4,9	7,5	3,9	4,2	4,4	4,7	3,8	5,3	4,9
DIA	2,2	2,7	2,8	2,3	<LQ	2,2	2,7	1,8	3,0	1,6	<LQ	1,5	<LQ	<LQ
diflufenican	<LQ	1,0	1,0	1,4	0,8	0,9	0,8	1,1	0,7	<LQ	0,9	<LQ	<LQ	<LQ
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	4,9	2,0	2,8	2,2	2,3	2,3	3,7	2,9	4,6	8,6	3,5	4,5	2,2	1,9
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluazifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	0,6	0,5	0,3	0,6	<LQ	0,3	0,3	0,2	<LQ	<LQ	0,3	0,3	0,4	0,4
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	1,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	13,6	3,5	3,8	20,0	4,6	2,7	2,0	2,9	3,9	2,9	3,6	8,1	4,1	8,3
irgarol	<LQ	0,1	0,1	<LQ	<LQ	0,3	0,3	0,3	0,3	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	2,6	0,9	1,3	1,1	0,3	0,2	0,5	0,3	0,6	0,8	2,6	12,3	2,7	2,8
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	0,6	0,7	0,3	2,2	0,9	1,3	1,1	0,2	0,8	1,8	1,6	2,7	1,1	0,7
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	9,9	<LQ	7,2	417,3	148,6	51,3	21,8	15,7	8,1	<LQ	9,7	15,2	10,9	18,9
métolachlore ESA	75,3	89,7	47,2	166,2	111,6	61,9	48,0	42,1	41,9	18,9	40,8	124,4	118,6	94,8
métolachloreOA	40,1	27,1	16,9	183,0	62,6	29,5	31,4	31,0	24,0	9,9	23,2	86,7	62,8	85,3
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	2,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	3,5	1,3	<LQ	21,4	3,0	1,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	<LQ	<LQ	1,1
promethryn	<LQ	0,2	1,1	0,1	<LQ	0,2	0,4	0,2	0,1	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	8,2	<LQ	<LQ	<LQ	8,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethroline	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	0,5	0,4	0,5	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3
terbutylazine	<LQ	<LQ	0,5	0,9	0,5	0,4	0,8	0,8	0,5	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	0,5
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	0,6	<LQ	2,3	62,7	20,8	3,0	2,4	1,3	2,8	3,7	0,6	1,8	0,9	0,9

CADAUJAC	12/2	8/3	6/4	2/5	31/5	3/7	31/7	28/8	1/10	25/10	21/11	18/12	16/1	20/2
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
134 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1
acétochlore	<LQ	<LQ	1,1	21,0	23,4	6,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	25,4	14,7	8,9	52,0	49,1	21,8	20,6	22,6	17,6	5,1	13,7	63,6	36,9	64,2
acétochlore OA	7,7	<LQ	<LQ	36,1	26,8	12,7	8,8	4,1	6,4	<LQ	7,8	28,9	11,0	13,8
alachlore	<LQ	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	0,1	0,1	<LQ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
atrazine	2,9	2,0	3,3	3,4	2,4	2,1	3,7	2,9	2,9	6,2	1,9	2,4	1,7	2,0
atrazine 2 hydroxy	6,6	4,5	2,5	17,5	10,4	5,5	3,3	5,7	4,9	1,2	2,3	6,5	4,2	22,1
azoxystrobine	0,3	0,1	0,1	2,0	0,7	3,3	0,6	0,8	0,7	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3
carbendazime	4,2	4,3	5,3	14,4	3,0	3,5	2,2	3,0	2,1	0,9	2,3	1,6	1,6	2,4
carbetamide	3,1	0,9	2,7	1,5	0,5	<LQ	0,3	0,2	0,7	0,2	3,2	12,0	1,0	1,9
carbofuran	<LQ	<LQ	0,1	0,7	0,7	<LQ	<LQ	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	6,4	2,9	1,3	3,0	0,8	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	9,1	20,5	6,4	13,2
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	8,6	6,0	4,8	3,4	4,2	5,3	8,5	6,2	5,1	4,6	4,7	5,0	5,3	6,3
DIA	3,3	2,2	2,7	<LQ	<LQ	2,2	2,8	2,6	3,0	1,3	1,7	1,8	1,4	1,3
diflufenican	0,7	1,3	0,7	2,2	0,9	1,3	0,6	1,0	1,0	0,9	0,6	0,7	<LQ	<LQ
diméthachlore	<LQ	<LQ	0,2	0,3	<LQ	<LQ	1,2	<LQ	<LQ	0,4	0,1	0,3	0,2	0,5
diuron	3,6	2,0	2,6	2,4	1,9	2,6	3,5	3,5	4,3	7,2	3,7	3,4	1,9	2,2
DMSA	1,6	0,6	0,4	0,1	<LQ	0,3	0,8	<LQ	0,4	0,6	0,8	0,2	0,8	0,8
DMST	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	<LQ	0,3	<LQ	0,1	<LQ	0,2	0,2	0,3	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluzifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	0,1	0,4	0,4	0,2	<LQ	0,2	0,0	0,5	0,3	<LQ	<LQ	0,0
hexazinone	0,8	0,4	0,2	5,3	1,8	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,9	0,5	2,9
hydroxy simazine	0,6	0,4	0,4	1,9	0,9	0,9	0,4	1,0	1,0	<LQ	0,3	0,8	0,4	0,8
imidaclopride	25,4	4,1	2,9	12,4	3,8	2,6	1,7	3,4	3,2	1,7	3,7	9,8	3,9	11,9
irgarol	<LQ	0,1	0,1	<LQ	<LQ	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	<LQ	0,0	0,0	<LQ
isoproturon	3,9	0,9	1,6	0,9	0,3	0,2	0,5	0,3	0,3	3,6	2,4	12,6	2,6	2,4
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	0,9	0,6	0,3	1,9	0,8	1,7	1,2	0,3	1,3	1,6	1,9	2,9	1,3	0,9
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	0,1	<LQ	0,2
métolachlore	13,5	6,2	7,1	416,3	172,2	60,5	22,0	15,0	9,7	3,1	9,5	16,9	13,1	29,4
métolachlore ESA	135,1	75,9	56,2	181,9	156,6	67,0	52,4	60,9	43,8	28,2	38,7	160,5	131,0	197,0
métolachloreOA	57,7	25,1	15,2	227,2	103,2	32,5	32,4	38,0	25,8	11,3	27,2	105,9	69,2	199,6
metoxuron	<LQ	<LQ	0,1	0,1	0,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	3,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	3,7	1,0	0,4	25,4	2,1	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	0,5	<LQ
promethryn	<LQ	0,3	1,0	0,0	<LQ	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	9,5	2,4	4,3	3,3	0,6	1,7	<LQ	1,2	1,5	1,6	<LQ	1,5	0,8	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	1,3	1,2	1,5	1,1	2,7	1,0	1,8	3,0	1,5	4,1	1,6	1,0	0,8	1,4
terbutryne	0,6	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,5	0,4	0,4	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4
terbutylazine	0,1	0,2	0,7	2,0	0,5	0,6	0,7	0,7	0,4	0,1	0,4	0,2	0,2	0,6
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	1,1	1,8	1,8	2,3	1,4	<LQ	1,1	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	<LQ	1,8	72,6	33,6	3,0	2,2	1,7	4,7	2,7	0,5	1,8	0,9	1,1

Annexes

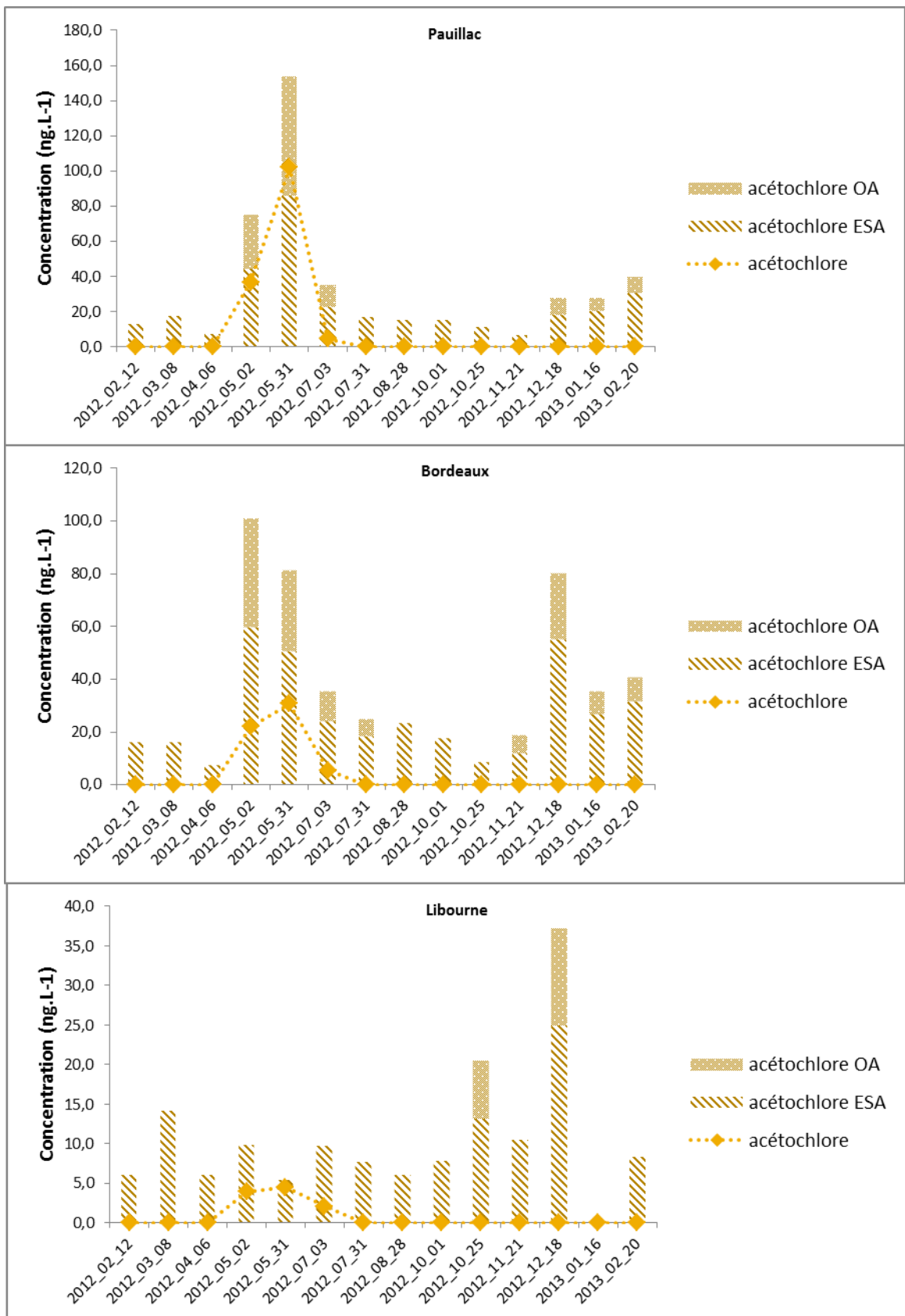
SAINT-MACAIRE	12/2	8/3	6/4	2/5	31/5	3/7	31/7	28/8	1/10	25/10	21/11	18/12	16/1	20/2
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
134 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,4	<LQ	<LQ	1,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	4,2	21,8	20,7	4,8	3,2	2,7	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	13,9	10,2	5,8	56,3	35,3	13,6	19,7	19,5	12,0	3,5	9,2	40,6	29,8	31,8
acétochlore OA	3,7	<LQ	<LQ	42,5	19,3	6,5	13,4	11,3	6,0	<LQ	6,3	17,6	8,7	7,0
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	0,0	0,0	<LQ	<LQ	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	<LQ	0,0	0,1
atrazine	1,6	1,8	3,3	2,7	2,0	2,1	4,7	2,9	2,7	2,2	1,6	1,8	1,5	1,7
atrazine 2 hydroxy	4,4	3,8	2,9	11,0	5,8	4,1	2,7	4,0	4,8	1,1	2,1	5,1	3,6	13,7
azoxystrobine	0,2	0,1	0,1	1,8	0,5	1,8	0,7	2,5	0,6	0,2	0,3	0,4	4,2	0,3
carbendazime	2,7	3,0	6,4	7,0	2,1	2,5	1,3	2,4	1,4	1,6	1,7	0,8	1,2	0,6
carbetamide	0,8	0,5	4,0	1,4	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	7,4	1,9	5,5	2,4	2,0
carbofuran	<LQ	<LQ	0,1	0,7	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	0,0	0,1	0,2
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	7,0	2,1	2,3	3,8	0,6	0,3	0,6	0,3	0,4	0,2	6,7	16,8	6,5	13,4
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	5,9	5,6	5,4	4,0	3,8	5,4	7,6	6,4	4,8	2,2	4,0	4,9	5,1	7,7
DIA	2,0	1,8	2,2	<LQ	<LQ	1,9	1,8	2,8	2,7	1,4	1,3	1,4	1,3	1,2
diflufénican	0,5	0,5	0,8	2,1	0,8	1,1	0,6	1,3	1,3	1,0	0,5	0,8	0,5	<LQ
dimétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	2,1	<LQ	<LQ	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5
diuron	2,7	1,6	2,6	2,1	1,2	1,4	3,1	1,9	2,9	3,8	3,5	3,2	2,3	1,6
DMSA	1,0	0,7	0,6	<LQ	0,4	0,3	1,0	0,7	<LQ	0,4	0,5	0,3	<LQ	0,4
DMST	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	<LQ	<LQ	0,5	0,3	<LQ	0,2	0,1	0,2	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluzifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	0,0	0,4	0,4	0,2	0,2	0,0	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	0,3	0,2	0,2	0,4	0,8	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3
hydroxy simazine	0,3	0,2	0,3	1,4	0,8	0,8	0,4	0,7	0,8	0,3	0,3	0,8	0,3	0,6
imidaclopride	21,0	3,2	3,0	12,5	3,1	1,8	1,5	2,7	2,9	1,9	3,7	9,2	4,3	9,7
irgarol	<LQ	<LQ	0,0	0,0	<LQ	0,1	0,2	0,2	0,3	0,0	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	2,8	0,7	1,3	8,9	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	2,0	2,2	16,7	2,8	2,2
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	0,4	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	0,5	0,4	0,7	1,5	0,9	2,2	2,3	1,3	1,9	1,0	1,6	2,8	1,2	1,0
methiocarb	<LQ	<LQ	0,1	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	0,1	0,1	0,1
métolachlore	7,2	5,0	13,9	362,7	143,4	40,2	21,9	18,2	10,5	3,3	9,6	21,9	11,3	20,5
métolachlore ESA	62,1	63,9	44,4	180,5	104,3	48,4	35,8	52,8	30,3	11,8	30,8	125,9	102,6	160,2
métolachloreOA	22,0	13,2	12,0	165,0	55,3	21,4	30,1	37,0	19,5	<LQ	16,8	76,1	51,4	86,0
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	2,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	4,0	1,3	0,7	23,9	1,4	0,7	1,1	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	<LQ	0,3	0,7	0,1	<LQ	0,0	0,2	0,1	0,1	<LQ	0,2	<LQ	0,0	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	2,3	1,4	6,7	2,6	<LQ	<LQ	<LQ	2,0	2,9	2,9	<LQ	1,0	1,4	1,4
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethroline	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	0,8	1,8	1,7	1,8	1,1	1,4	1,5	0,8	0,9
terbutryne	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3	0,2
terbutylazine	0,1	0,0	0,2	0,6	0,7	0,4	0,7	0,6	0,4	0,1	0,3	0,2	0,1	0,4
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	1,4	1,6	<LQ	1,6	1,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	0,6	4,8	1,9	61,3	26,7	8,8	1,6	3,5	2,4	2,0	0,6	1,5	1,1	1,0

LIBOURNE	12/2	8/3	6/4	2/5	31/5	3/7	31/7	28/8	1/10	25/10	21/11	18/12
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	3,9	4,5	2,1	1,1	<LQ	<LQ	1,7	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	6,1	14,1	6,1	9,9	5,4	9,7	7,7	6,0	7,8	13,1	10,5	24,9
acétochlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,8	<LQ	<LQ	<LQ	7,4	5,3	12,3
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	0,0	0,1	0,0	<LQ	0,1
atrazine	0,9	1,8	1,3	1,1	1,4	1,5	2,2	2,1	2,2	2,3	2,2	1,5
atrazine 2 hydroxy	2,1	3,5	2,4	4,0	2,5	4,0	2,2	4,1	3,8	3,1	3,3	3,9
azoxystrobine	<LQ	<LQ	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	<LQ	0,1
carbendazime	<LQ	1,4	2,0	1,6	0,5	1,8	0,9	2,0	1,8	0,9	0,8	0,6
carbetamide	<LQ	0,2	6,8	0,5	7,7	<LQ	0,8	3,1	0,7	0,2	0,2	<LQ
carbofuran	<LQ	<LQ	0,0	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	0,0
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	0,3	0,3	0,2	0,3	<LQ	0,1	0,6	0,1	0,2	0,2	2,2	12,0
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	5,2	14,6	9,9	2,4	3,9	8,3	10,6	8,2	7,7	9,9	11,5	8,2
DIA	<LQ	2,7	1,7	<LQ	<LQ	2,1	2,5	3,5	3,3	2,2	1,9	1,4
diflufénican	0,4	0,5	1,0	1,0	1,3	0,9	1,4	1,1	0,8	1,0	0,7	0,4
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	0,9	1,1	1,1	1,8	1,4	2,7	2,1	1,4	1,9	1,9	2,9	2,4
DMSA	0,5	0,4	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	<LQ	0,5	0,3	0,5	0,5
DMST	0,1	0,1	0,0	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluazifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	0,1	0,2	0,2	0,1	<LQ	<LQ	0,1	0,2	0,1	<LQ	0,2	0,3
hydroxy simazine	<LQ	0,5	0,4	0,5	0,3	0,5	0,2	0,8	0,7	0,5	<LQ	0,4
imidaclopride	2,9	6,7	1,9	5,7	2,1	1,6	1,7	4,6	2,4	1,4	2,5	6,2
irgarol	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	0,0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	<LQ
isoproturon	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	1,1	8,8
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	<LQ	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	1,6	3,2	2,6	45,3	12,8	8,6	5,2	5,3	4,4	6,3	3,5	8,1
métolachlore ESA	12,5	33,9	19,3	21,5	18,1	20,5	10,0	19,8	21,9	30,3	22,3	40,5
métolachloreOA	7,3	12,0	5,3	23,5	5,1	5,7	5,8	8,3	10,3	21,4	15,4	31,8
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	2,4	<LQ	1,3
promethryn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	2,2	2,5	1,1	1,9	<LQ	1,6	3,9	2,0	3,2	4,1	<LQ	0,6
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	0,3	2,0	1,4	0,7	1,6	0,5	1,6	1,2	1,3	1,7	1,1	0,9
terbutryne	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,4	0,4	0,3
terbutylazine	<LQ	0,2	0,4	0,4	0,5	0,2	0,8	0,5	0,3	0,1	0,3	0,7
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	0,5	1,1	0,7	1,0	1,4	1,1	1,0	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	<LQ	0,8	4,4	1,4	1,4	0,5	0,5	0,8	0,9	0,3	0,9

ANNEXE 10. Limites de quantification (ng.L⁻¹) appliquées pour l'analyse des échantillons naturels

	LQ _{max}
124 DCPU	9,4
134 DCPU	12,9
1343 DCPMU	7,9
acétochlore	2,0
acétochlore ESA	1,1
acétochlore OA	6,3
alachlore	4,5
amétryne	0,1
atrazine	2,6
atrazine 2 hydroxy	1,1
azoxystrobine	0,3
carbendazime	0,9
carbetamide	0,6
carbofuran	0,1
carbosulfan	x
chlorotoluron	0,4
chlorsulfuron	4,6
cyanazine	0,7
cyromazine	20,3
DEA	3,8
DIA	1,3
diffufénican	0,7
dimétachlore	8,7
diuron	1,7
DMSA	1,9
DMST	0,8
flazasulfuron	2,0
fluzafop-p-butyl	0,4
flusilazole	1,1
hexazinone	0,2
hydroxy simazine	1,4
imidaclopride	0,4
irgarol	0,1
isoproturon	0,1
linuron	1,3
métazachlore	0,1
methiocarb	0,8
métolachlore	7,1
métolachlore ESA	5,5
métolachlore OA	6,4
metoxuron	0,8
metsulfuron-methyl	1,4
nicosulfuron	1,1
promethryn	0,1
propachlor	3,5
propazine	0,8
propiconazole	4,9
prosulfuron	3,1
pymethozine	13,3
quizalofop-ethyl	0,5
simazine	1,7
terbutryne	0,1
terbutylazine	0,3
terbutylazine desethyl	1,9
thiaméthoxam	0,3

ANNEXE 11. Evolution des concentrations (ng.L⁻¹) en acétochlore et métabolites à Pauillac, Bordeaux et Libourne



ANNEXE 12. Ensemble des concentrations (ng.L⁻¹) calculées pour le suivi de l'amont de l'estuaire de la Gironde (La Réole, Pessac-sur-Dordogne, Guîtres) et pour la Jalle de Blanquefort à Blanquefort pour la période du 14 mars au 20 avril 2012

LE REOLE	14/03	16/03	20/03	23/03	27/03	30/03	2/04	04/04	06/04	10/04	12/04	16/04	18/04	20/04
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	2,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,5	7,6	26,3	19,4	7,8	18,5
acétochlore ESA	8,3	8,7	7,5	8,0	7,7	5,7	6,5	5,5	6,8	8,3	8,0	9,0	7,2	13,7
acétochlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	10,9
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,0	3,0	2,9	<LQ	2,7	<LQ	<LQ	2,7
atrazine 2 hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	<LQ	<LQ	<LQ	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3
carbendazime	5,2	4,1	3,5	9,6	4,6	11,2	11,7	8,5	6,8	5,2	4,7	6,0	6,8	6,4
carbetamide	<LQ	<LQ	0,6	0,6	1,2	1,9	1,8	2,2	1,7	<LQ	7,3	3,1	2,3	6,9
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	0,2	0,3	0,3
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	3,0	1,8	2,0	2,3	2,4	2,1	1,6	3,9	2,0	1,2	20,5	2,4	1,8	3,5
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	6,6	5,1	6,2	8,1	6,3	5,2	5,9	5,8	5,9	4,4	5,5	6,0	4,6	4,5
DIA	2,9	2,2	3,0	3,4	3,1	2,7	<LQ	<LQ	2,9	1,7	2,0	<LQ	<LQ	<LQ
diflufénican	<LQ	<LQ	1,4	2,2	0,9	0,7	1,0	0,8	<LQ	<LQ	2,7	2,2	0,9	1,2
diméthachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	4,4	4,8	2,7	3,3	3,4	2,7	2,3	3,2	2,6	2,3	7,0	4,1	3,4	3,0
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<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
fluzifop-p-butyl	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	0,2	0,3	<LQ	<LQ
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	5,8	4,0	3,1	3,4	3,1	2,6	3,9	3,5	4,3	197,7	24,2	10,8	7,5	5,4
irgarol	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	0,7	0,5	1,1	1,0	0,7	0,6	2,0	1,7	1,6	1,1	1,5	0,9	0,6	1,6
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,9	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	1,3	0,5	1,2	1,5	1,9	1,0	0,7
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	9,8	<LQ	9,3	8,9	13,6	14,0	23,0	569,2	150,4	139,5	267,9
métolachlore ESA	72,3	58,9	57,1	68,6	52,1	42,3	43,9	45,9	41,9	43,1	40,4	37,8	35,5	49,2
métolachloreOA	15,4	11,5	13,7	14,2	12,5	11,4	9,9	10,5	10,7	9,9	12,7	12,6	14,9	40,4
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	1,5	1,5	<LQ	1,1	<LQ	1,5	1,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,5	6,5
promethryn	0,3	0,3	0,1	0,3	0,5	1,0	1,2	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,1	0,1
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,9	8,2	7,9	5,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethroline	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	1,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,9	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	0,4	0,4	0,5	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	0,6
terbutylazine	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	0,3	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	0,5	1,4	0,5	<LQ	0,5
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	17,7	12,9	2,2	7,2	3,3	2,1	3,2	1,8	1,6	2,1	2,5	4,3	4,3	16,5

	14/03	16/03	20/03	23/03	27/03	30/03	2/04	04/04	06/04	10/04	12/04	16/04	18/04	20/04
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	5,1	6,1	3,8	4,1	4,3	3,7	3,8	4,5	4,1	2,9	3,5	4,3	4,3	4,3
acétochlore OA	<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
amétryne	<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
atrazine 2 hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbendazime	<LQ	0,9	<LQ	1,4	1,3	1,0	1,1	1,5	<LQ	1,7	1,5	3,0	4,7	4,7
carbetamide	3,1	10,9	3,5	8,8	1,5	2,8	2,9	9,7	<LQ	1,2	1,2	1,0	2,3	3,8
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	4,9	4,8	4,5	5,6	5,0	5,2	5,3	6,7	5,6	4,8	4,9	5,8	5,3	4,8
DIA	2,1	1,9	2,5	1,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,3	2,1	1,9	<LQ	<LQ	<LQ
diflufénican	<LQ	1,8	<LQ	0,9	<LQ	1,2	1,2	1,1	<LQ	1,1	1,7	1,2	1,0	1,6
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	<LQ	<LQ	<LQ	3,0	<LQ	<LQ	<LQ	3,5	<LQ	<LQ	<LQ	2,1	<LQ	<LQ
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<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
fluazifop-p-butyl	<LQ	0,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	0,3	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	3,4	2,9	1,3	1,4	1,1	2,7	2,8	3,0	1,9	16,0	38,7	4,2	5,7	2,4
irgarol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	<LQ	<LQ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<LQ
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7,6	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore ESA	10,2	12,8	15,4	12,9	14,2	13,8	14,2	16,2	9,7	9,4	10,2	11,3	7,4	14,1
métolachloreOA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	11,3	<LQ	<LQ	<LQ	5,4	<LQ	7,1
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethroline	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2
terbutylazine	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	0,4	0,4	<LQ	<LQ	<LQ
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	<LQ

Annexes

GUITRES	14/03	16/03	20/03	23/03	27/03	30/03	2/04	04/04	06/04	10/04	12/04	16/04	18/04	20/04
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,2	3,2	6,1	8,1	5,2
acétochlore ESA	15,3	15,8	15,5	14,4	12,4	9,7	12,3	9,8	11,6	11,2	10,1	12,1	11,8	12,4
acétochlore OA	<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
amétryne	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	3,2	3,0	3,5	4,1	5,0	4,4	4,0	3,5	4,1	4,7	3,6	2,9	3,5	3,1
atrazine 2 hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbendazime	2,1	2,7	8,3	15,0	9,9	5,1	7,2	5,8	3,9	4,3	3,4	5,6	4,0	3,8
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	0,9	1,5	0,6	0,7	<LQ	1,4
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	0,6	0,6	<LQ	0,4	<LQ	0,4	<LQ	0,5	6,8	1,4	0,9	0,8	0,5	0,8
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	35,1	35,7	29,5	40,4	44,1	35,7	39,7	36,7	38,6	35,2	29,5	31,1	34,4	29,5
DIA	5,3	6,1	6,6	8,2	8,5	8,0	8,1	6,9	5,1	6,7	5,5	<LQ	<LQ	<LQ
diflufénican	<LQ	1,0	1,6	1,2	0,8	0,8	<LQ	1,0	0,8	0,8	1,1	1,1	1,3	1,4
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	3,2	2,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,8	4,4	3,6	3,2
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<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
fluazifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,4
imidaclopride	16,5	8,7	2,8	1,7	2,3	2,7	2,1	5,3	4,1	88,6	6,8	10,4	7,9	9,4
irgarol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	0,6	0,6	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	1,5	0,6	1,2	0,7
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	0,1	<LQ	0,2	<LQ	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	9,8	17,1	14,9	<LQ	<LQ	8,0	13,4	15,5	49,6	39,3	37,5
métolachlore ESA	76,0	87,3	85,1	79,2	75,2	63,7	66,5	64,3	53,2	47,8	43,7	41,2	35,5	34,4
métolachloreOA	24,3	24,2	22,3	22,5	19,7	17,6	17,6	18,4	14,9	13,6	15,0	21,4	20,6	19,1
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,7	1,5	<LQ
promethryn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethroline	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	2,1	2,0	2,2	3,3	3,0	2,9	3,3	3,0	2,6	5,3	1,8	<LQ	1,9	<LQ
terbutryne	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
terbutylazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	0,3	<LQ	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7	0,6	0,8
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	2,1	1,5	1,6	0,9	1,3	0,9	0,7	0,8	1,8	1,5	1,7	2,6	3,8	5,6

BLANQUEFORT	14/03	16/03	20/03	23/03	27/03	30/03	2/04	04/04	06/04	10/04	12/04	16/04	18/04	20/04
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,2	65,5	22,1	12,3	9,1	7,0
acétochlore ESA	8,7	8,0	7,3	7,0	9,5	9,8	9,0	8,0	6,4	27,5	18,7	17,3	9,0	11,3
acétochlore OA	<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
amétryne	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	0,3	0,4	0,4	1,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	1,2	0,4	24,7	6,2	2,2
carbendazime	6,1	3,1	10,8	11,2	12,2	8,1	8,9	7,4	7,1	6,8	12,5	5,8	7,5	9,3
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	9,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	0,2	0,1	<LQ	0,1
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<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
DIA	2,3	2,7	3,8	1,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,1	2,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diflufénican	1,9	3,0	3,3	5,6	4,1	3,7	3,1	2,5	2,5	14,0	23,9	5,6	4,2	9,5
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	10,4	10,8	24,7	35,3	18,9	16,2	10,7	32,3	53,4	24,4	54,2	13,7	19,7	32,4
DMSA	8,2	7,7	7,4	6,4	8,3	9,7	8,7	8,3	7,0	4,6	4,1	6,1	3,3	3,1
DMST	1,2	1,4	1,8	1,5	1,5	2,1	1,6	1,3	1,3	1,0	1,0	0,8	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	2,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,8	5,7	<LQ	<LQ	3,4
fluazifop-p-butyl	<LQ	1,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	5,3	5,0	3,6	4,1	4,9	4,5	3,4	3,4	3,3	6,7	5,0	6,8	3,1	5,6
hydroxy simazine	1,6	<LQ	1,9	<LQ	2,6	2,2	2,6	1,5	<LQ	1,4	1,8	<LQ	<LQ	2,6
imidaclopride	19,8	23,6	21,4	9,7	25,1	27,9	28,0	18,0	22,0	31,8	17,3	23,5	14,5	15,2
irgarol	0,8	0,6	0,7	0,4	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	<LQ	<LQ
isoproturon	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	<LQ	<LQ
linuron	<LQ	<LQ	2,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,9
métazachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	0,2	<LQ	<LQ	<LQ
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	7,5	7,8	<LQ	7,8	30,9	12,4	8,1	8,0	<LQ	60,1	25,8	29,0	19,4	24,8
métolachlore ESA	149,9	127,0	100,0	109,7	136,8	140,6	153,4	142,2	96,8	183,6	164,4	195,7	83,4	118,4
métolachloreOA	146,1	145,0	137,3	127,3	171,7	175,4	166,1	161,8	115,7	231,3	209,5	281,9	113,5	179,7
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	24,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,7	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	6,3	6,3	14,0	121,2	11,2	11,3	7,2	7,2	8,0	14,7	37,1	7,9	8,9	25,2
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	1,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	1,7	2,1	<LQ	2,2	<LQ	1,9	2,2	2,0	2,0	<LQ	1,8	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	3,5	4,5	4,9	9,9	4,1	4,1	2,9	2,8	3,0	3,0	4,8	1,9	2,6	5,1
terbutylazine	0,3	0,4	0,7	0,9	0,5	0,5	0,3	0,5	0,6	0,9	0,6	<LQ	<LQ	0,6
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,3	<LQ	<LQ	13,4	2,3	9,9

ANNEXE 13. Taux de quantification pour le suivi de l'amont de l'estuaire de la Gironde (La Réole, Pessac-sur-Dordogne, Guitres) et pour la Jalle de Blanquefort à Blanquefort pour la période du 14 mars au 20 avril 2012

	La Réole	Pessac-sur-Dordogne	Guitres	Blanquefort
acétochlore ESA	100%	100%	100%	100%
imidaclopride	100%	100%	100%	100%
métolachlore ESA	100%	100%	100%	100%
terbutryne	100%	100%	100%	100%
carbendazime	100%	79%	100%	100%
isoproturon	100%	79%	100%	86%
diflufenican	71%	71%	86%	100%
DEA	100%	100%	100%	0%
métolachloreOA	100%	0%	100%	100%
hexazinone	57%	29%	100%	100%
diuron	100%	21%	43%	100%
thiaméthoxam	100%	14%	100%	29%
DIA	64%	50%	79%	43%
métolachlore	71%	7%	64%	86%
terbutylazine	50%	29%	64%	86%
carbetamide	79%	93%	43%	7%
métazachlore	100%	43%	64%	14%
promethryn	100%	7%	7%	79%
chlorotoluron	100%	0%	79%	7%
simazine	14%	0%	86%	57%
propiconazole	29%	21%	0%	100%
atrazine	36%	0%	100%	0%
acétochlore	50%	0%	36%	43%
azoxystrobine	14%	7%	7%	100%
amétryne	0%	0%	7%	100%
DMSA	0%	0%	0%	100%
irgarol	7%	7%	0%	86%
DMST	0%	0%	0%	86%
hydroxy simazine	0%	0%	14%	64%
carbofuran	36%	0%	0%	36%
nicosulfuron	50%	0%	14%	0%
flazasulfuron	0%	0%	0%	29%
fluazifop-p-butyl	7%	14%	0%	7%
linuron	7%	0%	0%	14%
propachlor	0%	0%	0%	14%
quizalofop-ethyl	0%	7%	0%	7%
acétochlore OA	7%	0%	0%	0%
metoxuron	7%	0%	0%	0%
124 DCPU	0%	0%	0%	0%
134 DCPU	0%	0%	0%	0%
1343 DCPMU	0%	0%	0%	0%
alachlore	0%	0%	0%	0%
atrazine 2 hydroxy	0%	0%	0%	0%
carbosulfan	0%	0%	0%	0%
chlorsulfuron	0%	0%	0%	0%
cyanazine	0%	0%	0%	0%
cyromazine	0%	0%	0%	0%
dimétachlore	0%	0%	0%	0%
flusilazole	0%	0%	0%	0%
methiocarb	0%	0%	0%	0%
metsulfuron-methyl	0%	0%	0%	0%
propazine	0%	0%	0%	0%
prosulfuron	0%	0%	0%	0%
pymethrozine	0%	0%	0%	0%
terbutylazine desethyl	0%	0%	0%	0%

ANNEXE 14. Ensemble des concentrations (ng.L⁻¹) calculées pour le suivi de l'estuaire de la Gironde (Bordeaux, Bègles, La Réole, Pessac-sur-Dordogne et Libourne) pour la période de mars à septembre 2013

BORDEAUX	25/3	8/4	22/4	29/4	13/5	22/5	19/6	13/7	11/9
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
134 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	3,6	7,7	9,1	7,8	4,8	<LQ
acétochlore ESA	21,2	25,6	12,9	12,3	12,6	13,3	36,7	20,6	27,8
acétochlore OA	8,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	19,6	7,6	7,2
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	0,1	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	12,6	14,1	5,3	6,0	5,4	6,7	6,6	4,8	4,9
azoxystrobine	0,7	0,7	<LQ	0,4	0,7	1,0	1,0	1,2	1,5
carbendazime	1,9	2,8	<LQ	<LQ	1,0	1,5	1,0	<LQ	<LQ
carbetamide	10,7	3,8	<LQ	1,2	<LQ	<LQ	0,8	<LQ	0,6
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	8,6	14,5	1,3	1,3	1,1	1,0	0,9	0,6	<LQ
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	5,4	4,6	4,5	5,3	4,9	<LQ	4,7	<LQ	5,8
DIA	2,2	2,3	<LQ	2,0	1,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diflufenican	0,8	1,1	<LQ	1,4	0,7	<LQ	<LQ	<LQ	0,7
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	3,6	4,6	1,8	1,8	3,4	3,6	2,4	3,1	2,5
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,0	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluzifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	<LQ	<LQ	0,3	0,4	<LQ	0,3	0,3	0,3	0,3
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	3,8	7,8	2,0	1,9	2,0	1,8	1,8	1,7	1,6
irgarol	0,1	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	0,1
isoproturon	7,8	8,3	0,7	0,5	2,2	0,4	0,3	0,4	0,2
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	1,5	1,8	0,4	0,9	1,0	0,9	0,9	0,6	3,9
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	13,4	14,6	8,2	31,4	103,5	100,2	125,8	41,6	20,5
métolachlore ESA	181,0	144,8	57,0	60,5	69,7	55,8	92,6	31,8	29,6
métolachloreOA	63,7	67,0	21,3	20,6	29,8	32,8	67,3	18,8	16,2
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	2,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,4	1,8
promethryn	<LQ	<LQ	0,6	0,4	<LQ	0,7	<LQ	0,4	0,2
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	0,5	0,6	0,3	0,4	0,6	0,6	0,2	0,9	0,3
terbutylazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,7	<LQ	1,3	0,3
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	0,8	0,9	0,8	0,5	2,0	2,4	6,8	0,6	0,8

BÈGLES	25/3	8/4	22/4	29/4	13/5	22/5	19/6	13/7	11/9
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
134 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	4,1	8,8	9,0	6,6	3,9	<LQ
acétochlore ESA	22,8	32,2	13,9	15,0	15,6	16,4	32,1	16,5	27,3
acétochlore OA	8,6	10,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	17,3	6,5	12,9
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	8,3	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	0,2	0,2	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	2,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	14,1	21,2	5,2	7,3	8,9	5,6	5,4	4,0	4,6
azoxystrobine	0,6	0,8	<LQ	0,3	0,7	1,1	0,9	0,9	1,5
carbendazime	1,1	4,2	1,1	<LQ	1,0	1,2	<LQ	<LQ	<LQ
carbetamide	19,1	3,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	7,0	14,2	1,6	1,2	1,1	1,0	0,9	0,4	0,5
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	3,9	5,9	4,7	6,0	5,5	4,3	4,5	4,5	4,7
DIA	<LQ	2,1	<LQ	1,8	1,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diflufénican	0,8	1,2	<LQ	0,7	1,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
dimétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	<LQ	5,3	<LQ	<LQ	2,8	1,7	<LQ	2,0	1,9
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluzafop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	<LQ	0,7	0,2	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
hydroxy simazine	1,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	2,7	8,3	1,5	1,4	1,8	1,2	1,4	0,9	1,3
irgarol	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	6,6	8,8	0,7	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,2
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	1,6	1,9	0,5	0,9	1,3	1,2	0,8	0,6	4,2
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	11,7	16,8	9,2	27,9	110,1	104,6	110,8	38,9	20,7
métolachlore ESA	127,5	222,1	57,2	58,1	68,8	52,2	86,3	25,8	35,3
métolachloreOA	45,1	105,4	17,6	22,1	38,8	28,8	56,3	15,4	19,2
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	3,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,8	2,6
promethryn	<LQ	<LQ	0,5	0,3	0,3	1,6	<LQ	0,3	0,2
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,8
terbutryne	0,2	1,4	0,1	0,3	0,4	0,2	0,2	0,6	0,3
terbutylazine	0,3	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	<LQ	2,0	0,3
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	0,5	0,9	0,8	0,5	2,0	2,9	5,9	0,6	1,2

La Réole	25/3	8/4	22/4	29/4	13/5	22/5	13/7	11/9
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
134 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	21,2	7,9	8,0	3,8	<LQ
acétochlore ESA	17,7	20,4	9,6	10,5	11,9	12,2	17,4	18,2
acétochlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	9,2
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	9,2	14,6	4,2	4,7	4,2	4,6	2,4	3,0
azoxystrobine	0,7	0,5	0,3	0,4	0,6	1,3	0,9	1,8
carbendazime	4,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,1	<LQ	<LQ
carbetamide	10,9	2,2	<LQ	1,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	7,5	9,2	1,6	1,2	1,1	1,2	0,5	0,6
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	4,5	3,9	5,3	6,0	5,3	4,6	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diflufénican	1,4	0,8	<LQ	1,7	<LQ	<LQ	1,1	2,2
dimétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	1,9	2,3	<LQ	2,7	1,8	<LQ	3,2	7,2
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluzifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	0,7	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	0,4	0,3
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	4,1	5,0	1,3	1,4	1,4	1,4	1,0	1,9
irgarol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	4,7	6,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,3	0,2
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	1,9	2,0	1,0	0,9	1,4	0,9	0,7	2,4
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	11,3	11,4	10,5	37,5	99,6	95,5	45,6	17,5
métolachlore ESA	119,0	116,2	45,9	48,0	51,1	42,5	38,5	20,0
métolachloreOA	38,9	39,2	11,7	9,9	17,3	23,8	17,2	12,8
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	1,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,6	1,6
promethryn	<LQ	<LQ	0,6	0,4	0,2	0,8	0,3	0,1
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethroline	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	0,5
terbutylazine	<LQ	0,3	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	1,5	0,4
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiamétoxam	0,6	0,6	0,8	0,7	1,6	3,6	0,9	0,9

Pessac/D	25/3	8/4	22/4	29/4	13/5	22/5	19/6	13/7	11/9
124 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
134 DCPU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,3	7,6	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	9,1	9,7	7,2	6,1	6,5	7,7	4,8	5,0	4,7
acétochlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine 2 hydroxy	1,7	2,3	1,5	1,4	1,8	1,6	1,4	<LQ	1,3
azoxystrobine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbendazime	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	<LQ	<LQ	4,5	3,9	4,9	4,5	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diflufénican	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	0,8
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fluaizop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	0,5	0,4	<LQ	1,6	0,8	0,5	1,8	0,9	0,5
irgarol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	<LQ	0,7	0,4	0,1	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,3	0,4
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	9,6	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore ESA	13,3	18,7	13,9	9,1	11,6	13,9	9,7	5,9	<LQ
métolachloreOA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-p-téfuryl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	0,1	0,1	<LQ	0,2	0,2	0,4	0,5	0,4	0,2
terbutylazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiamétoxam	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	<LQ

ANNEXE 15. Concentrations (ng.L⁻¹) relevées en fipronil de la période de mars à septembre 2013

BORDEAUX	03_25	04_08	04_22	04_29	05_13	06_17	05_23	07_16	09_11
fipronil sulfide	0,06	0,09	0,05	0,07	0,20	0,04	NA	0,27	0,47
fipronil	0,25	0,88	0,52	0,54	2,11	0,18	NA	5,72	0,85
fipronil sulfone	0,14	0,29	0,23	0,21	0,53	0,11	NA	0,63	0,72
BÈGLES	03_25	04_08	04_22	04_29	05_13	06_17	05_23	07_16	09_11
fipronil sulfide	0,04	0,06	0,05	0,08	0,03	0,03	0,02	0,25	0,46
fipronil	0,29	0,56	0,29	0,36	0,19	0,14	0,11	2,11	0,78
fipronil sulfone	0,08	0,26	0,12	0,17	0,09	0,05	0,03	0,71	0,77
BLANQUEFORT	03_25	04_08	04_22	04_29	05_13	06_17	05_23	07_16	09_11
fipronil	NA	NA	1,76	2,06	0,33	1,28	1,27	7,77	4,80
fipronil sulfide	NA	NA	0,38	0,36	0,05	0,13	0,12	0,56	0,66
fipronil sulfone	NA	NA	0,51	0,57	0,14	0,29	0,21	1,75	1,83
LA REOLE	03_25	04_08	04_22	04_29	05_13	06_17	05_23	07_16	09_11
fipronil	0,25	2,06	0,12	0,49	0,26	0,21	0,08	1,92	0,97
fipronil sulfide	0,05	0,07	0,03	0,08	0,04	0,03	0,03	0,30	0,42
fipronil sulfone	0,11	0,20	0,12	0,18	0,13	0,07	0,07	1,21	0,77
PESSAC/D	03_25	04_08	04_22	04_29	05_13	06_17	05_23	07_16	09_11
fipronil sulfide	0,01	0,03	0,02	0,03	0,06	0,02	0,02	0,17	0,24
fipronil	0,09	0,21	0,11	0,16	0,55	0,16	0,14	1,93	0,53
fipronil sulfone	0,05	0,16	0,09	0,14	0,19	0,06	0,05	0,83	0,59

ANNEXE 16. Ensemble des concentrations (ng.L⁻¹) relevées pour l'étude du cycle de marée

	CYM 26 03 13 1	CYM 26 03 13 2	CYM 26 03 13 3	CYM 26 03 13 4	CYM 26 03 13 5	CYM 26 03 13 6	CYM 26 03 13 7	CYM 26 03 13 8	CYM 26 03 13 9	CYM 26 03 13 10	CYM 26 03 13 11	CYM 26 03 13 12	CYM 26 03 13 13	CYM 26 03 13 14
	16h30	17h30	18h30	19h30	20h30	21h30	22h30	23h30	00h30	01h30	02h30	03h30	04h30	05h30
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	31,4	26,9	25,1	28,1	26,5	26,7	28,0	26,1	33,6	32,1	30,7	34,2	26,9	29,8
acétochlore OA	<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
amétryne	<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
atrazine 2 hydroxy	8,3	8,8	7,1	9,4	8,2	7,8	12,2	8,6	9,8	10,4	8,2	9,7	8,2	9,8
azoxystrobine	0,5	0,5	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,7	0,5
carbendazime	6,1	5,4	4,0	4,5	5,6	6,7	11,7	14,0	15,1	15,2	10,0	12,8	12,4	15,7
carbetamide	13,6	15,9	16,1	27,9	20,2	13,6	13,8	8,3	6,8	5,9	4,6	5,2	5,8	7,8
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	7,8	7,7	7,7	9,2	8,6	7,7	9,1	7,1	7,9	8,1	7,4	8,2	7,3	7,5
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	7,9	7,8	6,5	8,5	7,9	7,4	6,7	7,4	9,3	10,4	9,0	8,6	7,9	8,4
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diffufénican	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diméthachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	<LQ	3,4	<LQ	<LQ	5,5	3,9	4,8	4,3	4,5	6,5	3,9	4,2	4,0	4,5
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<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
fluazifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	<LQ	0,6	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	4,1	3,8	3,4	4,2	5,3	5,0	5,7	5,8	5,7	5,4	4,9	5,8	4,8	5,4
irgarol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	5,4	5,7	5,4	7,7	6,4	5,6	14,6	34,3	49,3	43,5	29,5	28,6	40,0	31,8
linuron	<LQ	2,8	<LQ	3,8	3,8	3,1	4,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	2,1	1,9	1,9	2,1	1,7	1,7	1,7	1,6	1,8	2,0	2,0	2,2	1,7	1,9
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	144,2	132,5	129,2	134,6	138,6	130,3	119,9	139,7	140,1	155,3	135,2	151,5	123,3	134,2
métolachlore ESA	66,7	61,3	53,2	57,7	63,4	61,8	66,1	56,5	68,8	73,2	62,1	75,3	63,4	70,4
métolachloreOA	14,0	12,4	12,0	12,2	13,0	12,7	14,5	13,4	15,7	16,1	14,2	14,8	14,6	14,3
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prométhryn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pyméthrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	0,4	0,3	0,3	0,2	0,6	0,4	0,6	0,6	0,8	1,1	0,7	0,7	0,7	0,5
terbutylazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	<LQ	0,9	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	0,6	0,7	<LQ
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	1,1	0,9	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9
fipronil sulfide	0,1	0,1	<LQ	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
fipronil	0,4	0,4	<LQ	0,5	1,0	1,1	2,8	1,0	2,2	0,8	1,0	0,5	0,5	0,5
fipronil sulfone	<LQ	<LQ	<LQ	0,4	0,8	0,4	3,6	0,4	2,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

	14h45	18h45	19h45	20h45	21h45	22h45	23h45	00h45	01h45	02h45	03h45	04h45	05h45	06h45
	CYM 04 04 13 1	CYM 04 04 13 2	CYM 04 04 13 3	CYM 04 04 13 4	CYM 04 04 13 5	CYM 04 04 13 6	CYM 04 04 13 7	CYM 04 04 13 8	CYM 04 04 13 9	CYM 04 04 13 10	CYM 04 04 13 11	CYM 04 04 13 12	CYM 04 04 13 13	CYM 04 04 13 14
124 DCPU	<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
1343 DCPMU	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
acétochlore ESA	34,6	35,9	42,6	36,1	25,4	28,7	27,5	29,9	28,2	30,7	31,0	22,9	28,1	27,0
acétochlore OA	<LQ	<LQ	16,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	14,3	<LQ	<LQ	<LQ
alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
amétryne	<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
atrazine 2 hydroxy	14,4	10,6	17,0	11,0	12,1	12,4	11,2	13,0	12,6	14,2	14,8	18,4	22,3	16,8
azoxystrobine	0,6	<LQ	1,0	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	0,5	0,5	0,6
carbendazime	7,0	6,1	7,7	6,8	4,8	5,3	4,6	5,6	4,5	5,6	5,8	3,3	3,5	5,4
carbetamide	4,5	3,2	5,3	2,8	3,7	4,1	3,6	3,7	3,4	3,9	5,0	5,6	8,4	6,4
carbofuran	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
chlorotoluron	16,5	13,2	18,5	13,6	15,1	14,5	14,6	15,9	14,2	16,3	16,7	14,4	16,5	18,4
chlorsulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyanazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyromazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DEA	<LQ	6,9	8,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diffufénic	1,2	<LQ	1,8	1,2	1,3	1,4	<LQ	1,3	<LQ	<LQ	1,7	1,7	1,5	1,6
dimétachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	8,5	7,3	14,2	7,7	6,6	6,8	5,8	7,2	6,0	5,3	9,4	8,9	5,7	6,4
DMSA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DMST	<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
fluazifop-p-butyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
hexazinone	1,0	0,6	0,9	0,7	0,7	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,9	0,6	1,1	0,8
hydroxy simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	13,1	10,6	19,9	11,7	10,3	10,7	9,4	12,0	9,7	11,1	11,4	9,2	9,6	17,7
irgarol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
isoproturon	12,1	8,8	12,2	9,0	9,6	9,8	9,5	10,5	9,9	10,5	11,7	9,8	12,5	12,3
linuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métazachlore	2,0	1,9	2,2	1,7	1,7	2,0	1,8	2,0	1,8	2,1	2,1	1,7	2,0	1,9
methiocarb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore	156,2	160,2	187,0	170,6	134,4	181,9	148,6	184,0	169,7	183,5	172,2	132,5	147,9	148,8
métolachlore ESA	97,9	88,5	129,0	100,9	76,1	83,0	77,9	92,2	78,3	85,6	91,7	72,0	77,5	85,8
métolachloreOA	16,7	14,8	22,2	14,9	14,2	14,2	14,0	16,4	13,4	16,1	16,5	13,9	15,2	15,6
metoxuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metsulfuron-methyl	7,0	3,9	8,0	3,8	5,6	4,4	4,4	4,5	3,4	4,2	5,5	4,2	5,1	5,2
nicosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
promethryn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propachlor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
prosulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pymethrozine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quizalofop-ethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
terbutryne	1,2	0,7	1,8	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,6	0,6	1,4	1,4	0,8	0,8
terbutylazine	1,4	1,5	2,0	1,4	0,9	1,2	1,2	1,2	1,3	1,5	2,0	1,4	1,4	1,0
terbutylazine desethyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	2,0	1,7	3,5	2,0	1,3	1,5	1,4	1,6	1,7	1,3	1,5	1,1	1,4	2,4
fipronil sulfide	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	0,1	<LQ	<LQ
fipronil	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3
fipronil sulfone	0,2	0,2	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

ANNEXE 17. Concentrations (ng.g⁻¹) mesurées dans les sédiments de la Jalle de Blanquefort

	Amont	Aval direct (30 m)	Moulin blanc (1,1 km)	Pont Général de Gaulle (2,3 km)	4 ponts (4,2 km)	Pont des Religieuses (9,2 km)	Bras non impacté
atrazine-2-hydroxy	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
azoxystrobine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,36	<LQ
carbendazime	<LQ	<LQ	<LQ	0,12	<LQ	<LQ	<LQ
carbetamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
diuron	0,14	0,24	0,19	5,56	1,57	2,86	0,42
flazasulfuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	0,02	0,03	0,03	0,32	0,14	0,22	<LQ
métolachlore ESA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore OA	<LQ	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ
S-métolachlore	0,02	0,04	0,02	0,50	0,18	0,29	0,09
propiconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiaméthoxam	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil	<LQ	<LQ	0,33	<LQ	0,78	<LQ	<LQ
fipronil sulfide	<LQ	<LQ	0,62	0,95	1,53	0,29	0,18
fipronil sulfone	<LQ	<LQ	<LQ	2,06	2,55	<LQ	<LQ

ANNEXE 18. Couples ke/Rs utilisés (Belles 2012)

	Calibration LABO 1		CALIBRATION LABO 2		CALIBRATION <i>IN SITU</i>	
	Rs	ke caféine C 13	Rs	ke caféine C 13	Rs	ke caféine C 13
diuron	0,2	0,047	0,27	0,142	0,08	0,023
métolachlore	0,34	0,047	0,58	0,142	0,17	0,023
imidalcopride					0,03	
terbutryne					0,08	

ANNEXE 19. Performances de la méthode micro-ondes pour l'extraction des sols (n = 8)

		Justesse d'extraction		LQ (ng.g ⁻¹)	
		moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
acrinathrine	GC-MS/MS	48%	11%	17,98	8,93
bifenthrine	GC-MS/MS	87%	17%	0,40	0,27
chlorpyrifos methyl	GC-MS/MS	104%	7%	0,02	0,02
fipronil	GC-MS/MS	103%	13%	0,12	0,14
fipronil sulfide	GC-MS/MS	104%	6%	0,06	0,06
fipronil sulfone	GC-MS/MS	136%	41%	1,03	0,74
fludioxonil	GC-MS/MS	120%	27%	1,97	1,80
folpel	GC-MS/MS	x	X	>100	x
quinoxifène	GC-MS/MS	101%	36%	0,58	0,21
tetraconazole	GC-MS/MS	61%	15%	2,26	1,96
amétoctradine	LC-MS/MS	141%	46%	0,15	0,12
atrazine	LC-MS/MS	102%	5%	0,08	0,08
atrazine 2 hydroxy	LC-MS/MS	x	x	x	x
azoxystrobine	LC-MS/MS	95%	15%	0,03	0,02
boscalid	LC-MS/MS	98%	6%	0,28	0,13
carbendazime	LC-MS/MS	66%	68%	0,29	0,30
carbétamide	LC-MS/MS	83%	15%	0,03	0,02
cyazofamide	LC-MS/MS	94%	13%	0,04	0,05
cymoxanil	LC-MS/MS	46%	12%	1,91	1,53
cyprodinil	LC-MS/MS	74%	17%	0,11	0,07
DIA	LC-MS/MS	89%	14%	0,28	0,15
diuron	LC-MS/MS	104%	6%	0,07	0,05
flusilazole	LC-MS/MS	193%	91%	0,12	0,09
imidaclopride	LC-MS/MS	105%	6%	0,07	0,07
iprovalicarbe	LC-MS/MS	85%	16%	0,05	0,04
kresoxim-methyl	LC-MS/MS	102%	10%	0,02	0,01
mandipropamide	LC-MS/MS	91%	11%	0,03	0,04
metalaxyl m	LC-MS/MS	85%	12%	0,09	0,07
métolachlore	LC-MS/MS	103%	3%	0,03	0,02
métolachlore ESA	LC-MS/MS	x	x	x	x
métolachlore OA	LC-MS/MS	1%	1%	3,66	3,60
metrafenone	LC-MS/MS	96%	7%	0,04	0,03
myclobutanil	LC-MS/MS	104%	27%	0,07	0,04
propiconazole	LC-MS/MS	96%	6%	0,34	0,19
simazine	LC-MS/MS	104%	4%	0,05	0,03
spiroxamine	LC-MS/MS	6%	15%	1,73	1,51
tebufenpyrad	LC-MS/MS	96%	9%	0,12	0,09
thiaméthoxam	LC-MS/MS	119%	35%	0,27	0,22
trifloxystrobine	LC-MS/MS	99%	11%	0,03	0,02
zoxamide	LC-MS/MS	94%	12%	0,14	0,04

ANNEXE 21. Limites de détection extrapolées (pg.m⁻³) pour les méthodes d'extraction des filtres (haut et bas débit) et des PUF

	Micro-ondes (filtres)			ASE (PUF)	
	haut débit (pg.m ⁻³)	bas débit (pg.m ⁻³)	CV	pg.m ⁻³	CV
acrinathrine	37,38	1583,1	22%	436,83	120%
bifenthrine	0,93	39,2	19%	127,49	15%
chlorpyrifos methyl	0,05	2,1	7%	4,02	12%
fipronil	0,35	15,0	12%	2,7	12%
fipronil sulfide	0,17	7,1	6%	3,05	29%
fipronil sulfone	2,45	103,8	30%	4,27	21%
fludioxonil	5,24	222,0	22%	15,80	21%
folpet	150	6000	x	23,14	19%
quinoxifène	1,09	46,2	36%	5,47	13%
tetraconazole	5,85	247,9	25%	14,77	27%
amétoctradine	0,39	16,4	33%	2,42	40%
atrazine	0,23	9,6	5%	1,31	16%
atrazine 2 hydroxy	x	x	x	31,95	66%
azoxystrobine	0,07	2,9	16%	0,64	23%
boscalid	0,57	24,3	6%	4,95	13%
carbendazime	0,81	34,4	104%	1,07	38%
carbétamide	0,07	3,0	18%	0,12	14%
cyazofamide	0,13	5,4	14%	0,99	45%
cymoxanil	4,77	202,1	26%	128,65	71%
cyprodinil	0,25	10,6	23%	6,41	57%
DIA	0,61	25,7	15%	751,3	65%
diuron	0,17	7,1	6%	1,02	14%
flusilazole	0,30	12,6	47%	3,44	38%
imidaclopride	0,19	7,9	6%	1,35	41%
iprovalicarbe	0,12	5,1	19%	0,49	17%
kresoxim-methyl	0,05	2,0	9%	2,14	57%
mandipropamide	0,09	4,0	13%	0,96	15%
metalaxyl m	0,22	9,5	14%	0,36	42%
métolachlore	0,07	2,9	3%	152,92	11%
métolachlore ESA	x	x	x	248,07	224%
métolachlore OA	10,09	427,4	185%	87,64	88%
metrafenone	0,09	3,7	8%	2,01	48%
myclobutanil	0,15	6,4	26%	0,62	22%
propiconazole	0,73	30,7	7%	33,95	43%
simazine	0,11	4,8	4%	11,98	29%
spiroxamine	4,50	190,7	254%	0,16	33%
tebufenpyrad	0,28	11,9	9%	3,38	47%
thiaméthoxam	0,68	28,9	29%	3,76	16%
trifloxystrobine	0,06	2,5	11%	0,22	48%
zoxamide	0,25	10,8	13%	2,81	39%

ANNEXE 22. Ensemble des concentrations (pg.m⁻³) relevées pour la phase particulaire et la phase gazeuse

	04/06/2013		05/06/2013		06/06/2013		07/06/2013		08/06/2013	
	HD	bd	HD	bd	HD	bd	HD	bd	HD	bd
acrinathrine	< LQ	< LQ	278	< LQ	669	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
chlorpyrifos methyl	<0,1	< LQ	4	< LQ	< LQ	9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
folpel	5761	< LQ	15000	< LQ	9069	< LQ	5165	< LQ	non déterminé	< LQ
quinoxifène	28	< LQ	59	< LQ	170	386	54	< LQ	17	< LQ
amétoctradine	234	33	881	590	1238	781	198	104	6	< LQ
azoxystrobine	7	< LQ	3	< LQ	3	< LQ	13	6	< LQ	< LQ
boscalid	55	< LQ	65	39	53	< LQ	38	33	< LQ	< LQ
carbendazime	16	61	6	<34	4	< LQ	4	<34	< LQ	< LQ
cyazofamide	51	< LQ	122	120	63	31	60	42	< LQ	< LQ
cymoxanil	102	< LQ	157	315	122	< LQ	77	< LQ	17	< LQ
cyprodinil	10	< LQ	32	15	18	< LQ	8	< LQ	4	< LQ
flusilazole	4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3	< LQ	< LQ	< LQ
iprovalicarbe	1	< LQ	164	114	131	76	50	< LQ	< LQ	< LQ
kresoxim-methyl	89	22	231	223	117	51	131	123	44	< LQ
mandipropamide	162	< LQ	384	376	182	172	115	111	2	< LQ
metalaxyl m	195	< LQ	411	335	291	117	177	10	108	< LQ
S-métolachlore	210	134	165	122	142	106	100	73	69	47
metrafenone	194	64	520	504	159	134	125	84	16	< LQ
myclobutanil	36	< LQ	1238	1130	1779	1890	235	245	87	48
propiconazole	10	< LQ	16	< LQ	6	< LQ	3	< LQ	< LQ	< LQ
spiroxamine	726	387	981	919	665	518	437	374	23	< LQ
trifloxystrobine	52	4	254	151	182	127	137	75	21	< LQ
zoxamide	25	< LQ	73	89	112	143	63	95	1	< LQ

ANNEXE 23. Ensemble des quantités accumulées dans les PUF (ng) au niveau de la zone traitée

exposition (j)	molécule appliquée oui/non	PUF EXPOSEES 1 MOIS							PUFS EXPOSEES 2 MOIS						
		29	33	35	28	28	49	36	62	63	77	93	68	56	85
		20 février- 21 mars	21 mars- 23 avril	23 avril- 29 mai	29 mai- 26 juin	26 juin- 24 juillet	24 juillet- 11 sept.	11 septembre- 17 octobre	20 février- 23 avril	23 avril- 26 juin	26 juin- 11 septembre	11 septembre- 13 décembre	21 mars- 29 mai	29 mai- 24 juillet	24 juillet- 17 octobre
acrinathrine	oui	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	402	<LQ
chlorpyrifos-methyl	oui	<LQ	<LQ	50	137	3931	2803	12	3	167	6574	9	7	3638	1567
fipronil sulfide	non	<LQ	6	<LQ	<LQ	2	2	<LQ	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfone	non	<LQ	6	<LQ	<LQ	<LQ	3	<LQ	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil	non	<LQ	3	<LQ	<LQ	3	2	<LQ	4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fludioxonil	non	<LQ	<LQ	13	31	124	11	<LQ	<LQ	35	<LQ	<LQ	<LQ	163	13
folpel	oui	61	143	1960	23481	9504	3292	462	78	27140	4682	152	9434	15137	1220
quinoxifène	oui	<LQ	<LQ	13	51	58	7	<LQ	<LQ	381	11	<LQ	368	68	7
amétoctradine	oui	<LQ	<LQ	1208	58	18	6	<LQ	<LQ	536	22	<LQ	720	54	3
azoxystrobine	oui	<LQ	<LQ	1	<LQ	21	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	16	<LQ
boscalid	oui	<LQ	8	11	79	17615	766	206	9	135	16435	529	<LQ	27089	813
carbendazime	non	<LQ	<LQ	6	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	14	4	<LQ	3	10	<LQ
cyazofamid	oui	<LQ	<LQ	5	18	5	70	11	<LQ	14	218	6	3	10	64
cyprodinil	non	<LQ	16	<LQ	<LQ	48	<LQ	<LQ	<LQ	26	23	<LQ	<LQ	34	<LQ
flusilazole	non	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
iprovalicarb	oui	<LQ	<LQ	2	414	71	8	2	<LQ	492	65	2	2	403	6
kresoxim-methyl	oui	<LQ	<LQ	6	21	1189	164	8	<LQ	21	996	4	<LQ	922	132
mandipropamide	oui	<LQ	<LQ	852	176	34	15	<LQ	<LQ	727	19	4	582	131	4
metalaxyl-m	oui	<LQ	<LQ	3324	41	19	4	<LQ	<LQ	3351	17	<LQ	1992	33	5
métolachlore	non	<LQ	<LQ	1481	150	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1626	<LQ	<LQ	1246	165	<LQ
métolachlore OA	non	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métrafénone	oui	<LQ	<LQ	254	42	7	<LQ	<LQ	<LQ	212	7	<LQ	148	35	<LQ
myclobutanil	oui	<LQ	<LQ	7	1774	747	14	4	<LQ	2052	749	5	7	3378	15
spiroxamine	oui	<LQ	<LQ	73	2193	57	5	0	<LQ	1831	35	0	41	858	4
trifloxystrobine	non	<LQ	<LQ	3	10	3	<LQ	<LQ	<LQ	8	2	<LQ	1	7	0
zoxamide	oui	<LQ	<LQ	37	6	428	22	7	<LQ	36	314	7	24	501	18

ANNEXE 24. Ensemble des quantités accumulées dans les PUF (ng) au niveau de la zone non traitée

exposition (j)	molécules appliquée oui/non	PUF EXPOSEES 1 MOIS								PUFS EXPOSEES 2 mois					
		29	33	35	28	28	49	36	62	63	77	93	68	56	85
		20 février-21 mars	21 mars-23 avril	23 avril-29 mai	29 mai-26 juin	26 juin-24 juillet	24 juillet-11 sept.	11 septembre-17 octobre	20 février-23 avril	23 avril-26 juin	26 juin-11 septembre	11 septembre-13 décembre	21 mars-29 mai	29 mai-24 juillet	24 juillet-17 octobre
acrinathrine	oui	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
chlorpyrifos-methyl	oui	<LQ	<LQ	<LQ	x	96	426	7	<LQ	57	928	4	4	119	283
fipronil sulfide	non	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
fiponil sulfone	non	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
fipronil	non	<LQ	<LQ	<LQ	x	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
fludioxonil	non	<LQ	<LQ	<LQ	x	68	8	<LQ	<LQ	<LQ	22	<LQ	<LQ	60	<LQ
folpel	oui	<LQ	24	1763	x	2962	908	154	20	6015	2649	76	3608	7262	622
quinoxifène	oui	<LQ	<LQ	27	x	41	6	<LQ	<LQ	46	29	<LQ	40	69	4
amétoctradine	oui	<LQ	<LQ	43	34	9	2	<LQ	<LQ	92	11	<LQ	92	50	<LQ
azoxystrobine	oui	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	19	<LQ
boscalid	oui	27	7	<LQ	56	640	118	40	5	47	752	12	<LQ	1215	88
carbendazime	non	<LQ	<LQ	3	6	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyazofamid	oui	8	<LQ	2	11	<LQ	27	2	<LQ	7	47	<LQ	<LQ	6	25
cyprodinil	non	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	24	<LQ
flusilazole	non	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
iprovalicarb	oui	4	<LQ	<LQ	54	7	<LQ	<LQ	<LQ	45	12	<LQ	<LQ	63	<LQ
kresoxim-methyl	oui	3	<LQ	2	10	52	4	<LQ	<LQ	8	34	<LQ	<LQ	67	4
mandipropamide	oui	9	<LQ	3	59	6	2	<LQ	<LQ	56	11	<LQ	<LQ	56	<LQ
metalaxyl-m	oui	13	<LQ	331	20	3	3	<LQ	<LQ	481	<LQ	0	682	23	1
métolachlore	non	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
métolachlore OA	non	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	59	<LQ	<LQ
métrafénone	oui	6	<LQ	4	17	2	<LQ	<LQ	<LQ	19	3	<LQ	5	22	<LQ
myclobutanil	oui	15	<LQ	1	371	9	<LQ	<LQ	<LQ	389	14	<LQ	5	513	<LQ
spiroxamine	oui	34	<LQ	10	189	6	3	0	<LQ	128	4	<LQ	13	120	1
trifloxystrobine	non	1	<LQ	1	6	2	0	<LQ	<LQ	7	1	<LQ	2	7	<LQ
zoxamide	oui	11	<LQ	5	3	13	3	<LQ	<LQ	11	13	<LQ	10	27	3

ANNEXE 25. Comparaison des quantités accumulées (ng) entre la PUF exposée 2 mois et la somme des deux PUF exposées 1 mois correspondantes au niveau de la zone traitée

	février-avril		mars-mai		avril-juin		mai-juillet		juin-sept.		juillet-oct.	
	2 x 1 mois	2 mois	2 x 1 mois	2 mois	2 x 1 mois	2 mois	2 x 1 mois	2 mois	2 x 1 mois	2 mois	2 x 1 mois	2 mois
acrinathrine	0	0	0	0	0	0	0	402	0	0	0	0
chlorpyrifos-methyl	0	3	50	7	186	167	4067	3638	6733	6574	2815	1567
fipronil sulfide	6	6	6	0	0	0	2	0	5	0	2	0
fipronil sulfone	6	8	6	0	0	0	0	0	3	0	3	0
fipronil	3	4	3	0	0	0	3	0	5	0	2	0
fludioxonil	0	0	13	0	44	35	154	163	135	0	11	13
folpel	204	78	2104	9434	25442	27140	32986	15137	12796	4682	3754	1220
quinoxifène	0	0	13	368	64	381	109	68	65	11	7	7
amétoctradine	0	0	1208	720	1266	536	76	54	24	22	6	3
azoxystrobine	0	0	1	0	1	0	21	16	21	0	1	0
boscalid	8	9	20	0	91	135	17694	27089	18381	16435	972	813
carbendazime	0	0	6	3	8	14	2	10	0	4	0	0
cyazofamid	0	0	5	3	23	14	22	10	75	218	81	64
cyprodinil	16	0	16	0	0	26	48	34	48	23	0	0
iprovalicarb	0	0	2	2	416	492	486	403	79	65	10	6
kresoxim-methyl	0	0	6	0	27	21	1210	922	1353	996	172	132
mandipropamide	0	0	852	582	1029	727	210	131	49	19	15	4
metalaxyl-m	0	0	3324	1992	3365	3351	61	33	23	17	4	5
S-métolachlore	0	0	1481	1246	1631	1626	150	165	0	0	0	0
métrafénone	0	0	254	148	296	212	50	35	7	7	0	0
myclobutanil	0	0	7	7	1781	2052	2520	3378	761	749	18	15
spiroxamine	0	0	73	41	2267	1831	2250	858	62	35	5	4
trifloxystrobine	0	0	3	1	13	8	13	7	3	2	0	0
zoxamide	0	0	37	24	43	36	434	501	450	314	29	18

ANNEXE 26. Concentrations (ng.g⁻¹ de phase) accumulées dans les POCIS miniaturisés exposés dans le piézomètre

	mai-juin PES			juin-juillet PES			juillet-septembre PES			septembre-octobre PES			mai-juin NYLON			juin-juillet NYLON			juillet-septembre NYLON			septembre-octobre NYLON	
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b
ke CAF C13	0,006	0,002	x	0,002	0,002	x	0,008	x	0,013	0,015	0,016	0,017	0,001	0,003	0,002	0,002	0,004	0,002	0,012	0,001	0,006	0,015	0,015
acrinathrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
bifenthrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1	3	<LQ	<LQ
chlorpyrifos methyl	<LQ	<LQ	0	<LQ	<LQ	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	9	1	1	2	8	4	1	0	2	<LQ	1
fipronil	<LQ	<LQ	2	3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	9	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
fipronil sulfide	<LQ	7	1	2	<LQ	<LQ	7	<LQ	<LQ	2	8	<LQ	15	<LQ	0	1	3	6	2	1	1	2	48
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
fludioxonil	<LQ	4	<LQ	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
quinoxifène	<LQ	7	1	<LQ	<LQ	<LQ	5	<LQ	<LQ	<LQ	4	<LQ	17	<LQ	<LQ	2	5	3	2	<LQ	<LQ	1	38
tetraconazole	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5	13	1	<LQ	<LQ	<LQ	18	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	23	4	13	<LQ	<LQ
amétoctradine	<LQ	2	1	0	<LQ	1	0	1	<LQ	2	2	2	2	1	1	1	3	8	2	1	2	1	2
atrazine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2	<LQ	1	5	1	1	1	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3	<LQ	<LQ	23	26	1	<LQ
atrazine 2 hydroxy	4	5	5	13	1	<LQ	14	15	3	3	4	5	5	5	5	14	<LQ	<LQ	11	8	19	5	4
azoxystrobine	<LQ	0	<LQ	0	<LQ	<LQ	2	4	0	1	1	1	0	0	0	2	0	1	5	2	6	1	1
boscalid	6	9	7	16	<LQ	<LQ	28	87	6	7	9	17	11	14	10	83	<LQ	<LQ	107	37	120	11	14
carbendazime	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
carbétamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyazofamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cymoxanil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
cyprodinil	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DIA	17	26	30	<LQ	<LQ	<LQ	11	9	3	8	13	14	23	26	29	<LQ	<LQ	<LQ	7	13	18	16	17
diuron	2	2	2	1	3	0	4	5	2	3	2	3	2	3	3	3	2	1	6	23	22	2	1
fiazasulfuron	3	4	3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4	4	4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
flusilazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4	<LQ	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
imidaclopride	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
iprovalicarbe	<LQ	<LQ	<LQ	9	<LQ	<LQ	14	23	3	5	4	6	<LQ	<LQ	<LQ	12	<LQ	9	19	10	26	4	5
kresoxim-methyl	0	3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4	23	1	2	2	5	<LQ	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	69	9	31	3	6
mandipropamide	0	<LQ	1	1	<LQ	<LQ	1	10	1	1	1	1	23	23	20	38	1	3	31	14	41	3	2
metalaxyl m	2	1	2	12	0	<LQ	22	38	5	10	4	5	2	3	2	21	0	4	29	20	47	5	3
métolachlore	1	<LQ	2	3	2	2	2	3	1	1	2	1	2	1	1	3	1	2	2	2	4	2	1
métolachlore ESA	9	<LQ	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	11	31	38	<LQ	8	10	<LQ	<LQ	<LQ	4	9	<LQ	20	25
métolachlore OA	<LQ	9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
metrafenone	0	2	1	1	<LQ	<LQ	1	5	1	1	1	1	16	17	14	29	1	2	16	7	16	2	1
myclobutanil	4	2	7	12	<LQ	<LQ	11	20	2	3	3	5	6	8	6	20	0	2	18	8	25	3	4
propiconazole	<LQ	7	8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	11	10	10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
simazine	19	10	24	1	<LQ	<LQ	10	12	3	7	9	14	20	29	23	<LQ	<LQ	<LQ	8	9	18	9	9
spiroxamine	1	23	1	2	1	1	4	7	0	1	1	2	1	2	1	2	1	2	5	2	8	1	1
tebufenpyrad	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
thiamétoxam	<LQ	3	<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	0	0	<LQ	0	<LQ	<LQ	<LQ	0	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
zoxamide	<LQ	<LQ	<LQ	3	<LQ	<LQ	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3	<LQ	3	<LQ	2	11	<LQ	6	<LQ	<LQ

Références bibliographiques

- Abril, G., Etcheber, H., Le Hir, P., Bassoullet, P., Boutier, B. and Frankignoulle, M., (1999) Oxidic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (The Gironde, France). *Limnology and Oceanography* **44**, 1304–1315.
- Abukari, I.A., Shankle, M.W. and Reddy, K.R., (2015) S-metolachlor and rainfall effects on sweetpotato (*Ipomoea batatas* L. [Lam]) growth and development. *Scientia Horticulturae* **185**, 98–104.
- Actu Environnement, (2013) Eaux de surface : douze nouvelles substances jugées prioritaires [WWW Document]. Actu-Environnement. URL <http://www.actu-environnement.com/ae/news/eau-surface-substances-prioritaires-DCE-normes-qualite-environnementale-NQE-directive-19284.php4>
- Agence de l'Eau Adour-Garonne, (2012) Rapport redevance Pollutions diffuses - Campagne 2010 - Bassin Adour-Garonne.
- Agence de l'Eau Adour-Garonne, (2013a) L'agriculture sur le bassin Adour-Garonne [WWW Document]. URL <http://www.eau-adour-garonne.fr/fr/eau-et-activites-economiques/agriculture.html>
- Agence de l'Eau Adour-Garonne, (2013b) Qualité des eaux et produits phytosanitaires sur le bassin adour Garonne - Situation 2012.
- Agence de l'Eau Adour-Garonne, (2014) Redevance sur les pollutions diffuses : bilan des ventes de produits phytosanitaires sur le bassin Adour-Garonne. Campagne 2012.
- AIRAQ, (2009) Evaluation des niveaux en produits phytosanitaires dans l'air ambiant - Jardin Botanique de Bordeaux.
- AIRAQ, (2012) Projet PHYTO'RIV : Evaluation des niveaux en produits phytosanitaires dans l'air ambiant - Communes de Rauzan et de Saint-Symphorien.
- AIRAQ, (2013) Projet AIRES : prévalence des maladies respiratoires et allergiques chez l'enfant en milieu rural viticole et exposition aux polluants de l'air - Volet météorologique.
- Alder, L., Greulich, K., Kempe, G. and Vieth, B., (2006) Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC–MS or LC–MS/MS? *Mass Spectrom. Rev.* **25**, 838–865.
- Alvarez, D.A., Maruya, K.A., Dodder, N.G., Lao, W., Furlong, E.T. and Smalling, K.L., (2014) Occurrence of contaminants of emerging concern along the California coast (2009–10) using passive sampling devices. *Marine Pollution Bulletin, U.S. Coastal Monitoring: NOAA's Mussel Watch investigates Contaminants of Emerging Concern* **81**, 347–354.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P. and Manahan, S.E., (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**, 1640–1648.
- 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.
- Annamalai, J. and Namasivayam, V., (2015) Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife. *Environment International* **76**, 78–97.
- ANSES, (2010a) Exposition de la population générale aux pesticides.
- ANSES, (2010b) Portail des bases de données de propriétés des pesticides.
- ANSES, (2010c) Recommandations et perspectives pour une surveillance nationale de la contamination de l'air par les pesticides.
- ANSES, (2014a) AGRITOX - fipronil - fiche d'information substance active phytopharmaceutique [WWW Document]. URL <http://www.agritox.anses.fr/php/sa.php?sa=1134>
- ANSES, (2014b) Pas de médicaments vétérinaires pour traiter les poux des enfants [WWW Document]. URL <https://www.anses.fr/fr/content/pas-de-m%C3%A9dicaments-v%C3%A9t%C3%A9rinaires-pour-traiter-les-poux-des-enfants>
- Assoumani, A., Lissalde, S., Margoum, C., Mazzella, N. and Coquery, M., (2013) In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. *Science of The Total Environment* **463-464**, 829–835.

- Astaraie-Imani, M., Kapelan, Z., Fu, G. and Butler, D., (2012) Assessing the combined effects of urbanisation and climate change on the river water quality in an integrated urban wastewater system in the UK. *Journal of Environmental Management* **112**, 1–9.
- Aulakh, J.S., Malik, A.K., Kaur, V. and Schmitt-Kopplin, P., (2005) A Review on Solid Phase Micro Extraction—High Performance Liquid Chromatography (SPME-HPLC) Analysis of Pesticides. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **35**, 71–85.
- Baltussen, E., Sandra, P., David, F. and Cramers, C., (1999) Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *J. Micro. Sep.* **11**, 737–747.
- Baran, N. and Gourcy, L., (2013) Sorption and mineralization of S-metolachlor and its ionic metabolites in soils and vadose zone solids: Consequences on groundwater quality in an alluvial aquifer (Ain Plain, France). *Journal of Contaminant Hydrology* **154**, 20–28.
- Baran, N., Lepiller, M. and Mouvet, C., (2008) Agricultural diffuse pollution in a chalk aquifer (Trois Fontaines, France): Influence of pesticide properties and hydrodynamic constraints. *Journal of Hydrology* **358**, 56–69.
- Barra Caracciolo, A., Giuliano, G., Grenni, P., Guzzella, L., Pozzoni, F., Bottoni, P., Fava, L., Crobe, A., Orrù, M. and Funari, E., (2005) Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. *Environmental Pollution* **134**, 525–534.
- Bartkow, M.E., Booij, K., Kennedy, K.E., Müller, J.F. and Hawker, D.W., (2005) Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere* **60**, 170–176.
- Bedos, C., Générumont, S., Le Cadre, E., Garcia, L., Barriuso, E. and Cellier, P., (2009) Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt’Air. *Atmospheric Environment* **43**, 3630–3639.
- Belles, A., (2012) Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques.
- Belles, A., Pardon, P. and Budzinski, H., (2013) Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-Nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Belles, A., Tapie, N., Pardon, P. and Budzinski, H., (2013) Development of the performance reference compound approach for the calibration of “polar organic chemical integrative sampler” (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Belmonte Vega, A., Garrido Frenich, A. and Martínez Vidal, J.L., (2005) Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **538**, 117–127.
- Benadoua, A., (2008) Dynamique saisonnière des sédiments en suspension dans l’estuaire de la Gironde : modélisation opérationnelle de la réponse aux forçages hydrodynamiques.
- Benfenati, E., Tremolada, P., Chiappetta, L., Frassanito, R., Bassi, G., Di Toro, N., Fanelli, R. and Stella, G., (1990) Simultaneous analysis of 50 pesticides in water samples by solid phase extraction and GC-MS. *Chemosphere* **21**, 1411–1421.
- Bergh, C., Torgrip, R. and Östman, C., (2010) Simultaneous selective detection of organophosphate and phthalate esters using gas chromatography with positive ion chemical ionization tandem mass spectrometry and its application to indoor air and dust. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **24**, 2859–2867.
- Berlioz-Barbier, A., Buleté, A., Faburé, J., Garric, J., Cren-Olivé, C. and Vulliet, E., (2014) Multi-residue analysis of emerging pollutants in benthic invertebrates by modified micro-quick-easy-cheap-efficient-rugged-safe extraction and nanoliquid chromatography–nanospray–tandem mass spectrometry analysis. *Journal of Chromatography A* **1367**, 16–32.
- Bermúdez-Couso, A., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., López-Periago, E., Soto-González, B. and Simal-Gándara, J., (2007) Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. *Water Research* **41**, 4515–4525.
- Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuil, M. and Mouchel, J.M., (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Science of The Total Environment* **375**, 168–179.

- Bobé, A., Meallier, P., Cooper, J.-F. and Coste, C.M., (1998) Kinetics and mechanisms of abiotic degradation of fipronil (hydrolysis and photolysis). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46**, 2834–2839.
- Bocquené, G. and Franco, A., (2005) Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Marine Pollution Bulletin, Coral Reef Ecotoxicology and Health* **51**, 612–619.
- Bodin, N., Tapie, N., Le Ménach, K., Chassot, E., Elie, P., Rochard, E. and Budzinski, H., (2013) PCB contamination in fish community from the Gironde Estuary (France): Blast from the past. *Chemosphere*.
- Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J.-L. and Sánchez Pérez, J.M., (2014) New insight into pesticide partition coefficient K_d for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* **99**, 134–142.
- Boithias, L., Sauvage, S., Taghavi, L., Merlina, G., Probst, J.-L. and Sánchez Pérez, J.M., (2011) Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods. *Journal of Hazardous Materials* **196**, 210–219.
- Bollmann, U.E., Tang, C., Eriksson, E., Jönsson, K., Vollertsen, J. and Bester, K., (2014) Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources. *Water Research* **60**, 64–74.
- Bollmann, U.E., Vollertsen, J., Carmeliet, J. and Bester, K., (2014) Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment – Concentrations, mass loads and emission processes. *Water Research* **56**, 66–76.
- Botta, F., Dulio, V., Lestremeau, F., Ghestem, J.-P., Cren-Olivé, C., Cruz, J., Dévier, M.-H. and Budzinski, H., (2014) Etude prospective 2012 : pesticides émergents dans les eaux de Métropole et des Départements d’Outre-mer (DOM).
- Botta, F., Fauchon, N., Blanchoud, H., Chevreuil, M. and Guery, B., (2012) Phyt’Eaux Cités: Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. *Chemosphere* **86**, 166–176.
- Botta, F., Lavisson, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Fauchon, N., Guery, B., Chevreuil, M. and Blanchoud, H., (2009) Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere* **77**, 133–139.
- Boughriet, R., (2015) Pesticides : Stéphane Le Foll dévoilera le nouveau plan Ecophyto fin janvier [WWW Document]. Actu-Environnement. URL <http://www.actu-environnement.com/ae/news/pesticides-lefoll-plan-ecophyto-potier-23610.php4>
- Bouleau, G. and Pont, D., (2015) Did you say reference conditions? Ecological and socio-economic perspectives on the European Water Framework Directive. *Environmental Science & Policy* **47**, 32–41.
- Brennan, A.A., Harwood, A.D., You, J., Landrum, P.F. and Lydy, M.J., (2009) Degradation of fipronil in anaerobic sediments and the effect on porewater concentrations. *Chemosphere* **77**, 22–28.
- Bucheli, T.D., Müller, S.R., Heberle, S. and Schwarzenbach, R.P., (1998) Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff, and Artificial Stormwater Infiltration. *Environmental Science & Technology* **32**, 3457–3464.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C. and Guarrigues, P., (1997) Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*.
- Bueno, M.J.M., Agüera, A., Hernando, M.D., Gómez, M.J. and Fernández-Alba, A.R., (2009) Evaluation of various liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Chromatography A* **1216**, 5995–6002.
- Bundschuh, M., Zubrod, J.P., Klemm, P., Elsaesser, D., Stang, C. and Schulz, R., (2013) Effects of peak exposure scenarios on *Gammarus fossarum* using field relevant pesticide mixtures. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **95**, 137–143.

- Byer, J.D., Struger, J., Sverko, E., Klawunn, P. and Todd, A., (2011) Spatial and seasonal variations in atrazine and metolachlor surface water concentrations in Ontario (Canada) using ELISA. *Chemosphere* **82**, 1155–1160.
- Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Peluhet, L., LeMenach, K., Souissi, S. and Budzinski, H., (2009) Tidal influence on the distribution of hydrophobic organic contaminants in the Seine Estuary and biomarker responses on the copepod *Eurytemora affinis*. *Environmental Pollution* **157**, 64–71.
- Calvet, R., (2003) *Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales*, France Agricole Editions. ed.
- Camino-Sánchez, F.J., Rodríguez-Gómez, R., Zafra-Gómez, A., Santos-Fandila, A. and Vílchez, J.L., (2014) Stir bar sorptive extraction: Recent applications, limitations and future trends. *Talanta* **130**, 388–399.
- Camino-Sánchez, F.J., Zafra-Gómez, A., Pérez-Trujillo, J.P., Conde-González, J.E., Marques, J.C. and Vílchez, J.L., (2011) Validation of a GC–MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments by pressurized liquid extraction followed by stir bar sorptive extraction. *Chemosphere* **84**, 869–881.
- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C. and Picó, Y., (2013) Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials* **263, Part 1**, 146–157.
- Di Carro, M., Bono, L. and Magi, E., (2014) A simple recirculating flow system for the calibration of polar organic chemical integrative samplers (POCIS): Effect of flow rate on different water pollutants. *Talanta* **120**, 30–33.
- Castaing, P. and Allen, G.P., (1981) Mechanisms controlling seaward escape of suspended sediment from the Gironde: A macrotidal estuary in France. *Marine Geology*.
- Chaalali, A., Chevillot, X., Beaugrand, G., David, V., Luczak, C., Boët, P., Sottolichio, A. and Sautour, B., (2013) Changes in the distribution of copepods in the Gironde estuary: A warming and marinisation consequence? *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **134**, 150–161.
- Chaemfa, C., Barber, J.L., Gocht, T., Harner, T., Holoubek, I., Klanova, J. and Jones, K.C., (2008) Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides. *Environmental Pollution* **156**, 1290–1297.
- Chambre d’agriculture Gironde, (2014) *Les chiffres clé de l’agriculture gironfine. Bilan de campagne 2013-2014*.
- Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D.L., Alvarez, D.A. and Patterson, H., (2012) Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environmental Pollution, Interactions Between Indoor and Outdoor Air Pollution - Trends and Scientific Challenges Ozone, Climate Change and Forests* **169**, 98–104.
- Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M.J. and Chesterikoff, A., (1996) Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *Science of The Total Environment* **182**, 25–37.
- Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C. and Coquery, M., (2011) Evaluer les rendements des stations d’épuration: apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. TSM.
- Coscollà, C., Castillo, M., Pastor, A. and Yusà, V., (2011) Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **693**, 72–81.
- Coscollà, C., Colin, P., Yahyaoui, A., Petrique, O., Yusà, V., Mellouki, A. and Pastor, A., (2010) Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France). *Atmospheric Environment* **44**, 3915–3925.

- Coscollà, C., Hart, E., Pastor, A. and Yusà, V., (2013) LC-MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. *Atmospheric Environment* **77**, 394–403.
- Coscollà, C., Muñoz, A., Borrás, E., Vera, T., Ródenas, M. and Yusà, V., (2014) Particle size distributions of currently used pesticides in ambient air of an agricultural Mediterranean area. *Atmospheric Environment* **95**, 29–35.
- Cruz, J., (2011) Etude de la contamination de la Garonne estuarienne par les pesticides. Suivi environnemental et développement de nouveaux outils (Master 2). Bordeaux 1.
- Dalvie, M.A., Sosan, M.B., Africa, A., Cairncross, E. and London, L., (2014) Environmental monitoring of pesticide residues from farms at a neighbouring primary and pre-school in the Western Cape in South Africa. *Science of The Total Environment* **466-467**, 1078–1084.
- David, F., (2013) 2 nd Stir Bar Sorptive Extraction Technical Meeting.
- David, V., Sautour, B., Chardy, P. and Leconte, M., (2005) Long-term changes of the zooplankton variability in a turbid environment: The Gironde estuary (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **64**, 171–184.
- Dawson, A.H., Eddleston, M., Senarathna, L., Mohamed, F., Gawarammana, I., Bowe, S.J., Manuweera, G. and Buckley, N.A., (2010) Acute Human Lethal Toxicity of Agricultural Pesticides: A Prospective Cohort Study. *PLoS Medicine* **7**, e1000357.
- Delfosse, V., Dendele, B., Huet, T., Grimaldi, M., Boulahtouf, A., Gerbal-Chaloin, S., Beucher, B., Roecklin, D., Muller, C., Rahmani, R., Cavaillès, V., Daujat-Chavanieu, M., Vivat, V., Pascussi, J.-M., Balaguer, P. and Bourguet, W., (2015) Synergistic activation of human pregnane X receptor by binary cocktails of pharmaceutical and environmental compounds. *Nat Commun* **6**.
- Dévier, M.-H., Mazellier, P., Aït-Aïssa, S. and Budzinski, H., (2011) New challenges in environmental analytical chemistry: Identification of toxic compounds in complex mixtures. *Comptes Rendus Chimie, Green and sustainable chemistry Chimie verte et chimie durable* **14**, 766–779.
- Deycard, V.N., Schäfer, J., Blanc, G., Coynel, A., Petit, J.C.J., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C. and Ventura, A., (n.d.) Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater. *Marine Chemistry*.
- Díaz, L., Llorca-Pórcel, J. and Valor, I., (2008) Ultra trace determination of 31 pesticides in water samples by direct injection–rapid resolution liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **624**, 90–96.
- Dufour, V., (2013) Calibration et optimisation en laboratoire de l'échantillonneur passif "Polar Organic Chemical Integrative Sampler." Bordeaux.
- EFSA, (2013) Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance fipronil. *EFSA Journal*.
- Estellano, V.H., Pozo, K., Efstathiou, C., Pozo, K., Corsolini, S. and Focardi, S., (2015) Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPs) in the Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers. *Environmental Pollution* **205**, 52–59.
- Etcheber, H., Coupry, H., Coynel, A. and Sauquet, N., (2013) 8.3 Disponibilité des eaux de surface, in: *Impacts Du Changement Climatique En Aquitaine*. Presses Universitaires de Bordeaux.
- Etcheber, H., Schmidt, S., Sottolichio, A., Maneux, E., Chabaux, G., Escalier, J.-M., Wennekes, H., Derriennic, H., Schmeltz, M., Quéméner, L., Repecaud, M., Woerther, P. and Castaing, P., (2011) Monitoring water quality in estuarine environments: lessons from the MAGEST monitoring program in the Gironde fluvial-estuarine system. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **15**, 831–840.
- EU, (2013) Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union* 226.

- Ferguson, E.M., Allinson, M., Allinson, G., Swearer, S.E. and Hassell, K.L., (2013) Fluctuations in natural and synthetic estrogen concentrations in a tidal estuary in south-eastern Australia. *Water Research* **47**, 1604–1615.
- Fernández, M., Cuesta, S., Jiménez, O., García, M.A., Hernández, L.M., Marina, M.L. and González, M.J., (2000) Organochlorine and heavy metal residues in the water/sediment system of the Southeast Regional Park in Madrid, Spain. *Chemosphere* **41**, 801–812.
- Fontanals, N., Marcé, R.M. and Borrull, F., (2007) New materials in sorptive extraction techniques for polar compounds. *Journal of Chromatography A, Advances in Sample Preparation Part I* **1152**, 14–31.
- Foreman, W.T., Majewski, M.S., Goolsby, D.A., Wiebe, F.W. and Coupe, R.H., (2000) Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part II — air. *Science of The Total Environment* **248**, 213–226.
- Franco, R., Li, S., Rodriguez-Rocha, H., Burns, M. and Panayiotidis, M.I., (2010) Molecular mechanisms of pesticide-induced neurotoxicity: Relevance to Parkinson's disease. *Chemico-Biological Interactions* **188**, 289–300.
- Fuentes, E., Báez, M.E. and Quiñones, A., (2008) Suitability of microwave-assisted extraction coupled with solid-phase extraction for organophosphorus pesticide determination in olive oil. *Journal of Chromatography A* **1207**, 38–45.
- Gan, J., Bondarenko, S., Oki, L., Haver, D. and Li, J.X., (2012) Occurrence of Fipronil and Its Biologically Active Derivatives in Urban Residential Runoff. *Environmental Science & Technology* **46**, 1489–1495.
- Gardia-parege, 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.
- Garrison, A.W., Cyterski, M., Roberts, K.D., Burdette, D., Williamson, J. and Avants, J.K., (2014) Occurrences and fate of DDT principal isomers/metabolites, DDA, and o,p'-DDD enantiomers in fish, sediment and water at a DDT-impacted superfund site. *Environmental Pollution* **194**, 224–234.
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V. and Moilleron, R., (2009) Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). *Science of The Total Environment* **407**, 2900–2908.
- Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert, S., Azimi, S. and Chebbo, G., (2010) Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. *Water Research* **44**, 3065–3076.
- Gasperi, J., Zgheib, S., Cladière, M., Rocher, V., Moilleron, R. and Chebbo, G., (2012) Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 – Case of combined sewers. *Water Research, Special Issue on Stormwater in urban areas* **46**, 6693–6703.
- Gerecke, A.C., Schärer, M., Singer, H.P., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Sägesser, M., Ochsenbein, U. and Popow, G., (2002) Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants—current situation and reduction potential. *Chemosphere* **48**, 307–315.
- Gioia, R., Offenberg, J.H., Gigliotti, C.L., Totten, L.A., Du, S. and Eisenreich, S.J., (2005) Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment* **39**, 2309–2322.
- Giraudel, J.L. and Lek, S., (2001) A comparison of self-organizing map algorithm and some conventional statistical methods for ecological community ordination. *Ecological Modelling* **146**, 329–339.
- Godejohann, M., Berset, J.-D. and Muff, D., (2011) Non-targeted analysis of wastewater treatment plant effluents by high performance liquid chromatography–time slice-solid phase extraction-nuclear magnetic resonance/time-of-flight-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1218**, 9202–9209.
- Gonzalez-Rey, M., Tapie, N., Le Menach, K., Dévier, M.-H., Budzinski, H. and Bebianno, M.J., (2015) Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. *Marine Pollution Bulletin* **96**, 384–400.

- Górecki, T. and Namieśnik, J., (2002) Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **21**, 276–291.
- Gouin, T., Shoeib, M. and Harner, T., (2008) Atmospheric concentrations of current-use pesticides across south-central Ontario using monthly-resolved passive air samplers. *Atmospheric Environment* **42**, 8096–8104.
- Guibal, R., Lissalde, S., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N. and Guibaud, G., (2015) Coupling passive sampling and time of flight mass spectrometry for a better estimation of polar pesticide freshwater contamination: Simultaneous target quantification and screening analysis. *Journal of Chromatography A* **1387**, 75–85.
- Guigon-Moreau, E., (2006) Transferts des pesticides vers les eaux superficielles et l'atmosphère : caractérisation et modélisation sur le bassin versant de la Vesle.
- Guimont, S., (2005) Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol.
- Gunasekara, A.S., Truong, T., Goh, K.S., Spurlock, F. and Tjeerdema, R.S., (2007) Environmental fate and toxicology of fipronil. *Journal of Pesticide Science* **32**, 189–199.
- Hanke, I., Wittmer, I., Bischofberger, S., Stamm, C. and Singer, H., (2010) Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. *Chemosphere* **81**, 422–429.
- Harman, C., Allan, I.J. and Bäuerlein, P.S., (2011) The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers—The PRC and the POCIS. *Environmental Science & Technology* **45**, 9120–9121.
- Harman, C., Allan, I.J. and Vermeirssen, E.L.M., (2012) Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler—a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* **31**, 2724–2738.
- Hart, E., Coscollà, C., Pastor, A. and Yusà, V., (2012) GC–MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. *Atmospheric Environment* **62**, 118–129.
- He, Q.-S., Wang, Q.-M., Wang, Y., He, W., Qin, N., Kong, X.-Z., Liu, W.-X., Yang, B. and Xu, F.-L., (2015) Temporal and spatial variations of organochlorine pesticides in the suspended particulate matter from Lake Chaohu, China. *Ecological Engineering, Special Issue: 5th international Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control* **80**, 214–222.
- Hernández, F., Sancho, J.V., Ibáñez, M., Abad, E., Portolés, T. and Mattioli, L., (2012) Current use of high-resolution mass spectrometry in the environmental sciences. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **403**, 1251–1264.
- Herrero-Hernández, E., Andrades, M.S., Álvarez-Martín, A., Pose-Juan, E., Rodríguez-Cruz, M.S. and Sánchez-Martín, M.J., (2013) Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *Journal of Hydrology* **486**, 234–245.
- Holvoet, K.M.A., Seuntjens, P. and Vanrolleghem, P.A., (2007) Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecological Modelling, Recent Developments in Hydrological Modelling towards Sustainable Catchment Management* **209**, 53–64.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C. and 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. and 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.
- Hung, H., Blanchard, P., Halsall, C.J., Bidleman, T.F., Stern, G.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Barrie, L.A., Jantunen, L.M., Helm, P.A., Ma, J. and Konoplev, A., (2005) Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring. *Science of The Total Environment, Sources, Occurrence, Trends and Pathways of Contaminants in the Arctic Bidleman S.I.* **342**, 119–144.

Références bibliographiques

- Hurtado-Sánchez, M.C., Romero-González, R., Rodríguez-Cáceres, M.I., Durán-Merás, I. and Frenich, A.G., (2013) Rapid and sensitive on-line solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry analysis of pesticides in surface waters. *Journal of Chromatography A* **1305**, 193–202.
- Ibrahim, I., Togola, A. and Gonzalez, C., (2013) In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* **116**, 495–500.
- Idder, S., Ley, L., Mazellier, P. and Budzinski, H., (2013) Quantitative on-line preconcentration-liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for the determination of pharmaceutical compounds in water. *Analytica Chimica Acta* **805**, 107–115.
- INERIS, (2010) Fiche INERIS benzoapyrene.
- INERIS, (2011a) Méthodologie utilisée pour la détermination de normes de qualité environnementale (NQE).
- INERIS, (2011b) Méthodologie NQE.
- INERIS, (2011c) Projet Metrocap - Synthèse bibliographique relative aux capteurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité des eaux souterraines.
- INERIS, (2013a) INERIS - Environnement, Normes de qualité environnementale (NQE) [WWW Document].
- INERIS, (2013b) Analyse des données de la BNV-D sur la période 2008-2011 [WWW Document]. URL http://www.onema.fr/IMG/pdf/2013_007.pdf
- INERIS, (2014) Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la Métropole et des DOM.
- Jarosova, B., Blaha, L., Vrana, B., Randak, T., Grabic, R., Giesy, J.P. and Hilscherova, K., (2012) Changes in concentrations of hydrophilic organic contaminants and of endocrine-disrupting potential downstream of small communities located adjacent to headwaters. *Environment International* **45**, 22–31.
- Journal Officiel de la République Française, (2007) Avis aux fabricants, distributeurs et utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant les substances carbosulfan, carbofuran, diuron, cadusafos, haloxyfop-R [WWW Document]. URL http://draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/30_53_avis_JO_4_septembre_2007_carbo_sulfan_diuron_cle838711.pdf
- Journal Officiel de l'Union européenne, (2003) RÈGLEMENT (CE) N 2032/2003 DE LA COMMISSION du 4 novembre 2003 [WWW Document]. URL http://www.helpdesk-biocides.fr/files/PDF/reglementation_europe/fr_reglements/031104_reglement_2032_2003_seconde_phase_programme_travail_produits_modifiant_reglement_1896_2000.pdf
- Journal Officiel de l'Union européenne, (2013) Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.
- Karpouzias, D.G., Papadopoulou, E., Ipsilantis, I., Friedel, I., Petric, I., Udikovic-Kolic, N., Djuric, S., Kandeler, E., Menkissoglu-Spiroudi, U. and Martin-Laurent, F., (2014) Effects of nicosulfuron on the abundance and diversity of arbuscular mycorrhizal fungi used as indicators of pesticide soil microbial toxicity. *Ecological Indicators* **39**, 44–53.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. and Guwy, A.J., (2008) The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* **42**, 3498–3518.
- Kim, J.-H. and Smith, A., (2001) Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea. *Chemosphere* **43**, 137–140.
- Koblizkova, M., Lee, S.C. and Harner, T., (2012) Sorbent impregnated polyurethane foam disk passive air samplers for investigating current-use pesticides at the global scale. *Atmospheric Pollution Research* **3**, 456–462.

- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., González, S., Cortina, J.L., de Alda, M.L. and Barceló, D., (2012) Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). *Chemosphere* **86**, 8–16.
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., Garrido, T., Fraile, J., López de Alda, M. and Barceló, D., (2014) Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). *Science of The Total Environment* **470–471**, 1087–1098.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F. and Barceló, D., (2013) Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of The Total Environment* **458–460**, 466–476.
- Komárek, M., Cadkova, E., Chrastny, V., Bordas, F. and Bollinger, J.C., (2010) Contamination of vineyard soils with fungicides: a review of environmental and toxicological aspects. *Environment international* **36**, 138–151.
- Kot-Wasik, A., Zabiegala, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A. and Namiesnik, J., (2007) Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta* **602**, 141–163.
- Krupa, S.V. and Legge, A.H., (2000) Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution* **107**, 31–45.
- Kurz, M.H.S., Martel, S., Gonçalves, F.F., Prestes, O.D., Martins, M.L., Zanella, R. and Adaime, M.B., (2013) Development of a Fast Method for the Determination of the Insecticide Fipronil and its Metabolites in Environmental Waters by SPE and GC-ECD. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.
- Kwok, E.S.C. and Atkinson, R., (1995) Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update. *Atmospheric Environment* **29**, 1685–1695.
- Lanceleur, L., Schäfer, J., Bossy, C., Coynel, A., Larrose, A., Masson, M. and Blanc, G., (2011) Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. *Applied Geochemistry* **26**, 797–808.
- Lanoux, A., (2013) Caractérisation et rôle respectif des apports organiques amont et locaux sur l'oxygénation des eaux de la Garonne estuarienne.
- Lanoux, A., Etcheber, H., Schmidt, S., Sottolichio, A., Chabaud, G., Richard, M. and Abril, G., (2013) Factors contributing to hypoxia in a highly turbid, macrotidal estuary (the Gironde, France). *Environ. Sci.: Processes Impacts* **15**, 585–595.
- Le Monde, (2014) Des études scientifiques ignorées : les surprises du « paquet pesticides » [WWW Document]. *Le Monde.fr*. URL http://www.lemonde.fr/planete/article/2014/09/20/des-etudes-scientifiques-ignorees-les-surprises-du-paquet-pesticides_4491133_3244.html
- Li, J., Zhang, G., Guo, L., Xu, W., Li, X., Lee, C.S.L., Ding, A. and Wang, T., (2007) Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional sources and long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment* **41**, 3889–3903.
- Lin, K., Haver, D., Oki, L. and Gan, J., (2008) Transformation and Sorption of Fipronil in Urban Stream Sediments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **56**, 8594–8600.
- Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P. and Legube, B., (2011) Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of Chromatography A* **1218**, 1492–1502.
- Lissalde, S., Mazzella, N. and Mazellier, P., (2014) Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions. *Science of The Total Environment* **488–489**, 188–196.
- Liu, M., Cheng, S., Ou, D., Yang, Y., Liu, H., Hou, L., Gao, L. and Xu, S., (2008) Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China. *Environmental Pollution* **156**, 168–173.
- Lyonnaise des Eaux, (2007a) Fiche synoptique de fonctionnement de Louis Fargue.
- Lyonnaise des Eaux, (2007b) Fiche synoptique de fonctionnement de Clos de Hilde.
- Lyonnaise des Eaux, (2009) Manuel d'autosurveillance de la station Clos de Hilde.

Références bibliographiques

- Lyonnais des Eaux, (2011a) Fiche de fonctionnement du système de collecte de Clos de Hilde.
- Lyonnais des Eaux, (2011b) Fiche de fonctionnement du système de collecte de Louis Fargue.
- 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. and 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 Research, Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water)* **72**, 315–330.
- Mandal, K., Singh, B., Jariyal, M. and Gupta, V.K., (2013) Microbial degradation of fipronil by *Bacillus thuringiensis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **93**, 87–92.
- Margarido, T.C.S., Felício, A.A., de Cerqueira Rossa-Feres, D. and Alves de Almeida, E., (2013) Biochemical biomarkers in *Scinax fuscovarius* tadpoles exposed to a commercial formulation of the pesticide fipronil. *Marine Environmental Research, Next Generation of Ecotoxicologists* **91**, 61–67.
- Margoum, C., Guillemain, C., Yang, X. and Coquery, M., (2013) Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: Method validation and measurement uncertainty. *Talanta* **116**, 1–7.
- Martin, C., (2010) Suivi de la qualité des eaux en lien avec la contamination par les pesticides – Développements analytiques pour l'analyse de pesticides par la SBSE.
- Martin Ruel, S., Choubert, J.-M., Miège, C., Esperanza, M. and Coquery, M., (2012) Occurrence and date of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Science & Technology*.
- Masiá, A., Campo, J., Vázquez-Roig, P., Blasco, C. and Picó, Y., (2013) Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *Journal of Hazardous Materials* **263, Part 1**, 95–104.
- Masiá, A., Vázquez, K., Campo, J. and Picó, Y., (2015) Assessment of two extraction methods to determine pesticides in soils, sediments and sludges. Application to the Túrria River Basin. *Journal of Chromatography A* **1378**, 19–31.
- Mazzella, N., Debenest, T. and 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**, 545–550.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F. and Delmas, F., (2007) Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A* **1154**, 42–51.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P. and Huckins, J.N., (2010) Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater. *Environmental Science & Technology* **44**, 1713–1719.
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P.A. and Diamond, M.L., (2011) Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmospheric Environment* **45**, 1867–1875.
- Merdassa, Y., Liu, J. and Megersa, N., (2013) Development of a one-step microwave-assisted extraction method for simultaneous determination of organophosphorus pesticides and fungicides in soils by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* **114**, 227–234.
- Merhi, M., (2008) Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses : caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin.
- Messing, P., Farenhorst, A., Waite, D. and Sproull, J., (2013) Influence of usage and chemical–physical properties on the atmospheric transport and deposition of pesticides to agricultural regions of Manitoba, Canada. *Chemosphere* **90**, 1997–2003.
- Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la Forêt, (2012) écophyto en régions.

- Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la Forêt, (2013) Note de suivi 2013 - Tendance du recours aux produits phytosanitaires de 2008 à 2012.
- Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt, (2014) Ecophyto Késako [WWW Document]. URL <http://agriculture.gouv.fr/Ecophyto-Kesako>
- Ministère de l'Agriculture de l'Agroalimentaire et de la Forêt, (2015) Ecophyto Réduire et améliorer l'utilisation des phytos - Les nouvelles orientations.
- Ministère de l'Agriculture de l'Alimentation de la Pêche de la Ruralité et de l'Aménagement du Territoire, (2011) L'utilisation des pesticides en France : état des lieux et perspectives de réduction.
- Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, (2013) Contamination des cours d'eau par les pesticides en 2011.
- Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, (2015) Questions / Réponses sur les pesticides - Ministère du Développement durable [WWW Document]. URL <http://www.developpement-durable.gouv.fr/-Questions-Reponses-sur-les,3225-.html>
- Moeckel, C., Harner, T., Nizzetto, L., Strandberg, B., Lindroth, A. and Jones, K.C., (2009) Use of Depuration Compounds in Passive Air Samplers: Results from Active Sampling-Supported Field Deployment, Potential Uses, and Recommendations. *Environmental Science & Technology* **43**, 3227–3232.
- Moore, N.W., (1975) Pesticide monitoring from the national and international points of view. *Agriculture and Environment* **2**, 75–83.
- Morin, N., Miège, C., Coquery, M. and Randon, J., (2012) Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, Chemical Monitoring Activity for the Implementation of the Water Framework Directive* **36**, 144–175.
- Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C. and Hollender, J., (2014) How a Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 5423–5432.
- Mostafalou, S. and Abdollahi, M., (2013) Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology* **268**, 157–177.
- Müller, K., Deurer, M., Hartmann, H., Bach, M., Spitteller, M. and Frede, H.-G., (2003) Hydrological characterisation of pesticide loads using hydrograph separation at different scales in a German catchment. *Journal of Hydrology* **273**, 1–17.
- Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., Andral, B. and Gonzalez, J.-L., (2012) Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **114**, 82–92.
- Munoz, G., Giraudel, J.-L., Botta, F., Lestremau, F., Dévier, M.-H., Budzinski, H. and Labadie, P., (2015) Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey. *Science of The Total Environment* **517**, 48–56.
- Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T. and Shirasaki, N., (2014) Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking. *Environment International* **63**, 114–120.
- Navarro, P., Amouroux, D., Thanh, N.D., Rochelle-Newall, E., Ouillon, S., Arfi, R., Van, T.C., Mari, X. and Torréton, J.-P., (2012) Fate and tidal transport of butyltin and mercury compounds in the waters of the tropical Bach Dang Estuary (Haiphong, Vietnam). *Marine Pollution Bulletin* **64**, 1789–1798.
- Neumann, M., Schulz, R., Schäfer, K., Müller, W., Mannheller, W. and Liess, M., (2002) The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Research* **36**, 835–842.
- Ng, E.L., Bandow, C., Proença, D.N., Santos, S., Guilherme, R., Morais, P.V., Römbke, J. and Sousa, J.P., (2014) Does altered rainfall regime change pesticide effects in soil? A terrestrial model

- ecosystem study from Mediterranean Portugal on the effects of pyrimethanil to soil microbial communities under extremes in rainfall. *Applied Soil Ecology* **84**, 245–253.
- Nogueira, J.M.F., (2015) Stir-bar sorptive extraction: 15 years making sample preparation more environment-friendly. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, Green Extraction Techniques* **71**, 214–223.
- Observatoire des résidus de pesticides, (2013) Observatoire des Résidus de Pesticides [WWW Document].
- Observatoire des Résidus de Pesticides, (2015) Observatoire des Résidus de Pesticides [WWW Document]. URL <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>
- Oliver, D.P., Kookana, R.S., Anderson, J.S., Cox, J.W., Waller, N. and Smith, L.H., (2012) Off-site transport of pesticides in dissolved and particulate forms from two land uses in the Mt. Lofty Ranges, South Australia. *Agricultural Water Management, Assessing off-site migration of sediments and agrochemicals from agricultural/horticultural catchments in Philippines and Australia* **106**, 78–85.
- Ort, C., Lawrence, M.G., Rieckermann, J. and Joss, A., (2010) Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: Are your conclusions valid? A critical review. *Environmental Science & Technology* **44**, 12.
- Papadakis, E.-N., Tsaboula, A., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Vryzas, Z. and Papadopoulou-Mourkidou, E., (2015) Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment* **536**, 793–802.
- Park, J.S., Shin, S.K., Kim, W.I. and Kim, B.H., (2011) Residual levels and identify possible sources of organochlorine pesticides in Korea atmosphere. *Atmospheric Environment* **45**, 7496–7502.
- Pasquaud, S., Béguer, M., Larsen, M.H., Chaalali, A., Cabral, H. and Lobry, J., (2012) Increase of marine juvenile fish abundances in the middle Gironde estuary related to warmer and more saline waters, due to global changes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **104–105**, 46–53.
- Peret, A.M., Oliveira, L.F., Bianchini Jr., I., Seleglim, M.H.R., Peret, A.C. and Mozeto, A.A., (2010) Dynamics of fipronil in Óleo Lagoon in Jataí Ecological Station, São Paulo-Brazil. *Chemosphere* **78**, 1225–1229.
- Perry, M.J., (2008) Effects of environmental and occupational pesticide exposure on human sperm: a systematic review. *Human Reproduction Update* **14**, 233–242.
- Pesce, S., Morin, S., Lissalde, S., Montuelle, B. and Mazzella, N., (2011) Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environmental Pollution* **159**, 735–741.
- Pflieger, M., (2009) Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques.
- Phillips, P.J., Eckhardt, D.A., Thurman, E.M. and Terraciano, S.A., (1999) Ratios of metolachlor to its metabolites in ground water, tile-drain discharge, and surface water in selected areas of New York State, in: *US Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program—Proceedings of the Technical Meeting*, Charleston, South Carolina.
- Phillips, P.J., Wall, G.R., Thurman, E.M., Eckardt, D.A. and Vanhosen, J., (1999) Metolachlor and its metabolites in tile drain and stream runoff in the Canajoharie Creek Watershed. *Environmental Science & Technology* **33**, 3531–3537.
- Pose-Juan, E., Sánchez-Martín, M.J., Andrades, M.S., Rodríguez-Cruz, M.S. and Herrero-Hernández, E., (2015) Pesticide residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions. *Science of The Total Environment* **514**, 351–358.
- Potier, D., (2014) Pesticides et agro-écologie-Les champs du possible.
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Gery, K., Moreira, A., Guibaud, G. and 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. *Science of The Total Environment* **497–498**, 282–292.

- Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D.C.G., Jones, K.C. and Barrie, L.A., (2006) Toward a Global Network for Persistent Organic Pollutants in Air: Results from the GAPS Study. *Environmental Science & Technology* **40**, 4867–4873.
- van Pul, W.A.J., de Leeuw, F.A.A.M., van Jaarsveld, J.A., van der Gaag, M.A. and Sliggers, C.J., (1998) The potential for long-range transboundary atmospheric transport. *Chemosphere* **37**, 113–141.
- Qi, W., Müller, B., Pernet-Coudrier, B., Singer, H., Liu, H., Qu, J. and Berg, M., (2014) Organic micropollutants in the Yangtze River: Seasonal occurrence and annual loads. *Science of The Total Environment* **472**, 789–799.
- Qi, W., Singer, H., Berg, M., Müller, B., Pernet-Coudrier, B., Liu, H. and Qu, J., (2015) Elimination of polar micropollutants and anthropogenic markers by wastewater treatment in Beijing, China. *Chemosphere* **119**, 1054–1061.
- Qu, C., Qi, S., Yang, D., Huang, H., Zhang, J., Chen, W., Yohannes, H.K., Sandy, E.H., Yang, J. and Xing, X., (2015) Risk assessment and influence factors of organochlorine pesticides (OCPs) in agricultural soils of the hill region: A case study from Ningde, southeast China. *Journal of Geochemical Exploration* **149**, 43–51.
- Quesada, S., Tena, A., Guillén, D., Ginebreda, A., Vericat, D., Martínez, E., Navarro-Ortega, A., Batalla, R.J. and Barceló, D., (2014) Dynamics of suspended sediment borne persistent organic pollutants in a large regulated Mediterranean river (Ebro, NE Spain). *Science of The Total Environment* **473–474**, 381–390.
- Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N. and Coquery, M., (2010) Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution* **158**, 737–748.
- Reemtsma, T., Alder, L. and Banasiak, U., (2013) A multimethod for the determination of 150 pesticide metabolites in surface water and groundwater using direct injection liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1271**, 95–104.
- Reilly, T.J., Smalling, K.L., Orlando, J.L. and Kuivila, K.M., (2012a) Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States. *Chemosphere* **89**, 228–234.
- Reilly, T.J., Smalling, K.L., Orlando, J.L. and Kuivila, K.M., (2012b) Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States. *Chemosphere* **89**, 228–234.
- Rial-Otero, R., González-Rodríguez, R.M., Cancho-Grande, B. and Simal-Gándara, J., (2004) Parameters Affecting Extraction of Selected Fungicides from Vineyard Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 7227–7234.
- Richter, B.E. and Raynie, D., (2012) 2.06 - Accelerated Solvent Extraction (ASE) and High-Temperature Water Extraction, in: Pawliszyn, J. (Ed.), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*. Academic Press, Oxford, pp. 105–115.
- Roberts, E., English, P., Grether, J., Windham, G., Somberg, L. and Wolff, C., (2007) Maternal Residence Near Agricultural Pesticide Applications and Autism Spectrum Disorders among Children in the California Central Valley. *Environmental Health Perspectives* **115**, 1482–1489.
- Robles-Molina, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F. and Molina-Díaz, A., (2014) Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. *Science of The Total Environment* **479–480**, 247–257.
- Roche, H., Vollaire, Y., Persic, A., Buet, A., Oliveira-Ribeiro, C., Coulet, E., Banas, D. and Ramade, F., (2009) Organochlorines in the Vaccarès Lagoon trophic web (Biosphere Reserve of Camargue, France). *Environmental Pollution* **157**, 2493–2506.
- Rodríguez-Gómez, R., Zafra-Gómez, A., Camino-Sánchez, F.J., Ballesteros, O. and Navalón, A., (2014) Gas chromatography and ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry methods for the determination of selected endocrine disrupting chemicals in

- human breast milk after stir-bar sorptive extraction. *Journal of Chromatography A* **1349**, 69–79.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M.J., Agüera, A. and Fernández-Alba, A.R., (2010) Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research, Emerging Contaminants in water: Occurrence, fate, removal and assessment in the water cycle (from wastewater to drinking water)* **44**, 578–588.
- Sánchez-Bayo, F. and Hyne, R.V., (2014) Detection and analysis of neonicotinoids in river waters – Development of a passive sampler for three commonly used insecticides. *Chemosphere* **99**, 143–151.
- Sanchez-Prado, L., Garcia-Jares, C. and Llompart, M., (2010) Microwave-assisted extraction: Application to the determination of emerging pollutants in solid samples. *Journal of Chromatography A* **1217**, 2390–2414.
- Sánchez-Rojas, F., Bosch-Ojeda, C. and Cano-Pavón, J.M., (2008) A Review of Stir Bar Sorptive Extraction. *Chromatographia* **69**, 79–94.
- Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J.-P. and Mirabel, P., (2008) Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmospheric Environment* **42**, 544–553.
- Sauret-Szczepanski, N., Mirabel, P. and Wortham, H., (2006) Development of an SPME–GC–MS/MS method for the determination of pesticides in rainwater: Laboratory and field experiments. *Environmental Pollution* **139**, 133–142.
- Savoie, N., David, V., Morisseau, F., Etcheber, H., Abril, G., Billy, I., Charlier, K., Oggian, G., Derriennic, H. and Sautour, B., (2012) Origin and composition of particulate organic matter in a macrotidal turbid estuary: The Gironde Estuary, France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **108**, 16–28.
- Scheringer, M., Salzmann, M., Stroebe, M., Wegmann, F., Fenner, K. and Hungerbühler, K., (2004) Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies. *Environmental Pollution* **128**, 177–188.
- Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P. and Millet, M., (2005) Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere* **58**, 1517–1524.
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P. and Millet, M., (2007a) Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites. *Atmospheric Environment* **41**, 7241–7252.
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P. and Millet, M., (2007b) Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmospheric Environment* **41**, 3604–3618.
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P. and Millet, M., (2008) Gas/particle partitioning of lindane and current-used pesticides and their relationship with temperature in urban and rural air in Alsace region (east of France). *Atmospheric Environment* **42**, 7695–7705.
- Schiavon, M., Perrin-Ganier, C. and Portal, J.M., (1995) La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine. *Agronomy for Sustainable Development* **15**, 14.
- Scholtz, M.T., Voldner, E., McMillan, A.C. and Van Heyst, B.J., (2002) A pesticide emission model (PEM) Part I: model development. *Atmospheric Environment* **36**, 5005–5013.
- Schreck, E., Geret, F., Gontier, L. and Treilhou, M., (2008) Development and validation of a rapid multiresidue method for pesticide determination using gas chromatography–mass spectrometry: A realistic case in vineyard soils. *Talanta* **77**, 298–303.
- Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Rizet, A.-L., Wennig, R. and Millet, M., (2010) Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. *Environmental Pollution* **158**, 576–584.

- Schwab, F., Camenzuli, L., Knauer, K., Nowack, B., Magrez, A., Sigg, L. and Bucheli, T.D., (2014) Sorption kinetics and equilibrium of the herbicide diuron to carbon nanotubes or soot in absence and presence of algae. *Environmental Pollution* **192**, 147–153.
- Seethapathy, S. and Górecki, T., (2012) Applications of Polydimethylsiloxane in Analytical Chemistry: A Review. *Analytica Chimica Acta*.
- Seethapathy, S., Górecki, T. and Li, X., (2008) Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A* **1184**, 234–253.
- Selleslagh, J., Lobry, J., N'Zigou, A.R., Bachelet, G., Blanchet, H., Chaalali, A., Sautour, B. and Boët, P., (2012) Seasonal succession of estuarine fish, shrimps, macrozoobenthos and plankton: Physico-chemical and trophic influence. The Gironde estuary as a case study. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, Assessing Ecological Quality in Estuarine and Coastal Systems – Functional Perspective* **112**, 243–254.
- Shaw, M., Eaglesham, G. and Mueller, J.F., (2009) Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* **75**, 1–7.
- Shoeib, M. and Harner, T., (2002) Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental science & technology* **36**, 4142–4151.
- Sikkema, P.H., Shropshire, C. and Soltani, N., (2009) Response of dry bean to pre-plant incorporated and pre-emergence applications of S-metolachlor and fomesafen. *Crop Protection* **28**, 744–748.
- Singer, H., Jaus, S., Hanke, I., Lück, A., Hollender, J. and Alder, A.C., (2010) Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environmental Pollution* **158**, 3054–3064.
- Smalling, K.L., Reilly, T.J., Sandstrom, M.W. and Kuivila, K.M., (2013a) Occurrence and persistence of fungicides in bed sediments and suspended solids from three targeted use areas in the United States. *Science of The Total Environment* **447**, 179–185.
- Smalling, K.L., Reilly, T.J., Sandstrom, M.W. and Kuivila, K.M., (2013b) Occurrence and persistence of fungicides in bed sediments and suspended solids from three targeted use areas in the United States. *Science of The Total Environment* **447**, 179–185.
- Smernik, R.J. and Kookana, R.S., (2015) The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. *Chemosphere* **119**, 99–104.
- de Solla, S.R., Struger, J. and McDaniel, T.V., (2012) Detection limits can influence the interpretation of pesticide monitoring data in Canadian surface waters. *Chemosphere* **86**, 565–571.
- Sottolichio, A. and Castaing, P., (1999) A synthesis on seasonal dynamics of highly-concentrated structures in the Gironde estuary. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science* **329**, 795–800.
- Stamatis, N., Hela, D. and Konstantinou, I., (2010) Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* **175**, 829–835.
- Stöber, I. and Schulten, H.-R., (1980) Combined application of high-pressure liquid chromatography and field desorption mass spectrometry for the determination of biocides of the phenylurea- and carbamate-type in surface water. *Science of The Total Environment* **16**, 249–262.
- Stone, W.W., Gilliom, R.J. and Ryberg, K.R., (2014) Pesticides in U.S. Streams and Rivers: Occurrence and Trends during 1992–2011. *Environmental Science & Technology* **48**, 11025–11030.
- Sud Ouest, (2015) Bordeaux souhaite éradiquer tous les pesticides [WWW Document]. URL <http://www.sudouest.fr/2015/06/30/bordeaux-souhaite-eradiquer-tous-les-pesticides-1975929-2780.php>
- Sultana, J., Syed, J.H., Mahmood, A., Ali, U., Rehman, M.Y.A., Malik, R.N., Li, J. and Zhang, G., (2014) Investigation of organochlorine pesticides from the Indus Basin, Pakistan: Sources, air–soil exchange fluxes and risk assessment. *Science of The Total Environment* **497–498**, 113–122.
- Synthèse du séminaire de restitution du programme ETIAGE, (2014) Programme de Recherche ETIAGE-Etude Intégrée de l'effet des Apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garone Estuarienne-Avril 2010,Mars 2014.

- Tankiewicz, M., Fenik, J. and Biziuk, M., (2011) Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: A review. *Talanta* **86**, 8–22.
- Tantra, R., Oksel, C., Robinson, K.N., Sikora, A., Wang, X.Z. and Wilkins, T.A., (2015) A method for assessing nanomaterial dispersion quality based on principal component analysis of particle size distribution data. *Particuology* **22**, 30–38.
- Tapie, N., Devier, M.H., Soulier, C., Creusot, N., Le Menach, K., Aït-Aïssa, S., Vrana, B. and Budzinski, H., (2011) Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. *Water Science & Technology* **63**, 2418.
- Thevenot, M., Dousset, S., Hertkorn, N., Schmitt-Kopplin, P. and Andreux, F., (2009) Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. *Science of The Total Environment* **407**, 4297–4302.
- Thuyet, D.Q., Jorgenson, B.C., Wissel-Tyson, C., Watanabe, H. and Young, T.M., (2012) Wash off of imidacloprid and fipronil from turf and concrete surfaces using simulated rainfall. *Science of The Total Environment* **414**, 515–524.
- Togola, A. and Budzinski, H., (2007) Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry* **79**, 6734–6741.
- Togola, A. and Budzinski, H., (2008) Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* **1177**, 150–158.
- Tuduri, L., Harner, T. and Hung, H., (2006) Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. *Environmental Pollution* **144**, 377–383.
- Tuduri, L., Millet, M., Briand, O. and Montury, M., (2011) Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
- UIPP, (2013) Site internet UIPP [WWW Document]. URL <http://www.uipp.org/>
- University of Herdforshire, (2014) Pesticide Properties DataBase [WWW Document]. URL <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>
- Vile de Bordeaux, (2013) Site officiel de la ville de Bordeaux - Bordeaux [WWW Document]. URL [http://www.bordeaux.fr/ebx/pgPresStand8.psm1?_nfpb=true&_pageLabel=pgPresStand8&cl](http://www.bordeaux.fr/ebx/pgPresStand8.psm1?_nfpb=true&_pageLabel=pgPresStand8&classofcontent=presentationStandard&id=287) [assofcontent=presentationStandard&id=287](http://www.bordeaux.fr/ebx/pgPresStand8.psm1?_nfpb=true&_pageLabel=pgPresStand8&classofcontent=presentationStandard&id=287)
- Ville de Bordeaux, (2015) Différentes techniques de désherbage [WWW Document]. Site officiel de la ville de Bordeaux. URL <http://www.bordeaux.fr/p16850&src=sp>
- Vílchez, J.L., Prieto, A., Araujo, L. and Navalón, A., (2001) Determination of fipronil by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of chromatography A* **919**, 215–221.
- Vílchez, J.L., Prieto, A., Araujo, L. and Navalón, A., (2001) Determination of fipronil by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **919**, 215–221.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. and Morrison, G., (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **24**, 845–868.
- Vrana, B., Klučárová, V., Benická, E., Abou-Mrad, N., Amdany, R., Horáková, S., Draxler, A., Humer, F. and Gans, O., (2014) Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environmental Pollution* **184**, 101–112.
- Wang, W., Meng, B., Lu, X., Liu, Y. and Tao, S., (2007) Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Analytica Chimica Acta* **602**, 211–222.
- Weston, D.P., Chen, D. and Lydy, M.J., (2015) Stormwater-related transport of the insecticides bifenthrin, fipronil, imidacloprid, and chlorpyrifos into a tidal wetland, San Francisco Bay, California. *Science of The Total Environment* **527–528**, 18–25.

- Weston, D.P., Ding, Y., Zhang, M. and Lydy, M.J., (2013) Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: The role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. *Chemosphere* **90**, 958–964.
- Weston, D.P. and Lydy, M.J., (2014) Toxicity of the Insecticide Fipronil and Its Degradates to Benthic Macroinvertebrates of Urban Streams. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 1290–1297.
- Wirth, E.F., Pennington, P.L., Lawton, J.C., DeLorenzo, M.E., Bearden, D., Shaddrix, B., Sivertsen, S. and Fulton, M.H., (2004) The effects of the contemporary-use insecticide (fipronil) in an estuarine mesocosm. *Environmental Pollution* **131**, 365–371.
- Wittmer, I.K., Bader, H.-P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C. and Stamm, C., (2010) Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Research* **44**, 2850–2862.
- Wittmer, I.K., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H. and Stamm, C., (2011) Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Science of The Total Environment* **409**, 920–932.
- Wu, J., Lu, J., Lu, H., Lin, Y. and Chris Wilson, P., (2015) Occurrence and ecological risks from fipronil in aquatic environments located within residential landscapes. *Science of The Total Environment* **518–519**, 139–147.
- Wu, J., Lu, J., Wilson, C., Lin, Y. and Lu, H., (2010) Effective liquid–liquid extraction method for analysis of pyrethroid and phenylpyrazole pesticides in emulsion-prone surface water samples. *Journal of Chromatography A* **1217**, 6327–6333.
- Wu, L., Song, Y., Xu, X., Li, N., Shao, M., Zhang, H., Yu, A., Yu, C., Ma, Q., Lu, C. and Wang, Z., (2014) Medium-assisted non-polar solvent dynamic microwave extraction for determination of organophosphorus pesticides in cereals using gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry* **162**, 253–260.
- Wund, P., (2013) *Développements d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques*. Bordeaux 1.
- Yao, Y., Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Li, Y.-F. and Sverko, E., (2006) Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric Environment* **40**, 4339–4351.
- Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A. and de la Guardia, M., (2009) Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A* **1216**, 2972–2983.
- Yusà, V., Coscollà, C. and Millet, M., (2014) New screening approach for risk assessment of pesticides in ambient air. *Atmospheric Environment* **96**, 322–330.
- Zhou, J. and Broodbank, N., (2014) Sediment-water interactions of pharmaceutical residues in the river environment. *Water Research* **48**, 61–70.
- Zoeteman, B.C.J., Harmsen, K., Linders, J.B.H.J., Morra, C.F.H. and Slooff, W., (1980) Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands. *Chemosphere* **9**, 231–249.

Liste des communications scientifiques

Articles en preparation

***Stir-bar Sorptive Extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry method for high sensitive monitoring of fipronil and its metabolites in water: application to Garonne River system (France)**

Cruz J., Le Menach K., Dévier M.-H., Budzinski H.

Article en préparation (Pour soumission à Journal of Chromatography A)

***Urban and agricultural contribution to the Garonne River (France) contamination by pesticides**

Cruz J., Le Menach K., Pardon P., Dévier M.-H., Chambolle M., Litricot X., Budzinski H.

Article en préparation (Pour soumission à Chemosphere)

***Calibration of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) and its application for monitoring fipronil in the Garonne River (France)**

Cruz J., Dufour V., Le Menach K., Dévier M.-H., Budzinski H.

Article en préparation (Pour soumission à Talanta)

***Occurrence of fipronil and its metabolites in French surface waters**

Cruz J., Botta F., Le Menach K., Dévier M.-H., Budzinski H.

Article en préparation (Pour soumission à Chemosphere)

Communications orales

***Occurrence, sources and fate of pesticides in the Gironde estuary**

Cruz J., Le Menach K., Pardon P., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication orale internationale- 13th International Estuarine Biogeochemistry Symposium, 7-10 juin 2015, Pessac (France)

***Impact des épandages sur la contamination par les pesticides des milieux sol, air et eau d'un château viticole bordelais**

Cruz J., Le Ménach K., Pardon P., Flaud P.-M., Perraudin E., Villenave E., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication orale nationale - 45^{ème} congrès du Groupe Français des pesticides, 27-29 mai 2015, Versailles (France)

***Sources et devenir des pesticides en milieu urbain : étude du réseau d'assainissement et des stations d'épuration de Bordeaux**

Cruz J., Dufour V., Le Menach K., Pardon P., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication orale nationale - Journées Information Eau 2014, 4-6 novembre 2014, Poitiers (France)

***Monitoring a broad suite of non-polar pesticides in surface water, ground water and effluents including Fipronil and metabolites using SPME/SBSE extraction and GC-MS/MS**

Cruz J., Le Menach K., Pardon P., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication orale internationale - Environmental Food MS Meeting, 30 septembre-2 octobre 2015, Liverpool (Royaume-Uni)

***Occurrence, sources and fate of pesticides in the Gironde estuary**

Cruz J., Le Menach K., Pardon P., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication orale internationale - XIV International Symposium on Oceanography of the Bay of Biscay, 11-13 Juin 2014, Talence (France)

***Etude du fipronil en estuaire de la Gironde : un enjeu écologique et analytique**

Cruz J., Le Menach K., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication orale nationale - Journées de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de Bordeaux, 17 avril 2014, Talence (France)

***Impact des apports agricoles et urbains sur la contamination de la Garonne estuarienne par les pesticides**

Cruz J., Le Menach K., Pardon P., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication orale nationale - 43^{ème} congrès du Groupe Français des pesticides, 29-31 mai 2013, Albi (France)

Communications par affiche

***Sources and outcome of pesticides in an estuarine ecosystem: application to the case of Gironde estuary**

Budzinski H., Cruz J., Le Menach K., Pardon P., Dévier M.-H., Granger D. Chambolle M., Litricot X.

Communication internationale - SETAC Europe 25th Annual Meeting, 3-7 mai 2015, Barcelone (Espagne)

***High sensitive monitoring of fipronil and its metabolites in the Garonne River (France)**

Cruz J., Le Menach K., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication internationale - 13th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry, 10-14 aout 2014, San-Fransisco (Etats-Unis)

***Impact des apports agricoles et urbains sur la contamination de la Garonne estuarienne par les pesticides**

Cruz J., Le Menach K., Pardon P., Dévier M.-H., Budzinski H.

Communication nationale - Journées de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de Bordeaux, 17 avril 2014, Talence (France) **Prix du meilleur poster**

Vulgarisation scientifique

***MaThèse en 180 secondes**

Participation au concours de vulgarization scientifique "Ma thèse en 180 secondes"

1^{er} prix du jury en finale régionale, participation à la finale nationale

***Fête de la science**

Participation en octobre 2011

Participation prévue en octobre 2015

RESUME : ETUDE DE LA CONTAMINATION PAR LES PESTICIDES DES MILIEUX EAU, AIR ET SOLS

DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX OUTILS ET APPLICATION A L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE

Largement utilisés par l'agriculture intensive, les pesticides sont aujourd'hui présents dans les différents compartiments environnementaux et ce à un niveau mondial. Les recherches de ces travaux de thèse se sont plus particulièrement portées sur deux grandes thématiques, l'une liée à l'écodynamique des pesticides en Garonne estuarienne par la caractérisation des sources, la présence et le devenir des molécules, et l'autre sur leur transfert dans les compartiments eau, air et sols d'un château viticole. Des méthodes d'analyse simples et rapides à mettre en œuvre ont été optimisées, tout en étant sensibles afin d'être compatibles avec l'étude des milieux faiblement contaminés.

Les pesticides les plus fortement quantifiés dans les stations d'épuration (STEP) bordelaises sont le diuron, l'imidaclopride et le fipronil ($\approx 50-100 \text{ ng.L}^{-1}$). N'étant pas éliminés par les différents traitements, ils sont présents dans les rejets (apports de l'ordre du g.j^{-1}) qui peuvent alors être une source de contamination pour le milieu. Si les pesticides majoritairement présents dans la Garonne sont le métolachlore et ses métabolites ($\approx 10-800 \text{ ng.L}^{-1}$), qui présentent des pics printaniers en lien avec l'application de la molécule, les pesticides caractéristiques de STEP sont également quantifiés. Les concentrations sont plus faibles ($0,5-20 \text{ ng.L}^{-1}$) et moins variables mais ne peuvent cependant pas être négligées, certaines molécules étant fortement toxiques même à faible concentration, comme le fipronil ($\text{PNEC} = 0,77 \text{ ng.L}^{-1}$).

Les sols du château viticoles sont caractérisés par des pics printaniers ($50-1000 \text{ ng.g}^{-1}$) en pesticides en lien avec les applications, comme le boscalid ou l'azoxystrobine. Des molécules non utilisées depuis plusieurs années, comme le diuron, ont également été mis en évidence à plus faibles niveaux de concentrations (ng.g^{-1}) et moins variables ce qui témoigne de la persistance de certaines molécules. Le compartiment atmosphérique est également caractérisé par des pics saisonniers en lien avec l'application et la volatilité des molécules, comme le folpel ou le chlorpyrifos-méthyl. Des pesticides non utilisés par le château mais potentiellement appliqués par des exploitations voisines comme le métolachlore ont également été détectés, ce qui démontre bien du transport des molécules. Des pesticides interdits (diuron), non utilisés (métolachlore) et utilisés (boscalid) par le château ont été mis en évidence dans la nappe phréatique.

Mots-clés : pesticides, stations d'épuration, estuaire de la Gironde, château viticole

ABSTRACT: WATER, AIR AND SOILS CONTAMINATION BY PESTICIDES

DEVELOPMENT OF NEW TOOLS AND APPLICATION TO THE GIRONDE ESTUARY SYSTEM

Intensive use of pesticides led to a widespread contamination of water, air and soils compartments. The present study focused on two main subjects, one based the ecodynamic of pesticides in Garonne River by characterization of sources, presence and outcome of these molecules and one other based on their transfer to air, water and soil compartments of a vineyard. Easy and fast methods of extractions were optimized although they were sensitive in order to be applied for mildly contaminated samples.

Most quantified pesticides in Bordeaux wastewater treatment plants (WWTP) were diuron, imidaclopride and fipronil ($\approx 50-100 \text{ ng.L}^{-1}$). As treatments were not efficient to remove pesticides, effluents are a significant source for the Garonne River (daily discharge around 5 g). Even if major pesticides in Garonne River were metolachlor and its metabolites ($\approx 10-800 \text{ ng.L}^{-1}$) which showed spring peaks, typical WWTP pesticides were also quantified. Concentrations were lower ($0,5 - 20 \text{ ng.L}^{-1}$) and variable but they cannot be neglected as they can be highly toxic. Fipronil was for instance detected at concentrations sometimes exceeding its PNEC (0.77 ng.L^{-1}).

Vineyard soils were characterized by spring peaks of pesticides ($50-1000 \text{ ng.g}^{-1}$) that can be related to applications, like boscalid or azoxystrobine. Pesticides forbidden for a long time have also been detected, like diuron but in lower concentrations levels (ng.g^{-1}) and less variable, that highlighted persistence of such molecule. Atmospheric compartment was also characterized by spring peaks than can be related to applications and molecule volatility, with the presence of folpet and chlorpyrifos-méthyl. Pesticides non used by the vineyard were also detected such as metolachlor, which highlighted the transport of such molecules. Forbidden (diuron), non-used (metolachlor) and currently used (boscalid) pesticides were detected in the aquifer.

Key words: pesticides, wastewater treatment plants, Gironde estuary, vineyards