UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine

École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

Unité de Recherche Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux (UR AFPA)

Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail

Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN)

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles (SIReNa)

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Ecotoxicologie, Biodiversité, Ecosystèmes

Etangs et qualité des cours d'eau de têtes de bassins versants agricoles : impact sur le devenir des pesticides et leurs produits de transformation

Soutenue publiquement le 7 juin 2021 par :

François LE COR

Devant le jury composé de :

Laure MAMY	Directrice de recherche, INRAE, ECOSYS (Thiverval-Grignon)	**Rapportrice**
Béatrice MARIN	Professeur, Univ. Reims Champagne-Ardenne, GEGENA (Reims)	**Rapportrice**
Damien BANAS	Professeur, Univ. Lorraine, URAFAPA (Nancy)	***Directeur***
Xavier DAUCHY	Ingénieur de recherche, ANSES, LHN (Nancy)	***Co-Directeur***
Cyril FEIDT	Professeur, Univ. Lorraine, URAFPA (Nancy)	**Examinateur**
Philippe GUARRIGUES	Directeur de recherche émérite, CNRS, ISM (Bordeaux)	**Examinateur**
Maurice MILLET	Professeur, Univ. Strasbourg, ICPEES (Strasbourg)	**Examinateur** ***Président du jury***

Most of us walk unseeing through the world,
unaware alike of its beauties, its wonders,
and the strange and sometimes terrible intensity
of the lives that are being lived about us.
R. Carson

Gant poan hag amzer

A-benn a bep tra e teuer

RESUME

L'utilisation des produits de protection des plantes (PPP) dans les systèmes agricoles conventionnels depuis les années 1960 a conduit à une large contamination des écosystèmes aquatiques. Des travaux récents ont mis en évidence un transfert de PPP depuis les parcelles agricoles vers les cours d'eau de tête de bassin versant (BV) ainsi que vers les plans d'eau qui ponctuent ces réseaux hydrographiques : les étangs. En aval de ces derniers, les concentrations en PPP dissous mesurées étaient significativement plus basses qu'en amont, traduisant un effet tampon de ces systèmes lentiques.

Dans le cadre des travaux de thèse présentés, nous nous sommes fixés pour objectif d'apprécier, d'une part, l'occurrence des PPP au sein de ces masses d'eau de tête de BV, et, d'autre part, de leurs produits de transformation (TP). Ensuite, nous nous sommes attachés à déterminer l'abattement des PPP et TP par l'étang dans les fractions dissoutes et particulaires. En complément, le suivi de la contamination de différentes matrices environnementales (*i.e.* eau, sédiments, ichtyofaune) au sein de l'étang a été entrepris dans l'objectif d'apporter des éléments d'appréciation des processus susceptibles d'intervenir dans cet abattement. La mise en place de stations de prélèvement asservies au volume en entrée et en sortie d'étang de barrage a permis un échantillonnage exhaustif des masses d'eau de tête de BV durant un cycle piscicole complet. Ensuite, le suivi mensuel des compartiments sédimentaires et aquatiques, ainsi que l'échantillonnage en début et fin de cycle piscicole des poissons produits, ont permis d'apprécier les contaminations des différentes matrices sélectionnées. La méthodologie analytique mise en œuvre, basée sur la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem a permis la recherche de composés d'intérêts, en lien avec les traitements réalisés sur le bassin versant, dans les différentes matrices échantillonnées.

Ces travaux de thèse mettent en évidence l'occurrence des PPP et de certains TP dès la base du réseau hydrographique. Les échantillons d'eau récoltés attestent de la présence a minima de cinq composés différents par échantillon, à des concentrations maximales cumulées pouvant atteindre 27 µg/L en amont. Les TP représentent plus de 50 % des composés détectés. En aval de l'étang, les concentrations maximales (2,2 µg/L) ainsi que le nombre de composés détectés sont atténués. Le suivi annuel des volumes d'eau ainsi que des quantités de matières en suspension a permis de réaliser un bilan des flux amont/aval des contaminants, mettant en avant l'abattement de 74,2 % des quantités globales en PPP et TP. L'exploration des compartiments intra-étang met en évidence la présence majoritaire des TP dans la colonne d'eau et, selon les molécules, la diminution de leur concentration moyenne au cours du cycle piscicole avec des maximums observés lors des premières précipitations qui font suite aux périodes d'épandage sur les parcelles agricoles. De même, dans les sédiments, certains PPP et TP présentent des diminutions significatives de leurs concentrations moyennes au cours de ce cycle. Enfin, nous avons mis en évidence l'accumulation de prosulfocarbe chez trois espèces de poisson d'étang (*C. carpio, S. erythrophthalmus* et *T. tinca*) pendant le cycle piscicole, en lien avec la contamination constatée dans les sédiments de l'étang au cours de l'année.

Les résultats obtenus fournissent des données de référence sur l'occurrence des PPP/TP dans différentes matrices environnementales en tête de BV. Une réduction des concentrations en PPP an aval de l'étang a été confirmée. Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence que cet abattement est observable aussi bien pour les formes dissoutes que particulaires des PPP étudiés mais également pour leurs TP dont l'occurrence s'est avérée déjà conséquente en amont de l'étang.

Mots clés Qualité de l'eau, bassin versant, pesticides, produits de transformation

The use of plant protection products (PPP) in conventional agricultural systems since the 1960s has led to widespread contamination of aquatic ecosystems. Recent studies have shown that PPP are transferred from agricultural lands to headwater streams and to the water bodies that punctuate these networks: ponds. Downstream of these ponds, dissolved PPP concentrations measured were significantly lower than upstream, reflecting a buffer effect of these lentic systems.

Within the framework of the presented thesis, we set ourselves the objective of assessing, on the one hand, the occurrence of PPP within these water bodies at the head of the watershed, but also of their transformation products (TP). Then, we set out to determine the reduction of PPP and TP by the pond in the dissolved and particulate fractions. In addition, the monitoring of the contamination of various environmental matrices (i.e. water, sediments, ichthyofauna) within the pond was undertaken in order to provide elements of appreciation of the processes likely to intervene in this reduction. The installation of sampling stations controlled by volume at the inlet and outlet of the dam pond allowed an exhaustive sampling of the water masses of the head of the watershed during a complete fishpond cycle. Then, monthly monitoring of the sedimentary and aquatic compartments, as well as sampling of the produced fish at the beginning and the end of the production cycle, allowed to assess the contamination of the selected matrices. The analytical methodology implemented, based on liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry, allowed the search for compounds of interest, in relation to treatments carried out on the watershed, in the different matrices sampled.

This thesis work highlights the occurrence of PPP and certain TP at the base of the hydrographic network. The water samples collected attest to the presence of a minimum of five different compounds per sample, at maximum cumulative concentrations that can reach 27 µg/L upstream. TPs represent more than 50% of the detected compounds. Downstream of the pond, the maximum concentrations (2.2 µg/L) as well as the number of compounds detected are reduced. The annual monitoring of water volumes as well as the quantities of suspended solids made it possible to carry out an annual assessment of the upstream/downstream flows of contaminants, highlighting the abatement of 74,2% of the overall quantities of PPP and TP. The exploration of the intra-pond compartments highlights the majority presence of TP in the water column, and according to the molecules, the decrease of their average concentration during the fish cycle with maximums observed during the first precipitations following the periods of spreading on the agricultural lands. Similarly, in sediments, some PPPs and TPs show significant decreases in their average concentrations during this cycle. Finally, we have highlighted the accumulation of prosulfocarb in three fish species *(C. carpio, S. erythrophthalmus* and *T. tinca*) during the fishpond cycle, in relation to the contamination observed in the pond sediments during the year.

The results obtained provide baseline data on the occurrence of PPP/TP in different environmental matrices at the head of the watershed. A reduction of PPP concentrations downstream of the pond was confirmed. This thesis work has shown that this reduction is observable for both dissolved and particulate forms of the studied PPP, but also for their TP whose occurrence was already consequent upstream of the pond.

Keywords: Water quality, watershed, pesticides, Transformation products

A mes encadrants de thèse, Damien et Xavier

Damien, merci de m'avoir confié ce travail de longue haleine qui m'a permis de découvrir la Lorraine, la campagne mosellane, et surtout les étangs. Je me souviens du soir où tu m'as appelé pour me proposer un entretien le lendemain matin. Pour être honnête, au moment de raccrocher je ne savais plus quel était le sujet de la thèse… Je venais de rentrer d'Albanie, la tête pleine de souvenirs, et ton coup de fil me prenait au dépourvu en pleine soirée. Pourtant le lendemain nous nous sommes bel et bien skypés. Une dilution plus tard et c'était décidé, ce serait la Lorraine (et dire que j'avais une offre de thèse à Tahiti sur l'huître perlière !). Je ne vais pas te cacher que les premiers mois ont été éprouvants ! Arrivé en plein hiver sous la neige à Nancy, le terrain a vite débuté. Mais que de bons moments j'ai passé au bord de l'eau, à creuser les ruisseaux, les mains gelées. Merci pour tes conseils et ta bienveillance durant ces trois ans. J'espère que mes moqueries vont te manquer !

Xavier, tu représentes, avec Damien, l'un des deux aspects de ma thèse. Pour l'un c'est le laboratoire, l'autre les étangs. Vos visions ont été complémentaires et m'ont permis d'avancer au fur et à mesure dans mes travaux. Merci à toi pour l'aide que tu m'as apporté quand j'en ai eu besoin.

Aux membres de mon jury de thèse

Je souhaite remercier chaleureusement les membres de mon jury de thèse, Laure Mamy (Directrice de recherche INRAE de Thiverval-Grignon), Béatrice Marin (Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne), Philippes Garrigues (Directeur de recherche émérite au CNRS de Bordeaux), Maurice Millet (Professeur à l'Université de Strasbourg) et Cyril Feidt (Professeur à l'Université de Lorraine) d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Aux organismes de financement

Je tiens tout particulièrement à remercier l'Université de Lorraine ainsi que l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail pour avoir financé ma bourse de thèse. Je remercie également l'Agence de l'Eau Rhin et Meuse ainsi que la Zone Atelier Moselle qui ont également financé mes expérimentations et enfin l'Office Français de la Biodiversité qui m'a permis de recueillir des données hors Lorraine et ainsi d'élargir mon approche durant mes travaux.

Aux membres de mon comité de pilotage

Je remercie également l'ensemble des membres de mon comité de thèse qui ont permis que mon travail avance correctement durant ces trois années, en me faisant toujours part de leurs remarques constructives et pertinentes. Merci à vous donc Marc Benoit, Cyril Feidt, Alain Geffard, Julien Tournebize et Laure Wiest.

Aux directeurs de laboratoires

A l'ANSES, merci à toi Jean-François pour ton accueil. Merci également de m'avoir embarqué dans le RDN, mais laisse-moi te dire une chose, je n'ai jamais vu quelqu'un conduire un espace comme toi, Sébastien Loeb peut aller se rhabiller.

A l'URAFPA, merci Pascal pour toute l'aide que tu m'as apportée durant ma thèse, ainsi que ton accueil chaleureux au sein du laboratoire.

A mes collègues de l'URAFPA et de l'ANSES

Catherine, tu es la première lorraine à qui j'ai parlé, et c'est également toi qui m'as accueilli pour mon premier jour. Tu as toujours été d'une efficacité redoutable et sans merci dans tes missions, ce qui tranche clairement avec l'immense gentillesse avec laquelle tu m'as toujours traité. Le meilleur souvenir

que j'emporte avec moi reste quand même notre rencontre à Plévenon. Je me souviens encore du visage de Lulu quand nous avons entendu ton rire à la Madrine ! Merci également, au nom de tous les doctorants, pour le don que tu nous as fait : UN CANAPE A SIESTE.

Yves et Stefan, merci pour vos bons conseils quand j'ai eu besoin d'aide. Yves pour ces quelques modèles linéaires (intervalle de confiance ou de prédiction, that is the question !). Stefan, pour les vaches assoiffées et pour les bons moments et les discussions autour d'un bol de pâtes de Norma. Merci à toi Cyril pour toute l'aide que tu m'as apportée, les conseils que tu m'as donnés et pour nos échanges de mails … endiablés ! Tu es trois fois dans les remerciements, ça en dit long. Agnès, merci pour tes gâteaux et la gentillesse dont tu as fait preuve à mon égard.

Claire, Pam et Mommy shark, merci pour tout ! Pour votre aide durant ces trois années, mais aussi et surtout pour tous les bons moments que nous avons passés ensembles, au bord de l'étang, à la Bouzule ou au lazergame. Pam, tu m'as aidé à creuser quand j'en avais besoin, et pour cela tu as mon éternelle reconnaissance ! Ma pauvre, en plus je t'ai toujours emmenée sur le terrain quand il faisait mauvais, déso ! Merci aux Nathalie pour toutes les missions validées et pour votre gentillesse.

Laure, Marie, Caro, Vivi merci pour tout ! Laure merci pour tout le temps que tu m'as consacré durant ces 3 ans. Tu m'as aidé à percer les mystères de la chromatographie liquide et de la spectrométrie de masse. Merci pour tous les échantillons et toutes les gammes que je t'ai fait préparer, et pour tous ceux que je t'ai fait injecter. Ton aide m'a été essentielle, et ta gentillesse a été sans limite. Vive le RDN, ça restera un souvenir impérissable pour moi (RIP mes chaussures de course). Marie, Caro et Vivi, merci pour vos conseils, votre travail sur mes échantillons. Ça y est, je ne viendrai plus vous ennuyer avec 350 échantillons d'eau et 495 de sédiments. N'exagérez pas, c'était quand même chouette non ?!

Aux stagiaires de la team étang

Suzanne, tu as été la première ! Et il me fallait bien tes épaules et ta force pour bouger ces panneaux en PVC. Désolé je n'ai eu le quad que quelques temps après… Cassandre, Vischeka, Agathe, Ambre, Mélanie et Thierry, merci pour votre aide durant toutes ces sorties terrain. Que ce soit à la recherche des précieux œufs de Milouins, ou pendant les expérimentations POCIS, je vous remercie tous pour votre énergie et votre bonne humeur. Votre aide m'a été précieuse !

Aux good looking doctorants

Lilie, Aseel, Aurore vous avez été les premières à m'accueillir au sein du laboratoire. Vous m'avez aidé durant ces 3 années à toujours garder le moral et à rester motivé ! Lilie, tu n'avais pas le *time* à la fin, je sais ! Pourtant tu m'as toujours aidé peu importe le rush. Nous avons partagé les journées de l'ANSES ensemble, mais surtout les soirées au resto. Sushi éclair, le capri et j'en passe. Tu as été une mère bienveillante pour les doctorants du bureau, et pour cela je te remercie. Aseel, je me souviens surtout de ton réconfort quand j'en ai eu besoin, et de cette accolade qui m'a remonté le moral. Comme avec Lilie nous avons partagé tellement de bons moments, dont 99 % étaient dans des restaurants. Je te le dis comme je l'ai écrit dans mon agenda *Ana pèbik*. Fourcotte enfin, c'est avec toi que j'ai partagé le bureau des doctorants. Tous les deux c'était plutôt sympathique non ?! Je n'ai jamais eu de meilleure collègue de bureau, et les journées passées ensemble ont défilé trop vite ! Merci d'avoir toujours été là. Et je sais que c'est toi qui nous as transformé en princesses, DINGO ! Vivement nos balades à moto !!!

Ensuite, Jojo et Nadine qui êtes arrivés un peu plus tardivement. Merci pour votre gentillesse et votre bonne humeur. Nadine pour tes feuilles de vigne et tes gâteaux libanais. Jojo pour les discussions sur les crevettes, les gâteaux avec tous les ingrédients de ta cuisine et les batailles de boules de neige et la pelluge dans la descente du garage.

Mad Max tu es à part. La soirée *blackout* restera gravée (ou pas justement) dans les mémoires. Tu nous as payé probablement (comme à ton habitude) des dizaines de shots, et tu vois comment ça s'est terminé ! En souvenir du bon temps passé au Love bar !

A Sylvain et Vincent

Il vous fallait une section entière, désolé. Slabman, Vincenzo, que dire ? Que pourrais-je écrire dans ces quelques lignes pour vous remercier de tout ? Vous m'avez aidé, conseillé, rassuré, corrigé au moment où j'en avais le plus besoin. Sans vous cette thèse ne serait pas la moitié de ce qu'elle est. Sylvain, je me souviendrai toujours de nos cafés du matin en tête à tête, des missions pâté au chorizo et découpe de tubes pour les trappes à MES. Que de bons moments passés au frais (un peu trop parfois ?) ou à côté d'un feu. Vincent, pas d'inquiétude, nous aurons terminé à 18h max ! No soucy ! Oups... Mais te rappelles tu de ce concert privé incroyable que nous avons surpris au détour d'un chemin, là-bas près d'Harmand. Je pense que oui (et je pense toujours que tu as trop de mitochondries dans ton corps). Merci à vous mes amis, pour tout !

A mes amis

Merci à vous d'avoir traversé la France à de multiples reprises pour me rendre visite, parfois au risque de se prendre un coup de marteau, de se faire recaler pour notre swag ou de passer au drive sans voiture. Le week end de mes 29 ans restera gravé dans ma mémoire à tout jamais ! Pierre, Jimmy, Naams, Tevens, Louis, la fleuriste, Vavou, Cécé, Jean Paul, Chacha, Zlataf, Nono, Turb, Romain, Céline, Nyco, Cinday, Danny, Clément, Tarty, merci à vous tous d'avoir été là pour moi. Je vous aime. Un petit mot également pour mes amis éparpillés au Japon et à Columbus. Keiichi et Franco, j'espère que le jour de la réunion approche, vivement les retrouvailles ! Merci à Michael Scott, tu m'as sauvé par les rires que tu m'as procurés (mais Lulu s'est presque étouffée à cause de toi !). Merci également à la team Albanyak pour son soutien. Corbine, Romeurde et Emoulvé (le roi de la correction insérée dans un edt sans retourneur de temps), ces 3 années correspondent aussi à notre premier film, je suis sûr qu'il y en aura d'autres !

A ma belle-famille

Aux bréolais, à la gapençaise et aux pradins, merci pour votre soutien ! Vous êtes la meilleure belle famille dont un breton puisse rêver ! Isa, merci pour ton soutien durant la dernière ligne droite, tes attentions et ta bienveillance m'ont fait chaud au cœur et m'ont motivé pour terminer comme il fallait ! Je pense que, grâce à toi, la force était avec moi.

A Alain

Mon cher Alain, tu as été un père pour moi durant ces trois années, et voilà comment ça a commencé :

Le 19/02/2018

Bonjour Mr Iuretig,

Je suis François Le Cor le nouveau doctorant de Damien et je vais travailler sur l'étang des Chatelains. Damien me dit que vous seriez peut-être intéressé pour venir m'aider à mettre en place mon matériel de prélèvement.

Etes-vous toujours intéressé ?

Bonne fin de journée

De l'eau a coulé dans l'étang depuis ce 19 février. Nous avons fait plus de 150 missions sur le terrain ensemble. Ça fait quelques heures à arpenter les étangs lorrains. Tu m'as tellement appris pendant ces 3 années que je ne sais pas par où commencer. Je garde tellement de bons souvenirs de nos missions que j'en oublie les jours où c'était dur, quand le froid nous glaçait les mains et les pieds. Je me souviens surtout de la jeune oie, du pygargue, des petits hérons, de toi et tes chaussettes blanches dans les sédiments, de nous sous la pluie ou au coin du feu. Nous partageons énormément de choses, mais la plus importante est pour moi la capacité que nous avons à apprécier les petits bonheurs de la vie. Regarder

passer un vol de cygnes, écouter les grues chanter au milieu de la nuit, aller aux champignons. Au final c'est ce qui est le plus important. Profiter du moment présent, et surtout, ne pas s'encombrer de personnes inutiles qui n'ont pas la capacité d'apprécier la vie telle qu'elle est (ce qui n'est pas si difficile quand on est bien accompagné). Ne change jamais Alain, tu es quelqu'un d'extraordinaire, rien de plus et rien de moins.

A Emeline

Je t'attendrai toute ma vie à Nancy. Tu me manques.

A la The Body family

Merci à mes parents Hervé et Véronique (Pap et Mam quoi) ainsi qu'à mon frère Thomas et ma sœur Olivia pour leur amour et tellement plus. Vous êtes les 4 piliers qui me soutiennent, et rien n'est plus important que vous. J'espère que vous serez fiers de moi. Et ouais Toto, tu peux m'appeler Dr. Le Cor maintenant !

A Lulu

Ces dernières lignes sont pour toi, belle blonde aux yeux bleus. Tu es mon gorgonzola sur ma 4 fromages, et je suis ton grouillère rapé dans tes nouilles. Nous nous sommes bien trouvés je crois. Merci pour tout ce que tu as fait, et tout ce que tu continues de faire. Toi qui as toujours été là pour moi ces trois dernières années, j'ai été bien égoïste durant ces dernières semaines de rédaction, et je vais me rattraper ! Maintenant mets Cookie dans sa boîte, on part au Croisic !

Ah et aussi, je t'aime…

VALORISATIONS SCIENTIFIQUES DES TRAVAUX DE THESE ET COLLABORATIONS

PUBLICATIONS :

- Nationales
    - Damien Banas, Frédéric Pierlot, Pascal Bartout, Juliette Gaillard, Xavier Dauchy, Laure Pasquini, **François Le Cor**, Christian Bockstaller, Julien Tournebize, Richard Cherrier et Cyril Feidt. 2017. Atténuation des concentrations et flux de contaminants par les plans d'eau peu profonds : un rôle négligé. 47e congrès du groupe Français des Pesticides, Nancy.
- Internationales
    - **François Le Cor**, Sylvain Slaby, Juliette Gaillard, Xavier Dauchy, Cyril Feidt and Damien Banas. 2019. Barrage fishponds, a funnel effect for metal contaminants on headwater streams. Environmental Science and Pollution Research. https://doi.org/10.1007/s11356-019-07195-3
    - Sylvain Slaby, **François Le Cor**, Vincent Dufour, Lucile Auger, Laure Wiest, Laure Pasquini, Olivier Cardoso, Laurence Curtet, Jean-Marc Baudoin, Laure Wiest, Emmanuelle Vulliet, Cyril Feidt, Xavier Dauchy and Damien Banas. Distribution of pesticides and transformation products in a small lentic waterbody: Fish, water and sediment contaminations in an agricultural watershed. 2021. *Under review*.
    - **François Le Cor**, Sylvain Slaby, Vincent Dufour, Alain Iuretig, Cyril Feidt, Xavier Dauchy, and Damien Banas. Occurrence of pesticides and their transformation products in headwater streams: Contamination status and impact of ponds on contaminant concentrations. *In revision.*
    - **François Le Cor**, Sylvain Slaby, Vincent Dufour, Cyril Feidt, Laure Pasquini, Xavier Dauchy & Damien Banas. Dissolved and particulate fluxes of pesticides and their transformation products in headwater streams: Pond reduction and storage capacities in agricultural watershed. *Under review.*
    - **François Le Cor**, Sylvain Slaby, Vincent Dufour, Juliette Gaillard, Frédéric Pierlot, Xavier Dauchy, Cyril Feidt & Damien Banas. Contaminant mitigation potential of artificial ponds: Balancing ecosystem service perception through the understanding of plant protection products removal processes. *Under review*.
    - Vincent Dufour, Laure Wiest, Sylvain Slaby, **François Le Cor**, Lucile Auger, Olivier Cardoso, Laurence Curtet, Laure Pasquini, Xavier Dauchy, Emmanuelle Vulliet and Damien Banas. 2020. Development of a simple multiresidue extraction method for the quantification of a wide polarity range list of pesticides and transformation products in

eggs by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461447

COMMUNICATIONS ORALES :

François Le Cor, Damien Banas et Xavier Dauchy. 23-24/05/2018. Rôle des étangs sur le devenir des pesticides d'origine agricole et sur la qualité des cours d'eau de tête de bassin versant. Journées scitifiques de la Zone Atelier Moselle. Reims.

François Le Cor, Damien Banas et Xavier Dauchy. 05-06/12/2018. Rôle des étangs sur le devenir des pesticides d'origine agricole et sur la qualité des cours d'eau de tête de bassin versant. Journées doctorales et scientifiques de l'ANSES, Maison-Alfort.

François Le Cor, Xavier Dauchy et Damien Banas. 18-19/03/2020. Agricultural practices and fishpond management, a comprehensive inventory of phytopharmaceuticals fluxes from the watershed to downstream rivers. Journées doctorales et scientifiques de l'ANSES, Maison-Alfort.

François Le Cor, Sylvain Slaby, Vincent Dufour, Alain Iuretig, Cyril Feidt, Xavier Dauchy et Damien Banas. State of water contamination at the head of the watershed: Assessing the presence of pesticides and their transformation products and highlighting the potential of ponds on water quality improvement. 03-06/05/2021. Society of environment, toxicology and chemistry (Setac 2021). Seville, virtual conference.

François Le Cor, Sylvain Slaby, Vincent Dufour, Cyril Feidt, Xavier Dauchy et Damien Banas. Flux dissous et particulaires de pesticides et de leurs produits de transformation le long d'un continuum longitudinal d'un cours d'eau de tête de bassin versant agricole entravé par un étang de barrage. 20-27/05/2021. Groupe Français de recherche sur les pesticides (GFP 2021).

Co-auteur :

Vincent Dufour, Laure Wiest, Sylvain Slaby, **François Le Cor**, Lucile Auger, Olivier Cardoso, Laurence Curtet, Laure Pasquini, Xavier Dauchy, Emmanuelle Vulliet et Damien Banas. Monitoring the contamination of waterfowls' eggs by pesticides and transformation products. Society of environment, toxicology and chemistry (Setac 2020). Dublin, virtual conference.

Sylvain Slaby, **François Le Cor**, Vincent Dufour, Lucile Auger, Laure Pasquini, Olivier Cardoso, Laurence Curtet, Jean-Marc Baudouin, Laure Wiest, Emmanuelle Vulliet, Cyril Feidt, Xavier Dauchy et Damien Banas. Pesticide and transformation product distribution in water, sediment and fish of a small lentic waterbody: a field study. Society of environment, toxicology and chemistry (Setac 2021). Seville, virtual conference.

Sylvain Slaby, **François Le Cor**, Vincent Dufour, Lucile Auger, Laure Pasquini, Olivier Cardoso, Laurence Curtet, Jean-Marc Baudouin, Laure Wiest, Emmanuelle Vulliet, Cyril Feidt, Xavier Dauchy et Damien Banas. Distribution des pesticides et produits de transformation dans l'eau, le sédiment et le poisson d'un plan d'eau de tête de bassin versant agricole. Groupe Français de recherche sur les pesticides (GFP 2021).

Vincent Dufour, Laure Wiest, Sylvain Slaby, **François Le Cor**, Lucile Auger, Olivier Cardoso, Laurence Curtet, Laure Pasquini, Xavier Dauchy, Emmanuelle Vulliet, Damien Banas. Caractérisation des pesticides et produits de transformation polaires dans les matrices biotiques solides : un protocole miniaturisé. Groupe Français de recherche sur les pesticides (GFP 2021).

COMMUNICATIONS AFFICHEES :

- Congrès internationaux
    - **François Le Cor**, Sylvain Slaby, Juliette Gaillard, Vincent Dufour, Cyril Feidt, Xavier Dauchy & Damien Banas. Barrage fishponds: Fitted to reduce pesticide concentrations in downstream rivers, but ineffective against trace metal pollution. 26-30/05/2019. Society of environment, toxicology and chemistry (Setac, One Environment. One Health. Sustainable Societies). Helsinki.
    - **François Le Cor**, Sylvain Slaby, Xavier Dauchy, Cyril Feidt et Damien Banas. Agricultural practices and fishpond management, a comprehensive inventory of phytopharmaceuticals fluxes from the watershed to downstream rivers. 03/05/2020. Society of environment, toxicology and chemistry (Setac SciCon, Open Science for Enhanced Global Environmental Protection). Dublin.

- Congrès nationaux
    - **François Le Cor**, Damien Banas et Xavier Dauchy. 05-06/12/2018. Rôle des étangs sur le devenir des pesticides d'origine agricole et sur la qualité des cours d'eau de tête de bassin versant. Journées doctorales et scientifiques de l'ANSES, Maison-Alfort.
    - **François Le Cor**, Damien Banas et Xavier Dauchy. 18-19/03/2020. Agricultural practices and fishpond management, a comprehensive inventory of phytopharmaceuticals fluxes from the watershed to downstream rivers.

- Séminaire de l'école doctorale SIReNA
    - **François Le Cor**, Xavier Dauchy, Cyril Feidt, Laure Pasquini et Damien Banas. 07/02/2019. Le maillage des étangs piscicoles de tête de bassin versant : Un dispositif d'abattement des pressions phytosanitaires à l'échelle du territoire.

Co-auteur :

Vincent Dufour, Laure Wiest, Sylvain Slaby, **François Le Cor**, Lucile Auger, Olivier Cardoso, Laurence Curtet, Laure Pasquini, Claire Collas, Xavier Dauchy, Damien Bansa et Emmanuelle Vulliet. Analytical protocol development for the monitoring of pesticides in waterfowls' eggs. 16 – 19/09/2019Congrès de Spectrométrie de Masse et Analyse Protéomique (SMAP). Strasbourg.

COLLABORATIONS SCIENTIFIQUES :

- Vincent Dufour, Laure Wiest, Sylvain Slaby, **François Le Cor**, Lucile Auger, Olivier Cardoso, Laurence Curtet, Laure Pasquini, Xavier Dauchy, Emmanuelle Vulliet et Damien Banas. 2021. Transferability and miniaturization of an extraction protocol for the monitoring of plant protection products and polar transformation products in complex biotic solid matrices. *Under review*.

ENCADREMENTS / ENSEIGNEMENT :

- Travaux pratiques MATl 1.01B Zoologie (28 heures). Licence 1- Portail Sciences de la Vie et de l'Environnement, Faculté Des Sciences Et Technologies, Nancy. Année 2019/2020.
- « Tous chercheurs » édition 2019. Encadrement du groupe Agronomie. 20-21/05/2019. Eau et environnement à la vigie de l'eau, Vittel.
- « Tous chercheurs » édition 2019. Encadrement du groupe Agronomie. 17-18/10/2019. Eau et environnement à la vigie de l'eau, Vittel.
- Qualité environnementale et Pratiques Agricoles, Ingénieur ENSAIA Agronomie, Groupe Développement Durable des Filières agricoles (DEFI). Ens Agronomie Et Industries Alimentaires. Année 2019/2020.
- « Tous chercheurs édition » 2020. Encadrement du groupe Agronomie. 25-26/03/2020. Eau et environnement à la vigie de l'eau, Vittel.
- Qualité environnementale et Pratiques Agricoles, Ingénieur ENSAIA Agronomie, Groupe Développement Durable des Filières agricoles (DEFI). Ens Agronomie Et Industries Alimentaires. Année 2020/2021.
- Master 1 Biodiversité Ecologie Evolution, Université de Lille, UE écologie, écotoxicologie, remédiation. Année 2020/2021.
- Encadrement de stagiaires

  2020 : T. Ferrand (M2, 6 mois) ; 2019 : A. Manigold (L3, 1 mois), V. Mean (M1, 2 mois), C. Jolivet (M1, 2 mois) ; 2018 : S. Souradiene (Licence pro agronomie, 2 mois), A. Lim (CPP, 1 mois), M. Charmolue (CPP, 1 mois).

AUTRES

- Sylvain Slaby, **François Le Cor** & Vincent Dufour. Les étangs piscicoles extensifs : patrimoine humain et concentré de biodiversité. Espèces, revue d'histoire naturelle (septembre 2021).

INTRODUCTION GENERALE 1

1 LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES : POLLUTION DIFFUSE, DURABLE ET GLOBALE DES ECOSYSTEMES TERRESTRES ET AQUATIQUES 3

1.1 L'agriculture, au cœur des sociétés humaines 4

1.2 Les produits phytosanitaires dans l'agriculture d'aujourd'hui 6

1.2.1 Définition générale 6

1.2.2 Les pesticides de synthèse et la révolution verte, basculement des années 1940 8

1.2.3 Les pesticides organiques de synthèse 10

1.3 Classification des pesticides 13

1.3.1 Classification basée sur la dangerosité 13

1.3.2 Classification basée sur la structure chimique 13

1.3.2.1 Organochlorés 14

1.3.2.2 Organophosphorés 15

1.3.2.3 Carbamates 16

1.3.2.4 Pyréthrinoïdes 17

1.3.2.5 Néonicotinoïdes 18

1.3.2.6 Triazines 20

1.3.2.7 Chloroacétamides 20

1.3.2.8 Autres familles chimiques 21

1.3.3 Pesticides et produits de transformation : une contamination en deux temps 22

1.3.3.1 Caractéristiques physico-chimiques des pesticides organiques 22

1.3.3.2 Mécanismes de dégradation abiotiques des pesticides organiques 25

1.3.3.3 Mécanismes de dégradation biotiques des pesticides organiques 25

1.3.4 Enjeux liés aux pesticides et produits de transformation 27

1.3.4.1 Enjeux Analytiques 27

1.3.4.2 Enjeux Sanitaires 30

2 LES MILIEUX AQUATIQUES, ZONES DE TRANSFERTS DES CONTAMINANTS ORGANIQUES A L'ECHELLE LOCALE ET GLOBALE 31

2.1 Voies de contamination des milieux aquatiques par les produits phytosanitaires 32

2.1.1 Transport des pesticides hors des zones de traitement et à longue distance 32

2.1.2 Transports à courte distance 34

2.1.2.1 Dérive 34

2.1.2.2 Déposition 34

2.1.2.3 Ruissellement 35

2.1.2.4 Drainage 35

2.2 Occurrence des pesticides dans les masses d'eau de surface et réglementation/réduction des risques 36

2.2.1 Réglementation de mise sur le marché 38

2.2.2 Les enjeux, la mise en place et les applications de la DCE 39

2.2.3 Les programmes de réduction de l'usage des produits phytosanitaires 42

3 LES ETANGS PISCICOLES DE TETE DE BASSIN VERSANT, A L'INTERFACE DES TERRES ARABLES ET DES RESSOURCES AQUATIQUES 45

3.1 Du bassin versant aux réseaux hydrographiques 46

3.1.1 Définitions générales 46

3.1.2 Caractéristiques des cours d'eau de tête de bassin versant 47

3.1.3 Contribution des têtes de bassin versant aux réseaux hydrographiques 48

3.1.3.1 Eau et flux de matières 48

3.1.3.2 Biodiversité 50

3.2 Espaces critiques pour la qualité de l'eau des réseaux hydrographiques 51

3.2.1 Les écosystèmes adjacents : des espaces d'échanges 51

3.2.2 *Aqua incognita* menacée et évolution du statut des ruisseaux de tête de bassin versant en France 52

3.3 L'étang piscicole 56

3.3.1 Définition 56

3.3.2 Caractéristiques générales 57

3.3.2.1 Conception 57

3.3.2.2 Caractéristiques physico-chimiques et gestion 59
3.3.3 Le cycle piscicole : gestion de l'eau et de la production 60
3.3.4 Les grandes régions françaises d'étang 62
3.3.5 Historique, perspectives et biodiversité des étangs piscicoles 63
3.3.5.1 Histoire piscicole 63
3.3.5.2 Production et avenir de la pisciculture d'étang 64
3.3.5.3 Biodiversité inféodée aux étangs 65
3.4 Approcher le rôle d'atténuation des teneurs en pesticides par les étangs au travers de la compréhension des processus sous-jacents, revue bibliographique 67
3.4.1 Introduction 72
3.4.2 Field evidence of pesticide mitigation potential by artificial ponds and model computing 74
3.4.2.1 Monitoring campaigns 74
3.4.2.2 Modelling mitigation processes 75
3.4.3 Abiotic influences 76
3.4.3.1 Hydrolysis 76
3.4.3.2 Photolysis 76
3.4.3.3 Volatilization from surface water 77
3.4.3.4 Adsorption and desorption mechanisms 77
3.4.4 Biotic influences 79
3.4.4.1 Plankton 79
3.4.4.2 Microorganism degradation 80
3.4.4.3 Pesticide removal processes associated to macrophytes 81
3.4.4.4 Fish and invertebrate related processes 83
3.4.5 Toward the ideal artificial ponds 85
3.4.6 Conclusions 88
3.4.7 Competing interest statement 89
3.4.8 Acknowledgement 89
3.4.9 References 89
Objectifs de these et démarche 100

4 SITE D'ETUDE, PROTOCOLES D'ECHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES 103

4.1 Site d'étude 104

4.1.1 Etang des Châtelains 104

4.1.2 Bassin versant 106

4.1.2.1 Traitements phytosanitaires 106

4.1.2.2 Caractéristiques pédologiques 107

4.2 Echantillonnage et mesures 108

4.2.1 Mise en place des prélèvements d'eau 108

4.2.1.1 Echantillonnage de la phase dissoute 108

4.2.1.2 Echantillonnage de la phase particulaire 111

4.2.2 Suivi annuel des matrices intra-étang 111

4.2.2.1 Phase dissoute 112

4.2.2.2 Matrice sédimentaire et MES 112

4.2.2.3 Matrice biotique 113

4.2.3 Mesures 114

4.2.3.1 Contrôle qualité 115

4.2.3.2 Cas des matières en suspension 116

4.3 Méthodologie analytique 117

4.3.1 Chromatographie liquide et spectrométrie de masse en tandem 117

4.3.2 Eau 119

4.3.2.1 Prétraitement des échantillons 119

4.3.2.2 Préparation et analyse 119

4.3.3 Sédiments et matière en suspension 120

4.3.3.1 Prétraitement des échantillons 120

4.3.3.2 Extraction et analyse 120

4.3.4 Poissons 121

4.3.4.1 Prétraitement des échantillons 121

4.3.4.2 Extraction et analyse 121

4.3.5 Cas particulier du glyphosate et de l'AMPA 122

4.3.6 Molécules analysées 122

5 OCCURRENCE DES PESTICIDES D'ORIGINE AGRICOLE ET DE LEURS PRODUITS DE TRANSFORMATION DANS LES RUISSEAUX DE TETE DE BASSIN VERSANT ET IMPACTS DE L'ETANG SUR LES CONTAMINANTS 128

5.1 Occurrence of pesticides and their transformation products in headwater streams: contamination status and effect of ponds on contamination concentrations 129

5.1.1 Introduction 133

5.1.2 Materials and methods 135

5.1.2.1 Study area, headwater stream and pond characteristics 135

5.1.2.2 Sampling strategy 137

5.1.2.3 Pesticide and transformation product quantification in water 138

5.1.2.4 Data analysis 142

5.1.3 Results 143

5.1.3.1 Occurrence of pesticides and TP in headwater streams 143

5.1.3.2 Pesticides and TP concentrations in agricultural headwater streams and pond-induced reduction rates 145

5.1.3.3 Suppression of threshold exceedances events downstream from the pond 149

5.1.4 Discussion 150

5.1.4.1 Occurrence of pesticides and TP in headwater streams 150

5.1.4.2 Pesticides and TP concentrations in agricultural headwater streams and pond-inducded reduction rates 152

5.1.4.3 Suppression of threshold exceedances events downstream from the pond 155

5.1.5 Conclusion 156

5.1.6 Résultats complémentaires 166

5.2 Distribution of pesticides and some of their transformation products in a small lentic waterbody: fish, water and sediment contamination in an agricultural watershed 168

5.2.1 Introduction 172

5.2.2 Materials and methods 173

5.2.2.1 Study site 173

5.2.2.2 Sampling design 174
5.2.2.2.1 Abiotic matrices 174
5.2.2.2.2 Biotic matrix 174
5.2.2.3 Contaminant analysis 175
5.2.2.4 Sample treatments 175
5.2.2.4.1 Water 175
5.2.2.4.2 Sediment 175
5.2.2.4.3 Fish 176
5.2.2.4.4 PPP and TP quantification 176
5.2.2.5 Determination of the total lipid content 179
5.2.2.6 Statistical analysis 179
5.2.3 Results 179
5.2.3.1 Contaminant concentrations in water and sediment 179
5.2.3.2 Contaminant concentrations in fish 182
5.2.3.2.1 Fish whole body 182
5.2.3.2.2 Fish fillet 182
5.2.3.2.3 Lipid content in fish samples 183
5.2.4 Discussion 183
5.2.4.1 Water and sediment compartments 183
5.2.4.2 Fish compartment 185
5.2.5 Conclusions 188
5.3 Flux dissous et particulaire des pesticides d'origine agricole et de certains de leurs produits de transformation en tête de bassin versant : impact de l'étang sur les dynamiques de contaminants 208
5.3.1 Introduction 211
5.3.2 Materials and methods 213
5.3.2.1 Study site and pond characteristics 213
5.3.2.2 Watershed management 213
5.3.2.3 Sampling 214
5.3.2.4 Dissolved phase 214

5.3.2.5 Particulate phase 215
5.3.2.6 Intra pond water and sediment sampling 215
5.3.2.7 PPP and TP analysis 216
5.3.2.7.1 Water samples 216
5.3.2.7.2 Sediment and SP samples 216
5.3.2.8 Data analysis 217
5.3.3 Results and discussion 218
5.3.3.1 Input and output phases 218
5.3.3.1.1 Dissolved fluxes 219
5.3.3.1.2 Particulate fluxes 225
5.3.3.1.3 Total reduction rates 227
5.3.3.2 Intra pond processes 228
5.3.3.2.1 Water column 228
5.3.3.2.2 Sedimentary compartment 231
5.3.4 Conclusion 233
5.4 Résultats complémentaires 241
6 DISCUSSION GENERALE 248
6.1 Pesticides et produits de transformation en tête de bassin versant 249
6.2 Flux de contaminants en tête de bassin versant 253
6.2.1 Abattement de l'étang et répartition dans les matrices environnementales 253
6.2.2 Les processus à explorer 257
6.3 L'étude de cas, atouts et limites 260
6.3.1 Atouts de l'étude localisée 260
6.3.2 Limitations 262
6.4 Perspectives de recherche : l'impact des étangs à l'échelle globale 263
CONCLUSION GENERALE 266
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 268
ANNEXES 291

Figure 1. Le croissant fertile de Mésopotamie, entre le Tigre, l'Euphrate et le Jourdain, et les aires de répartition des premières espèces cultivées (de haut en bas et de gauche à droite : le blé tendre, l'orge, le pois chiche, la lentille, le pois et la vesce amer – taxon comprenant les fèves) par *Yadun et al* (2000) 5

Figure 2. Tonnages en substances actives des secteurs agricoles des 10 pays les plus consommateurs de traitements phytosanitaires (modifié d'après la FAO, 2019) 7

Figure 3. Evolution de l'indicateur NODU-agri entre 2009 et 2018 en France. Rapporté à la SAU totale (hors prairies permanentes), le nombre de traitements à pleine dose par hectare est de 5,7 en moyenne triennale 2016-2018 (Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, 2020) 8

Figure 4. Périodes d'utilisation des différents groupes de pesticides au cours du temps (Dufour, 2017). Les années 1900 à 1940 restent marquées par l'utilisation des pesticides minéraux, alors que les années 1940 montrent un changement des pratiques et l'arrivée des pesticides organiques de synthèse 9

Figure 5. Les étapes de la synthèse des pesticides. Les produits de base servant à la synthèse des pesticides organiques sont les composés organiques végétaux ayant subi une phase de fossilisation. Retravaillé d'après Abubakar et al. (2019) 14

Figure 6. Structures chimiques de certains OC, et formules brutes associées 15

Figure 7. Structures chimiques du glyphosate, parathion et chlorpyrifos, et formules brutes associées 16

Figure 8. Structures chimiques du carbofuran et de l'aldicarbe, et formule brutes associées 17

Figure 9. Structures chimiques et formules brutes associées de la permethrin (pyrèthrinoïde synthétique) et des 6 pyréthrines naturelles (pyréthrine I et II, cinérine I et II et jasmoline I et II), d'après Atkinson et al (2004) 17

Figure 10. Structures chimiques de la nicotine ainsi que deux néonicotinoïdes (thiamethoxam et imidaclopride) et formules brutes associées 18

Figure 11. Contamination généralisée des néonicotinoïdes dans le monde. (A) Répartition mondiale des échantillons de miel, et concentrations associées (ng/g). (B) Pourcentages d'échantillons contaminés par un ou plusieurs néonicotinoïdes. (C) Répartition des différents néonicotinoïdes recherchés par continent. (D) Distribution des concentrations totales en néonicotinoïdes (N = 149) dans les échantillons avec des concentrations supérieures aux LOQ (Mitchell et al., 2017) 19

Figure 12. Structures chimiques de l'atrazine et de la terbutryn et formules brutes associées 20

Figure 13. Structures chimiques de l'acétochlore et du métolachlore et formules brutes associées 21

Figure 14. Caractéristiques physico-chimiques générales des pesticides. Forme moléculaire et masse (m), pression de vapeur (Pv) et constante de Henry (H), solubilité (S), facteur de bio concentration (BCF), coefficient de partage octanol/eau (Kow) et d'adsorption (K_d), constante d'acidité (pKa), temps de dissipation à 50 % (DT_{50}), potentiel de lixiviabilité (GUS). Les paramètres environnementaux (pH,

température, intensité lumineuse, salinité) vont impacter l'ensemble de ces caractéristiques et déterminer le devenir du polluant 22
Figure 15. La dégradation du fipronil dans différents compartiments environnementaux (sol, eau, feuillage) et amenant à l'occurrence de différents TP (fipronil-sulfone, -sulfide, -amide ou -desulfinyl) (Gunasekara et al., 2007) 26
Figure 16. (a) Boxplot des gammes de polarité des contaminants analysés en LC-MS ou GC-MS, et de ceux représentant un manque analytique. Sont également répertoriées (b) les gammes de polarités des contaminants listés sous différentes conventions et réglementations européennes (Reemtsma et al., 2016) 29
Figure 17. Répartition de l'occurrence des produits phytosanitaires et de certains produits de transformation dans les cours d'eau breton en 2019 (BD Osur, Naïades et Lyxea, 2020) 37
Figure 18. Les grands bassins versants de la métropole française (auxquels il faut ajouter les cours d'eau de la Corse). Ils regroupent les fleuves majeurs de France (Meuse, Rhin, Seine, Loire, Rhône, Garonne et Adour). Fonds cartographiques AFB (Olivier Debuf) 40
Figure 19. Procédure d'évaluation des masses d'eau de surface et souterraines selon la DCE. Au niveau des eaux de surface, l'évaluation du statut se fait selon des critères écologiques (biologiques, physiques et chimiques et hydromorphologiques) et chimiques (détection et quantification de substances prioritaires) (Kristensen et al., 2018) 41
Figure 20. Nombre de Groupements d'intérêt économiques et environnementale (GIEE) en France en 2018 (Etat des lieux des GIEE en 2018) 44
Figure 21. Représentation du bassin versant et des éléments qui le composent. Les lignes de partage des eaux définissent les limites du bassin versant. En amont, les précipitations alimentent, par le biais de ruissellement, les ruisseaux de tête de bassin. La confluence des différentes rivières et ruisseaux en aval se fait jusqu'à l'exutoire, point de convergence des eaux du bassin versaant (réalisation Matthieu Nivesse (d'après OIEau), 2018 46
Figure 22. Ordination des cours d'eau selon la classification de Strahler. Les têtes de BV sont caractérisées par les cours d'eau d'ordre 1, représentant la base du réseau hydrographique 47
Figure 23. Cartographie de la partie basse du bassin versant du Mississippi basée sur les résultats de l'algorithme de calcul des ordres de Strahler (SOSC). Les arborescences bleues représentent les cours d'eau de tête de bassin versant, dont l'ordre de Strahler est de 1 ou 2. En rouge le Mississippi d'ordre 10 (Pierson et al., 2008) 49
Figure 24. Evolution de l'effort de recherche, de l'existence de données et des connaissances générales le long des ruisseaux d'ordre décroissants (d'après (Bishop et al., 2008) 53
Figure 25. Réseaux de surveillance DCE 2016-2021 dans la région de Baccarat. Les réseaux qualité Eaux souterraines (triangles), rivières (rond) et lacs (carré) sont représentés. Les réseaux de surveillance rivières ne concernent que les masses d'eau ayant un bassin versant de 10 à 100 km² (AERM, DREAL Grand-Est) 54

Figure 26. Logigramme d'interprétation des écoulements (Source : Les services de l'Etat dans le Gers) 55
Figure 27. Etang d'Axin (gauche) et étang de Gelucourt (droite) insérés dans le paysage agricole et éléments constitutif des réseaux hydrographiques (région du Saulnois, Grand Est) 56
Figure 28. La dénomination de l'étang selon sa position par rapport au cours d'eau, ainsi qu'aux autres étangs. A droite le chenal de dérivation permet de conserver la continuité amont/aval. Une suite d'étang est appelée « en chapelets » (Schlumberger and Girard, 2013) 58
Figure 29. Les éléments majeurs de l'étang de barrage pré LEMA. Représenté après vidange 58
Figure 30. Le cycle piscicole typique d'un étang au cours du temps (Banas et al., 2002). Il est marqué par l'alternance de son niveau d'eau, au cours des quatre phases qui régissent sa dynamique : Remplissage, production, vidange et pêche. Selon les régions une phase d'assec peut également venir terminer le cycle, comme dans la Dombes 60
Figure 31. Les différentes étapes de la pêche d'un étang piscicole Lorrain. De gauche à droite et e bas en haut, mise en place du filet de pêche en amont de la poêle, regroupement des poissons au niveau du moine, oxygénation des poissons durant l'opération de récupération et transfert dans les bacs oxygénés (pêche de l'étang de Videlange, novembre 2020) 61
Figure 32. Répartition des petites (< 0.01 ha) et grandes (> 100 ha) masses d'eau sur le territoire français. De la mare aux grands lacs (Terasmaa et al., 2019) 63
Figure 33. Artificial ponds, inserted in agricultural watersheds, show a diversity of biotic and abiotic processes resulting in potential mitigation of pesticides and transformation products contaminations 71
Figure 34. Artificial ponds main contamination routes (A: wet and dry long-range atmospheric transports, B: atmospheric drift, C: wet and dry deposition, D: direct runoff, E: drain flow) and degradation processes occurring inside them (F: hydrolysis, G: photolysis, H: volatilization, I: sorption, J: microorganism degradation, K: phytoremediation, L: fish related processes)..... 73
Figure 35. Influences of management practices on pesticide remediation efficiency of artificial ponds 86
Figure 36. a) Le site d'étude est situé dans la région du Saulnois, en tête de bassin versant de la Seille, b) l'étang des Châtelains présente une surface en eau de 4,5 ha (longueur de 300 m et largeur de 230 m), pour un volume estimé à plus de 49 000 m^3 (Lazartigues, 2010). A l'amont, deux tributaires principaux constituent les alimentations majeures en eau (1 et 2), et à l'aval un seul ruisseau constitue le canal de vidange..... 104
Figure 37. Précipitions cumulées (mm) enregistrées à la station météorologique de Buh-Lorraine (25 km du site d'étude) durant l'année 2019 ("Infoclimat," 2020) 105
Figure 38. Disposition des parcelles agricoles sur le bassin versant des Châtelains. Les parcelles 1, 2, 3 et 4 font respectivement 15, 12, 12 et 31 ha 106

Figure 39. Disposition des stations d'échantillonnage sur l'étang des Châtelains. UP1 est situé environ 75 m en amont de l'étang, UP2 120 m et DO 35 m en aval de la digue 109
Figure 40. a) Photo du dispositif de mesure *in* situ. b) Représentation des stations de prélèvement placées à UP1, UP2 et DO sur l'étang des Châtelains. Chaque station comprend un débitmètre IFQ (1), une sonde ultra son ULS-02 (2), un capteur doppler Beluga 20° (3), une sonde de turbidité néphélométrique et thermomètre (4) deux échantillonneurs automatiques SIGMA 109
Figure 41. Sections des différents canaux PVC. La hauteur entre le fond du canal et le haut correspond à l'offset de sonde de niveau d'eau 110
Figure 42. Zones de prélèvement mensuel. 1) tributaire, 2) pleine eau et 3) moine 112
Figure 43. Schéma du dispositif de prélèvement des matières en suspension intra-étang. La structure en nid d'abeille permet la sédimentation des MES, en évitant leur remise en suspension (Banas, 2001) 113
Figure 44. Caractéristiques des écoulements aux stations de prélèvement UP1 (vert), UP2 (bleu) et DO (orange). a) Les vélocités moyennes (m/s), b) les volumes totaux, c) les niveaux moyens (mm) et d) les débits moyens (L/s). Pour les moyennes les erreurs types sont représentées 114
Figure 45. Caractéristiques physico-chimiques des stations de prélèvement UP1 (vert), UP2 (bleu) et DO (orange). a) Le pH, b) la turbidité (NTU), c) la concentration en oxygène dissout (mg/L) et d) la température (°C) durant la période de suivi 115
Figure 46. Boxplot : a) Niveau d'eau (mm), en fonction de la méthode de calcul. En moyenne la hauteur d'eau mesurée par la sonde est plus élevée que la mesure manuelle (*p*-value=0.4831), b) Vitesse d'écoulement de l'eau (m/s), en fonction de la méthode de calcul. En moyenne la vitesse d'écoulement mesurée par la sonde Beluga est plus élevée que la mesure manuelle, (*p*-value=0.2372)..... 116
Figure 47. Régressions obtenues par la création de modèles linéaires aux trois stations de prélèvement permettant de déterminer la relation entre MES et valeur de la turbidité (NTU), en grisé l'intervalle de confiance à 95 %..... 117
Figure 48. Principe de la chromatographie liquide et spectrométrie de masse en tandem avec ionisation par électro nébulisation 118
Figure 49. Evolutions des concentrations en prosulfocarbe au cours de l'année aux différentes stations de prélèvement. De gauche à droite UP1, UP2 et DO. En pointillés rouges, la valeur guide environnementale (0,1 µg/L). 166
Figure 50. Flux dissous des molécules détectées dans l'eau au cours de l'année. Les quantités représentées sont en mg, en vert les flux de la station UP1, en bleu UP2 et en orange DO 243
Figure 51. Flux particulaires complémentaires au cours de l'année àUP1, UP2 et DO 245
Figure 52. Concentrations en flufénacet-OXA (ng/L), dans l'eau de l'étang au début (I) et à la fin (O) de l'année 246
Figure 53. Concentrations des composés quantifiés (FQ > 80 %) dans les MES intra étang au cours de l'année 247

Figure 54. Quantités globales (dissous et particulaire) de contaminants (PPP/TP) estimées en amont (UP1+UP2) et en aval (DO) de l'étang sur le cycle 2019 254
Figure 55. Scénarios intra étang sur les contaminants arrivant depuis le BV : (1) Dégradation intra étang, (2) accumulation et (3) contournement des processus de dégradation 257
Figure 56. Les processus susceptibles d'affecter le bilan hydrologique global de l'étang ainsi que le devenir des PPP/TP. (1) Evaporation et précipitations, (2) impact de la végétation intra étang et rivulaire, (3) percolation, (4) prélèvements par les animaux d'élevage, (5) interactions sédiments/colonne d'eau, (6) impact du plancton et (7) des communautés microbiennes 259
Figure 57. Répartition des étangs lorrains sélectionnés dans le cadre de l'étude par POCIS et bassins versants associés. Au total, 13 étangs ont fait l'objet d'un suivi (11 dans la zone représentée), caractérisés par des BV avec des occupations des sols diverses (forestier, agricole) et des gestion différentes (conventionnelle, biologique). Pour chaque étang, un triplicat a été exposé en amont et un en aval 264

Tableau 1. Classement des pesticides selon les organismes ciblés, modifié d'après Gavrilescu (2005) 11
Tableau 2. Critères de classification de l'OMS (2019), alignés aux critères du système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) 13
Tableau 3. Classification de la volatilité d'un composé selon la constante de Henry (EPA, 2008)..... 23
Tableau 4. Classification de la mobilité selon le K_{OC} (EPA, 2008)..... 24
Tableau 5. Composés potentiellement biodégradés par certaines communautés microbiennes..... 27
Tableau 6. Fonctions écologiques et caractéristiques des ruisseaux de tête de bassin versant, les rendant attrayant pour les organismes, dont certains exemples sont mis en évidence (Richardson, 2019) 50
Tableau 7. Résumé des traitements phytosanitaires effectués sur les différentes parcelles entre 2017 et 2019, récupérés suite aux entretiens avec l'agriculture 107
Tableau 8. Liste des composés (substances actives et produits de transformation) suivis durant l'étude, dans les différents compartiments environnementaux et caractéristiques physico-chimiques associées 123
Tableau 9. Fréquences de détection et de quantification du prosulfocarbe et du TCP (3,5,6-trichloro-2-pyridinol) aux différentes stations de prélèvements durant la période d'échantillonnage 166
Tableau 10. Flux de PPP et de TP dans les deux ruisseaux amont (i. e. UP1 et UP2) ainsi qu'à l'aval de l'étang (DO) dans la fraction dissoute et particulaire, ainsi que les taux de réduction associés. 241
Tableau 11. Quantités (mg) en contaminants en amont/aval de l'étang, de février à décembre 2019 et réductions (%) associées. Les réductions positives présentent un abattement et les réductions négatives indiquent un rejet, en aval de l'étang..... 255

AMPA
Acide aminométhylphosphonique..... *35*
ANSES
Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail..... *38*
BCF
Facteur de bio concentration *22*
BV
Bassin versant *1*
CAS
Chemical Abstract Service *11*
CPO
Chlorpyrifos-oxon *119*
DCE
Directive cadre sur l'eau, 2000/60/EC *39*
DEA
Desethylatrazine *123*
DEDIA
Desethyldeisopropylatrazine *123*
DIA
Deisopropylatrazine..... *123*
DPC
Desphenyl chloridazon *123*
DT_{50}
Temps de dissipation à 50 %..... *15*
ESA
Acide éthanesulfonique..... *123*
FAGE
Filière aquacole du Grand Est *64*
FAO
Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture..... *1*
GUS
Potentiel de lixiviation de Gustafson *22*
H
Constante de Henry *22*
HPLC-MS/MS
Chromatographie liquide haute performance et spectrométrie de masse en tandem *101*
IM
N-methyl(6-chloro-3-pyridyl)methylamine ... *125*
IUPAC
International Union for Pure and Applied Chemistry *11*
K_{FOC}
Coefficient d'adsorption normalisé de Freundlich..... 127
K_{oc}/Kd
Coefficient de sorption 22
LC-MS
Chromatographie liquide et spectrométrie de masse..... *28*
LD50
Dose létale médiane *13*
LEMA
Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques *39*
LOD
Limit of detection *118*
Log P
Coefficient de partage octanol/eau..... *18*
LOQ
Limit of quantification *119*
MCPA
4-chloro-o-tolyloxyacetic acid *124*
MES
Matières en suspension..... *2*
MMTA
Metsulfuron-Me-Triazine-Amine..... *124*
NOA

Anilino propanoic acid *125*

NODU

Nombre de doses unités *8*

NQE

Normes de qualité environnementales *41*

NTU

Nephelometric turbidity units *116*

OC

Organochlorés *12*

OMS

Organisation Mondiale de la Santé *13*

OP

Organophosphorés *15*

OXA

Acide oxoacétique *123*

PISC

Programme International sur la Sécurité Chimique *13*

POP

Polluants organiques persistants..... *12*

PPDB

Base de donnée de propriétés des pesticides . *27*

PPP

produits de protection des plantes *6*

QSARs

Quantitaive Structure Activity Relationships... *29*

QuEChERS

Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe *120*

REACH

Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals, 1907/2006/CE *38*

SDAGE

Schémas Directeurs d'Aménagement des Eaux *39*

TCP

Trichloropyridinol *126*

TP

Transformation products..... *2*

TRH

Temps de résidence hydraulique..... *114*

TZMU

Thiazolyl methylurea *126*

USEPA

Agence Américaine de Protection de l'Environnement..... *6*

VGE

Valeur guide environnementale *167*

INTRODUCTION GENERALE

Entre 1990 et 2018, les quantités totales en pesticides vendues et/ou utilisées à travers le monde dans le secteur de l'agriculture sont passées de 2 300 000 à plus de 4 000 000 de tonnes de substances actives selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO, 2020). Trois continents se partagent plus de 95% de ces quantités : l'Asie (52,8%), les Amériques (30%) et dans une moindre mesure, l'Europe (13,8%). Le marché des pesticides est rentable et, en 2016, le chiffre d'affaire de la plus importante entreprise phytopharmaceutique (Syngenta) était de plus de 10 milliards de dollars (20 en 2019) devant Bayer et BASF (Umetsu and Shirai, 2020), laissant entrevoir l'importance non négligeable des pesticides dans l'économie mondiale. Pourtant, selon certaines estimations, les productions agricoles majeures (blé, riz, maïs, pomme de terre et soja) subissent entre 17 et 30% de pertes du fait de ravageurs et de pathogènes (Savary et al., 2019). Si de nombreux impacts écologiques et sanitaires peuvent être mis en lien avec l'utilisation de pesticides (Kim et al., 2017; Topping et al., 2020; Wintermantel et al., 2020), les systèmes de production agricole sont encore majoritairement dépendants de leur utilisation. Les coûts des traitements s'avèrent encore trop peu dissuasifs en comparaison des pertes induites par les organismes nuisibles pour qu'une réduction significative à leur recours soit assurée. Le pacte vert pour l'Europe, bien que s'appuyant sur ce constat et sur le succès danois en politique de réduction des usages de produits de traitement, ne prévoit pas à ce jour de nouvelle taxation notable de ces produits de traitement et n'envisage ce scénario qu'à moyen voire, à long terme.

Si des changements s'opèrent tant au niveau de l'exploitation que du consommateur, ils n'en restent pas moins longs et complexes à mettre en œuvre et à généraliser. La recherche de moyens alternatifs, efficaces et pertinents à une échelle globale apparait donc comme une nécessité afin de remédier aux pollutions anthropiques engendrées par l'utilisation des pesticides ces 60 dernières années. Cette pollution est susceptible de toucher tous les écosystèmes terrestres et aquatiques, par des transports incontrôlés hors des zones d'utilisation. L'eau est en effet un bon vecteur des pesticides, qu'ils soient dissous ou sorbés, en les transportant jusqu'aux masses d'eau où ils peuvent avoir une incidence sur l'ensemble des systèmes aquatiques. C'est dès la tête des réseaux hydrographiques que les transferts dissous et particulaires sont susceptibles de se produire : les petits cours d'eau sont contigus aux terres arables, permettant des échanges intenses. Ces masses d'eau représentent pourtant des écosystèmes à forte valeur écosystémique, tant en termes de biodiversité (Meyer et al., 2007; Richardson, 2019) que de qualité des masses d'eau situées en aval (Lowe and Likens, 2005). L'enjeu de protection de ces milieux est donc important.

C'est en tête de bassin versant (BV) que sont présents les premiers moyens d'atténuation des pollutions anthropiques d'origine agricole. En effet, selon des études récentes (Gaillard et al., 2016, 2015), les étangs piscicoles de barrage représenteraient non seulement un moyen de production piscicole extensif, mais également un outil efficace d'atténuation des contaminations en pesticides organiques. En

tamponnant les concentrations et les quantités de pesticides dissous d'amont en aval, ils permettent une conservation des écosystèmes et de la qualité de l'eau. Cependant, la compréhension de ces systèmes artificiels historiques reste limitée et plusieurs aspects de cette voie de remédiation restent à explorer.

Les objectifs principaux de ces travaux de recherche concernent tout d'abord l'état des cours d'eau de tête de BV. Les pesticides organiques étant sujets à dégradation et à sorption sur les matières en suspension (MES), différents niveaux de contamination sont attendus, au niveau particulaire mais également au niveau des produits de transformation (TP, pour *transformation products*). En recherchant dans les cours d'eau de tête de BV un large nombre de pesticides ainsi que certains de leurs TP (fractions dissoute et particulaire), nous apporterons des données environnementales novatrices sur l'état de ces systèmes remarquables. Parallèlement, les données acquises permettront d'appréhender l'incidence de l'étang sur les pollutions en pesticides ainsi que leurs TP. La réduction combinée des concentrations et des flux de contaminants présents dans les fractions dissoute et particulaire permettra de repositionner le rôle de l'étang dans ces dynamiques complexes. Enfin, certains compartiments biotiques et abiotiques seront étudiés afin d'affiner la compréhension des processus intervenant au niveau de l'étang et préciser leurs rôles dans la remédiation observée.

La première partie du manuscrit fera un focus sur les pesticides organiques, leur occurrence au niveau des masses d'eau et les étangs piscicoles, en terminant sur une partie dédiée aux processus de rétention/transformation/mobilisation susceptibles de s'y produire. La seconde partie du manuscrit présentera les matériels et méthodes mis en place afin de répondre aux objectifs fixés. La troisième partie sera consacrée à la présentation des résultats sous forme de publications scientifiques, puis le manuscrit se terminera par une discussion générale sur l'ensemble des travaux et résultats de thèse, ainsi que par une courte conclusion.

1 LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES : POLLUTION DIFFUSE, DURABLE ET GLOBALE DES ECOSYSTEMES TERRESTRES ET AQUATIQUES

Chapitre 1

Chapitre 2

Chapitre 3

Chapitre 4

Chapitre 5

Chapitre 6

1.1 L'agriculture, au cœur des sociétés humaines

L'agriculture est la pierre angulaire de toute civilisation. Sans elle, aucune population humaine n'aurait pu croître et atteindre le développement de ses systèmes économiques, éducatifs ou encore technologiques, présents dans le monde aujourd'hui (Tauger, 2020).

Produire durablement et de manière variée sa nourriture, tout en sécurisant cette production permet le maintien et le développement des individus. La première stratégie adoptée par l'Homme pour répondre à ses besoins alimentaires a été celle des groupes nomades qualifiés de « chasseurs-cueilleurs » durant le Paléolithique. Puis, il y a près de 10 000 ans, durant la « révolution du néolithique », la sédentarisation de certains groupes, notamment suite à des modifications du climat résultant de la dernière période glaciaire et ayant permis la création d'importantes réserves alimentaires, a mené à l'apparition de l'agriculture. L'Homme est alors passé d'un modèle où l'environnement naturel exerçait le contrôle, à un modèle dans lequel c'est lui-même qui exerce un contrôle sur l'environnement (Brown et al., 2009). De nombreuses données archéologiques situent le berceau de l'agriculture dans le « *croissant fertile* » en Mésopotamie, correspondant à la première révolution agricole (Jaradat, 1998). Cette région englobe les terres fertiles des vallées du Tigre, de l'Euphrate et du Jourdain (Figure 1). Certaines études montrent cependant que le croissant fertile n'est qu'une des grandes régions ayant vu naître les premiers modèles agricoles. Avec elle, la Mésoamérique, la région du Yangtze en Chine et certaines régions d'Amérique du sud, sont également reconnues pour leurs contributions au développement de l'agriculture dans le monde. Elles ont vu respectivement naître les cultures de maïs, de riz et de pommes de terre ainsi que de cacahuètes. Les agriculteurs primitifs du croissant fertile sont quant à eux à l'origine de la domestication du blé, de l'orge, du lin, de la lentille, des pois et pois chiches (Brown et al., 2009; Lev-Yadun et al., 2000).

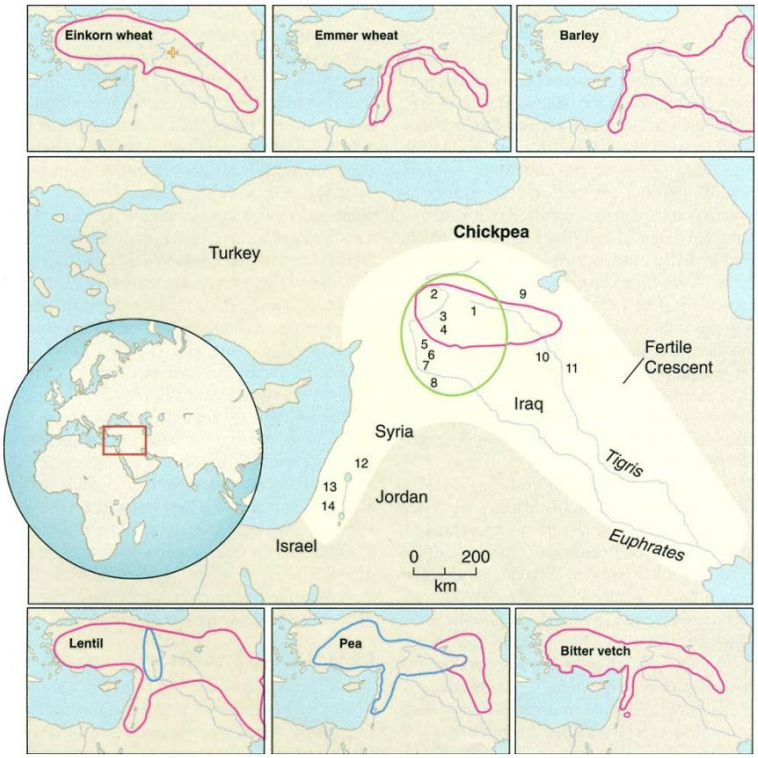


Figure 1. Le croissant fertile de Mésopotamie, entre le Tigre, l'Euphrate et le Jourdain, et les aires de répartition des premières espèces cultivées (de haut en bas et de gauche à droite : le blé tendre, l'orge, le pois chiche, la lentille, le pois et la vesce amer – taxon comprenant les fèves) par *Yadun et al* (2000)

Par la suite et potentiellement avant l'apparition de l'agriculture à grande échelle (protoagriculture), de nombreuses régions du monde ont vu apparaître des pratiques agricoles. Il semblerait que le développement de ces systèmes agraires se soit fait ponctuellement à travers le monde et à différentes époques selon les régions. A la base de ces systèmes agricoles primitifs se trouve la culture d'espèces végétales telles que le blé et le seigle, ainsi que la domestication de différentes espèces animales comme certains ovins ou porcins. L'augmentation des productions alimentaires résultant de la maîtrise et des connaissances des agriculteurs a mené peu à peu à une diminution de leurs effectifs et de ce fait, à la naissance de sociétés hiérarchisées (Tauger, 2020).

Durant les siècles qui suivirent, l'agriculture s'est graduellement imposée, devenant le modèle prépondérant de production des ressources alimentaires. Il a bien entendu connu des temps laborieux, comme celui du Petit Âge glaciaire entre 1500 et 1800, ayant particulièrement impacté l'Europe (Tauger, 2020). Cependant, l'agriculture est restée bien implantée et a connu des évolutions continuelles, bien que mineures si l'on prend en compte les progrès réalisés durant le 20e siècle.

Un des tournants majeurs peut être vu d'une perspective économique. Entre le 18e et le 20e siècle, l'orientation graduelle des systèmes agricoles, encore essentiellement considérés comme étant des modèles de subsistance, vers un fonctionnement basé sur la production de denrées commercialisables (production marchande) est considéré comme une seconde révolution agricole. Elle est particulièrement

marquée en Europe et en Amérique, et par la suite aux différents pays colonisés. Cette réorientation des systèmes agraires s'est faite au lendemain de fortes famines, notamment celle induite par le mildiou (*Phytopthoria infestans*) sur les cultures de pomme de terre en Europe dans les années 1840 et ayant causé la mort de plus d'un million d'Irlandais (Özkara et al., 2016). L'évolution et la métamorphose des systèmes et pratiques agricoles s'étend de la seconde moitié du 18e jusqu'à la fin du 19e siècle. L'apparition du capitalisme dans les pays comme les Etats-Unis d'Amérique et de plusieurs pays européens se traduit par des investissements importants dans le développement des systèmes agronomiques, évolutions qui se répandent par la suite aux différents pays colonisés qui rentrent à leur tour dans la course vers la production agricole (Tauger, 2020).

En Europe, c'est à la fin de la seconde guerre mondiale, lorsque les économies, affaiblies par la guerre, bénéficièrent de l'aide des Etats-Unis notamment par le biais du plan Marshall, que le développement des **systèmes agricoles** a été le plus conséquent. En investissant dans la recherche pour **l'agronomie**, des moyens ont été développés pour **maximiser** et **protéger** les **rendements** des cultures. Cette protection s'est faite par le biais de traitements à base de **produits phytosanitaires** mais cette fois-ci avec le concours d'une autre évolution qu'a été la **chimie organique**.

1.2 Les produits phytosanitaires dans l'agriculture d'aujourd'hui

1.2.1 Définition générale

Les produits phytosanitaires, phytopharmaceutiques ou encore produits de protection des plantes (PPP), sont souvent regroupés sous un même terme : pesticides. Ces derniers sont définis par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (USEPA) comme : « Substance ou mélange de substances ayant pour but de prévenir, détruire, repousser ou atténuer tout nuisible, utilisée comme régulateur, défoliant ou dessiccant des plantes, mais également en tant que stabilisateur d'azote. »

Les produits pesticides sont composés d'une fraction inerte (c.-à-d. adjuvant) et d'une fraction active. La fraction inerte ne correspond cependant pas à des composés non toxiques (Mesnage and Antoniou, 2018), mais elle est soumise à une réglementation qui lui est propre. Dans la suite du manuscrit, nous nous focaliserons sur la fraction active des pesticides. Les ingrédients actifs représentent les substances chimiques qui agissent sur les nuisibles ciblés et sont identifiés par leur nom sur le produit pesticide ainsi que leur pourcentage en masse. Dans le cas d'un stabilisateur d'azote, la substance active correspond à un ingrédient qui empêchera ou entravera le processus de nitrification, de dénitrification, de volatilisation de l'ammoniac ou de production d'uréase par une action sur les bactéries du sol (EPA, 2019).

Selon une approche strictement réglementaire, au niveau européen, le terme pesticide fait référence aux antiparasitaires vétérinaires (Directive 2004/28/CE), aux produits biocides (Règlementation

528/2012/CE), aux antiparasitaires humains (Directive 2004/27/CE) et bien entendu aux produits phytopharmaceutiques (Règlementation 1107/2009/CE). Dans la suite de ce manuscrit, les pesticides feront uniquement référence aux produits utilisés à des fins **phytopharmaceutiques**, c'est-à-dire aux préparations dont la fonction est la **protection** des **végétaux** ainsi que les produits de culture. Une fois appliqués dans l'environnement, leur but est de repousser, contrôler ou tuer des organismes cibles qui ont un effet délétère sur les cultures, qualifiés de pestes. Ces dernières sont généralement définies comme l'ensemble des espèces animales, végétales ou fongiques mettant en péril la nourriture, la santé ou le bien-être de l'homme.

Les pesticides sont aujourd'hui largement répandus et utilisés dans le domaine de l'agriculture, qui est le secteur où leur consommation est la plus importante (Notarnicola et al., 2017). Si l'on prend en compte les pesticides utilisés et vendus dans le secteur agricole, les quantités mondiales sont passées de 2,3 millions de tonnes dans les années 1990 à plus de 4 millions de tonnes en 2018 (FAO, 2019). D'après la même source, la France, représentant plus de 15 % des surfaces agricoles européennes, est placée en 6e position avec 85 000 tonnes de substances actives consommées par le secteur agricole en 2018 (Figure 2). Comme montré précédemment, l'Europe porte près de 14 % du marché des PPP, nous pouvons donc estimer que la France est représentative de la moyenne européenne.

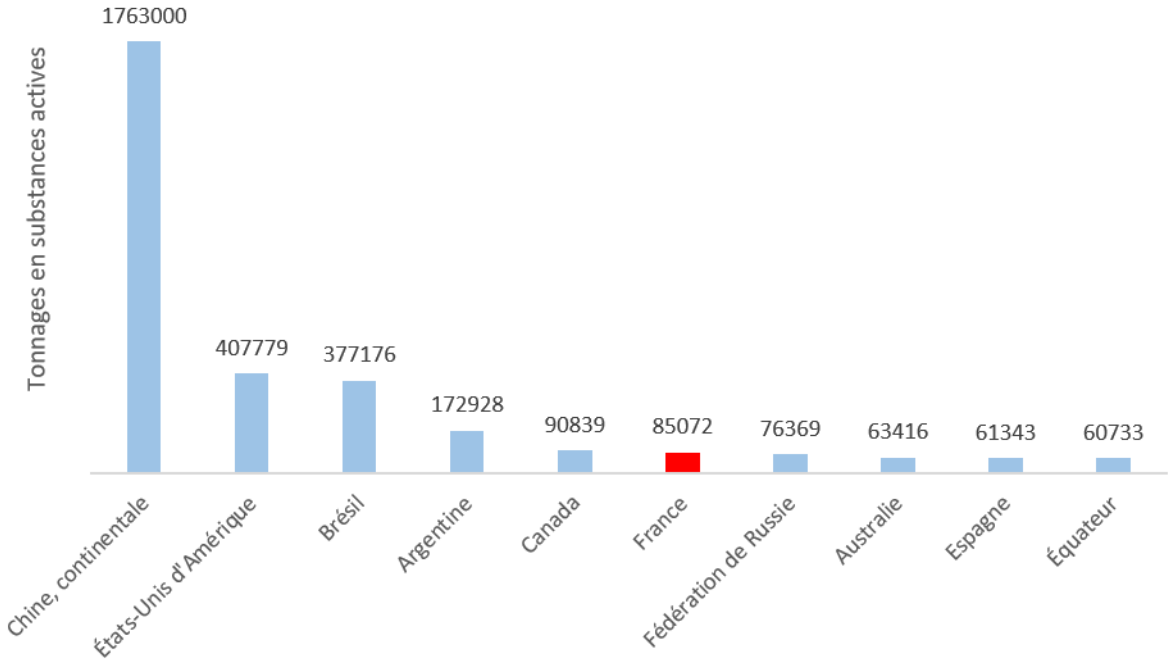


Figure 2. Tonnages en substances actives des secteurs agricoles des 10 pays les plus consommateurs de traitements phytosanitaires (modifié d'après la FAO, 2019)

En France, entre 2009 et 2018 et malgré le plan écophyto (2008-2018), la quantité moyenne de substance active appliquée par hectare de terres cultivées est passée de 3,3 kg/ha à plus de 4,4 kg/ha (FAO, 2019). Cependant, considérer uniquement l'évolution des quantités utilisées est insuffisant à la compréhension

des problématiques liées aux pesticides car le développement de nouvelles substances actives permet d'augmenter la toxicité pour les organismes ciblés, notamment afin de lutter contre les phénomènes de résistances pouvant se développer chez ces derniers (de Souza et al., 2020). A ce niveau, l'évolution du nombre de doses unités (*i.e.* indicateur NODU) est informatif. Il permet de mettre en évidence l'intensité d'utilisation des pesticides, par substance et par année, en faisant le rapport quantité vendue d'une substance (kg de substance active) sur la dose unité de cette substance (kg/ha). En outre, il prend en compte la substitution de certaines substances actives par des produits plus efficaces à moindre dose. En France, entre 2009 et 2015, le NODU-agri montre une progression globale de près de 17 % (Guichard et al., 2017b), tendance qui, selon le plan Ecophyto, serait confirmée entre 2016 et 2018 (Figure 3), atteignant 126 millions d'hectares en 2018 (Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, 2020).

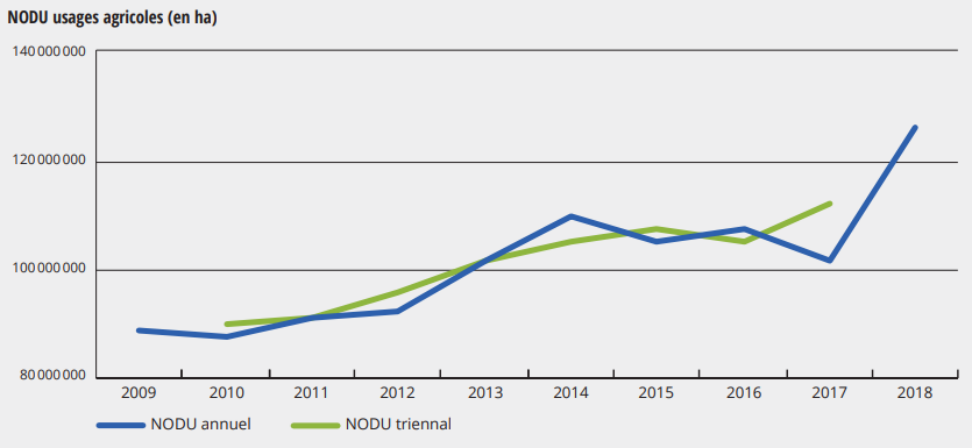


Figure 3. Evolution de l'indicateur NODU-agri entre 2009 et 2018 en France. Rapporté à la SAU totale (hors prairies permanentes), le nombre de traitements à pleine dose par hectare est de 5,7 en moyenne triennale 2016-2018 (Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, 2020)

1.2.2 Les pesticides de synthèse et la révolution verte, basculement des années 1940

La plupart des substances utilisées avant les années 1900, bien que néfastes pour l'homme voire mortelles, comme l'arsenic, utilisé en tant que poison pour sa toxicité et son absence de goût (Nriagu, 2002), étaient des substances présentes en l'état dans l'environnement. D'un point de vu coévolutif, la présence à l'état naturel de ces composés suggère que si certains organismes y étaient sensibles, d'autres l'étaient moins (Gavrilescu, 2005). L'arrivée et le développement de la chimie organique a entraîné l'apparition de substances synthétiques ne suivant pas cette logique. La présence et les effets des pesticides agrochimiques dans le sol et l'atmosphère ainsi que dans la quasi-totalité des écosystèmes terrestres et aquatiques, engendre aujourd'hui des défis environnementaux et sanitaires majeurs (Carvalho, 2017; Özkara et al., 2016). La Figure 4 représente le basculement des traitements phytosanitaires durant le 20e siècle. Les substances minérales ou organiques naturelles (arsenic, cuivre, soufre, nicotines) sont délaissées au profit de substances organiques synthétiques dont le développement est rendu possible par les progrès réalisés dans le domaine de la chimie.

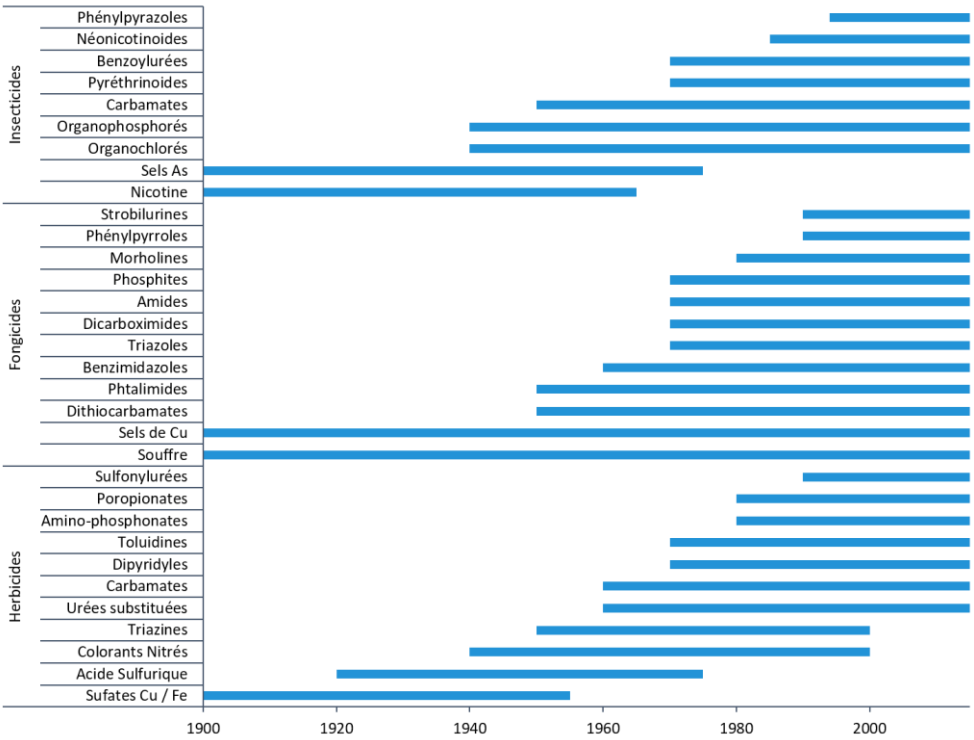


Figure 4. Périodes d'utilisation des différents groupes de pesticides au cours du temps (Dufour, 2017). Les années 1900 à 1940 restent marquées par l'utilisation des pesticides minéraux, alors que les années 1940 montrent un changement des pratiques et l'arrivée des pesticides organiques de synthèse

Les deux guerres mondiales, et plus particulièrement la seconde, ont donné naissance à des composés organiques utilisés à des fins militaires et notamment des substances appartenant aux organophosphorés tels que le tabun, le sarin ou encore le soman (Kloske and Witkiewicz, 2019). Bien que résultant de travaux sur le développement de produits insecticides, ces agents neurotoxiques font partie des produits chimiques synthétisables, les plus léthaux, agissant de manière irréversible sur l'inhibition de l'acétylcholinestérase (Bigley and Raushel, 2019). Cependant, c'est bien durant la période de l'après-guerre que les états se sont investis dans la recherche et le développement des sciences agronomiques (Tauger, 2020). Le lancement de cette dynamique s'est fait dans l'objectif de sécuriser le secteur alimentaire et de relever les populations lourdement affectées par les conflits. Ce tournant marque le début de la **révolution verte**. Cette dernière, tout comme l'apparition de l'agriculture, ne se fait pas de manière homogène et certains pays comme les Etat-Unis et le Japon en sont des précurseurs dès le début du 20e siècle. Des variétés à haut rendement et fortement dépendantes aux engrais ont été développées par croisement. Aux Etats-Unis, certains agronomes découvrirent les processus d'hybridation du maïs, permettant une augmentation des rendements, de même qu'au Japon où une variété de riz particulièrement productive a été découverte, *shinriki*, traduit comme « le pouvoir des dieux » (Tauger, 2020).

Cependant, pour de nombreux autres pays, notamment européens comme la France, la révolution verte n'a débuté qu'au sortir de la seconde guerre mondiale, par le biais d'un investissement dans la recherche

pour le développement de l'agriculture. Ce dernier se traduit par la création de programmes scientifiques dans les universités et les institutions de recherche mais également des organisations non gouvernementales (Tauger, 2020). La création de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (Food and Agricultural Organization, FAO) en 1945, est un exemple concret de la volonté de nombreux pays de rendre l'agriculture plus productive afin de supprimer la faim dans le monde, comme sa devise le suggère (*Fiat panis*, « qu'il y ait du pain »). En France, la fondation de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA, aujourd'hui INRAE) en 1946 est également motivée par une demande sociétale de sécurité alimentaire et doit permettre, en conciliant science et technologie, le développement rapide du secteur agricole. Deux axes majeurs dirigent l'institut : l'amélioration des **techniques** de **production** et la sélection **génétique** des espèces **animales** et **végétales**. Après 15 années d'activité, la France est autosuffisante en termes d'alimentation.

Un premier obstacle a été franchi concernant les limitations posées par la présence de composés essentiels dans les sols tels que le phosphore et l'azote, sous sa forme réactive, c'est-à-dire biodisponible pour les organismes. L'utilisation de la méthode militaire Haber-Bosch, découverte au début des années 1900, permet la production d'engrais de synthèse et issus d'azote atmosphérique (sous sa forme inerte, N_2). Le phosphore, généralement considéré comme facteur limitant (avant l'azote), a bénéficié de découvertes plus anciennes et est tiré de roches phosphorées en quantités importantes depuis la fin du 19e siècle.

Le second défi auquel devait répondre l'agriculture moderne concerne la sensibilité des cultures aux ravageurs. La réponse a été apportée au milieu des années 1940 avec l'apparition des **premiers pesticides organiques de synthèse** issus des techniques de chimie organique (Millet and Bedos, 2016). Aux Etats-Unis, 140 tonnes des pesticides étaient épandues dans les champs en 1940, principalement des substances organiques provenant des plantes ainsi que des traitements à base d'éléments trace métalliques. Dans les années 90, plus de **20 000 produits à base de pesticides** étaient répertoriés par l'USEPA (Gavrilescu, 2005).

1.2.3 Les pesticides organiques de synthèse

Les pesticides actuellement utilisés en agriculture conventionnelle sont majoritairement des pesticides organiques, potentiellement sélectifs (action ciblée), avec une composition carbonée (Jeschke and Nauen, 2008). Ils peuvent être classés selon leur mode d'action (Tableau 1) ou selon leur structure chimique (organochloré, pyréthrinoïde, néonicotinoïde, …). Actuellement, 1 300 substances actives sont présentes sur les marchés des traitements phytosanitaires, dont plus de 450 sont potentiellement utilisées dans l'Union Européenne (Nagy et al., 2020).

Ces substances présentent généralement un assemblage atomique complexe et disposent donc de deux dénominations. La première donne un nom commun et est facilement utilisable et identifiable. Par

exemple, le flufénacet fait référence à un herbicide de la famille de oxyacétamides, et son nom, provenant de l'industriel qui le produit, est approuvé par l'Organisation Internationale pour la Standardisation (ISO). Certaines molécules possèdent cependant plusieurs noms, tel que le bentazone, aussi appelé le bendioxide (Lewis et al., 2016). La seconde énumère les différentes fonctions chimiques en donnant leur position dans la structure de la molécule. Elle peut provenir du système International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ou du Chemical Abstract Service (CAS). Ainsi, au flufénacet correspondent deux dénominations : En se basant sur le système CAS, le flufénacet correspond au N-(4-fluorophenyl)-N-(1-methylethyl)-2-[[5-(trifluoromethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]oxy]acetamide. L'IUPAC donne une dénomination différente de 4'-fluoro-N-isopropyl-2-[5-(trifluoromethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yloxy]acetanilide mais correspondant au même composé. Le système CAS donne en plus de la dénomination « chimique », un numéro unique assigné à chaque molécule. Chacune est également défini par sa masse molaire, sa pureté minimale et par la présence d'impuretés pertinentes (Agritox data base, 2021). Les noms donnés par l'IUPAC et le CAS sont complexes et peu ergonomiques, nous leur préfèrerons donc ici les noms communs. Cependant le numéro CAS est appréciable afin de valider l'identification d'une substance.

Tableau 1. Classement des pesticides selon les organismes ciblés, modifié d'après Gavrilescu (2005)

Types	**Activités**
Algicides	Contrôlent des algues dans les masses d'eau, également dans les piscines
Antimicrobiens	Suppriment les microorganismes pathogènes
Produits d'attraction	Attirent des organismes spécifiques, en utilisant des substances chimiques naturelles de type phéromones, qui ont pour but de désorienter les comportements reproductifs de certaines espèces d'insectes
Avicides	Contrôlent des oiseaux ravageurs
Biopesticides	Substances naturelles ayant des propriétés de type pesticide
Défoliants	Induisent une perte foliaire chez les espèces végétales visées, notamment pour aider le processus de récolte
Dessiccants	Induisent une dessication des plantes ou insectes visés, généralement utilisé en laboratoire
Fumigants	Produisent des vapeurs ou des gaz pour contrôler les maladies ou insectes provenant du sol ou de l'air
Fongicides	Suppriment les champignons qui infectent les plantes ou les animaux
Herbicides	Contrôlent les mauvaises herbes et autres végétaux nuisibles qui poussent ou qui sont en concurrence avec une espèce souhaitée
Régulateurs de croissances des insectes (RCI)	Accélèrent ou retardent les taux de croissance des insectes
Insecticides	Contrôlent les insectes qui nuisent aux plantes ou animaux
Acaricides	Contrôlent les acariens qui se développent sur les plantes ou les animaux
Molluscicides	Contrôlent les escargots et les limaces
Nématicides	Contrôlent les nématodes qui nuisent aux plantes ou animaux

Ovicides	Contrôlent les œufs des insectes (par application d'huiles de pétrole à faible teneur en soufre)
Piscicides	Contrôlent les poissons
Régulateurs de la croissance des plantes	Accélèrent ou retardent la croissance des plantes
Prédatrices	Contrôlent les nuisibles vertébrés
Répulsifs	Repoussent les nuisibles (moustiques, puces, tiques, mouches)
Rodenticide	Contrôlent les rongeurs

Le premier pesticide synthétisé en quantité suffisante pour une utilisation mondiale à partir des années 1945 est le dichlodiphényltrichloroéthane ou DDT (synthétisé au 19e siècle) et fait partie du groupe des organochlorés (OC). Ses propriétés insecticides ont été mises en évidence par Paul Hermann Müller en 1939 et notamment son efficacité contre les arthropodes (Zacharia, 2011). Il a été largement utilisé durant la seconde guerre mondiale comme traitement des soldats contre certains insectes vecteurs de maladies telles que le typhus exanthémique, transmis par le pou du corps, ou le paludisme (*i.e.* malaria), véhiculé par les anophèles infectés. Sa première utilisation à large échelle s'est faite entre 1943 et 1945 durant une épidémie de typhus à Naples (Dunlap, 2014). Après la guerre, il a été largement épandu sur les cultures et utilisé pour un usage domestique. C'est notamment l'usage massif et général du DDT qui a permis de mettre en évidence ses impacts environnementaux et sanitaires (Beard, 2006; J. Blus, 2003). Il a été estimé qu'entre 1940 et 1970, 2 millions de tonnes de DDT ont été utilisées dans le monde (Baris et al., 1998). A titre de comparaison, l'usage mondial du glyphosate depuis 1974 représente plus de 8,4 millions de tonnes (Sharma et al., 2019).

Le DDT va être très largement mis à profit dans le secteur agricole (80 % des usages entre 1940 et 1970), jusqu'à son interdiction, ayant commencé en Suède à partir des années 1970 (Vladimir et al., 2002). Il est encore utilisé dans certains pays en voie de développement dans un but purement sanitaire, notamment afin de lutter contre la malaria. Cependant, son impact sur l'environnement et la faune sauvage ainsi que ses lourds effets sur la santé humaine (mis en avant par le livre de Rachel Carson, *Silent spring* dès 1962) vont le conduire à être classé parmi les premiers polluants organiques persistants (POP) par la convention de Stockholm de 2004. Il en est de même pour 9 autres substances du même groupe (aldrine, chlordane, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobènzene, mirex, toxaphène) et de 3 familles de produits industriels, qui forment *les Dirty Dozen*. Aujourd'hui, 9 molécules supplémentaires ont été ajoutées à la liste, dont le lindane et la chlordécone, deux insecticides organochlorés. Le lindane est un pesticide à large spectre, produit durant les années 1940, présentant une demi-vie élevée (700 à 2300 jours selon les sources), détecté dans certains fluides humains, tels que le sang ou les liquides amniotiques, et pouvant causer des disfonctionnements importants du système respiratoire (Kumar and Pannu, 2018). La chlordécone, elle, est notamment la source d'une pollution globale des sols dans les Antilles françaises, ayant par la suite mené à une crise sanitaire, notamment induite par la consommation d'animaux d'élevage contaminés (Saint-hilaire, 2018).

1.3 Classification des pesticides

1.3.1 Classification basée sur la dangerosité

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a mis en place une classification simple des différents pesticides existant dans le cadre du Programme International sur la Sécurité Chimique (PISC) de 1980, afin de classer, par dangerosité (pour l'Homme et l'environnement), les pesticides (Tableau 2). La classification adoptée par l'OMS différencie les formes dangereuses des formes moins dangereuses de chaque pesticide, en se basant non seulement sur la toxicité de la substance active mais également de ses formulations possibles (OMS, 2019). L'évaluation de la dangerosité des différents composés est basée sur des données de toxicité orale et cutanée chez le rat (la valeur la plus restrictive étant toujours préférée).

Tableau 2. Critères de classification de l'OMS (2019), alignés aux critères du système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals)

		LD50 chez le rat (mg/kg de poids corporel)	
Classe		Orale	Cutanée
Ia	Extrêmement dangereux	<5	<50
Ib	Hautement dangereux	5-50	50-200
II	Modérément dangereux	50-2000	200-2000
III	Légèrement dangereux	>2000	>2000
U	Peu susceptible de présenter un risque aigu	5000 ou plus	

1.3.2 Classification basée sur la structure chimique

La synthèse des pesticides organiques est généralement basée sur des hydrocarbures aromatiques résultant de la chimie du pétrole (Mesnage and Séralini, 2014). Les chaînes carbonées utilisées pour la synthèse des produits phytosanitaires modernes proviennent donc de végétaux fossilisés (Figure 5).

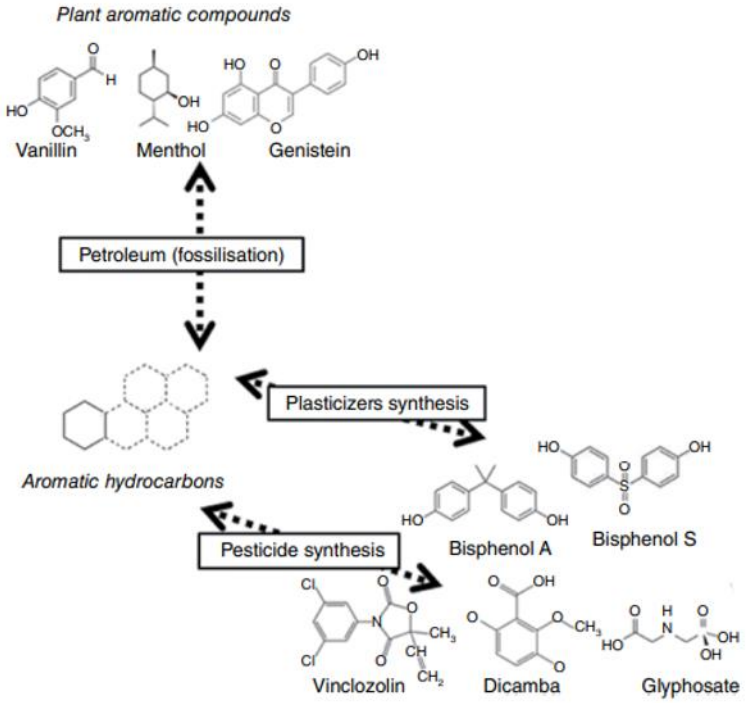
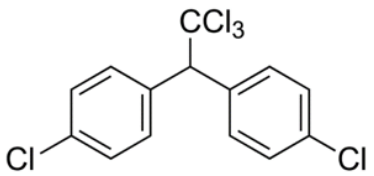


Figure 5. Les étapes de la synthèse des pesticides. Les produits de base servant à la synthèse des pesticides organiques sont les composés organiques végétaux ayant subi une phase de fossilisation. Retravaillé d'après Abubakar et al. (2019)

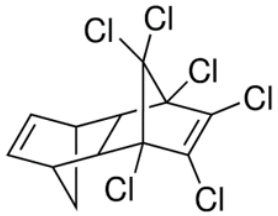
Les hydrocarbures aromatiques sont identifiables dans les structures des composés synthétisés. Si nous nous basons sur la structure chimique des pesticides organiques, et en sachant cependant que leur diversité est plus large, alors 7 grands groupes sont communément reconnus et englobent une grande partie des pesticides actuellement sur le marché : les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les pyréthrinoïdes, les néonicotinoïdes, les aminobenzènes et les composés azotés hétérocycliques (Özkara et al., 2016). Un groupe correspond à un ensemble de molécules ayant en commun une structure ou un élément chimique permettant de les distinguer (*e.g.*, atomes de chlore des organochlorés).

1.3.2.1 Organochlorés

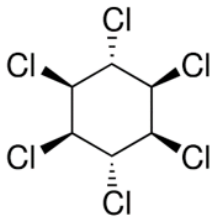
La dénomination de ce groupe de pesticides provient de la particularité de leur structure chimique, qui bien que distinctes, présentent toutes des atomes de chlore (Figure 6).



DDT ($C_{10}H_{14}NO_5PS$)



Aldrin ($C_{12}H_8Cl_6$)



Lindane ($C_6H_6Cl_6$)

Figure 6. Structures chimiques de certains OC et formules brutes associées

Les organochlorés (OC) ont été les premiers pesticides organiques de synthèse à être utilisés dans le domaine de l'agriculture et de la santé, avec notamment le DDT. Ils ont été largement employés en tant qu'insecticides et sont reconnus comme particulièrement efficaces du fait de leur action de perturbateur du système nerveux et du système endocrinien (Özkara et al., 2016; Vladimir et al., 2002). Il est généralement admis que les OC font partie des contaminants anthropiques ayant le plus grand coût environnemental (J. Blus, 2003). Les études mettant en évidence leurs persistances, leurs toxicités et leurs capacités à s'accumuler dans les compartiments lipophiles, menant notamment à des abaissements du succès reproducteur, sont nombreuses et montrent une contamination ubiquiste de l'ensemble des organismes vivants (Vladimir et al., 2002). Aujourd'hui, et malgré leur interdiction dans de nombreux pays, ils sont parfois utilisés sur les exploitations agricoles, où leur usage peu précautionneux entraîne des contaminations ponctuelles, détectées à de fortes concentrations lipidiques, potentiellement supérieures à 0,6 µg/g (Helou et al., 2019).

Les OC sont classés parmi les POP établis par la convention de Stockholm. Ils représentent des substances ayant un effet délétère avéré sur de nombreux organismes, y compris l'homme (Jayaraj et al., 2016). Ils possèdent des temps de demie vie (DT_{50}) généralement élevées les rendant particulièrement persistants une fois dans l'environnement. Le DDT présente une DT_{50} de 2 à 15 ans (Jayaraj et al., 2016; Lewis et al., 2016), susceptible de varier selon les conditions environnementales. Par exemple, il est reconnu que les communautés microbiennes jouent un rôle dans la dégradation et la dissipation des OC, en conditions aérobiques (Nawab et al., 2003) et anaérobiques (Eqani et al., 2011). La présence des molécules mères ainsi que l'évolution des concentrations en TP dans les sédiments des écosystèmes aquatiques renseignent généralement sur ce second type de dégradation (Chiu et al., 2004).

1.3.2.2 Organophosphorés

La structure chimique des organophosphorés (OP) a la particularité de posséder au moins un groupement phosphate et caractérise les molécules telles que le glyphosate, le malathion, le parathion ou encore le chlorpyriphos (Figure 7). Ce sont des dérivés de l'acide phosphorique, ayant un effet pesticide à large

spectre d'efficacité, aussi bien utilisés en tant qu'insecticides, herbicides, fongicides voire répulsifs aviaires (J. Blus, 2003).

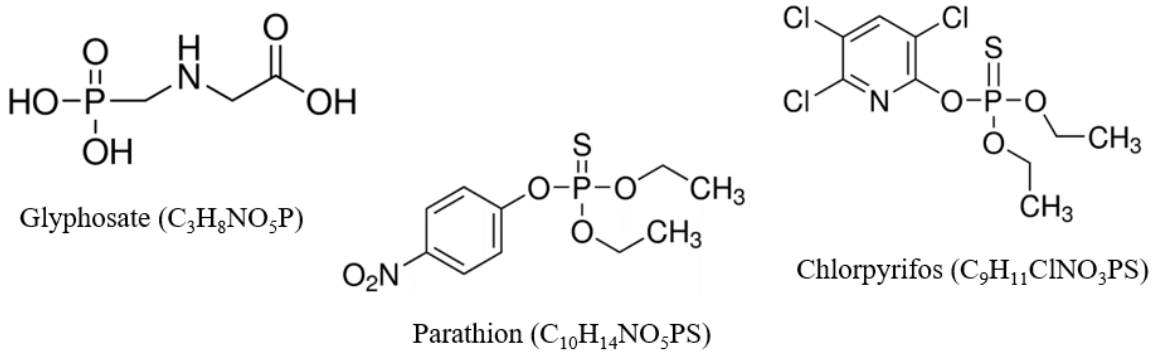


Figure 7. Structures chimiques du glyphosate, parathion et chlorpyrifos et formules brutes associées

Les OP ont été, pour certains, les remplaçants des OC à partir des années 1970. A la fin des années 1990, ils représentaient près de 50 % de l'ensemble des pesticides disponibles (Özkara et al., 2016). Ils sont généralement considérés comme moins toxiques et moins persistants que leurs prédécesseurs (Soltaninejad and Abdollahi, 2009), même si le sarin ($C_4H_{10}FO_2P$) appartient au groupe des OP et est considéré comme arme de destruction massive (Nations unies, 1991). Leur action est basée sur l'inhibition de certaines enzymes telle que l'acétylcholinestérase, ayant pour effet de créer un dérèglement synaptique par accumulation d'acétylcholine, pouvant amener à un état tétanique, suivi d'asphyxie (Abubakar et al., 2019). Les effets toxiques des OP sont également la résultante d'un stress oxydatif important au niveau des membranes cellulaires (Soltaninejad and Abdollahi, 2009), et ont été reconnus comme particulièrement nocifs pour les organismes aquatiques. En effet, la liaison covalente C-P les caractérisant peut induire une faible sensibilité à l'hydrolyse et donc une persistance dans les environnements aquatiques (Kumar et al., 2018).

A titre d'exemple, le chlorpyrifos a fait l'objet d'une étude présentant des DT_{50} dans les sédiments (21 ± 2°C) de 14 à 24 jours en conditions aérobiques et de 58 à 223 jours en conditions anaérobiques, alors que le malathion était, lui, rapidement dégradé (< 3 jours) en conditions aérobiques ou anaérobiques (Bondarenko and Gan, 2004). Cette variabilité traduit encore une fois l'importance des conditions environnementales sur la dissipation de ces composés, ainsi que les caractéristiques de ces derniers.

1.3.2.3 Carbamates

Les carbamates sont des dérivés de l'acide carbamique et ont des mécanismes d'action proches de ceux des OP (Figure 8). En effet, les carbamates sont également des pesticides organiques ayant un impact sur les enzymes impliqués dans le contrôle des neurotransmetteurs synaptiques (de Souza et al., 2020).

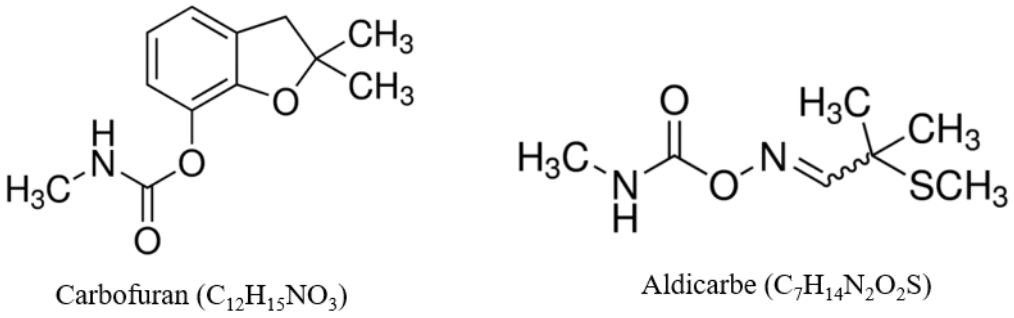


Figure 8. Structures chimiques du carbofuran et de l'aldicarbe et formule brutes associées

Leur utilisation dans le domaine agricole s'est développée à la suite des interdictions concernant les OC durant les années 1970. Cependant, leur toxicité est avérée, et notamment dans le développement de lymphomes non Hodgkinien (Zheng et al., 2001) ou l'altération de la réponse immunitaire (Bini Dhouib et al., 2016) notamment chez les agriculteurs les utilisant dans leurs traitements. De même que les OP, ils sont généralement considérés moins persistants que les OC (Abubakar et al., 2019) car sensibles aux dégradations environnementales comme l'hydrolyse (Gavrilescu, 2005). Cependant, leur dissipation dans l'environnement est variable. Le carbaryl, par exemple, présente une dissipation rapide en conditions aérobiques (DT_{50} < 5 jours) mais est persistant dans des conditions anaérobiques (DT_{50} de 125 à 746 jours) selon une étude réalisée dans les sédiments d'une rivière américaine (Bondarenko and Gan, 2004).

1.3.2.4 Pyréthrinoïdes

Les pyréthrinoïdes sont des substances analogues aux pyréthrines, substances synthétisées par le pyrèthre (*Tanacetum cinerariaefolium*) et ayant des propriétés insecticides (Figure 9).

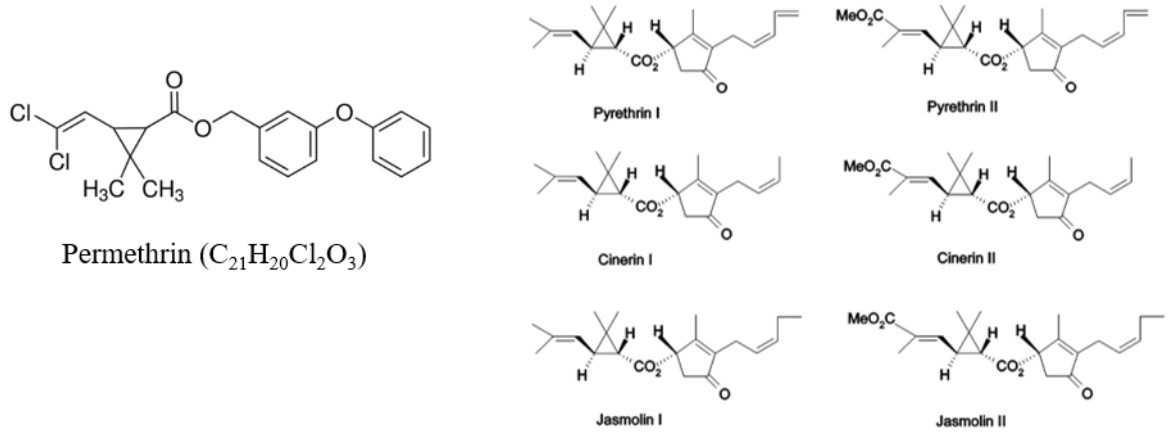


Figure 9. Structures chimiques et formules brutes associées de la permethrin (pyrèthrinoïde synthétique) et des 6 pyréthrines naturelles (pyréthrine I et II, cinérine I et II et jasmoline I et II), d'après Atkinson et al (2004)

Une fleur séchée de pyrèthre contient de 1 à 2 % de pyréthrine dont les effets insecticides sont rapides et généralement qualifiés de « knockdown » mais peu persistants dans l'environnement. Cependant, l'instabilité des molécules synthétisées naturellement limite leur usage (Atkinson et al., 2004). Les

pyréthrinoïdes ont été commercialisées à partir du milieu des années 1970 pour un usage agricole, principalement comme insecticides à large spectre (Hirano, 1989). Aujourd'hui ils sont utilisés à la fois au niveau agricole et domestique, dans certains produits de soin répulsifs (Bhatt et al., 2019; Tang et al., 2018). L'efficacité des pyréthrinoïdes, ainsi que leur toxicité relativement limitée sur certains organismes (*e.g.*, mammifères, oiseaux) comparée à celle des organophosphorés par exemple, a engendré leur utilisation généralisée et répétée depuis les années 1980 (Tang et al., 2018). Cependant, cette forte utilisation a potentiellement conduit à une contamination de l'environnement (Riaz et al., 2018) mais également de l'homme (Bhatt et al., 2019). De plus, certaines études ont également mis en évidence la forte toxicité des pyréthrinoïdes sur l'ichtyofaune (*i.e.* carpes, truites), notamment par l'induction de stress oxydatifs au niveau des branchies, du foie et des muscles des poissons (Yang et al., 2020).

Les pyréthrinoïdes représentent généralement des molécules hydrophobes (Log P > 5,5) et peu solubles qui, une fois dans les milieux aquatiques, seront susceptibles de se lier aux sédiments où des dégradations aérobiques et anaérobiques sont susceptibles de se produire (dégradation de la cyperméthrine dans des sédiments aérobiques en moins de 20 jours) (Feo et al., 2010).

1.3.2.5 Néonicotinoïdes

Les néonicotinoïdes sont des insecticides organiques synthétiques systémiques, basés sur la structure de la nicotine (alcaloïde naturel) (Figure 10).

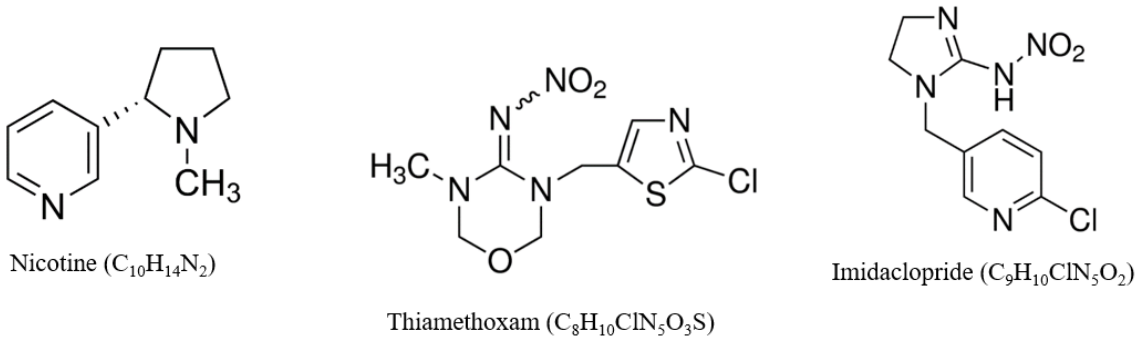


Figure 10. Structures chimiques de la nicotine ainsi que deux néonicotinoïdes (thiamethoxam et imidaclopride) et formules brutes associées

Depuis les années 2000, ils représentent le groupe d'insecticides le plus commercialisé dans le monde (Mitchell et al., 2017; Wood et al., 2017). Les néonicotinoïdes sont, comme la nicotine (qui affecte les récepteurs d'acétylcholine nicotinique), des neurotoxiques, développés dans les années 1980, notamment avec la découverte et la synthèse de l'imidaclopride par Nihon Bayer (Japon) en 1985, puis mise sur le marché en 1991 (Jeschke and Nauen, 2008). Leur effet systémique (répartition à travers l'ensemble du végétal traité) ainsi que leur hydrosolubilité importante (610 mg/L pour l'imidaclopride) les rendent particulièrement efficaces contre les insectes suceurs (Wood et al., 2017). Cependant, en

2013, un rapport de l'Autorité Européenne des Aliments (*European Food Safety Authority*, EFSA) mettant en évidence les risques potentiels des néonicotinoïdes pour les insectes pollinisateurs, et notamment les abeilles butineuses (*Apis mellifera*), a conduit à un moratoire sur leur utilisation pour une période de 2 ans, qui a été par la suite complété (septembre 2018) par une interdiction d'application sur les cultures françaises en extérieur (Wintermantel et al., 2020). Au niveau mondial, les néonicotinoïdes sont suspectés d'engendrer des effets délétères sur les populations de pollinisateurs, aboutissant à un déclin généralisé de leurs populations (Figure 11), en affectant la survie, la navigation des adultes, la qualité des ressources alimentaires (nectar, miel, pollen) ou encore la production de reines (Wood et al., 2017). Leur présence dans des échantillons de miel peut atteindre des concentrations supérieures à 10 ng/g (Mitchell et al., 2017) et soulève donc des interrogations d'ordre écologique mais également sanitaire. A titre de comparaison, la LD_{50} orale de l'imidaclopride chez *Apis mellifera* est estimée par certaines études à 4,5 ng/abeille (Wood et al., 2017).

Si c'est leur impact sur les pollinisateurs qui est généralement souligné, certaines études montrent également leur toxicité sur les macro-invertébrés des écosystèmes aquatiques (Chandran et al., 2018), avec une chute de la macrofaune dès 13 ng/L d'imidaclopride (Van Dijk et al., 2013).

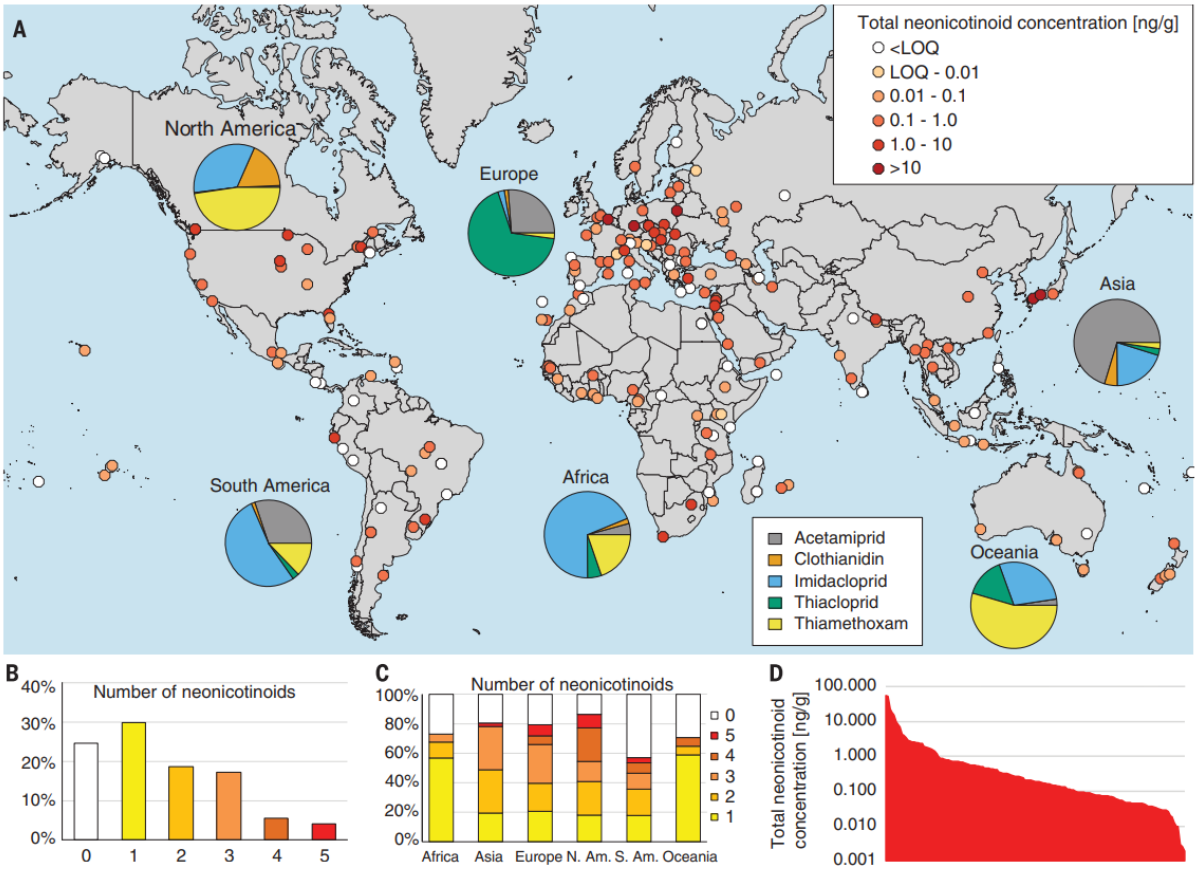


Figure 11. Contamination généralisée des néonicotinoïdes dans le monde. (A) Répartition mondiale des échantillons de miel, et concentrations associées (ng/g). (B) Pourcentages d'échantillons contaminés par un ou plusieurs néonicotinoïdes. (C) Répartition des différents néonicotinoïdes recherchés par continent. (D) Distribution des concentrations totales en néonicotinoïdes (N = 149) dans les échantillons avec des concentrations supérieures aux LOQ (Mitchell et al., 2017)

1.3.2.6 Triazines

Les triazines sont composés d'un cycle aromatique constitué de trois atomes d'azote et trois atomes de carbone (Figure 12).

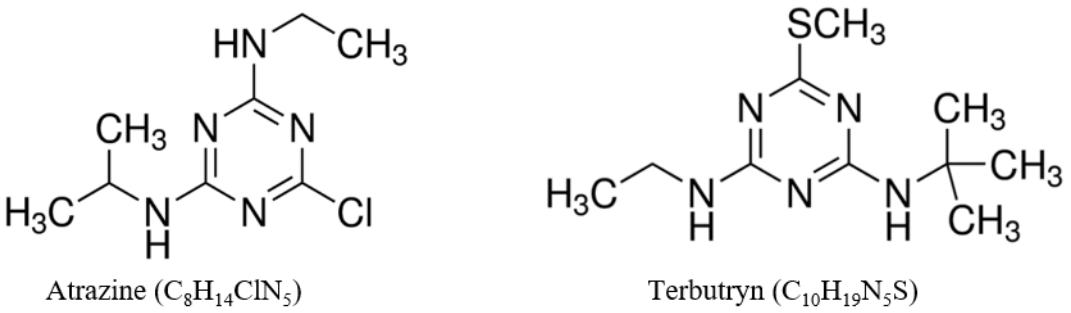


Figure 12. Structures chimiques de l'atrazine et de la terbutryn et formules brutes associées

En termes de traitements phytosanitaires, ils correspondent à des herbicides dont le premier, l'atrazine, a été breveté en Suisse en 1958 (Solomon et al., 1996) et retiré des traitements autorisés au sein de l'Union Européenne en 2003 (annexe I de la directive 91/414/EEC). Cependant, l'atrazine est encore utilisé au Canada, aux Etats-Unis, en Chine ou encore au Brésil en tant qu'herbicide de pré-émergence (au niveau du système racinaire) et post émergence (niveau foliaire) en inhibiteur de la photosynthèse, affectant le transport d'électrons entre le photosystème I et II (Pereira de Albuquerque et al., 2020). L'atrazine représente le triazine le plus utilisé dans le monde et ses effets délétères tels que la perturbation du système endocrinien chez de nombreuses espèces non ciblées (*e.g.*, poissons, amphibiens, reptiles, mollusques) sont largement étudiés (Kroon et al., 2014). Sa persistance dans les sols (DT_{50} de 14 jours à 4 ans), dans l'eau (DT_{50} de 6 mois à plusieurs années), sa faible biodégradabilité par les communautés microbiennes ainsi que son faible potentiel d'adsorption ont induit une contamination généralisée des eaux de surface et souterraines (Pereira de Albuquerque et al., 2020). Cependant, certaines souches bactériennes aérobies (*e.g.*, *Rhizobium sp.*, *Pseudomonas sp.*) se sont avérées efficaces dans la dégradation de l'atrazine (Ralebitso et al., 2002). En Europe, et malgré son interdiction il y a plus de 15 ans, il est encore détecté dans l'environnement et notamment dans les ressources en eau (Bonanno et al., 2017).

1.3.2.7 Chloroacétamides

Les chloroacétamides sont des composés organiques chlorés (Figure 13), développés à partir des années 1950 par Monsanto, et utilisés en tant qu'herbicides de pré-émergence sur les culture de soja et de maïs (Strom, 2018).

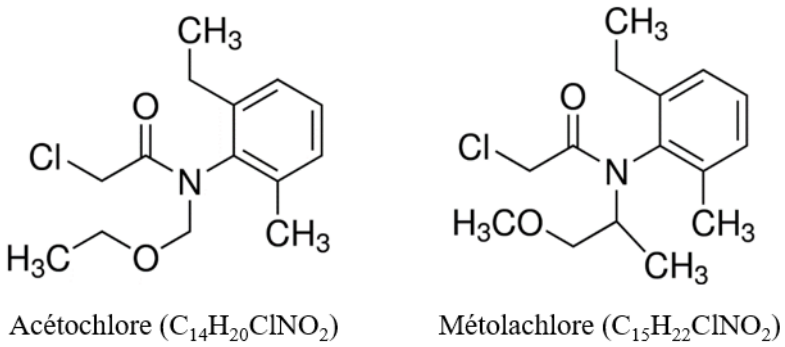


Figure 13. Structures chimiques de l'acétochlore et du métolachlore et formules brutes associées

L'acétochlore a notamment été utilisé en Europe comme substitut à l'atrazine, notamment sur les cultures de maïs, mais est aujourd'hui considéré comme carcinogène potentiel, de même que son isomère l'alachlore (Velisek et al., 2019). Le métolachlor (métolachlore et S-métolachlore) agit comme inhibiteur de croissance, en affectant la synthèse de la chlorophylle mais également de certaines protéines et acides gras (Rivard, 2003). Il représente le pesticide agricole le plus détecté dans les eaux de surface et souterraines aux Etats-Unis et particulièrement au niveau des bassins versant agricoles (Rose et al., 2018). Il est fréquemment détecté dans les eaux de surface européennes à des concentrations allant jusqu'à 5,3 µg/L (143 µg/L aux Etat-Unis) (Velisek et al., 2019) et est potentiellement dégradé dans des conditions anaérobiques (Seybold et al., 2001).

1.3.2.8 Autres familles chimiques

Sept classes chimiques ont été présentées précédemment et regroupent de nombreuses substances qui, pour certaines, sont largement utilisées comme le glyphosate dont la consommation agricole globale aurait permis en 2014 l'application de 0,5 kg/ha sur l'ensemble des terres arables à l'échelle mondiale (Benbrook, 2016). Cependant, d'autres familles chimiques sont présentes sur le marché des produits phytosanitaires. Parmi elles, les phtalimides, les pyridines, les dithiocarbamates ou encore les urées substituées représentent également des substances potentiellement utilisées dans les traitements phytosanitaires (Guan et al., 2016; Hayes and Laws, 1991; Štěpán et al., 2005). Au total, plus de 1 300 substances actives sont enregistrées dans la base de données de la Commission européenne sur les pesticides (Nagy et al., 2020). De nouvelles substances sont continuellement développées au sein des laboratoires phytopharmaceutiques, entrainant un étoffement des groupes déjà existants ou la création de nouveaux groupes caractéristiques. Parmi les derniers composés utilisés peuvent être nommés les fongicides inhibiteurs de la succinate déshydrogénase (SDHI), les inhibiteurs de déméthylation (DMI) ainsi que les inhibiteurs de la chaîne de transport d'électrons des membranes mitochondriales (QoI et QiI) (Umetsu and Shirai, 2020). Certaines substances considérées comme des « biopesticides » sont également en cours de développement, regroupées sous les dérivés biochimiques et microbiens (Abubakar et al., 2019). Le secteur des biopesticides, et notamment microbien, semble particulièrement prometteur en termes de protection des cultures et regroupe les entomopathogènes microbiens comme

certains bacilles (*Pseudomonas*, *Streptomyces*), des souches de champignons (*Beauveria bassiana*, *verticillium*), les baculovirus ou encore les nématodes entomopathogènes en symbiose avec des bactéries du genre *Photorhabditis* par exemple (Ruiu, 2018).

1.3.3 Pesticides et produits de transformation : une contamination en deux temps

1.3.3.1 Caractéristiques physico-chimiques des pesticides organiques

Deux paramètres déterminent le devenir des pesticides dans l'environnement. Les propriétés physiques et chimiques intrinsèques de la molécules et les conditions environnementales durant et après l'application (Lewis et al., 2016). Les pesticides organiques représentent une large gamme de molécules dont la structuration chimique est variable. Cette dernière induit des propriétés physiques et chimiques tout aussi variées et susceptibles d'interagir avec les paramètres environnementaux (Figure 14).

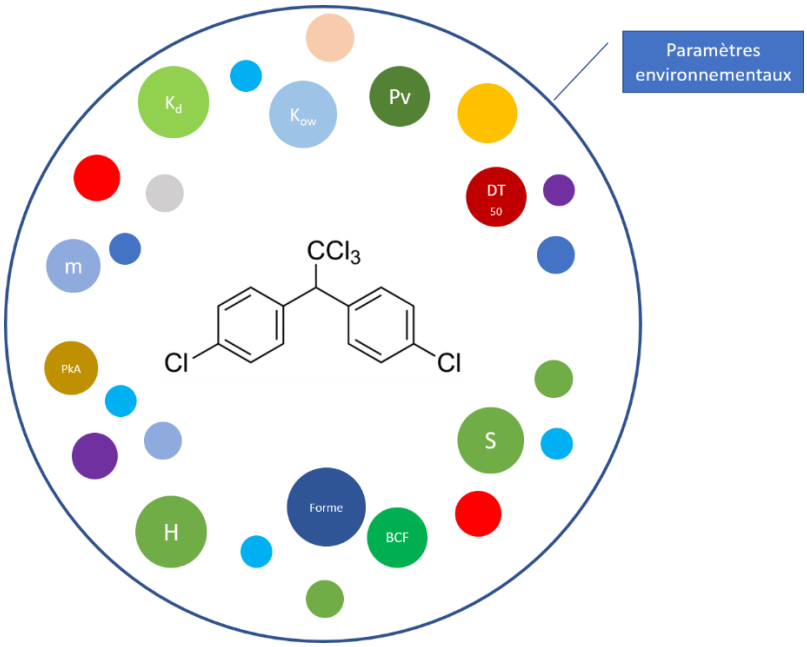


Figure 14. Caractéristiques physico-chimiques générales des pesticides. Forme moléculaire et masse (m), pression de vapeur (Pv) et constante de Henry (H), solubilité (S), facteur de bio concentration (BCF), coefficient de partage octanol/eau (Kow) et d'adsorption (K_d), constante d'acidité (pKa), temps de dissipation à 50 % (DT_{50}), potentiel de lixiviabilité (GUS). Les paramètres environnementaux (pH, température, intensité lumineuse, salinité) vont impacter l'ensemble de ces caractéristiques et déterminer le devenir du polluant

De leur architecture chimique, les pesticides hériteront leur action sur des organismes cibles (*i.e.* inhibition de certains processus métaboliques chez les plantes) mais également d'autres caractéristiques permettant de déterminer leur devenir, une fois dispersés dans les compartiments environnementaux (Andreu and Picó, 2004; de Souza et al., 2020; Mandaric et al., 2016). Selon leurs structures moléculaires, les pesticides vont présenter des capacités plus ou moins importantes à être sorbés sur la

matière organique et minérale, à se solubiliser ou se volatiliser mais également à être persistants dans les matrices biotiques et abiotiques (de Souza et al., 2020; Ferrari et al., 2005; Gavrilescu, 2005; Zacharia, 2011). Les caractéristiques intrinsèques des pesticides, admises comme impactant leur devenir dans les compartiments environnementaux, ont été largement étudiées (EPA, 2008; Mandaric et al., 2016; Sandin, 2017). Parmi elles, on notera notamment :

- Le temps de dissipation à 50 % (DT_{50})

  Durée nécessaire pour que 50 % de la concentration initiale du composé se dissipe. Cette dissipation se fait principalement par des processus de transport (*e.g.*, volatilisation, ruissellement) et par des processus de transformation (*e.g.*, hydrolyse, photolyse, dégradation microbienne) (EPA, 2008).

- La pression de vapeur (Pv)

  Exprimée en Pascal (Pa), elle représente la pression à laquelle un pesticide sera à l'état gazeux, et correspond à sa faculté à se volatiliser dans l'atmosphère. L'utilisation de la pression de vapeur est généralement adaptée à une surface d'application sèche et non-adsorbante. Les pesticides peu volatiles présentent une pression de vapeur inférieure à $1{,}33.10^{-4}$ Pa, tandis qu'une pression de vapeur supérieure à $3{,}9.10^{-5}$ Pa représente un composé potentiellement volatile (EPA, 2008).

- La constante de Henry (H)

  La constante de Henry, généralement exprimée en $Pa/m^3/mol$, d'un pesticide représente sa partition entre l'air et l'eau et indique sa capacité à être volatilisé depuis une masse d'eau ou une surface humide (EPA, 2008). Il est calculé de la manière suivante :

$$H = \frac{16.04 * P * M}{T * S}$$

Avec :

P = Pression de vapeur (mPa)
M = Masse molaire (g/mol)
T = Température (°C)
S = Solubilité (mg/L)

Tableau 3. Classification de la volatilité d'un composé selon la constante de Henry (EPA, 2008)

	Hautement Volatile	**Volatile**	**Faiblement volatile**	**Peu volatile**
H ($Pa/m^3/mol$)	$>10^{-2}$	$10^{-2} – 10^{-3}$	$10^{-3} – 10^{-5}$	$<10^{-5}$

- La solubilité (S)

La solubilité d'un pesticide, exprimée en g/L, correspond à sa concentration de saturation dans un solvant, à température donnée. Le composé est généralement qualifié de miscible (S > 500 mg/L) ou d'insoluble (S < 50 mg/L).

- Le coefficient de partage octanol/eau (P, K_{ow})

Le coefficient de partage octanol/eau d'un pesticide (sans dimension et généralement exprimé en logarithme décimal, noté LogP) représente, à pH et température donné, sa liposolubilité. Un composé est considéré (Lewis et al., 2016) comme hautement accumulable (Log P supérieur à 3) ou faiblement accumulable (Log P inférieur à 2.7), et est calculé par le rapport suivant :

$$K_{ow} = \frac{Concentration\ dans\ la\ phase\ octanol}{Concentration\ dans\ la\ phase\ aqueuse}$$

- Le coefficient d'adsorption sur les sols (K_{oc}/K_d)

Le coefficient d'adsorption ou de partition, K_{oc}/K_d (exprimé en mg/L) ou encore K_{foc} (coefficient d'adsorption normalisé de Freundlich), représente la tendance d'un composé à se lier aux particules de sol, et y caractérise sa mobilité. Il est calculé par le rapport entre la concentration d'un pesticide dans le sol et sa concentration dans la phase aqueuse :

$$K_{oc} = \frac{Concentration\ dans\ le\ sol}{Concentration\ dans\ la\ phase\ aqueuse}$$

Tableau 4. Classification de la mobilité selon le K_{OC} (EPA, 2008)

K_{OC}	**Mobilité**
0 – 50	Très élevée
50 – 150	Elevée
150 – 500	Moyenne
500 – 2000	Faible
2000 – 5000	Très faible
>5000	Immobile

- Indice d'ubiquité dans l'eau souterraine de Gustafson (GUS)

Cet indice permet de renseigner le caractère lessivable d'un pesticide. Il prend en compte le temps de demie vie et le K_{OC}. Un pesticide sera lessivable quand GUS > 2,8, modérément lessivable entre 1,8 et 2,8 et non lessivable quand GUS < 1,8 (EPA, 2008).

1.3.3.2 Mécanismes de dégradation abiotiques des pesticides organiques

A partir du moment où les pesticides sont appliqués dans l'environnement, ils vont subir des processus de dégradation biotiques et abiotiques (Gavrilescu, 2005; Sinclair and Boxall, 2003). Il en résultera une altération de la substance active, amenant à une forme simplifiée pouvant présenter une plus grande stabilité, puis potentiellement à une dégradation complète. Nous ferons référence dans la suite du manuscrit aux PPP, qui sont les composés parents (substances actives non altérées), et aux produits de dégradation/transformation (TP pour T*ransformation Products*). Les TP font référence, au sens large, aux molécules formées par altération des PPP durant des réactions physiques et chimiques aussi bien biotiques qu'abiotiques

Les phénomènes de transformation/dégradation sont des processus majeurs de dissipation des pesticides dans l'environnement (Gavrilescu, 2005). Les principales réactions abiotiques susceptibles de se produire, une fois le contaminant dispersé sur la parcelle agricole sont les réactions d'oxydoréduction, l'hydrolyse et la photolyse.

1.3.3.3 Mécanismes de dégradation biotiques des pesticides organiques

Il est également pertinent de considérer un autre processus d'altération des pesticides organiques : la biotransformation. Il est nécessaire dès lors de distinguer les TP des métabolites. Les premiers font référence, au sens large, aux molécules formées par altération du composé de base durant des réactions physiques et chimiques aussi bien biotiques qu'abiotiques (Figure 15) (Gunasekara et al., 2007). Les métabolites font, eux, référence *stricto sensu* aux produits résultants d'altérations métaboliques et donc, par extension, biotiques. Dans les écosystèmes naturels, les phénomènes de dégradation des pesticides sont à la fois le résultat de facteurs biotiques et abiotiques. Dans la suite du manuscrit, nous utiliserons donc le terme TP plutôt que métabolites, dans la mesure où les processus induisant ces composés dans l'environnement sont difficilement différenciables.

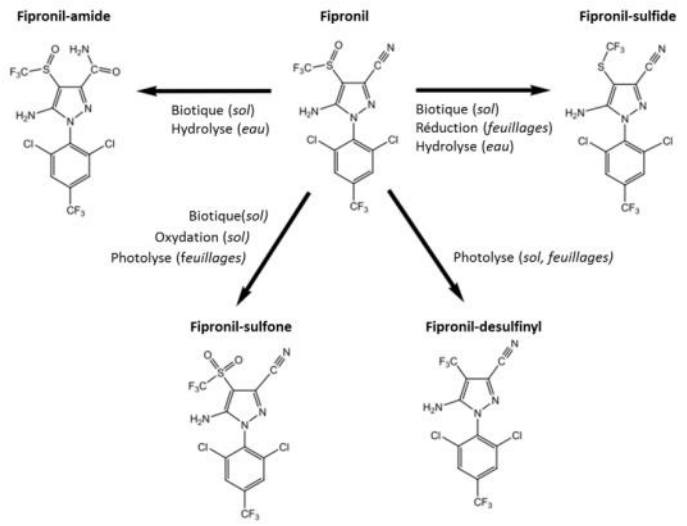


Figure 15. La dégradation du fipronil dans différents compartiments environnementaux (sol, eau, feuillage) et amenant à l'occurrence de différents TP (fipronil-sulfone, -sulfide, -amide ou -desulfinyl) (Gunasekara et al., 2007)

➢ Biotransformation

La biotransformation représente la somme de toutes les réactions chimiques (généralement enzymatiques) se produisant dans un organisme donné, devant aboutir à une facilitation de son excrétion (Van Eerd et al., 2003). Chez les espèces animales, végétales ou fongiques, elle permet généralement de détoxifié le composé en vue de son excrétion (Fenner et al., 2013). Trois phases sont dissociables dont la première est la **fonctionnalisation** du composé (oxydation, réduction ou hydrolyse) amenant à la création d'un métabolite plus soluble. Dans un second temps, la **conjugaison** (phase II), permet de lier le métabolite formé à un produit métabolique endogène (sucre, acide aminé) afin d'en augmenter la solubilité et d'en diminuer la toxicité (Schlenk, 2005). Enfin, une seconde phase de **conjugaison** du métabolite de phase II doit permettre de diminuer la bioaccessibilité du composé (Van Eerd et al., 2003).

➢ Biodégradation

Parmi les transformations biotiques, la biodégradation d'un pesticide correspond à l'altération de sa structure par certains consortia microbiens, dans des milieux aussi bien aérobiques qu'anaérobiques (**Error! Reference source not found.**). Elle est généralement reconnue comme la voie **majoritaire** de dégradation des pesticides organiques dans **l'environnement** (Fenner et al., 2013). Le pesticide biodégradé est alors généralement considéré comme un substrat microbien (à l'instar du glucose ou de toute source de carbone), amenant, au travers de différentes étapes enzymatiques, à l'oxydation de la molécule mère (Maier and Gentry, 2014). Si les réactions de transformation des PPP peuvent résulter de processus biotiques et abiotiques, les réactions catalysées par les enzymes microbiens sont généralement considérées comme plus importantes (Fenner et al., 2013).

Selon les composés considérés, différentes souches microbiennes sont susceptibles d'induire une dégradation. Certains exemples de PPP potentiellement biodégradés sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5. Composés potentiellement biodégradés par certaines communautés microbiennes

Composé	**Famille**	**Milieu**	**Composé formé**	**Dégradation majeure**	**Références**
Atrazine	Tri	Sol (ae/ana)	Hydroxyatrazine	*Pseudomonas sp* Ae : 85 – 98 j Ana : 265 – 500 j	(Accinelli et al., 2001; Wackett et al., 2002)
DDT	OC	Sol	DDD	*Pseudomonas sp*	(Porto et al., 2011)
Métolachlore	Chloro	Sol (ae)	NA	DT_{50} = 37 j	(Accinelli et al., 2001)
Carbofuran	Carb	Sol	Carbofuran phénol	*Pseudomonas sp*, *Flavobacterium*	(Porto et al., 2011)
Prosulfocarbe	Thio	Sol (ae)	NA	*Pseudomonas sp*	(Gennari et al., 2002)
Imidaclopride	Néo	Sol/eau	Milieu dépendant	*Pseudomonas sp*, *Hymenobacter*	(Pang et al., 2020)

Carb : carbamates, chloro : chloroacétamides, néo : néonicotinoïdes, thio : thiocabamates, tri : triazines, ae : aérobie, ana : anaérobie

1.3.4 Enjeux liés aux pesticides et produits de transformation

1.3.4.1 Enjeux Analytiques

Les PPP, bien que représentant un marché particulièrement dynamique, font l'objet de recherches et développements qui permettent généralement de posséder des connaissances globales à leur sujet telles que la toxicité, la solubilité ou la persistance dans les écosystèmes (Lewis et al., 2016). A l'échelle de l'Union Européenne, le règlement CE/1107/2009 établit la démarche d'autorisation de mise sur le marché des produits phytosanitaires, se déroulant à deux niveaux. L'EFSA évalue les risques dont une analyse est fournie par l'entreprise développant la molécule puis une seconde analyse des risques est réalisée au niveau de chaque état membre où la molécule sera commercialisée (ANSES au niveau français) validant ou non sa commercialisation. Au cours de cette démarche, des informations sur l'innocuité ou la toxicité des substances actives sont regroupées, ayant pour but de garantir la protection de l'Homme et de l'environnement.

Les produits de transformation sont, eux, une conséquence **indirecte** et **imprévisible** de l'utilisation des pesticides et les connaissances à leur sujet sont plus éparses et nettement moins fournies (Agüera et al., 2013). La base de donnée de propriétés des pesticides (*Pesticide Properties Database*, PPDB) de

l'IUPAC regroupe par exemple plus de 2300 PPP pour seulement 700 TP (Lewis et al., 2016). Afin de répondre aux défis posés par l'occurrence et la variabilité de ces TP dans les écosystèmes naturels, deux approches peuvent être considérées. La première repose sur le développement des méthodes analytiques, permettant la détection et la quantification des contaminants émergents (nouvelles substances phytosanitaires et TP) dans les matrices environnementales (Agüera et al., 2013) et pouvant par la suite être utilisée dans les campagnes de monitoring *in situ*. Ce développement analytique apparaît comme crucial puisqu'il permet de mettre en évidence la présence du contaminant dans l'environnement. Cependant, la large gamme de polluants ainsi que leurs faibles concentrations dans les échantillons environnementaux rendent les développements analytiques longs et complexes. Les années 1990 ont marqué un tournant analytique et ont vu apparaître les techniques alliant chromatographie liquide et spectrométrie de masse (LC-MS), permettant une forte sensibilité et sélectivité dans l'analyse des pesticides (Reemtsma et al., 2016). Cette technique permet l'identification et la quantification de nombreux composés (substances chimiques industrielles, agents de surface), et notamment des pesticides ainsi que de certains de leurs produits de transformation. Durant les années suivantes, le développement d'autres méthodes analytiques a permis de préciser et d'élargir le champ analytique, notamment avec l'apparition des analyses à haute résolution (HRSM), permettant la recherche et la quantification des polluants à l'état de traces mais également de produits de transformation et l'identification de nouveaux polluants encore non identifiés (Reemtsma et al., 2016). Parallèlement à l'évolution des méthodes analytiques, le développement d'outils informatiques capables de traiter les masses de données générées par ces analyses à large spectre a été également notable et primordial et permet aujourd'hui la recherche et l'identification de centaines de composés au cours d'une analyse (Agüera et al., 2013; Calvaruso et al., 2020; Liu et al., 2020). Malgré ce développement considérable des méthodes analytiques, certaines substances, notamment peu polaires, restent encore hors d'atteinte des moyens de détection et de quantification (Figure 16).

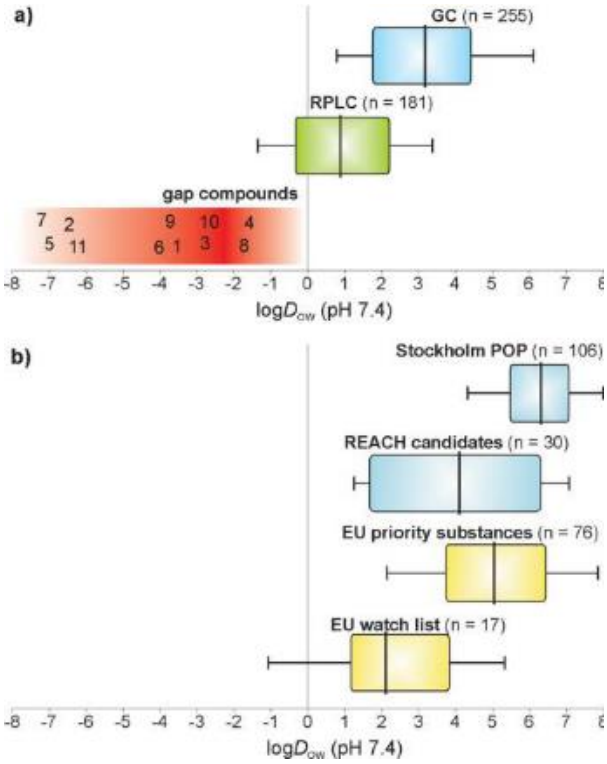


Figure 16. (a) Boxplot des gammes de polarité des contaminants analysés en LC-MS ou GC-MS et de ceux représentant un manque analytique. Sont également répertoriées (b) les gammes de polarités des contaminants listés sous différentes conventions et réglementations européennes (Reemtsma et al., 2016)

Un second moyen de réduire les lacunes des connaissances sur les produits de transformation dans l'environnement est l'approche par modélisation (Lipnick, 1990). Elle semble particulièrement adaptée dans le sens où elle n'est pas tributaire de données expérimentales a priori. Les modèles QSARs (Quantitative Structure Activity Relationships) basés sur les relations entre la structure du composé et son activité sont un des moyens permettant de déterminer la toxicité de certains produits de transformation. Cette approche permet de diriger les travaux de recherches *in situ* sur les molécules les plus susceptibles de présenter des risques de toxicité sur les organismes. De plus, l'approche de modélisation permet aussi de considérer la toxicité du mélange de molécules et non pas de composés isolés (Escher et al., 2009), ce qui représente généralement la réalité d'exposition des organismes dans les environnement naturels (Svingen and Vinggaard, 2016). Cependant, cette méthode de modélisation est limitée par la détermination du mode d'action du produit de transformation qui peut être différent de celui du composé parent.

Enfin, dans l'optique d'orienter le développement des méthodes analytiques, il convient de les confronter avec des échantillons environnementaux *in situ*, d'une part pour valoriser ces développements et d'autre part afin d'améliorer les connaissances sur l'occurrence des pesticides et des produits de transformation dans les matrices environnementales. *In fine*, ces données devraient permettre également de déterminer les molécules et les concentrations pertinentes dans les tests de toxicité, en se

rapprochant des mélanges et concentrations susceptibles d'être présentes dans les environnements naturels impactés.

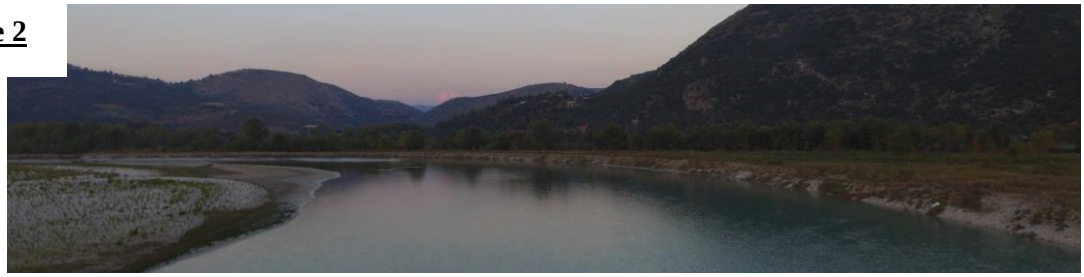
1.3.4.2 Enjeux Sanitaires

Les molécules mères dont proviennent les TP sont développées dans le but d'affecter certains organismes cibles, et donc leur toxicité ainsi que les processus par lesquels elle est induite, sont des caractéristiques connues. Les pyréthrinoïdes agissent sur le système nerveux des insectes. En impactant le canal sodique, ils induisent une perte de la mobilité et des convulsions chez les insectes. Cependant, ils peuvent aussi potentiellement impacter les mammifères et induire des convulsions et des tremblements (de Souza et al., 2020). Parmi les herbicides, l'atrazine agit sur la photosynthèse en inhibant les transports d'électrons au niveau du photosytème II, notamment en s'attachant au site de liaison de la plastoquinone Q_B. Une fois dans l'environnement, et notamment dans les compartiments aquatiques, il pourra avoir un effet délétère sur le métabolisme cellulaire des populations de poissons, de crustacés et de chironomes (Pereira de Albuquerque et al., 2020). Les produits de transformation, une fois dans l'environnement, peuvent également induire des effets toxiques sur les organismes mais présentent généralement des toxicités plus faibles que les molécules mères dont ils proviennent (Sinclair and Boxall, 2003). Cependant, certains produits de transformation (*i.e.* du boscalid, du glyphosate) sont aujourd'hui identifiés comme toxiques et potentiellement carcinogènes par des études *in silico* (Skanes et al., 2021). Par exemple, l'atrazine pourra se dégrader dans l'environnement, amenant à la formation de produits de transformation potentiellement toxiques et persistants tels que la deethylatrazine, fréquemment retrouvée dans les masses d'eau et les sols, et ce plusieurs années après l'utilisation de la molécule mère (Jablonowski et al., 2011). Certains travaux mettent également en évidence le fort potentiel (supérieur à celui de la molécule mère) de perturbation du système endocrinien de plusieurs produits de transformation dont ceux du malathion (Ji et al., 2020). Leur toxicité n'est pourtant que rarement prise en compte, malgré de nombreuses études la mettant en avant (Melin et al., 2020; Mercurio et al., 2018; Sinclair and Boxall, 2003).

2 LES MILIEUX AQUATIQUES, ZONES DE TRANSFERTS DES CONTAMINANTS ORGANIQUES A L'ECHELLE LOCALE ET GLOBALE

Chapitre 1

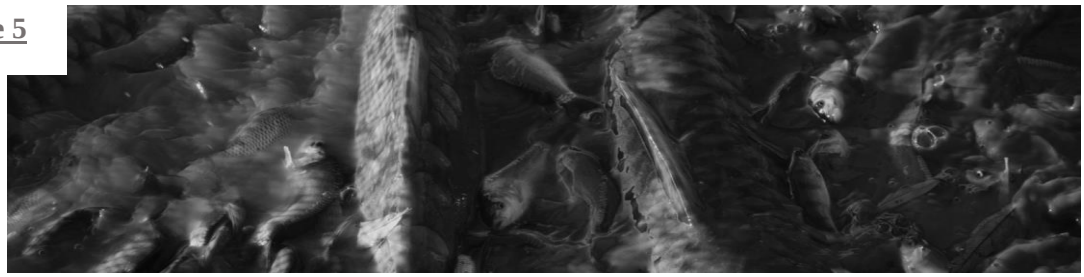
Chapitre 2



Chapitre 3

Chapitre 4

Chapitre 5



Chapitre 6

2.1 Voies de contamination des milieux aquatiques par les produits phytosanitaires

Rapidement après l'apparition des premiers PPP organiques a pu être constatée la fuite de ces substances depuis le compartiment agricole vers les écosystèmes adjacents, et notamment les masses d'eau (Reichenberger et al., 2007; Wauchope, 1978). Cette contamination est susceptible de se produire de manière ponctuelle ou diffuse selon la source de pollution et les processus impliqués (Carter, 2000). Cependant, la caractérisation de ce transport vers les zones non traitées sera également dépendante de la méthode d'échantillonnage mise en place, du nombre de molécules recherchées et des limites analytiques. La comparaison entre les résultats de plusieurs études doit donc être faite avec précaution (Sandin, 2017). Il est généralement admis qu'au niveau des masses d'eau de surface, les pesticides sont susceptibles d'être présents en mélange, ce qui peut traduire le caractère mobile de nombreux composés (de Souza et al., 2020). Selon les traitements, le couvert végétal, les caractéristiques physico-chimiques des sols, les conditions météorologiques durant et après l'application ou encore le matériel agricole utilisé, ces transports peuvent représenter des quantités hautement variables. Selon les études, ils varient de moins de 2 à 50 % des quantités appliquées (Gavrilescu, 2005; Kellogg et al., 2002; Sandin, 2017; Van Der Werf, 1996). Cependant il est important de noter que les études faisant état d'un transport allant jusqu'à 10 % des quantités appliquées sont rares dans la littérature (Sandin, 2017; Schulz, 2004).

Le transport des pesticides peut se faire à longue distance (transport aérien) ou à une échelle plus réduite (*e.g.*, dérive de pulvérisation, ruissellement direct) et il est maintenant reconnu que le transport de pesticides des zones traitées vers les zones non ciblées est une source majeure de pollution des ressources aquatiques (Huber et al., 2000; Mas et al., 2020). Cette contamination diffuse peut provoquer des pics de pollution élevés pouvant avoir des effets potentiellement délétères sur les communautés aquatiques et plus particulièrement en amont des réseaux hydrographiques (Gaillard et al., 2015; Weber et al., 2018a). En effet, les cours d'eau de tête de bassins versants (*cf.* chapitre 3) possèdent de faibles capacités de dilution et les composés épandus, et dispersés par les activités agricoles y sont peu soumis aux processus de dégradation (Liess et al., 1999). Dans la section suivante, nous examinerons les principales voies d'introduction des PPP dans les milieux aquatiques, à partir des terres arables traitées, éloignées ou contiguës.

2.1.1 Transport des pesticides hors des zones de traitement et à longue distance

Certaines études ont examiné les transports des contaminants de zones traitées vers les zones non ciblées à longue distance (Beyer et al., 2000; Lavin and Hageman, 2013; Shen et al., 2005). De telles dynamiques peuvent se produire à un niveau global et affecter tous les compartiments de la biosphère. Cependant, le transport à longue distance est un processus complexe à appréhender (Bennett et al., 1998; Gouin et al., 2004). Ce dernier implique potentiellement de nombreuses molécules couvrant un large

éventail de propriétés physico-chimiques et susceptibles de varier durant le transport (processus de fractionnement). Il dépend de nombreux paramètres environnementaux tels que la température, la pression atmosphérique, l'hygrométrie, les courants atmosphériques/océaniques ou encore la luminosité (Gouin et al., 2004). Néanmoins, et selon des travaux récents, ces transports longue distance représentent une importante voie de contamination pour les masses d'eau (Ulrich et al., 2018) et doivent donc être pris en compte. Deux milieux (potentiellement en interaction) sont susceptibles de permettre le transport à longue distance : l'air et l'eau (Beyer et al., 2000).

Plusieurs études ont souligné le potentiel élevé de nombreux POPs à parcourir de longues distances (Choi et al., 2008) via des transports atmosphériques par les flux d'air continentaux mais également par des mouvements altitudinaux (Lavin and Hageman, 2013). Un phénomène particulier de transport atmosphérique concerne l'effet « grasshopper » qui peut être défini comme une succession de périodes de mobilité/immobilité des polluants (*i.e.* émission, déposition, revolatilisation). Ce dernier peut amener à la contamination de différentes zones non ciblées mais également à un transport longue distance des composés (Gouin et al., 2004). Dans les montagnes des parcs nationaux brésiliens, l'hexachlorobenzène (21-29 pg/m^3) et l'endosulfan (5,8-29 pg/m^3), deux pesticides interdits dans le monde, ont été retrouvés en phase gazeuse dans des sites de haute altitude mais aussi et majoritairement, dans les eaux de source de montagnes pour l'endosulfan (190-264 pg/L) (Meire et al., 2016). Dans les deux cas, ces OC ont été détectés dans des zones non ciblées et à haute altitude (de 800 à 2200 m), attestant d'importants transports longitudinaux et altitudinaux de contaminants organiques. Shen et al., 2005, en se basant sur des modèles dévaluation des potentiels de transport, ont prédit une distance de voyage pouvant être supérieure à 2000 km pour les chlorobenzènes (*e.g.*, hexachlorobenzène) et les hexachlorocyclohexanes (*e.g.*, lindane), qui sont les molécules parmi les plus susceptibles d'être transportées sur de longues distances via ce phénomène. D'autres pesticides organiques considérés comme moins mobiles, comme la dieldrine, l'aldrine ou l'heptachlore, peuvent néanmoins être détectés jusqu'à 700 km de leurs points d'émission.

Les composés ayant une constante de Henry élevée et une faible solubilité dans l'eau, comme le DDT, sont très concernés par ce type de transport et peuvent avoir un impact sur les écosystèmes éloignés de leurs sources d'émission. Il a été mis en évidence que les populations autochtones de l'Arctique canadien sont exposées aux OC (non employés localement) par leur régime alimentaire (Kuhnlein et al., 1995). En effet, certains repas, et en particulier ceux à base de mammifères marins, riches en lipides, présentent des concentrations élevées en OC. Kuhnlein et al. (1995) ont souligné que l'apport quotidien moyen des femmes d'une population de l'est de l'Arctique canadien dépassait les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé pour le chlordane, la dieldrine, les biphényles polychlorés et les toxaphènes. Ainsi, par des phénomènes de transports à très large échelle, même des populations isolées géographiquement sont aujourd'hui exposées à de fortes concentrations de pesticides.

2.1.2 Transports à courte distance

En plus du transport à longue distance, les écosystèmes sont exposés à une contamination à courte distance par les PPP, en raison de la part croissante des territoires utilisés à des fins agricoles (Barbier, 2004). La contamination à faible distance peut se produire de différentes manières, à des échelles et à des degrés divers, et dépend de nombreux paramètres tels que le matériel agricole utilisé durant les traitements, la formulation et les propriétés intrinsèques des composés, la gestion des sols, les conditions atmosphériques et la période d'application des produits phytosanitaires (Gil and Sinfort, 2005). Le schéma général est que plus les terres traitées sont proches, plus la contamination risque d'être importante (Wittich and Siebers, 2002).

2.1.2.1 Dérive

La première voie possible de transfert se produisant au moment des traitements, est la dérive atmosphérique. Selon les composés, elle peut entrainer, selon les études, un mouvement de plus de 45 % des quantités appliquées, par volatilisation, 24h après traitement pour le prosulfocarbe par exemple (Efsa, 2007). Elle est pourtant encore peu documentée dans la littérature (Zivan et al., 2016). Une étude a révélé des charges de dérive pendant des traitements phytosanitaires dans les vergers allant de 0,003 à 1 % des quantités appliquées, ce qui met en évidence la dérive latérale ainsi que verticale (Zivan et al., 2016). Les auteurs ont montré que la dérive atmosphérique pouvait représenter une source de contamination pour les zones non ciblées (dérive primaire) et que cette application entraînait également une seconde source de contamination (dérive secondaire) sur une période de 24 heures après le traitement, dépassant potentiellement les normes ambiantes de 0,1 µg/m^3 selon le *Texas effect screening level*. La dérive de pulvérisation est liée à l'équipement utilisé, c'est pourquoi plusieurs solutions d'atténuation ont été étudiées, comme les tampons de dérive ou les buses réductrices (Gil et Sinfort, 2005).

2.1.2.2 Déposition

La déposition (humide ou sèche) se produit après les opérations de traitement et s'applique aux pesticides volatilisés qui sont par la suite transportés par l'air en phase particulaire ou gazeuse puis redéposés (Eker and Tasdemir, 2018), puis éventuellement par l'eau (Asman et al., 2003; Das et al., 2020). La déposition particulaire fait suite aux processus d'érosion éolienne, et englobe les mouvements des particules du sol (fluage de surface) sur de courtes distances, les plus petites en suspension dans l'air pouvant être transportées sur de plus grandes distances. Un tel transport peut représenter une fuite de 1,5 à 4,5 % des quantités de pesticides appliquées dans les champs (Tiryaki and Temur, 2010). En fonction des conditions météorologiques durant la volatilisation, les pesticides peuvent également être transportés par les précipitations, telles que les pluies, la neige, la brume, puis induire des dépôts humides (phases

dissoutes et particulaires) sur des zones non ciblées (Cetin et al., 2016; Dubus et al., 2000). Sauret *et al*. (2009) ont par exemple étudié les dépôts humides de 11 pesticides près de Strasbourg sur une année, et ont mesuré des concentrations maximales dans les précipitations de cymoxanil et d'alachlore de 14,78 et 3,169 µg/L, respectivement. De la même manière, Asman et al. (2005) ont étudié les dépôts humides de plusieurs pesticides ainsi que de certains de leurs produits de transformation dans les eaux de pluie près du Danemark pendant un an et demi et ont mis en évidence la présence de 35 composés avec une concentration maximale pour une seule molécule allant jusqu'à 11,9 µg/L. Enfin, Lefrancq et al. (2014) ont présenté, pour deux fongicides, des dépositions au niveau des marges des parcelles de vigne traitées allant de 0,6 % à 2,2 % des quantités totales appliquées. Tout comme le dépôt sec, le dépôt humide doit être pris en compte comme une voie de contamination possible et notable pour les zones non ciblées et donc considéré comme un mode de contamination pour ces environnements (Harman-Fetcho et al., 2000).

2.1.2.3 Ruissellement

Le ruissellement direct depuis les zones traitées vers les zones non ciblées est une autre voie potentielle de fuite des contaminants dans les écosystèmes adjacents (Chow et al., 2020; Dabrowski et al., 2002; Isaltino et al., 2016). Il peut se produire en surface ou dans les sols après lixiviation, qualifiés alors de ruissellement de subsurface. Les quantités de pesticides transportées dans les eaux de ruissellement dépendront des caractéristiques physico-chimiques des pesticides (*e.g.*, K_{oc}, solubilité dans l'eau, demi-vie dans le sol), des précipitations, des caractéristiques et des recouvrements agronomiques des sols et des modes de gestion, ainsi que du temps entre l'application et les précipitations (Boithias et al., 2014; Echeverría-Sáenz et al., 2012; Lefrancq et al., 2017; Neumann et al., 2002). Les ruissellements les plus concentrés en pesticides se produisent généralement lors des premières précipitations suivant l'application (Davis et al., 2013). Des concentrations relativement importantes ont pu être mises en évidence dans des eaux de ruissellement grâce à certaines études : jusqu'à 113,8 µg/L de chlorothalonil en phase dissoute et 483,6 µg/L en phase particulaire dans les eaux de ruissellement d'un champ de tomates nord-américain (Rice et al., 2001) ou encore la présence de glyphosate, de tébuconazole ou d'AMPA (acide aminométhylphosphonique) supérieures à la limite légale de 0,1 µg/L (DCE 2000/60/CE) en sortie d'un champ de vigne et jusqu'à 386,9 µg/L pour le glyphosate dans un seul échantillon (Lefrancq et al., 2017).

2.1.2.4 Drainage

Selon les espaces agricoles considérés, et c'est notamment le cas pour les exploitations avec des sols hydromorphes, la présence d'un système de drainage peut également induire un transport rapide, sur une court laps de temps, depuis les zones de traitement vers les masses d'eau (Brown and van Beinum, 2009). Ce transport dépendra majoritairement des caractéristiques des composés (notamment leur

sorption sur les particules du sol), de l'espacement entre les drains et des précipitations après les périodes de traitement (Gramlich et al., 2018). Pour les composés présentant peu d'affinité avec les particules du sol, un transport proche de celui induit par ruissellement peut être observable, voire plus important encore (Riise et al., 2004). Dans leur étude, Riise *et al*. ont montré le transport, *via* drainage, de 0,31 % des quantités appliquées (1440 g/ha) de bentazone, caractérisé par un faible K_{oc} (< 60) contre 0,14 % par ruissellement de surface. Les apports par drainage, en prenant en compte les caractéristiques des composés utilisés ainsi que des sols, peuvent potentiellement représenter une voie de transport conséquente.

2.2 Occurrence des pesticides dans les masses d'eau de surface et réglementation/réduction des risques

Du fait de leur utilisation répétée et globale ainsi que de leur mobilité, les pesticides sont présents de manière ubiquiste dans l'environnement, où ils peuvent se dégrader, entraînant alors une pollution exacerbée (Fonseca et al., 2019; Hernández et al., 2015), potentiellement néfaste pour les organismes exposés (Weber et al., 2018b). L'eau est un vecteur important de cette contamination, induisant un déplacement des polluants de leur source d'application vers les masses d'eau de surface et souterraines (Gavrilescu, 2005; Rousis et al., 2017) qui jouent le rôle d'accepteurs terminaux. Dans l'eau, les pesticides seront généralement présents sous forme de mélange, que ce soit de molécules mères ou de leurs TP résultant de processus biotiques et abiotiques (Escher and Fenner, 2011; Schreiner et al., 2016).

L'occurrence répétée des pesticides dans les écosystèmes aquatiques peut être la source d'effets délétères sur la biodiversité (Gaillard et al., 2016; Weber et al., 2018a) mais également sur l'Homme qui est tributaire de leur qualité (de Souza et al., 2020). Que ce soit à de fortes concentrations (Gaillard et al., 2016a) ou à l'état de traces (Facure et al., 2017), la présence de pesticides dans les masses d'eau est source de préoccupations. Cette problématique globale est mise en exergue par de nombreuses études à travers le monde, mettant toujours en évidence la présence de plusieurs produits phytosanitaires dans les eaux de surface (Climent et al., 2019; Fonseca et al., 2019; Lefrancq et al., 2017; Rousis et al., 2017).

En France, les pesticides sont également présents au sein des rivières de l'ensemble des grands bassins versants (SIE, 2021). En effet, le territoire métropolitain représente plus de 428 000 km de rivières (BD carthage, 2014), et selon les agences de l'eau et les réseaux de surveillance, 389 pesticides différents ont été retrouvés en 2014 dans l'ensemble des cours d'eau français (SIE, 2021). Dans les grandes régions agricoles, comme la Bretagne ou le Grand Est, les eaux de surface attestent de la contamination en produits phytosanitaires. Dans la région Grand Est, en 2016 et sur les 531 stations de suivi des eaux superficielles, le nombre moyen de PPP quantifiés est de 26 composés (90 pour les échantillons les plus contaminés), 75 % des stations enregistrent plus de 10 substances au cours de l'année. L'AMPA est quantifié dans 80 % des échantillons et le glyphosate dans 77 % (DREAL Grand Est, 2019).

De la même manière en 2019, sur les 286 stations de suivi des pesticides dans les eaux de surface bretonnes (Figure 17) et sur les 692 substances recherchées (molécules mères et certains produits de transformation), 96 % des stations présentent au moins une substance quantifiée (Observatoire de l'environnement en Bretagne, 2019).

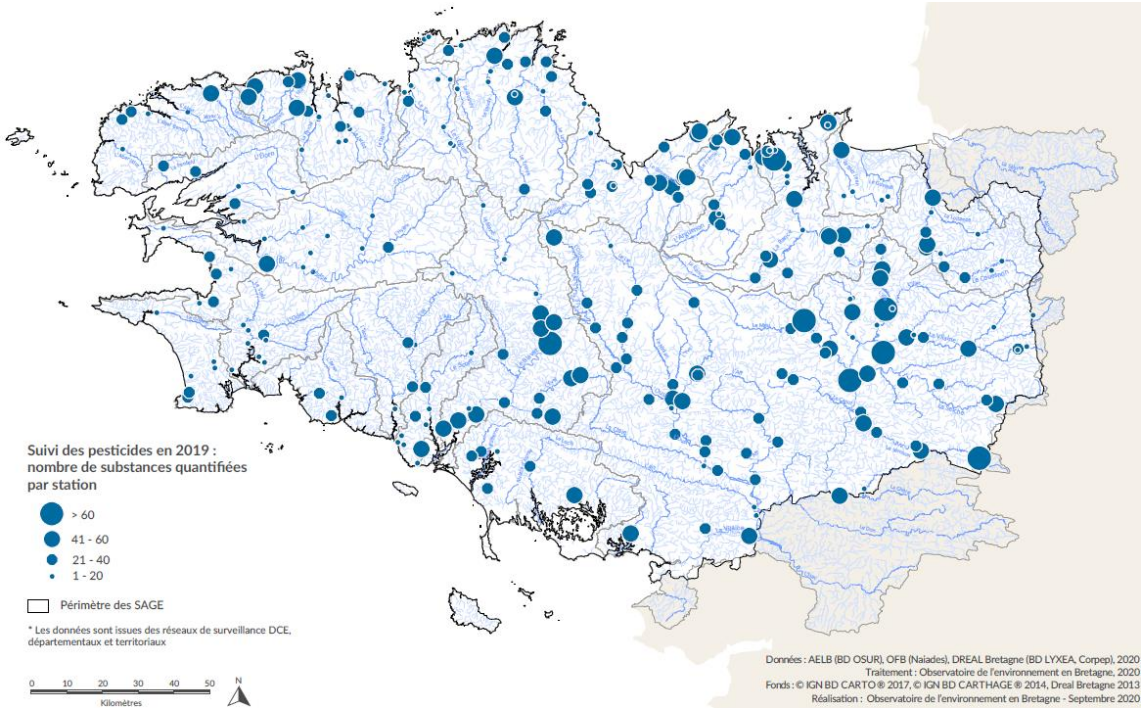


Figure 17. Répartition de l'occurrence des produits phytosanitaires et de certains produits de transformation dans les cours d'eau bretons en 2019 (BD Osur, Naïades et Lyxea, 2020)

Les molécules détectées et quantifiées dans les eaux de surface sont majoritairement des herbicides (41,4 %) et les concentrations maximales cumulées peuvent atteindre 42,6 µg/L, témoignant d'une forte occurrence à des concentrations élevées.

A une échelle plus globale, l'évaluation de la qualité des masses d'eau met elle aussi en évidence l'occurrence des pesticides dans les eaux de surface en Europe (Kristensen et al., 2018) mais également aux Etats-Unis par exemple (Schreiner et al., 2016). Au niveau européen, les pesticides peuvent être

quantifiés dans les eaux de surface à des concentrations dépassant 90 µg/L et en mélange allant jusqu'à 70 substances actives différentes par échantillon (Casado et al., 2019). On peut donc faire état d'une contamination généralisée des cours d'eaux associée à des concentrations conséquentes.

Les problématiques généralisées de pollution anthropique des masses d'eau durant la seconde moitié du 20e siècle ont mis en avant la nécessité de donner un cadre légal à la protection de cette ressource. Que ce soit le Clean Water Act aux Etats-Unis en 1972 ou la loi française sur l'eau de 1992, la gestion des ressources en eau et des environnements associés est rapidement devenue nécessaire, notamment au vu des impacts environnementaux induits par l'apparition des pesticides de synthèse. Ces derniers bénéficient également d'un cadre législatif, devant permettre de contrôler et limiter leur impact sur la santé de l'homme et de son environnement en contraignant leur utilisation dans un cadre strict.

2.2.1 Réglementation de mise sur le marché

Les problématiques liées à la fois à la qualité des ressources en eau et à l'occurrence des pesticides organiques sont encadrées par deux textes majeurs au niveau européen. Pour tous les pays membres de l'Union Européenne et trois pays tiers (le Liechtenstein, l'Islande et la Norvège) la règlementation d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des produits chimiques (Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals, 1907/2006/CE, REACH) encadre de manière harmonisée l'ensemble des substances chimiques (*e.g.,* industrielles, usage domestiques et agricoles) afin d'en sécuriser la fabrication et l'utilisation. Ce règlement, entré en vigueur le 1er juin 2007, vise à « responsabiliser » les entreprises vis-à-vis de la dangerosité et de la toxicité (pour l'Homme et l'environnement) des produits fabriqués et commercialisés dans l'UE tout en assurant la gestion des risques et en favorisant la compétitivité inter-industrielle. REACH incite également les industriels au partage des données et favorise une recherche éthique (*e.g.,* limitation des essais chez les vertébrés). Ce règlement a également un impact au niveau des différents états membres de l'UE et pays tiers puisque, pour chacun, une instance d'inspection nationale est définie. Cette dernière est responsable de l'évaluation basée sur les données techniques fournies par l'industriel puis de l'autorisation de la mise sur le marché des produits chimiques présentés au niveau national (European chemical agency, 2020).

En France, le ministère en charge de l'écologie, du développement durable et des énergies ainsi que le ministère du travail et de l'agriculture sont les instances nationales d'inspection. Ces dernières s'appuient sur l'expertise de laboratoires de référence, sous tutelle des instances ministérielles. L'ANSES vient en appui des instances d'inspection nationales en réalisant l'évaluation des substances ainsi que l'élaboration des dossiers d'identification des substances préoccupantes ou encore l'élaboration des dossiers de restriction. Concernant les pesticides, l'ANSES est chargée d'analyser les

risques que représentent une substance active nouvellement développée, en se basant sur l'étude des données fournies par l'industriel. L'avis rendu par l'ANSES est public et renseigne le ministère chargé de l'agriculture qui est le seul à rendre une décision concernant l'autorisation de mise sur le marché français d'une substance ou de son interdiction.

L'approche simpliste de l'évaluation des risques environnementaux liés à l'utilisation des pesticides est aujourd'hui pointée du doigt (Topping et al., 2020). La procédure actuelle de régulation des produits phytosanitaires repose sur une évaluation au cas par cas, pour un type de culture unique et entraine l'autorisation ou l'interdiction de ce produit pour cet usage particulier. Au sein de l'UE, le règlement 1107/2009/CE a pour but d'assurer à la fois la protection de la santé humaine tout en minimisant l'impact sur l'environnement et en maintenant et/ou améliorant les productions agricoles. Il assure l'évaluation pré-commercialisation des produits phytosanitaires. Un nouveau règlement (N° 2020/1740), établi le 20 novembre 2020 et entrant en rigueur le 27 mars 2021, doit préciser et modifier les procédures de renouvellement des autorisations des substances actives (*e.g.*, divulgation des résultats au public), mettant à jour l'évaluation des risques portés par les pesticides (Topping et al., 2020).

2.2.2 Les enjeux, la mise en place et les applications de la DCE

Entre réglementation des pesticides et qualité de l'eau, la DCE (directive 2000/60/EC) a pour but l'harmonisation de la gestion, de la protection et de la restauration des masses d'eau au niveau européen. Sont considérés comme masses d'eau : les cours d'eau (BV > 10 km²), les plans d'eau (> 50 ha), les eaux littorales (côtières et transitoires) ainsi que les eaux souterraines. Son préambule est : « L'eau n'est pas un bien marchand comme les autres mais un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel ».

La DCE est entrée en vigueur en octobre 2000 et a donné lieu en France en 2006 à un texte de loi dit Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA). Cette dernière est actuellement au centre de la politique de protection et de gestion de l'eau en France. Elle reprend certains principes déjà présents dans les textes de loi antérieurs (première loi sur l'eau dès 1964, puis en 1992), notamment la gestion de l'eau par les agences de l'eau des grands bassins versants de métropole (Figure 18) et des départements d'outre-mer, par les agences de l'eau et la création d'objectifs et de priorisation intra-bassin par le biais de Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE).

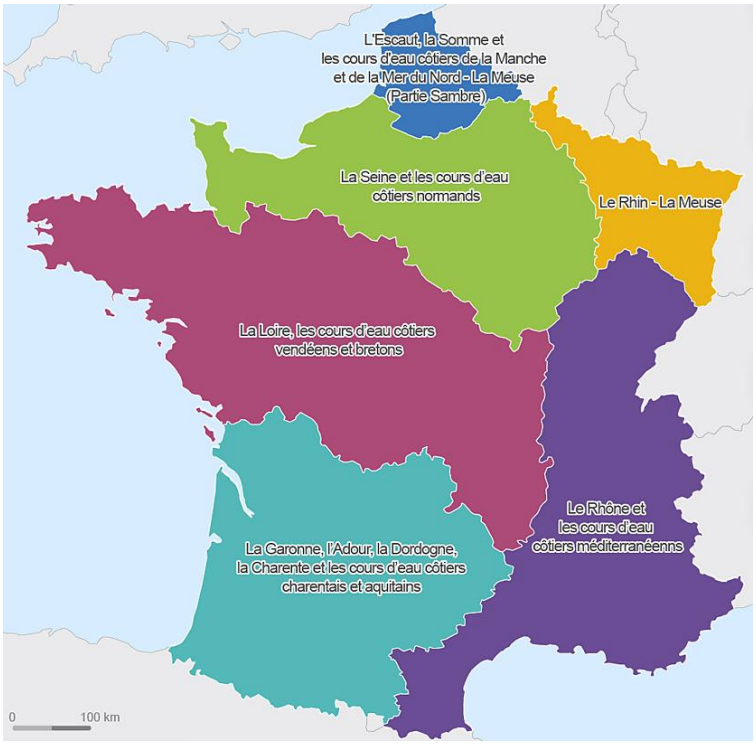


Figure 18. Les grands bassins versants de la métropole française (auxquels il faut ajouter les cours d'eau de la Corse). Ils regroupent les fleuves majeurs de France (Meuse, Rhin, Seine, Loire, Rhône, Garonne et Adour). Fonds cartographiques AFB (Olivier Debuf)

Les financements de la DCE sont notamment basés sur les principes « l'eau paie l'eau » et « pollueur payeur » (extension de la loi Barnier de 1995). Les objectifs de la DCE s'appliquent aux eaux de surface ainsi qu'aux eaux souterraines et devaient dans un premier temps conduire à un bon état écologique et chimique de l'ensemble des masses d'eau européennes en 2015. Ces objectifs sont articulés selon 4 étapes (dont les 3 premiers sont à renouveler tous les 6 ans) qui sont (1) l'état des lieux des masses d'eau, (2) la création des SDAGE, (3) des programmes de mesure et enfin (4) la mise en place des moyens de surveillance permettant de rendre compte de l'atteinte des objectifs (eaufrance, SDAGE 2016-2021).

Etant donné l'ambition de la DCE, l'échéance de 2015 a été insuffisante à l'atteinte des objectifs fixés. Deux dérogations de 6 ans étaient cependant incluses dans la directive de 2000 et l'échéance est donc aujourd'hui fixée au plus tard à 2027 pour les 27 états membres. La Figure 19 donne la procédure de notation des masses d'eau et aboutissant à un statut général de « bon » ou de « mauvais » état.

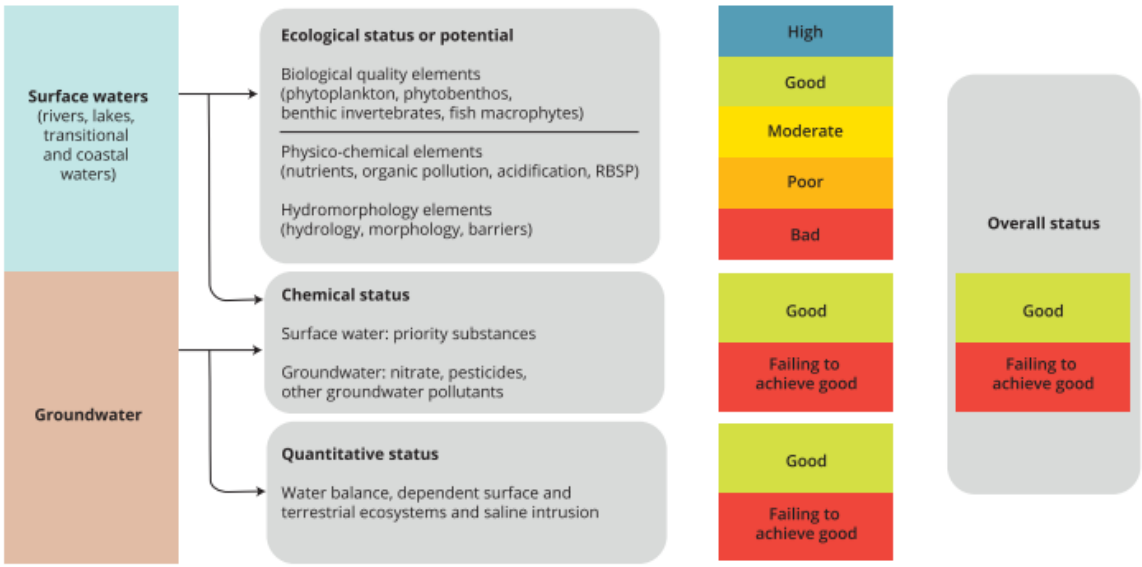


Figure 19. Procédure d'évaluation des masses d'eaux de surface et souterraines selon la DCE. Au niveau des eaux de surface, l'évaluation du statut se fait selon des critères écologiques (biologiques, physiques, chimiques et hydromorphologiques) et chimiques (détection et quantification de substances prioritaires) (Kristensen et al., 2018)

L'évaluation du bon état écologique a pour but d'évaluer l'état général des écosystèmes aquatiques par rapport aux conditions de référence. Cette évaluation est basée sur des critères biologiques (peu ou pas d'altération de la faune et de la flore), hydromorphologiques (préservation des méandres, limitation du cloisonnement de l'écoulement et des ruptures du continuum écologique) et physico-chimiques (oxygène dissous, nutriments, température, pH).

L'état chimique est quant à lui basé sur la présence et la concentration de substances prioritaires. Les concentrations sont comparées aux normes de qualité environnementales (NQE) propres à chaque substance suivie. Le dépassement des NQE entraîne une non atteinte du bon état chimique, et par extension impacte le statut général de la masse d'eau. Les NQE peuvent être exprimées en valeur moyenne annuelle (MA) ou en concentration maximale admissible (CMA). Les substances prises en compte par la DCE sont au nombre de 53 (directive 2013/39/UE) et comptent 8 substances dangereuses (DCE, annexe IX) et 45 substances prioritaires (DCE, annexe X), qui sont réexaminées tous les 4 ans. Parmi elles, 19 pesticides sont listés dont l'alachlor, l'atrazine ou encore l'endosulfan et certains pesticides historiques comme l'aldrine et l'endrine.

En France, l'évaluation et la supervision des masses d'eau est réalisée par le biais du programme de surveillance établi par la DCE. Il rassemble les données provenant de diverses stations réparties sur le territoire et gérées à l'échelle des grands bassins hydrographiques français. Le programme de surveillance de l'état de l'eau rassemble les stations des Réseaux de Contrôle de Surveillance (RCS). Leur but est de donner une représentation cohérente et générale (*i.e.* qualitatif et quantitatif) de l'état des masses d'eau à l'échelle du bassin. Il se base également sur les Réseaux de Contrôle Opérationnels (RCO) qui permettent de suivre les masses d'eau à risque et l'efficience des programmes de mesure.

Enfin, les Réseaux de Référence Pérennes (RRP) ainsi que les Réseaux de Contrôle Additionnels (RCA) et les Réseaux de Contrôle et d'Enquêtes (RCE) complètent la couverture nationale des réseaux de suivi de la qualité des masses d'eau. A l'échelle du bassin Rhin-Meuse, 700 stations sont répertoriées par la Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL).

En 20 ans, et malgré le fait que la DCE soit perçue comme une partie considérable de la politique environnementale de l'UE, les objectifs ambitieux restent à atteindre. En effet, d'après l'Agence Européenne pour l'Environnement (EEA), 60 % des eaux superficielles européennes n'atteignent pas le bon état écologique (Kristensen et al., 2018). Certaines études mettent en cause une incompréhension des fondements de la DCE tels que le changement de paradigme vers une approche moins fragmentaire et plus holistique des problématiques de l'eau, ce qui a conduit à une non atteinte des objectifs fixés (Voulvoulis et al., 2017). Il est également mis en exergue l'inadaptation de la DCE en termes de suivi des substances toxiques et la non-utilisation de nouveaux outils plus globaux et applicables dans le monitoring des masses d'eau dans le cadre de screening non ciblé ou encore de l'évaluation des mélanges (Brack et al., 2018).

Concernant l'état chimique, l'impact des pollutions anthropiques sur les milieux aquatiques se traduit par une non atteinte des objectifs de la DCE. Cet échec est d'autant plus préoccupant qu'il est basé sur l'analyse d'une **fraction** des polluants **potentiellement présents dans l'eau** et analysables à l'heure actuelle (Brack et al., 2018) et ne prenant pas en compte les produits de transformation. Il apparait donc **nécessaire d'utiliser d'autres leviers d'action** afin d'influer sur la **qualité de l'eau** et de l'environnement, notamment en termes de pollution par les produits phytosanitaires.

2.2.3 Les programmes de réduction de l'usage des produits phytosanitaires

Les programmes de surveillance de la qualité de l'eau (*e.g.*, Clean Water Act ou Directive Cadre sur l'Eau) mettent en évidence une forte pression anthropique, et notamment dans les environnements agricoles, par le biais de transferts des produits de traitement entre terres arables et eau. Ces transferts sont mis en avant par la forte occurrence des pesticides dans les masses d'eau à l'échelle mondiale (Carazo-Rojas et al., 2018; Kristensen et al., 2018; Mas et al., 2020). Au niveau Européen, la DCE a pour but d'identifier les pressions impactant la qualité des masses d'eau et d'amener par la suite à une gestion de ces pressions (Voulvoulis et al., 2017). Celle-ci peut intervenir à plusieurs échelles (*i.e.* pays, commune, bassin versant, exploitation, consommateur) et doit amener à une réduction des pressions exercées sur les écosystèmes, afin d'en conserver la qualité, garantissant par là-même la sécurité sanitaire humaine. Au niveau agricole, cela se traduit notamment par une **diminution du recours aux produits phytosanitaires**.

Le 11 décembre 2019, la Commission Européenne présentait le pacte vert pour l'Europe (European Green Deal), dont l'un des objectifs majeurs est de devenir, à la moitié du 21e siècle, le premier continent

neutre du monde en ce qui concerne le climat. L'ensemble des secteurs économiques sont concernés par ce plan, notamment le domaine de l'agriculture avec sa stratégie « de la ferme à la table ». Celle-ci est basée sur quatre grands objectifs à atteindre d'ici 2030 : (1) la réduction de 50 % de l'usage ainsi que des risques induits par les pesticides chimiques utilisés en agriculture, (2) minimiser les pertes en nutriments et réduire l'utilisation des fertilisants (de 50 et 20 % respectivement), (3) réduire de 50 % les ventes d'antibiotiques utilisés sur les animaux d'élevages ainsi que sur les espèces aquacoles et enfin (4) le développement du secteur de l'agriculture biologique et l'utilisation de 25 % des terres agricoles pour cette production (Comission européenne, 2019). Les objectifs ambitieux du pacte vert européen se jouent à différentes échelles et concernent une grande diversité d'acteurs, de l'agriculteur au consommateur. Au niveau français, plusieurs programmes promeuvent une agriculture et une société moins dépendante du recours aux produits phytosanitaires.

En 2008 et dans le cadre de la directive européenne « utilisation durable des pesticides » (2009/128), le plan national Ecophyto était lancé en France. Son objectif était la réduction du recours, des risques et des impacts des produits phytosanitaires, en divisant par deux l'usage des pesticides sur 10 ans et « si possible » (ECOPHYTO, 2008). La mise en place de ce plan était notamment basée sur la création du « bulletin de santé du végétal » afin d'évaluer les risques des bioagresseurs en temps réel et la mise en place d'un réseau de fermes « expérimentales » (*i.e.* DEPHY) ayant pour objectif d'éprouver et développer des moyens de production peu dépendants de l'utilisation des produits phytosanitaires (ECOPHYTO, 2008). Durant les 5 premières années qui suivirent la mise en place d'Ecophyto, la consommation des produits phytosanitaires a augmenté, révélant l'inadaptation du plan face à la complexité des interactions dépendantes du marché des phytosanitaires (Guichard et al., 2017a). L'échec du plan Ecophyto a par la suite conduit au lancement du plant Ecophyto II par les pouvoirs publics, puis au plan Ecophyto II + à la suite des Etats généraux de l'alimentation de 2017. L'annonce de la reconduite de ces plans met en avant la volonté accrue des pouvoirs publics de limiter la dépendance de l'agriculture aux produits phytosanitaires. Le programme Ecophyto II + doit amener à une réduction de moitié du recours aux produits phytosanitaires avant 2025, par le biais du développement et de la valorisation de l'agroécologie, et la fin de l'utilisation du glyphosate d'ici 2022 pour l'ensemble de ses usages. La mise en place du dispositif de Certificat d'Economie de Produits Phytopharmaceutiques doit par exemple permettre la diffusion de pratiques économes en pesticides. De même, le réseau DEPHY sera consolidé, ainsi que le développement des groupes d'intérêt économique et environnemental (GIEE) et un objectif de 30 000 fermes engagées dans l'agroécologie (groupes 30 000) est lancé (Ecophyto II +, 2018). En 2018, la France comptait plus de 470 GIEE à travers le territoire et regroupant tout type de productions (Figure 20).

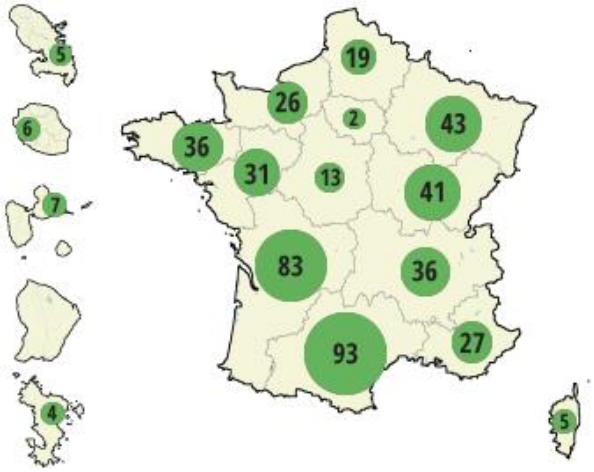


Figure 20. Nombre de Groupements d'intérêt économiques et environnementale (GIEE) en France en 2018 (Etat des lieux des GIEE en 2018)

Malgré l'inertie que représente une réorientation des systèmes de production agricole, cette dynamique nationale entraine des changements quantifiables, comme en Bourgogne-Franche-Comté où le développement progressif des pratiques alternatives en grandes cultures et la réduction des doses de traitement a engendré un IFT inférieur à celui de la France métropolitaine (Malet, 2020).

La réduction de l'utilisation des pesticides au niveau des systèmes agricoles est un point critique car c'est dans ce secteur que leur consommation et leur utilisation sont les plus importantes. Cependant, l'usage des biocides au niveau des environnements urbains (*i.e.* voies publiques ou chez les particuliers) peut également représenter une source de contamination conséquente (Md Meftaul et al., 2020; Wittmer et al., 2011). Ainsi, en France, dans le cadre de la loi de transition énergétique pour la croissance verte, le plan zéro phyto mis en place depuis janvier 2017 vise à supprimer l'utilisation des pesticides dans l'entretien de l'ensemble des espaces publics (*i.e.* espaces verts, voiries, forêts). En 2021, 1 200 communes (sur 35 000) sont recensées parmi les villes et villages sans pesticides, principalement en Île-de-France et dans l'ouest.

Les actions entreprises pour réduire les recours aux pesticides sont nombreuses et se développent à l'échelle nationale et mondiale. Cependant, **le changement de paradigme** n'est pas immédiat, et les **PPP** ainsi que leurs **TP** restent **préoccupants** au niveau sanitaire et **environnemental**. La recherche de méthodes **alternatives** visant à réduire les impacts environnementaux sont donc plus que jamais nécessaires et peuvent intervenir à l'échelle du **bassin versant** et ce**,** dès la partie amont des réseaux **hydrographiques**.

3 LES ETANGS PISCICOLES DE TETE DE BASSIN VERSANT, A L'INTERFACE DES TERRES ARABLES ET DES RESSOURCES AQUATIQUES

Chapitre 1

Chapitre 2

Chapitre 3

Chapitre 4

Chapitre 5

Chapitre 6

3.1 Du bassin versant aux réseaux hydrographiques

3.1.1 Définitions générales

Le **bassin versant** (BV) exprime une surface d'alimentation d'un cours d'eau ou d'un plan d'eau (*e.g.*, lac, étang). Le BV se définit comme l'aire de collecte des eaux, considérée à partir d'un **exutoire** : elle est limitée par le contour à l'intérieur duquel toutes les eaux s'écoulent en surface et en souterrain vers cet exutoire (Figure 21). Ses limites sont généralement les lignes de partage des eaux (eaufrance, 2019). Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux masses d'eau de surface.

Figure 21. Représentation du bassin versant et des éléments qui le composent. Les lignes de partage des eaux définissent les limites du bassin versant. En amont, les précipitations alimentent, par le biais de ruissellement, les ruisseaux de tête de bassin. La confluence des différentes rivières et ruisseaux en aval se fait jusqu'à l'exutoire, point de convergence des eaux du bassin versant (réalisation Matthieu Nivesse ; d'après OIEau, 2018)

L'ensemble des éléments naturels (*e.g.*, cours d'eau, fleuves) ou anthropiques (*e.g.*, canaux, étangs) drainant un bassin versant définit le **réseau hydrographique**. Au sein de cette arborescence hydrologique, la taille des cours d'eau varie. Une classification permet de caractériser la taille relative de ces cours d'eau, appelée **ordination de Strahler** (Strahler, 1957). Cette méthode permet également de rendre compte des interactions entre les cours d'eau. En effet, un cours d'eau d'ordre 2 ne peut être formé que par la confluence de 2 cours d'eau d'ordre 1 (de même qu'un cours d'eau d'ordre 3 ne peut être formé que par la confluence de deux cours d'eau d'ordre 2). Cette ordination s'échelonne de 1 à 12, 1 représentant les **tributaires** (*i.e.* base des capillaires hydrographiques) et 12 étant l'ordre le plus élevé et correspondant au fleuve Amazone. **Les cours d'eau de tête de bassin versant** représentent l'amont

des réseaux hydrographiques. Etant généralement définis par l'ordre 1 de Strahler (Figure 22), ils sont, de fait, caractérisés par une absence de tributaire (Pierson et al., 2008).

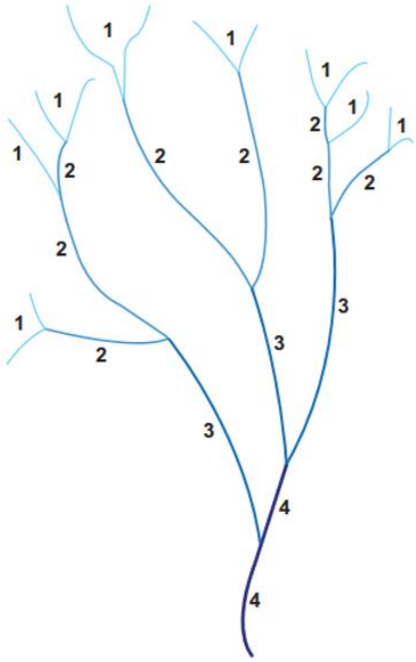


Figure 22. Ordination des cours d'eau selon la classification de Strahler. Les têtes de BV sont caractérisées par les cours d'eau d'ordre 1, représentant la base du réseau hydrographique

Ces masses d'eau de tête de BV, du fait de leur faible taille, sont généralement peu étudiées dans la littérature scientifique (*Aqua incognita*), malgré le fait que leur importance (*i.e.* biotique et abiotique) à l'échelle des réseaux hydrographiques soit généralement soulignée (Bishop et al., 2008; Lowe and Likens, 2005; Nadeau and Rains, 2007). Les limitations techniques sont en partie responsables du manque d'informations sur ces masses d'eau, mais tendent aujourd'hui à s'affiner, permettant une cartographie et une identification plus précise et à distance de ces cours d'eau (Kuglerová and Sponseller, 2017).

3.1.2 Caractéristiques des cours d'eau de tête de bassin versant

Certains auteurs élargissent la définition des ruisseaux de têtes de BV aux cours d'eau d'ordre 1 et 2 mais également aux ruisseaux provenant de sources ainsi qu'aux ruisseaux intermittents et éphémères (Freeman et al., 2007; Meyer et al., 2007). Nous verrons par la suite comment ces ruisseaux intermittents peuvent s'avérer problématiques en termes de gestion, de suivi et de prise en compte, notamment au sein de bassin versant agricoles où leur statut peut s'avérer difficile à caractériser.

Les cours d'eau de tête de BV représentent la plus petite unité des réseaux hydrographiques (Baattrup-Pedersen et al., 2018). Ce sont des ruisseaux ne possédant aucun tributaire durant l'année (Freeman et

al., 2007) et généralement caractérisés par une forte interconnexion avec les écosystèmes adjacents (Richardson, 2019). Ce sont des masses d'eau lotiques peu étudiés, tout d'abord car ils représentent des espaces généralement peu accessibles (*e.g.*, périphéries constituées de zones boisées, insérées dans des propriétés privées) et évoquent des ressources moins évidentes, à l'inverse des grands fleuves (Benda et al., 2005). Malgré l'intérêt mineur qui leur a été attribué, ils sont actuellement reconnus comme des éléments essentiels des réseaux hydrographiques, tant en termes de diversité biologique que de contributions abiotiques aux systèmes situés en aval (Beaufort et al., 2018).

Dans certaines zones géographiques, les cours d'eau de tête de BV peuvent présenter une élévation importante supérieure à 2500 m d'altitude et associée à de petits débits d'eau inférieurs à 0,5 m^3/s (King et al., 2009; Minshall et al., 1985), notamment pour les cours d'eau et torrents de montagne. D'autres études les caractérisent, selon une approche hydromorphologique, comme des cours d'eau ayant une faible largeur en eau (< 2,5 m), une faible profondeur (< 25 cm) et une faible vitesse d'écoulement (<10 m/s) (Rasmussen et al., 2013; Smiley et al., 2005) ou encore une ripisylve d'une largeur inférieure à 10 m (Peterson et al., 2001). Aussi, ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. La modification de ces ruisseaux est notamment identifiable dans les bassins versants agricoles où l'évacuation rapide de l'eau a entrainé des aménagements d'élargissement et/ou d'approfondissement des cours d'eau déjà existants (King et al., 2009). Dans les zones agricoles, mais également dans celles où l'anthropisation est moins présente, ces cours d'eau de tête de BV sont susceptibles de présenter des variations importantes de leurs niveaux d'eau. Durant les épisodes de fortes précipitations, de fonte des neiges ou dans un contexte agricole particulier (*i.e.* drainage des terres arables), leur niveau et leur débit peut augmenter rapidement amenant à des sorties de lit. Cependant, l'inverse est aussi vrai et ces épisodes de forts écoulements peuvent être entrecoupés de périodes d'étiage marquées (King et al., 2009).

Pris individuellement, les cours d'eau de tête de BV représentent donc des masses d'eau lotiques de petite dimension, couvrant un **éventail large** et **variable** de caractéristiques physiques et chimiques. Cependant, s'ils sont considérés à une échelle plus large, leur **contribution** aux cours d'eau d'ordre **supérieur**, situés en aval des réseaux hydrographiques, devient **évidente** et majeure. Plusieurs définitions existent selon les auteurs mais dans la suite du manuscrit nous considèrerons les cours d'eau (éphémères ou pérennes) n'ayant pas de **tributaire**, comme les cours d'eau de tête de BV (ordre 1).

3.1.3 Contribution des têtes de bassin versant aux réseaux hydrographiques

3.1.3.1 Eau et flux de matières

Selon de nombreuses études, les ruisseaux de tête de BV représenteraient entre 50 et 80 % des linéaires des réseaux hydrographiques des Etats-Unis, soit plus de 2 900 000 km (Benda et al., 2005; Colvin et al., 2019; Lowe and Likens, 2005; Nadeau and Rains, 2007). De même, à l'échelle mondiale, ces cours d'eau de tête de BV pourraient représenter plus de 80 % des linéaires des réseaux hydrographiques (King

et al., 2009). Au niveau Européen, les cours d'eau de tête de BV pourraient également représenter une part importante des réseaux hydrographiques, soit entre 80 et 90 % des linéaires (Globevnik, 2007). Leur contribution aux réseaux hydrographiques est plus évidente encore si l'on considère le recensement qu'il est fait de ces cours d'eau par l'utilisation d'algorithmes de classification (Figure 23).

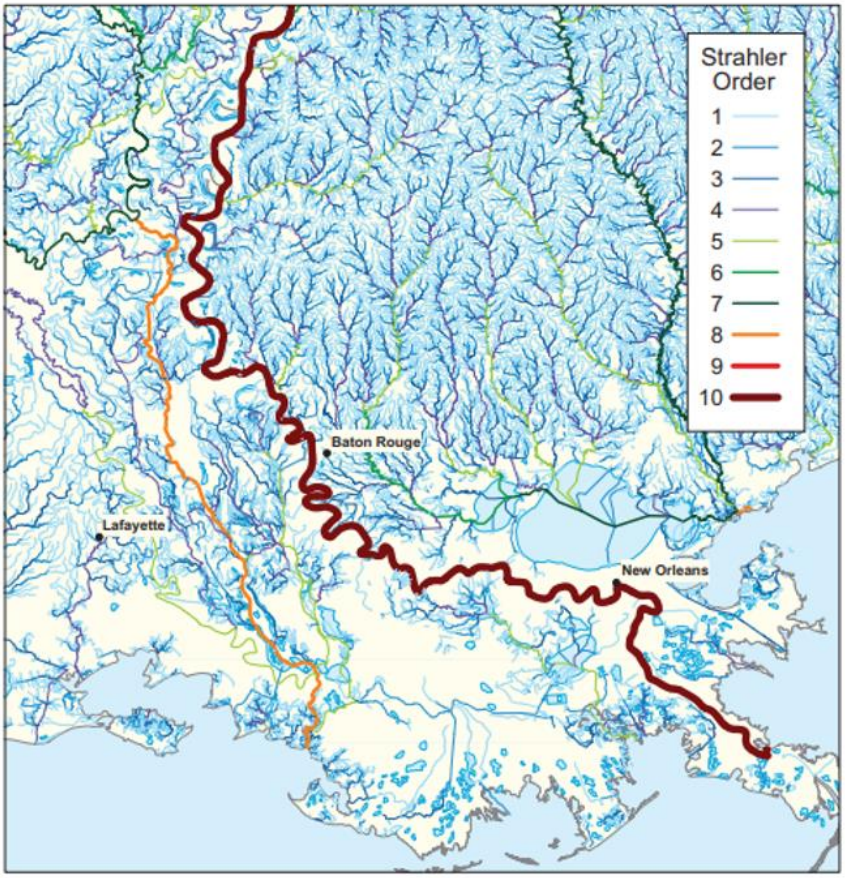


Figure 23. Cartographie de la partie basse du bassin versant du Mississippi basée sur les résultats de l'algorithme de calcul des ordres de Strahler (SOSC). Les arborescences bleues représentent les cours d'eau de tête de bassin versant, dont l'ordre de Strahler est de 1 ou 2. En rouge le Mississippi d'ordre 10 (Pierson et al., 2008)

En termes de flux de matière et de connectivité, les cours d'eau de tête de BV sont également de première importance puisqu'ils transportent l'eau, les matières organiques et les nutriments vers les grandes masses d'eau lotiques situées en aval (Alexander et al., 2007; Benda et al., 2005; Meyer et al., 2007; Nadeau and Rains, 2007). L'étude de leur impact sur le cycle de l'azote a notamment mis en évidence une forte capacité des cours d'eau de tête de BV à absorber et transformer rapidement l'azote ammoniacal (activité photosynthétique, microbienne) provenant des activités anthropiques, influant ainsi sur la qualité des masses d'eau en aval (Peterson et al., 2001).

Il est possible de percevoir l'importance capitale des ruisseaux de tête de BV par le prisme du concept de continuum fluvial (*i.e. river continuum concept* formulé par Vannote et al (Vannote et al., 1980)). Malgré certains aspects critiquables, ce dernier décrit l'importance et la continuité des flux de matière

amont/aval dans la structuration des communautés. L'amont des cours d'eau est généralement caractérisé par une ripisylve développée, induisant un ombrage et des apports conséquents en matière organique allochtone, limitant l'activité autotrophique. Les communautés de macro invertébrés hétérotrophes (*e.g.*, décomposeurs, déchiqueteurs) sont généralement développées et permettent la décomposition de la matière organique (Doretto et al., 2020).

En tant que **base** des réseaux hydrographiques, les têtes de BV impactent les caractéristiques aussi bien **physiques** et **chimiques** que **géomorphologiques** des écosystèmes situés en **aval** et donc structurent en partie les compositions des **communautés** et des **écosystèmes** dans lesquelles elles s'insèrent.

3.1.3.2 Biodiversité

Les têtes de BV sont également primordiales au niveau de la diversité écologique. Plusieurs études mettent en évidence l'importance de ces petites masses d'eau, portant une forte valeur biologique, écologique et plus globalement écosystémique (Meyer et al., 2007). Comme explicité précédemment, ces cours d'eau représentent un large éventail de caractéristiques physiques et chimiques susceptibles de représenter une variété tout aussi importante d'habitats impactant la diversité biologique à l'échelle du réseau hydrographique. Richardson (2019) donne une liste des processus écologiques pouvant représenter un avantage pour les organismes en tête de BV (Tableau 6).

Tableau 6. Fonctions écologiques et caractéristiques des ruisseaux de tête de bassin versant, les rendant attrayant pour les organismes dont certains exemples sont mis en évidence (Richardson, 2019)

Ecological Process	Characteristic	Example
Enemy-free space	None or few large-bodied predators	*Anablepsoides hartii*
Lack of competition	Headwaters may be unsuitable for some species of competitors	*Gammarus* sp. or *Juga* sp.
Unique physical and chemical niche space	Physically stable, low variation in flows and temperatures in forest sites; chemical imprint of groundwater	*Cordulegaster* spp.
Seasonal environmental refuge, e.g., thermal, flow	Move to cooler sites during warm periods	Steelhead trout *Oncorhynchus mykiss*
Breeding and rearing sites	Small habitats with physical and biological processes resulting in higher survival and growth rates (likely coupled with lower predation)	Brook trout, *Salvelinus fontinalis* *Atya* shrimp
Detrital-based food web	High retention of detritus due to modest flows and high inputs	Scoparidae stoneflies

Ainsi, ces petits cours d'eau représentent généralement des écosystèmes pauvres en « grands prédateurs » qui sont incapables d'atteindre et de se développer dans des petites masses d'eau, comme par exemple la tortue à grosse tête (*Platysternon megacephalum*) qui occupe les têtes de BV afin de se protéger des prédateurs dans certains ruisseaux d'Asie de l'est. De même, les fortes variations des niveaux d'eau en tête de bassin peuvent amener à une diminution de la compétition interspécifique (*i.e.* espèces plus ou moins tolérantes aux périodes d'étiages). Comme souligné par d'autres auteurs, les têtes de BV peuvent également représenter des sites de reproduction importants (Colvin et al., 2019), comme par exemple pour le saumon atlantique (*Salmo salar*) venant se reproduire dans les gravières des

ruisseaux de tête de bassin de la Sélune (Normandie). En effet, une fois éclos, les juvéniles peuvent aisément se développer dans ces petits cours d'eau car l'abondance en macro invertébrés leur fournit des ressources alimentaires conséquentes (Rader, 1997), tout en présentant des pressions de prédation réduites.

Meyer et al (2007) mettent également en évidence que ces petits cours d'eau sont autant de refuges hautement diversifiés et uniques pour les organismes qui y sont inféodés, permettant un retrait face à certaines espèces invasives. Pour certaines espèces se développant dans les cours d'eau plus importants, les têtes de BV peuvent aussi jouer le rôle de refuge thermique dont les eaux sont plus fraiches en été et potentiellement plus chaudes en hiver grâce aux influences des eaux souterraines (Power et al., 1999). Enfin, ils peuvent également représenter des sources de diversité génétique pour les écosystèmes situés plus en aval, du fait de différences intra spécifiques à l'échelle du réseau hydrographique (Clarke et al., 2008; Meyer et al., 2007; Richardson, 2019).

Ils sont aussi potentiellement les seuls écosystèmes dans lesquels certaines espèces endémiques sont retrouvées. Par exemple, de nombreuses espèces de bryophytes, de renoncules ou de callitriches sont caractéristiques des têtes de BV (Richardson, 2019). De même, de nombreux amphibiens sont dépendant de ces ruisseaux notamment en tant que corridors écologiques, comme certaines salamandres (*Salamandra sp*) et autres grenouilles (*Rana sp*) (Wezel et al., 2014).

L'ensemble de ces avantages font des têtes de BV des **milieux** particulièrement **riches** en termes de **biodiversité animale** et **végétale**, dont certaines espèces sont uniquement inféodées à ces écosystèmes ou du moins en dépendent durant une période de leur cycle de vie.

3.2 Espaces critiques pour la qualité de l'eau des réseaux hydrographiques

Nous avons déjà mis en avant les risques de contaminations aigues ou diffuses des masses d'eau par certains polluants tels que les pesticides organiques (*cf.* Chapitre 2). Cette contamination est susceptible de survenir tout au long des réseaux hydrographiques, mais également dès la base des capillaires hydrographiques, en tête de BV (Rasmussen et al., 2013; Szöcs et al., 2017). La conservation de ces milieux apparaît donc comme un enjeu primordial pour l'ensemble des masses d'eau situées en aval. Leur altération peut dans certains cas avoir des conséquences sur l'ensemble du réseau hydrographique aval comme l'eutrophisation des milieux, la diminution de la productivité primaire des rivières ou encore l'hypoxie dans certaines zones côtières (Freeman et al., 2007).

3.2.1 Les écosystèmes adjacents : des espaces d'échanges

Les cours d'eau de tête de BV sont caractérisés par une forte connectivité avec les écosystèmes adjacents et représentent tout simplement les espaces « *where waters meet the land* » d'après Bishop et al (2008).

Que ce soit au niveau des flux de sédiments, d'eau, de nutriments ou d'autres substances organiques (naturelles ou synthétiques), les têtes de BV sont tributaires des écosystèmes les entourant.

A l'échelle mondiale, plus de 40 % des terres (soit au même niveau que les forêts) sont utilisées à des fins agricoles (Foley et al., 2005). De la même manière, les têtes de BV sont généralement caractérisées par la présence d'activités agricoles et anthropiques (Drożdżyński, 2008; Gabriele et al., 2013; Rasmussen et al., 2013). Dans certaines études menées sur des ruisseaux naturels ou recalibrés (*i.e.* optimisés pour l'évacuation de l'eau au niveau des cultures), les terres arables représentent entre 65 et 72 % de l'occupation des sols du BV pour les ruisseaux naturels et plus de 88 % pour les ruisseaux anthropisés (King et al., 2009). En Europe, et notamment en Allemagne, plus de 85 % des petites masses d'eau seraient positionnées sur un bassin versant agricole (Lorenz et al., 2017).

D'autre part, la littérature scientifique est particulièrement riche en termes de données sur les flux d'azote ou de phosphore des terres agricoles vers les cours d'eau de tête de bassin versant (Jarvie et al., 2018; Outram et al., 2016). Les pesticides organiques sont également susceptibles de faire partie des échanges entre écosystèmes adjacents et masses d'eau de tête de BV (Gaillard et al., 2016; Smiley Jr et al., 2014; Weber et al., 2018a) et induire des contaminations importantes de ces écosystèmes et de ceux situés en aval. Du fait de leur faible capacité de dilution ainsi que de l'importance des échanges avec les écosystèmes adjacents, les cours d'eau de tête de bassin versant peuvent être impactés par de nombreuses substances (*i.e.* potentiellement 50 substances différentes sur un BV pour Gaillard et al, 2016a), à des concentrations pouvant atteindre plus de 1,5 mg/L par substance (Weber et al., 2018a).

L'occurrence des pesticides organiques **dès les premiers mètres des linéaires hydrographiques** met en avant les **pressions anthropiques** pesant sur ces écosystèmes **précieux** et encore **méconnus**.

3.2.2 *Aqua incognita* menacée et évolution du statut des ruisseaux de tête de bassin versant en France

Le concept d'*Aqua incognita* avancé par Bishop et al en 2008 permet de mettre en exergue la diminution des connaissances et des données en fonction de la remontée des réseaux hydrographiques. La faible abondance de ressources (*i.e.* données physico-chimiques, écologiques, dénombrement) sur les ruisseaux de tête de BV définissent les contours d'une zone floue appelée *Aqua incognita* (Figure 24).

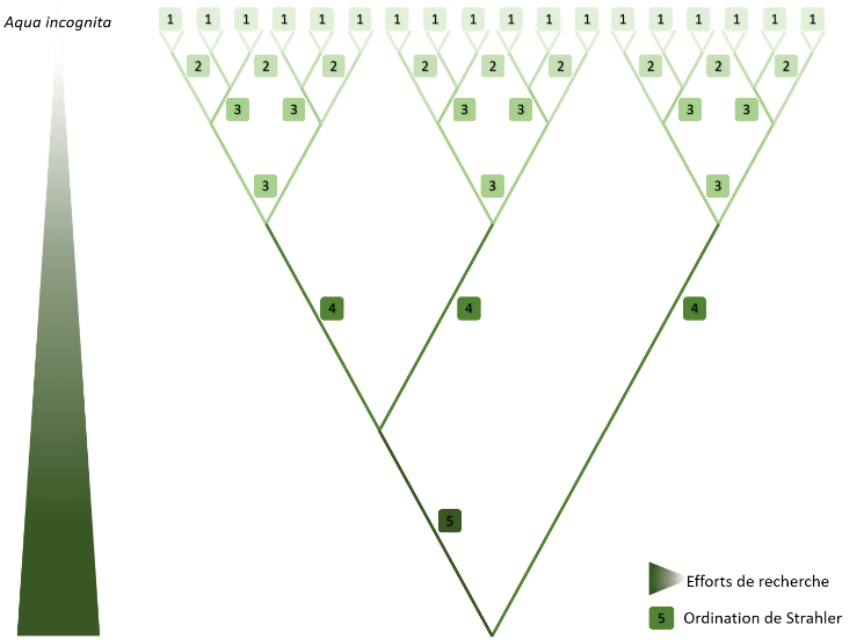


Figure 24. Evolution de l'effort de recherche, de l'existence de données et des connaissances générales le long des ruisseaux d'ordre décroissant (d'après Bishop *et al.*, 2008)

Cette lacune dans les connaissances scientifiques peut notamment être expliqué, comme dit précédemment, du fait des difficultés de terrain et de l'aspect peu évident des ressources que les têtes de BV (Benda et al., 2005). De plus, les écosystèmes en aval où se concentrent généralement les activités anthropiques ont fait l'objet de plus d'attention du simple fait que les pressions ont été considérées comme plus importantes à ce niveau (Lowe and Likens, 2005). Cette mise de côté des têtes de BV a également été mise en évidence par l'application de la DCE (Baattrup-Pedersen et al., 2018). En effet, la directive européenne reconnait comme « masse d'eau » uniquement celles faisant partie d'un BV supérieur à 10 km² (Conseil européen, 2003). Les têtes de BV sont donc généralement hors des plans de gestion des bassins versants et ne sont pas pris en compte dans les réseaux de surveillance précédemment cités (Figure 25). Cependant, dans certains pays de l'UE comme le Danemark, les cours d'eau de tête de BV font l'objet de débats politiques, notamment du fait que leur prise en compte dans les plans de gestion des bassins pourrait s'avérer difficile à concilier avec les objectifs de la DCE (Baattrup-Pedersen et al., 2018). Comme explicité précédemment, au niveau français, la répartition des stations de surveillance de la qualité des eaux de surface souligne l'absence des têtes de BV dans les plans de suivi (Figure 25). Cependant, il est important de noter que si le suivi « qualitatif » des ruisseaux de tête de BV n'est pas réalisé, des stations de mesure hydrométriques insérées dans le système d'information sur l'eau (SIE) s'intéresse à leur état quantitatif (*e.g.*, réseau de l'observatoire national des étiages, Onde) et permet de recueillir des données hydrologiques sur leur fonctionnement.

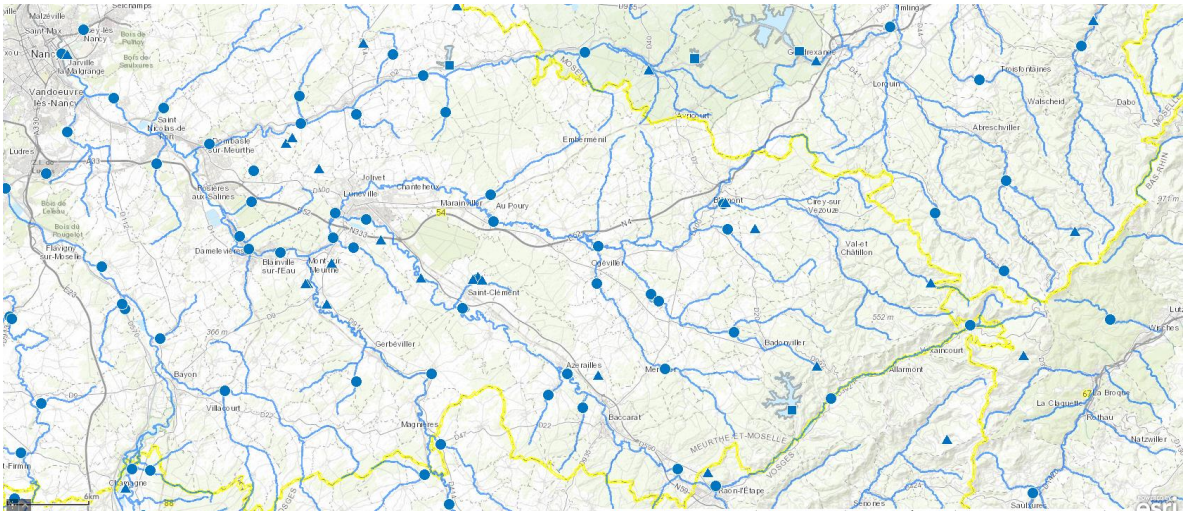


Figure 25. Réseaux de surveillance DCE 2016-2021 dans la région de Baccarat. Les réseaux qualité Eaux souterraines (triangles), rivières (ronds) et lacs (carrés) sont représentés. Les réseaux de surveillance rivières ne concernent que les masses d'eau ayant un bassin versant de 10 à 100 km² (AERM, DREAL Grand-Est)

Si la prise en compte des têtes de BV n'est pas encore une priorité à l'échelle des plans de gestion des ressources en eau, certains pays mettent en avant leur importance. Aux Etats-Unis, l'administration Obama a délivré en 2015 le règlement sur l'eau des Etats-Unis (Waters of the United States, WOTUS), permettant la clarification du CWA concernant la prise en compte des têtes de BV. L'administration Trump a par la suite (février 2017) réduit la définition légale de ces têtes de bassin versant et par là-même la protection qui leur était allouée (Colvin et al., 2019).

Le développement des activités agricoles en tête de BV et la gestion de l'eau en découlant a contribué à une altération du fonctionnement, de la qualité et de la présence des ruisseaux de tête de BV. La recalibration des ruisseaux afin de répondre aux enjeux de production des systèmes agricoles et l'évacuation rapide de l'eau (Gabriele et al., 2013; King et al., 2009) peut mener à une altération physique de ces cours d'eau et donc potentiellement de l'ensemble des processus biologiques et écologiques sous-jacents (Freeman et al., 2007). Certains dispositifs permettent de conserver et de minimiser l'impact de l'agriculture sur ces BV, comme la création de zones tampons entourant les masses d'eau ou encore de bassins de rétention et de zones humides artificielles en amont des ruisseaux (Tournebize et al., 2015; Vallée et al., 2015).

Dans certains cas, c'est le statut même des cours d'eau qui est remis en question. En France, la gestion des ruisseaux de tête de BV peut s'avérer complexe dans la mesure où ce dernier ne sera pas géré de la même manière selon sa caractérisation en tant que cours d'eau ou fossé. Le cours d'eau, bien qu'il ne possède pas de définition réglementaire, est défini par des critères de jurisprudence (*i.e.* conseil d'état, tribunaux administratifs ou cours d'appel) et est concerné par les obligations de la loi sur l'eau. Le fossé, qui représente un écoulement ponctuel, principalement dû aux précipitations, est un ouvrage artificiel à entretenir et n'est pas soumis à déclaration ni à autorisation au titre de la loi sur l'eau. Les zones de non traitement (minimum 5 m), auxquelles peuvent s'ajouter des dispositifs végétalisés permanents (bandes

enherbées) autour des masses d'eau lentiques et lotiques, ne sont plus applicables pour les fossés. Cependant, ces derniers servent également à alimenter les cours d'eau aval et leur gestion doit donc se faire dans une optique de conservation des milieux aquatiques. En changeant de statut, la gestion des cours d'eau peut potentiellement impacter leur qualité globale (*i.e.* physique, chimique, hydromorphologique), tout en gardant une connexion importante avec les masses d'eau situées en aval.

En termes de traitements phytosanitaires mais également de fertilisants, la présence d'un cours d'eau (ou d'un plan d'eau de plus de 1 ha) induit la conservation d'un espace tampon entre terres agricoles et masse d'eau, appelée bande végétalisée ou enherbée (Politique Agricole Commune, PAC). Cependant, la caractérisation au niveau de la loi sur l'eau est plus restrictive, puisque contrairement à la PAC, elle concerne non seulement les masses d'eau lotiques identifiées par les cartes IGN mais également certains cours d'eau non répertoriées. Ce sont ces masses d'eau qui peuvent être impactées par leur caractérisation en tant que cours d'eau ou fossé. La création d'un logigramme par les agences de l'eau (Figure 26), ainsi que la cartographie des réseaux de cours d'eau par les départements, doit amener à une meilleure identification et donc une meilleure gestion de ces masses d'eau. Cependant, cette identification n'est pas toujours clairement faite et peut être laissée à l'appréciation personnelle.

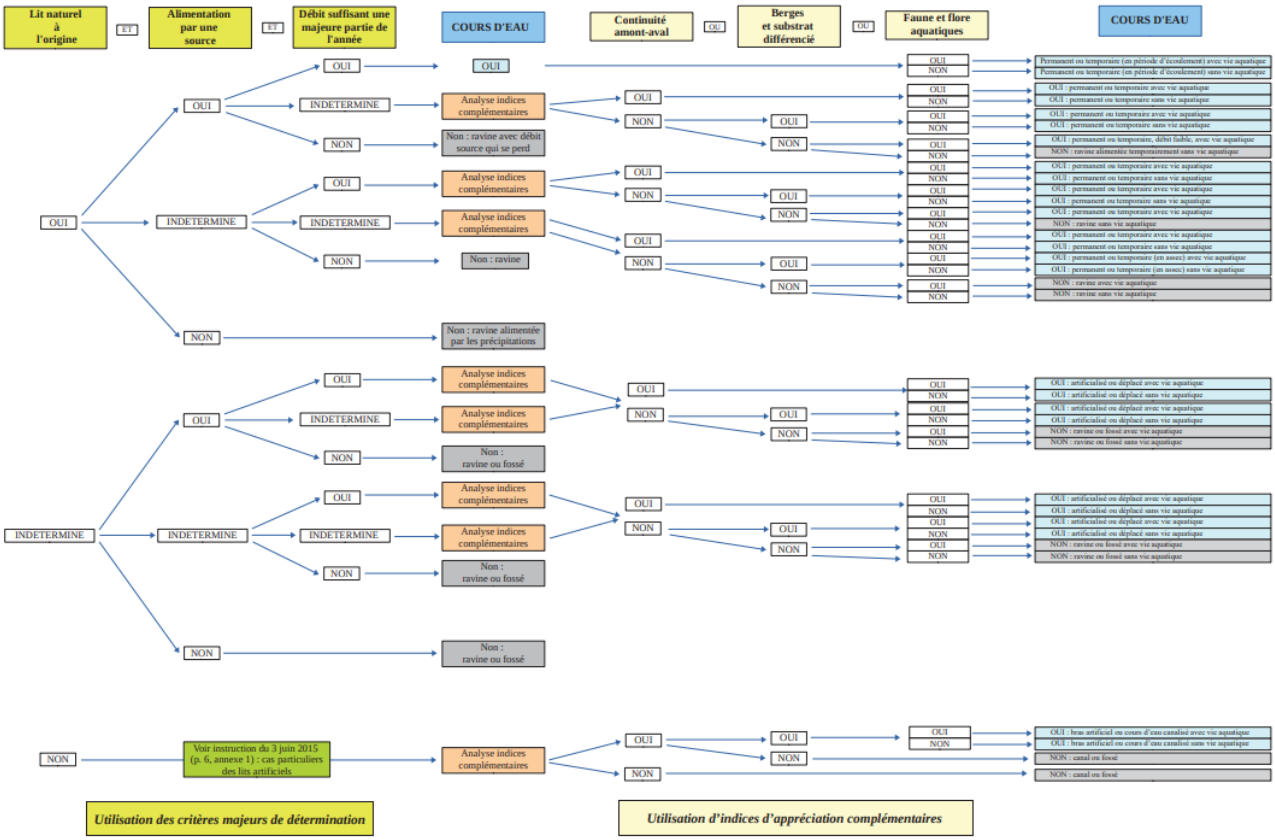


Figure 26. Logigramme d'interprétation des écoulements (Source : Les services de l'Etat dans le Gers)

La modification du **statut** des cours d'eau de tête de BV doit représenter un **enjeu majeur** des problématiques liées aux activités agricoles. La **suppression de la protection** de ces masses d'eau, assurée par la loi sur l'eau, pourrait avoir des conséquences de forte amplitude sur l'ensemble des **réseaux hydrographiques** situés en **aval**, notamment concernant les problématiques liées à l'utilisation de **produits phytosanitaires** dans les parcelles agricoles **adjacentes**.

3.3 L'étang piscicole

Les bassins versants représentent des assemblages de masses d'eau lotiques et lentiques qui définissent les réseaux hydrographiques. Au sein de ces réseaux, certaines masses d'eau lentiques présentent des caractéristiques hydrologiques et un historique particulier : les **étangs**. Ces zones humides peuvent être particulièrement altérés par les activités anthropiques, notamment quand ces activités représentent une source de contamination (Carré, 2012).

Figure 27. Etang d'Axin (gauche) et étang de Gelucourt (droite) insérés dans le paysage agricole et éléments constitutifs des réseaux hydrographiques (région du Saulnois, Grand Est)

3.3.1 Définition

Dans la suite de ce manuscrit, nous aborderons **l'étang** selon une approche anthropocentrée. Nous considérerons dans la suite de notre travail qu'un étang est toujours un espace aménagé et entretenu par l'homme, dont la profondeur moyenne est faible (*i.e.* entre 0,5 m et 4 m) et la superficie variable (*i.e.* 0,1 à plus de 600 ha). La masse d'eau de l'étang s'avère plus sensible que les plans d'eau profonds aux forçages externes (*e.g.*, vent, rayonnement solaire, etc), ce qui a pour conséquence une absence de stratification thermique et une remise en suspension régulière des sédiments qui le composent. Sa caractéristique principale, qui le distingue des autres zones humides et masses d'eau lentiques, est le fait

qu'il soit **vidangeable**, par le biais d'un système situé au niveau de la retenue d'eau (*i.e.* bonde, vanne). Nous exclurons donc de notre définition les étangs de montagne par exemple, qui ne disposent pas d'un système de vidange. L'étang, quand il a une **vocation piscicole**, représente avant tout un outil de production et, à l'instar des terres agricoles, un moyen de valorisation des terres.

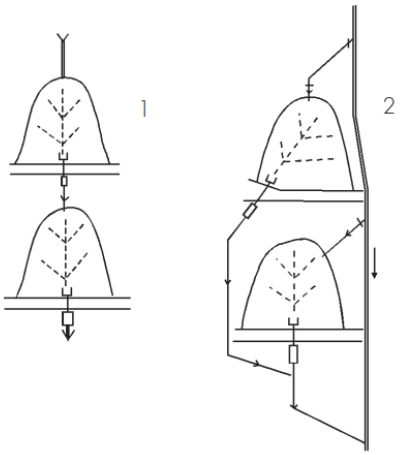
Il existe cependant de nombreuses manières de percevoir l'étang et ses définitions sont nombreuses. Roland Billard (2010) définit l'étang comme : « une surface en eau aménagée et entretenue par l'homme, dont la superficie peut atteindre plusieurs centaines d'hectares et dont la hauteur d'eau n'excède pas quelques mètres. ».

La convention de Ramsar sur les zones humides (1971), définit l'étang comme une zone humide quand celui-ci a une surface inférieure à 8 ha, une zone humide étant caractérisée par une surface où l'eau est le premier facteur contrôlant l'environnement, la faune ainsi que la flore (Ramsar Convention Secretariat, 2016). Dans la suite du manuscrit, c'est sur l'étang piscicole que nous nous focaliserons.

3.3.2 Caractéristiques générales

3.3.2.1 Conception

En France, avant la LEMA (2008), les étangs piscicoles étaient majoritairement réalisés par simple barrage de l'écoulement d'un cours d'eau de fond de vallée (*i.e.* thalweg) par la construction d'une digue. Aujourd'hui, de telles constructions ne sont plus autorisées et tout nouvel étang supérieur à 0,1ha doit faire l'objet d'une autorisation ainsi que d'une déclaration en préfecture, et devra être construit en dérivation du cours d'eau. A l'inverse de l'étang de barrage où l'ensemble du cours d'eau approvisionne l'étang, qualifié alors de tributaire, l'étang de dérivation représente une pression de moindre importance, notamment par le maintien de la continuité écologique entre l'amont et l'aval (Figure 28). La rupture du continuum écologique induite par les étangs de barrage est légitimement source de débat, particulièrement dans le cadre de la DCE, qui vise à un retour au bon état écologique des masses d'eau. Pour les étangs « historiques » dont la construction remonte parfois au 11e et 12e siècle, il est difficile de déterminer quelle situation serait la plus avantageuse d'un point de vue écologique : restaurer une continuité d'amont en aval en supprimant une retenue d'eau ou conserver cette dernière, parfois qualifiée de « hotspot » de biodiversité à l'échelle du paysage par certains écologues (Oertli and Parris, 2019; Simaika et al., 2016; Wezel et al., 2014).



1 : étangs de barrage, «en chapelet».
2 : étangs de barrage, alimentés en parallèle, avec chenal de dérivation.

Figure 28. La dénomination de l'étang selon sa position par rapport au cours d'eau, ainsi qu'aux autres étangs. A droite le chenal de dérivation permet de conserver la continuité amont/aval. Une suite d'étang est appelée « en chapelets » (Schlumberger and Girard, 2013)

Les étangs piscicoles peuvent être caractérisés selon leur alimentation en eau (*e.g.*, eau de source, d'infiltration, pluviales), les matériaux qui le composent (*e.g.*, étang de maçonnerie ou de terre) ou encore selon la technique de construction (*e.g.*, étangs creusés ou endigués) et le type d'utilisation (*e.g.*, reproduction, frayère, stockage ou grossissement). Certains éléments sont cependant communs à la majorité des étangs et doivent permettre la maîtrise de l'eau ainsi que de la production (Figure 29). Ainsi, la digue formant la retenue d'eau, les canaux de remplissage et d'évacuation, le dispositif de régulation du niveau d'eau (*e. i.* moine ou vanne), les voies de dessertes qui permettent d'accéder à l'étang et enfin les installations permettant la récolte du poisson sont des éléments propres aux étangs piscicoles et indissociables de leur fonctionnement (Pisciculture continentale - Les étangs et leurs ouvrages, Collection FAO: Formation).

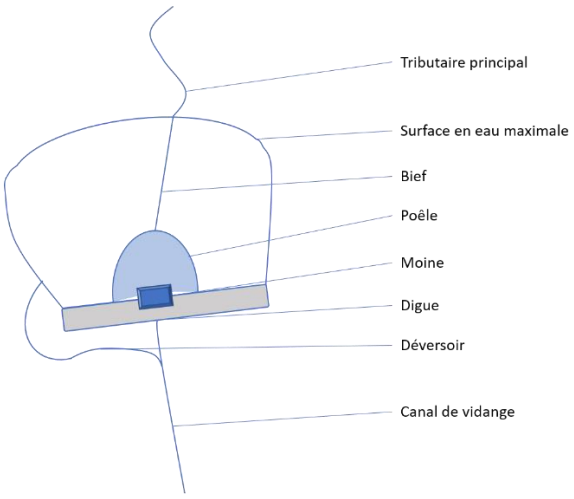


Figure 29. Les éléments majeurs de l'étang de barrage pré LEMA (représenté après vidange). La poêle représente la surface en eau résiduelle, et le bief la délimitation du cours d'eau originel

3.3.2.2 Caractéristiques physico-chimiques et gestion

Bien que leur utilisation ne soit plus uniquement tournée vers l'aquaculture (*e.g.,,* pêche sportive, activité cynégétiques, récréation), les étangs représentent aujourd'hui encore les installations les plus répandues dans l'aquaculture continentale (FAO, 2020) et notamment en France où plusieurs dizaines de milliers d'hectares sont exploités (Schlumberger and Girard, 2013). Afin d'assurer la qualité de la production, l'étang doit présenter certaines caractéristiques physico-chimiques. De manière générale, en zones tempérées, les températures de l'eau au sein d'un étang varient entre 5 et 25 °C, 4 mg/L d'oxygène dissous au minimum en surface, une profondeur de pénétration verticale de la lumière dans l'eau de 30 à 70 cm mesurée avec un disque de Secchi et un pH de 6,5 à 9 durant l'année (Schlumberger and Girard, 2013). Cependant, chaque étang représente un système unique, tant au niveau de l'occupation de son bassin versant que de la qualité des apports en eau, sa pédologie, sa végétation et sa ripisylve. Il est donc difficile de donner des valeurs moyennes caractérisant un étang fonctionnel.

Afin de faciliter la récupération du poisson mais également d'en augmenter la production tout en conservant sa qualité, le pisciculteur se doit d'entretenir l'étang. Durant les périodes d'assec (*i.e.* étang vide), il limite et contrôle le développement de la végétation au sein de l'étang par des opérations de faucardage, tout en conservant la ripisylve de l'étang qui est généralement profitable aux espèces produites. De même, le curage des étangs (*i.e.* retrait des sédiments) est réalisé de manière ponctuelle et permet d'éviter un comblement naturel de la pièce d'eau. Les travaux d'entretien sur les ouvrages hydrauliques peuvent également être réalisés durant les assecs (*i.e.* moine, colmatage de digue). L'assainissement de l'étang est également réalisé durant ces périodes sans eau, notamment par exposition du sédiment aux UV, permettant l'élimination des virus, pathogènes ou végétations aquatiques néfastes.

Durant la période de mise en eau et selon les pratiques du pisciculteur, des apports en engrais peuvent être réalisés (*e.g.,,* épandage de fumures, d'azote ou de phosphore) afin de maximiser le développement de producteurs primaires, source alimentaire pour l'ichtyofaune (Schlumberger and Girard, 2013). Selon l'oxygénation de l'étang (fonction principalement de la quantité de matière organique et de la végétation aquatique), le pisciculteur pourra également installer des équipements afin d'augmenter le brassage de l'eau et le taux d'oxygène dissous dans la colonne d'eau, notamment durant la phase de pêche. Afin de contrôler et limiter le développement de certaines bactéries ou champignons pathogènes néfastes en étang, et ce durant un cycle de production, le pisciculteur peut avoir recours à des opérations de chaulage (chaux vive, CaO, ou éteinte). Le but du traitement (généralement 100 à 200 kg/ha) est d'entraîner une hausse rapide du pH de la masse d'eau et ainsi limiter la propagation des bactéries telles que les *flavobactérioses* ou la nécrose des branchies des poissons résultant de *branchiomyces* (Schlumberger and Girard, 2013).

3.3.3 Le cycle piscicole : gestion de l'eau et de la production

Bien qu'il puisse être perçu comme une masse d'eau stagnante, l'étang représente un écosystème aquatique **dynamique**. Il est rythmé par un cycle de production contrôlé et imposé par le **pisciculteur** (Banas et al., 2002). Selon l'espèce produite (*e.g.*, phytophage ou carnassier) et l'objectif de la production (*e.g.*, grossissement, reproduction, alevinage), le cycle pourra s'étaler sur une ou plusieurs années consécutives. Comme le montre la Figure 30, il débute généralement à l'hiver quand l'intensité des précipitations permet le **remplissage** de l'étang par fermeture du dispositif de vidange. Selon la taille de son bassin versant, sa superficie ou encore la nature de son approvisionnement en eau (*i.e.* source, ruissellements), l'étang sera en eau après une durée de quelques semaines à plusieurs mois. Une fois l'étang rempli (*i.e.* atteinte du niveau haut, de la surverse), le pisciculteur **empoissonne** et la phase de **production** commence, c'est l'évolage.

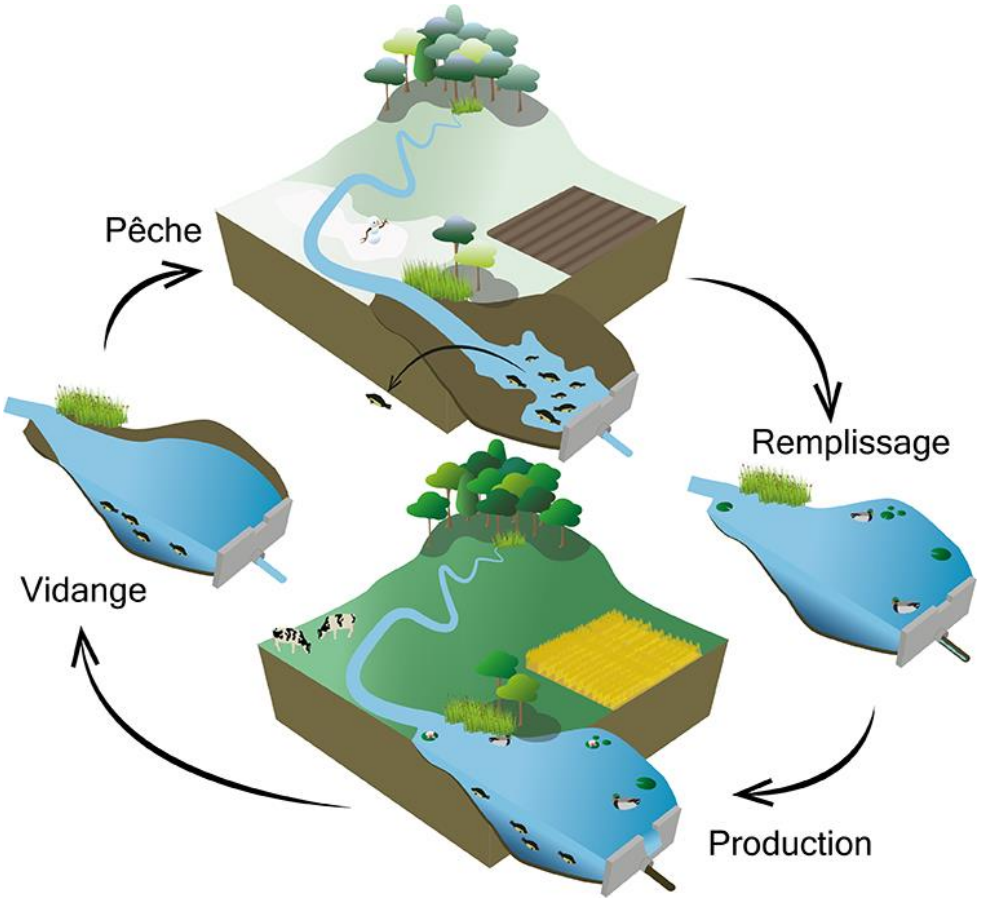


Figure 30. Le cycle piscicole typique d'un étang au cours du temps (Banas et al., 2002). Il est marqué par l'alternance de son niveau d'eau, au cours des quatre phases qui régissent sa dynamique : remplissage, production, vidange et pêche. Selon les régions, une phase d'assec peut également venir terminer le cycle, comme dans la Dombes

En fin de cycle, l'étang est vidangé par levée progressive de la vanne du moine afin de concentrer les poissons sur une faible surface (*i.e.* poêle). Cette phase de vidange est critique pour les écosystèmes avals, induisant une augmentation de débit et du niveau d'eau, potentiellement source d'érosion pour les

berges. De plus, certains travaux ont mis en évidence la nécessité de contrôler les débits de vidange afin de limiter, d'une part, l'érosion des sédiments et le transport de la matière organique remise en suspension dans les systèmes en aval, d'autre part les transferts d'éléments tels que le phosphore et l'azote (Banas et al., 2008). Selon la taille de l'étang et les apports en eau au moment de l'ouverture de la vanne, la vidange peut s'étaler sur quelques jours jusqu'à plusieurs mois (*e.g.*, une semaine pour un étang de 5 ha, jusqu'à 4 mois pour un étang de 600 ha tel que celui du domaine de Lindre, Moselle).

Une fois le poisson rassemblé au niveau de la poêle, le pisciculteur va le ramener au moine par passages successifs de filet à poches lestés. Puis les poissons sont transférés dans des bacs oxygénés afin d'être transportés jusqu'aux réservoirs de la pisciculture (Figure 31). Ces réservoirs sont généralement des structures en béton et permettent de répartir la production selon les espèces produites, tout en facilitant la récupération. En pisciculture extensive, les poissons sont généralement destinés au marché du repeuplement et à la consommation locale (Lazartigues et al., 2012).

Figure 31. Les différentes étapes de la pêche d'un étang piscicole lorrain. De gauche à droite et de haut en bas, mise en place du filet de pêche en amont de la poêle, regroupement des poissons au niveau du moine, oxygénation des poissons durant l'opération de récupération et transfert dans les bacs oxygénés (pêche de l'étang de Videlange, novembre 2020)

Suivant les régions, l'étang peut ensuite être mis en assec, permettant la reminéralisation de la matière organique déposée durant la production (*i.e.* nécromasse planctonique, fèces, matière organique végétale) ou la réalisation de travaux d'entretien.

Cet assec peut parfois être suivi d'une période de culture comme en Dombes (Leclerc et al., 2011), permettant la revalorisation des sédiments et l'assainissement de l'étang tout en maintenant une

production généralement céréalière. En Dombes, cette gestion agro-piscicole est traditionnellement triennale, mais tend à évoluer, soit vers une phase d'évolage non entrecoupée d'assec (Vallod et al., 2008) soit à une mise en culture continue. Cette reprise d'assec peut représenter un apport de produits phytosanitaires quand les parcelles sont gérées de manière conventionnelle et à leur persistance (*i.e.* molécule mère ou produit de transformation) dans les sols/sédiments (Kanissery et al., 2019).

3.3.4 Les grandes régions françaises d'étang

Il est aujourd'hui encore difficile d'évaluer la part en eau d'étangs d'un territoire, malgré les systèmes d'information géographique (SIG), l'imagerie satellitaire ou encore les observations *in situ* (Terasmaa et al., 2019). Pourtant la question du nombre d'étangs français se pose depuis le rapport général sur les étangs du Baron Rougier de la Bergerie publié en 1819. Les problématiques de l'époque étaient alors l'appropriation d'une richesse hydrologique ou encore la suppression des étangs où les maladies et les miasmes semblaient foisonner.

Certains inventaires ont été cependant réalisés dans une optique d'affiner les connaissances sur la présence de ces masses d'eau à l'échelle nationale, en soulignant leur importance au sein des réseaux hydrographiques. Cependant, ces derniers sont rares, et notamment pour les étangs piscicoles (Le Quéré G. et Marcel J., 1999). En 2011, Banas mettait en évidence la différence entre le nombre officiel de plans d'eau comptabilisés par la base de donnée Carthage (32 000 étangs français) et un recensement fait part Bartout de 250 000 étangs (Banas, 2011, Bartout, 2015), laissant supposer une large sous-estimation de leur nombre par les inventaires officiels. Une estimation récente fait état de près de 600 000 masses d'eau de superficie allant de 0,01 à plus de 100 ha en France (Terasmaa et al., 2019)(Figure 32). Ce qui, si nous considérons uniquement les masses d'eau comprises entre 1 et plus de 100 ha (prend en compte les grands étangs français tel que le Lindre, faisant plus de 600 ha), ceci permet d'estimer à plus de 47 000 le nombre de masses d'eau à l'échelle de la France (Terasmaa et al., 2019).

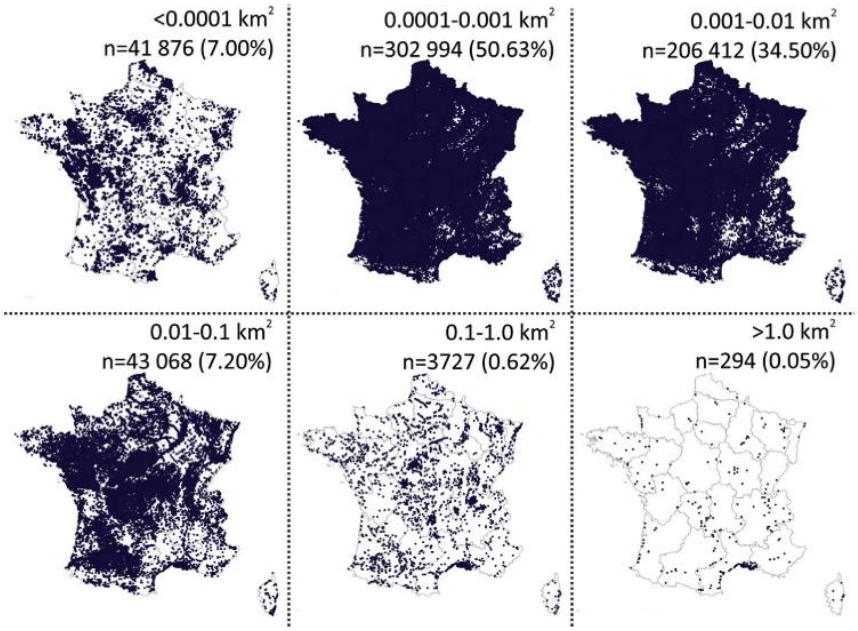


Figure 32. Répartition des petites (< 0.01 ha) et grandes (> 100 ha) masses d'eau sur le territoire français. De la mare aux grands lacs (Terasmaa et al., 2019)

Une telle estimation rend compte de la large répartition des petites et grandes masses d'eau à l'échelle du territoire. Cependant, il est évident que ces masses d'eau ne remplissent pas toutes une fonction piscicole. Ainsi, il subsisterait en France quatre grandes régions piscicoles qui sont la Sologne (départements du Loir-et-Cher, du Loiret et du Cher, région Centre-Val de Loire), le Forez (département de la Loire, région Auvergne-Rhône-Alpes), la Dombes (département de l'Ain, région Auvergne-Rhône-Alpes) et la Lorraine (départements de la Meurthe-et-Moselle, de la Meuse, de la Moselle et des Vosges). En 2005, environ 40 000 hectares d'étangs étaient exploités à des fins piscicoles en France (FAO, 2005).

La diminution de la **consommation** du poisson d'étang au cours des dernières décennies a cependant entraîné un changement de **paradigme**. En effet, ces régions sont aujourd'hui moins caractérisées par leur activité **piscicole** que par la présence à proprement parler de ces **étangs**.

3.3.5 Historique, perspectives et biodiversité des étangs piscicoles

3.3.5.1 Histoire piscicole

Au niveau mondial, la pisciculture d'étang est ancienne, particulièrement en Asie où elle aurait vu le jour (Billard, 2010). En France, de nombreux étangs ont été creusés afin de fournir du poisson de rivière. Le but premier était de répondre à la demande en nourriture consommable durant les jours maigres. Cette pisciculture française d'étang s'est développée (majoritairement durant le Moyen Âge) au sein de plusieurs grandes régions piscicoles (*cf.* partie 4.3.4). Selon certains textes, elle aurait débuté en Dombes dans les années 1220, puis se serait répandue en Sologne en 1241 (Billard, 2010). Le faible coût de la

production piscicole en main d'œuvre et en temps, comparé aux productions céréalières, a potentiellement engendré la dispersion de la pratique en France. Le succès du modèle piscicole d'étang est probablement aussi dû à la présence de la carpe dans les eaux françaises à cette époque, espèce qui s'est révélée particulièrement adaptée à la vie en étang, expliquant plus tard sa domestication.

En Europe, et durant le développement de la pisciculture d'étang, la carpe (*Cyprinus carpio*) a représenté l'espèce la plus adaptée à l'élevage en étang. Celle-ci était d'ailleurs présente bien avant de faire l'objet de tant d'attention, puisqu'entre 1100 et 1350, des observations de carpes au nord de Montpellier ont été documentées (Vilizzi, 2012). Ses origines remontent à trois mers intérieures que sont la mer Noire, la Mer Caspienne et la mer d'Aral. Par la suite, des individus se sont dispersés à l'Est jusqu'à la Chine (actuelle *Cyprinus carpio haematopterus*) et à l'Ouest jusque dans le Danube (*Cyprinus carpio carpio*). Les activité anthropiques ont conduit l'espèce à se répandre dans les cours d'eau européens, et notamment en Italie où elle a été élevée par les romains dans des « *piscinae* » qui sont des réservoirs artificiels servant à conserver un poisson vivant et frais, tout en s'affranchissant des variations environnementales (Balon, 1995). En 2016, la production de carpes herbivores, argentées et communes représentait près de 30 % de la production aquacole continentale mondiale, soit près de 4 000 tonnes chacune par an entre 2010 et 2016, faisant d'elles les 3 espèces les plus produites (FAO, 2020).

Durant les trois dernières décennies, la pisciculture d'étang a représenté une activité portant un fort potentiel de production protéique, notamment dans certains pays d'Afrique, d'Amérique et d'Asie (Tacon, 2020). Cela s'est notamment traduit par une forte augmentation de la consommation de poissons dans les pays en développement, passant de 5,2 kg/hab/an en 1961 à plus de 19 kg/hab/an en 2017 (FAO, 2020). Les étangs en terre restent l'installation la plus utilisée en aquaculture continentale et peuvent être gérés en combinant plusieurs moyens de production (*e.g.*, mise en place de compostières intra-étang, utilisation des rejets d'élevage, rizipisciculture). En Chine, la pisciculture est intégrée dans le modèle agricole, généralement en polyculture de carpes (*i.e.* herbivores, argentées), et génère plus de la moitié de la production aquacole mondiale, soit plus de 47 500 tonnes en 2018 (FAO, 2020).

3.3.5.2 Production et avenir de la pisciculture d'étang

Aujourd'hui, la pisciculture extensive d'étang fait partie intégrante du patrimoine français. En Lorraine, elle a permis la production de 700 tonnes de poissons en 2018, dont la majorité (*i.e.* 90 % des 900 t de poissons produits à l'échelle du Grand Est) était destinée à des opérations de repeuplement (FAGE, 2019). Si la pisciculture semble être une réponse possible à la stagnation des productions halieutiques dans de nombreux pays, son devenir est incertain. Une étude INRA de 2007 projetait 5 scénarios pour la pisciculture française pour l'année 2021 (Barnaud et al., 2007). Selon cette dernière, la pisciculture pouvait s'orienter : (1) vers une production de terroir basée sur un circuit court, local, du producteur au consommateur ; (2) vers une industrialisation et une mondialisation de sa production ; (3) vers un avenir incertain du fait de trop nombreux obstacles économiques et environnementaux ; (4) vers une

pisciculture relancée au niveau Européen et appuyée par une résolution politique ; ou enfin, (5) vers une pisciculture actualisée, réinventée par les liens entre consommateurs et producteurs. En 2021, il semblerait que la situation actuelle soit à mi-chemin entre les scénarios 1 et 3. Dans certaines régions, comme en Lorraine, et pour certaines piscicultures, la production se maintient au niveau local et est toujours sollicitée par les consommateurs qui apprécient cette production de terroir. Cependant, cette même pisciculture est également en difficulté. Les pressions biotiques induites par la présence d'espèces invasives (*Pseudorasbora parva*, *Lepomis gibbus*) ou encore de prédateurs piscivores comme le grand cormoran (*Phalacrocorax carbo*) sont particulièrement néfastes pour la pisciculture d'étang, que ce soit en France ou en Europe (Steffens, 2010). De même, les pressions abiotiques qui pèsent sur cette activité, notamment du fait d'une certaine instabilité des précipitations, peuvent entraîner des difficultés à maintenir la production jusqu'à son terme. Une réorientation de l'usage des terres vers une production agricole est alors possible, comme c'est le cas en Dombes, région qui a été particulièrement affectée par les faibles précipitations de 2019.

De plus, la mauvaise réputation du poisson d'étang, provenant certainement d'une perte de savoir-faire culinaire plus que d'une réelle caractéristique de l'aliment, n'améliore pas la consommation et mène à un détournement du consommateur au profit d'espèces jouissant d'une meilleure image (*e.g.*, saumon, thon). L'accès facilité et généralisé aux productions halieutiques a notamment touché le secteur piscicole, non seulement au niveau de la consommation, mais également en termes d'intérêt scientifique, aboutissant en partie à une méconnaissance de ces écosystèmes (Bartout and Touchart, 2013). Il est cependant important de noter l'existence de certains programmes de soutien mis en place pour aider les pisciculteurs débutants. Par exemple, la filière aquacole du Grand Est (FAGE) promeut la production aquacole (salmoniculture et pisciculture d'étang) tout en conseillant, formant et soutenant financièrement les nouveaux pisciculteurs (FAGE, 2019).

En développant les activités centrées autour de l'étang, celui-ci devient non seulement un **outil** de **production piscicole**, mais également un outil de **médiation** scientifique particulièrement riche qui ne devrait pas être négligé. En effet, la promotion de la pisciculture d'étang peut se faire par une approche aquacole mais également **naturaliste** si le potentiel de *hotspot* de **biodiversité** est mis en avant.

3.3.5.3 Biodiversité inféodée aux étangs

Etant dans un contexte de production piscicole, la première source de « biodiversité » peut être considérée comme étant celle introduite par le pisciculteur pour l'évolage. C'est en tout cas une biomasse non négligeable à l'échelle de l'étang, avec en moyenne 100 kg/ha en Lorraine et entre 100 et 150 kg/ha en Sologne (Broyer et al., 2018). En France, les espèces majoritairement produites par les systèmes piscicoles traditionnelles extensifs sont la carpe commune (*C. carpio*), miroir (sous espèce *C. carpio carpio*), amour (aussi appelée carpe des roseaux ou carpe herbivore, *Ctenopharyngodon idella*), la carpe koï (sous espèce ornementale de la carpe commune), la tanche (*Tinca tinca*), la friture aussi

appelée « blanc » qui est composée de gardons (*Rutilus rutilus*), rotengles (*Scardinius erythrophtalmus*) et carassins (*Carassius sp*), ainsi que quelques poissons carnassiers comme la perche commune (*Perca fluviatilis*), le sandre (*Sander lucioperca*) et le brochet (*Esox lucius*).

Parallèlement à cette diversité piscicole, les étangs sont également des écosystèmes où la gestion piscicole peut favoriser la biodiversité de différents taxa. En effet, nous pouvons prendre l'exemple de la déprise piscicole d'étangs solognots extensifs. Cette dernière ne semble pas favoriser la biodiversité, la richesse de l'avifaune étant plus importante sur les étangs gérés par un pisciculteur. Elle serait potentiellement due à une richesse nutritive plus importante du benthos et liée à la présence de Cyprinidés dans les étangs en production (Broyer et al., 2018).

La capacité des étangs à soutenir la biodiversité est largement discutée dans la littérature scientifique, et les opinions sont contrastés mais se font généralement selon deux approches. La première les considère comme de simples masses d'eau isolées. Les étangs ne sont reliés entre eux que par des ruisseaux ou des rivières, ce qui laisse peu de place aux mouvements des espèces et limite donc le développement d'une biodiversité conséquente. Cependant, dans cette configuration, Scheffer et ses collaborateurs (Scheffer et al., 2006) ont émis la théorie que les étangs pouvaient favoriser la richesse spécifique. Ils ont stipulé qu'en raison de la quantité restreinte de poissons, due à une faible colonisation et au risque accru d'être prédaté, la compétition et la prédation face aux amphibiens et aux invertébrés étaient réduites, favorisant leur diversité et, par conséquent, celle des oiseaux. Pourtant, ces habitats ne dérogent pas à la règle selon laquelle le risque d'extinction stochastique est plus élevé dans les habitats petits et isolés et pour lesquels la colonisation est faible (Scheffer et al., 2006). De plus, les étangs de barrage perturbent le continuum écologique et contribuent à la fragmentation de l'habitat (Blayac et al., 2014). Les étangs exclusivement alloués à la pisciculture seraient donc caractérisés par une faible diversité selon ces approches. Cependant, certaines enquêtes de terrain, réalisées dans des zones agricoles situées à la frontière de l'Oxfordshire et du Wiltshire (Grande-Bretagne), mettent en évidence à l'échelle locale une plus grande richesse végétale mais aussi de l'entomofaune et un plus grand nombre d'espèces rares en étang par rapport aux rivières, aux ruisseaux et aux fossés (Williams et al., 2004). De plus, les pratiques de gestion des étangs sembleraient également promouvoir la biodiversité à plus grande échelle, notamment en évitant le comblement de la masse d'eau et en permettant ainsi le maintien et la conservation de la zone humide (Blayac et al., 2014). De plus, dans plusieurs pays européens, les étangs piscicoles sont reconnus comme des structures de grande valeur écologique, permettant le maintien de la biodiversité dans un contexte d'érosion et de perte des zones humides (UICN, 1997). Par exemple, dans la région de la Dombes, une importante richesse spécifique, dont certaines sont des espèces menacées (*Aeshna isosceles*, *Bufo calamita*, *Hyla arborea*, *Leucorrhinia pectoralis* et *Triturus cristatus)*, peut être observée malgré la richesse des eaux en nutriments (Wezel et al., 2014).

Une deuxième façon d'aborder le rôle des étangs en tant que soutien de la biodiversité est de les considérer, non pas comme des systèmes isolés, mais comme plusieurs éléments d'un même réseau : le réseau bleu (Blue network). Il peut être considéré comme un maillage plus ou moins dense constitué de rivières, de ruisseaux et de plans d'eau (Oertli and Parris, 2019). De plus, les environnements adjacents aux étangs, comme les prairies humides ou les ripisylves, peuvent également être inclus dans ce réseau car ils sont essentiels pour de nombreuses espèces (*e.g.*, pour la reproduction ou la nutrition). Ce réseau d'écosystèmes aquatiques plus ou moins reliés favorise potentiellement la biodiversité et permettrait même de meilleures capacités d'adaptation des espèces aux changements climatiques, en particulier en facilitant leurs mouvements (Céréghino et al., 2014). Dans cette configuration, la protection des différentes mailles du réseau doit permettre la conservation de ses atouts en termes de biodiversité. La création et le développement de sites protégés (*i.e.* NATURA 2000, Ramsar) représentent une bonne opportunité pour préserver la connectivité entre ces masses d'eau, favorisant ainsi les services de biodiversité. En France, 22 % des sites NATURA 2000 sont des zones humides, représentant 1,8 million d'hectares (Natura 2000, chiffres clés, 2017).

Les étangs sont des masses d'eau **lentiques**, qui sont paradoxalement des espaces **dynamiques**. Que ce soit par le biais de la gestion du pisciculteur, ou par les interactions qu'ils permettent en termes de **biodiversité** et d'interconnexions des habitats, les étangs peuvent représenter des écosystèmes **d'intérêt**. Cependant, ils semblent également être **sous-estimés** concernant leur impact sur la **qualité** de l'eau, et notamment concernant les **produits phytosanitaires**.

3.4 Approcher le rôle d'atténuation des teneurs en pesticides par les étangs au travers de la compréhension des processus sous-jacents, revue bibliographique

L'article présenté dans cette partie est actuellement en phase de relecture et fera l'objet d'une soumission durant le mois de mai 2021 dans la revue *Environmental pollution* (IF 6,7). Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation et la fuite des pesticides depuis le compartiment agricole a induit une altération globale de la qualité de l'eau. Celle-ci est notamment mise en évidence par les réseaux de surveillance mis en place dans le cadre de la DCE, qui vise à la conservation de la qualité de l'eau ainsi que des continuums écologiques. Nous avons également présenté la forte densité d'étangs, notamment à l'échelle de la France, qui, bien que représentant des ruptures dans l'écoulement naturel des eaux, font partie d'un patrimoine historique séculaire. Ces petites masses d'eau ponctuent les réseaux hydrographiques et peuvent être positionnés dès les têtes de BV, potentiellement dans un contexte d'agriculture conventionnelle. Bien qu'ils représentent aujourd'hui encore des outils de production extensifs, un autre rôle a récemment été mis en évidence, celui de tamponner les contaminations en PPP agricoles entre l'amont et l'aval. Cet effet tampon s'avère intéressant dans le contexte actuel de préservation des ressources en eau établi par la DCE. Ils pourraient en effet représenter des leviers

alternatifs d'action sur les contaminations en PPP et ce, dès les têtes de BV qui sont des espaces portant une forte valeur écosystémique.

Cependant, les processus induisant ce tamponnement restent peu étudiés et représentent une lacune dans la littérature scientifique. Le travail de *review* qui suit permet de mettre en avant le rôle des étangs dans le devenir des pesticides, à l'échelle du BV. Dans un premier temps, nous reviendrons sur les résultats de terrains appuyant l'effet d'abattement des PPP agricoles. Ces études, si elles sont rares, mettent en avant des capacités de réduction annuelles des substances dissoutes pouvant atteindre 99 % des flux. Ces abattements sont hautement variables selon les composés ainsi que les caractéristiques des BV considérés mais une diminution des pics de concentrations, ainsi que celle des risques toxicologiques sont généralement observables en aval des étangs.

Les processus impliqués dans le tamponnement des contaminations en PPP sont potentiellement multiples et susceptibles de varier selon les molécules ou encore les phases de traitement. Ainsi, l'approche par modélisation peut représenter une perspective intéressante en termes de compréhension et de prédiction des processus à l'échelle de l'étang. Selon les modèles, l'approche multi processus ou par processus isolé est explorée. Il est toutefois important de noter que la précision de ces modèles est tributaire des données utilisées pour leur paramétrage. L'acquisition de données de terrain représente donc un aspect critique de l'approche par modélisation.

Par la suite, nous discutons des processus d'abattement des contaminations susceptibles de se produire au niveau de l'étang. Les processus abiotiques sont bien référencés dans la littérature mais présentent une variabilité importante selon les contaminants et les conditions d'étude. Par exemple, l'hydrolyse est un processus significatif qui dépendra majoritairement du pH, de la température et de la concentration en polluant. L'oxygène dissous ou les cycles nycthéméraux seront peu impactants. La photolyse, la volatilisation ou encore les phénomènes de sorption sont également susceptibles d'induire une dégradation des polluants ou leur stockage.

Le second type de processus susceptible de se produire concerne les compartiments biotiques de l'étang. En effet, les étangs sont généralement caractérisés par une biodiversité importante, tant en termes de faune et de flore que de diversité microbienne. Cette dernière porte par exemple une capacité conséquente à dégrader les pesticides en conditions aérobiques. Cependant, et de la même manière que pour les processus abiotiques, une forte corrélation existe entre les capacités de dégradation biotiques et les paramètres de l'étang. La présence de communautés planctoniques, de macrophytes, de poissons ou encore d'invertébrés, sont autant de compartiments susceptibles d'induire une dégradation ou un stockage des contaminants. Les abattements qui en résultent sont à la fois dépendants du milieu, des espèces considérées ainsi que des caractéristiques intrinsèques du polluant.

Enfin, nous présentons les caractéristiques optimales de l'étang concernant l'abattement des PPP organiques. L'étang « idéal » doit toujours être considéré selon le BV dans lequel il s'insère et sa position

sur ce BV pourra induire une diminution des pressions en aval. Pour les étangs de barrage, qui captent l'ensemble des volumes d'eau des tributaires, le temps de résidence hydraulique est un des facteurs les plus importants à prendre en compte. En le maximisant, l'occurrence des processus biotiques et abiotiques est également renforcée, conduisant à un abattement conséquent des pollutions en aval.

Ce travail permet de mettre en avant le rôle, jusqu'alors négligé, de l'étang sur la conservation de la qualité chimique des masses d'eau situées en aval, notamment dans un contexte d'agriculture intensive. En diluant les contaminants en amont, ils permettent de limiter les risques de toxicité aiguë en aval. En ralentissant l'écoulement de l'eau, ils maximisent les processus de dégradation ou de stockage, biotiques et/ou abiotiques, amenant à un tamponnement des pollutions en aval. Cependant, la question concernant le devenir des produits de transformation au sein de l'étang se pose. Si leur occurrence est observée en aval, alors le rôle de l'étang doit être mitigé. Ce dernier point représente un des objectifs de thèse.

Approaching the pesticide mitigation role of ponds by understanding the underlying processes, a literature review

François Le Cor[a,b], Sylvain Slaby[a], Vincent Dufour[a], Juliette Gaillard[c], Frédéric Pierlot[d,e], Xavier Dauchy[b], Cyril Feidt[a] & Damien Banas[a]

[a] Université de Lorraine, INRAE, URAFPA, F-54000 Nancy, France

[b] ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, 40 Rue Lionnois, F-54000, Nancy, France

[c] Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, LPTC, 351 crs de la Libération, F-33405 Talence, France

[d] Université de Lorraine, INRAE, LAE, F-54000 Nancy, France.

[e] Chambre Régionale d'Agriculture Grand Est, Service Recherche Développement et Innovations, France

Abstract

Nowadays, pesticide use induces poor water quality in headwater streams. In upstream watersheds located in agricultural areas, the occurrence of already existing artificial ponds could bring solutions to pesticide contamination. These waterbodies are present in the landscape since centuries and were made to provide food and control water flooding. Recent studies showed that they also have contaminant mitigation role. Thus, in the context of water preservation promoted by the Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC), artificial ponds could help to reach surface water quality objectives. Nevertheless, processes occurring in artificial ponds linked to pesticide mitigation is misunderstood and represent a gap in scientific literature. This literature review proposes to highlight their role in the pesticide fate on the watershed.

After giving field evidences of water quality improvement regarding pesticide contamination and putting forward modelling potential, mitigation processes are discussed. In this way, abiotic (hydrolysis, photolysis, volatilisation and sorption) and biotic (microorganism, vegetal and animal influences) mechanisms which allow xenobiotic degradation or retention inside artificial ponds are presented. At last, specific characteristics accentuating degradation or retention processes are given allowing to take a step back on the role of pond on water quality.

Keywords: Ponds; Water quality; Pesticides; Transformation products; Environmental contamination; Shallow lakes

Highlights

- Artificial ponds perform valuable pesticide mitigation service

- Artificial ponds are already present in agricultural areas

- Abiotic and biotic degradation processes take place inside artificial ponds

- Assessing the occurrence of transformation products appears as a priority

- Status of artificial ponds must be reassessed regarding pesticide degradations

Graphical Abstract

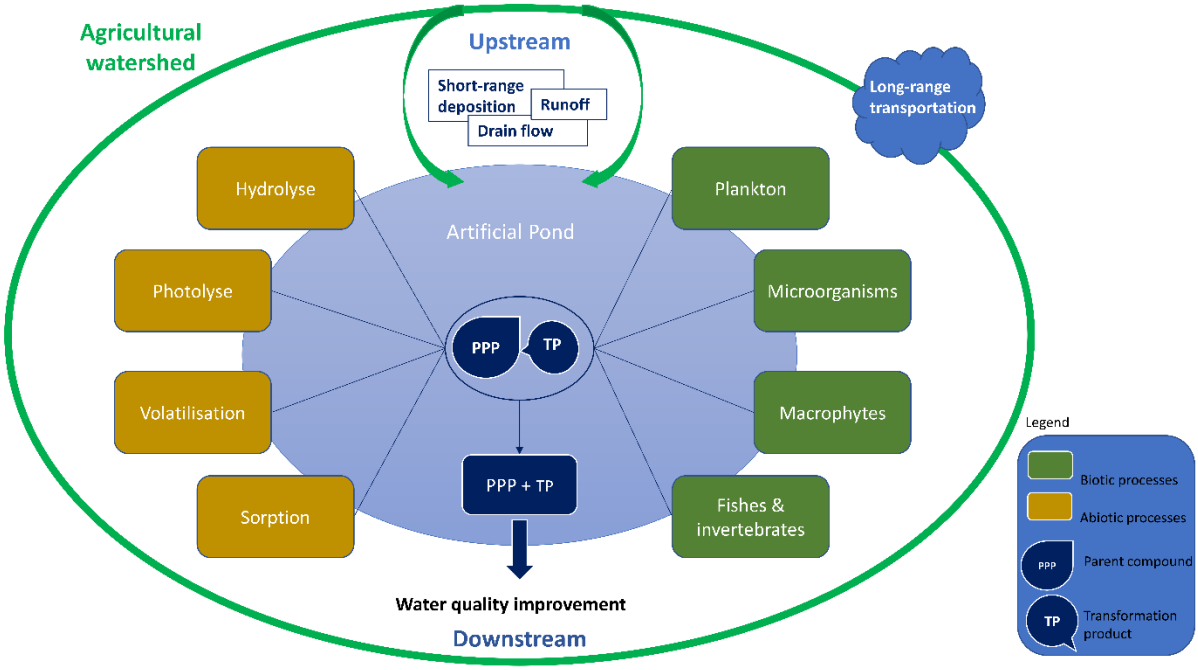


Figure 33. Artificial ponds, inserted in agricultural watersheds, show a diversity of biotic and abiotic processes resulting in potential mitigation of pesticides and transformation products contaminations

3.4.1 Introduction

The Water Framework Directive (WFD, Directive 2000/60/EC) adopted by the European community in October 2000 sets objectives for the protection of aquatic resources and highlights the importance to consider them as a legacy essential to protect (The European Parliament and the Council of the European Union, 2014). The quality of these resources is assessed at physico-chemical and ecological levels. Nowadays, agricultural activities are partly accountable for poor water quality especially by intensively using pesticides. In fact, despite significant technological improvements, agricultural contaminants still pose a substantial risk to more than third of recently monitored European waterbodies (Malaj et al., 2014). For example, 98 % of the 328 sampled watercourses in Brittany (Northwestern France) attest the occurrence of at least one pesticide or transformation product (Bardon, 2019). At a larger scale, high chemical contamination participates in poor ecological status for 62 % of European waterbodies (European Environment Agency, 2018). Moreover, numerous studies highlight toxicity for aquatic species (Debenest et al., 2010; Dunier and Siwicki, 1993; Gaillard et al., 2016a; Slaby et al., 2019), cocktail effects (Gamet-Payrastre and Lukowicz, 2017; Lydy et al., 2003) or lack of information concerning toxicological risks of transformation products (Escher and Fenner, 2011; Sinclair and Boxall, 2003). These deleterious effects of pesticides on communities are observed both in running (Reiber et al., 2020) and lentic waterbodies (e.g., ponds, lakes) (Stoler et al., 2017).

In agricultural areas, strategies to limit water pollution by pesticides and transformation products include changes in farming practices as well as watershed management. The latter encompasses diversions, buffer strips, vegetated ditches and wetland restoration. The optimization of watershed patterns has been suggested as an effective way to control non-point source pollution by pesticides in agricultural areas (Dollinger et al., 2015; Vymazal and Březinová, 2015). For this purpose, constructed wetlands or stormwater basins are efficient to reduce pesticide loads (Gregoire et al., 2009; Maillard et al., 2011; Vymazal and Březinová, 2015). However, some agricultural watersheds are already punctuated with lentic systems (Smith et al., 2002) created for a variety of aims (e.g., fish provisioning, water reservoir), but presenting similar features.

It is now well established that contaminants are likely to reach non-target areas through various pathways (Gavrilescu, 2005; Oliver et al., 2012). Figure 34 illustrates overall contamination routes of artificial ponds in agricultural catchment. Substances can be brought by wet and dry long-range atmospheric transports (Meire et al., 2016), atmospheric drifts (Zivan et al., 2017, 2016), wet and dry depositions (Siebers et al., 2003), direct runoffs (Barbosa et al., 2016; Dabrowski et al., 2002) and subsurface flows (artificial or natural). However, it appears that hydrological parameters are the key drivers of the contamination of surface waters (Ulrich et al., 2018). When they are located at the beginning of agricultural watersheds (low Strahler ordination; Strahler, 1952), hydrographic networks have a low dilution capacity, and rejected compounds washed from agricultural activities have little time

to be degraded (Liess et al., 1999). As many of artificial ponds exist since centuries, high contaminant mitigation could be expected, notably because of microbial and macrophyte communities already well established. In this work, we distinguish constructed wetland from artificial ponds by the fact that constructed wetlands are more recent and designed for the specific purpose of water quality improvement. Moreover, constructed wetlands aim to avoid environmental contaminations by reproducing natural processes allowing pollutant removal by controlling numerous key parameters such as water level, hydraulic retention time (HRT), flow direction, suspended particle load, macrophyte and microorganism types (Gregoire et al., 2009; Vymazal et al., 2006). Pesticide removal efficiency can fluctuate depending on constructed wetlands characteristics and contaminant properties, but by maximizing specific environmental processes they are efficient to mitigate pesticide concentrations (Carluer et al., 2011; Tournebize et al., 2017; Vymazal and Březinová, 2015).

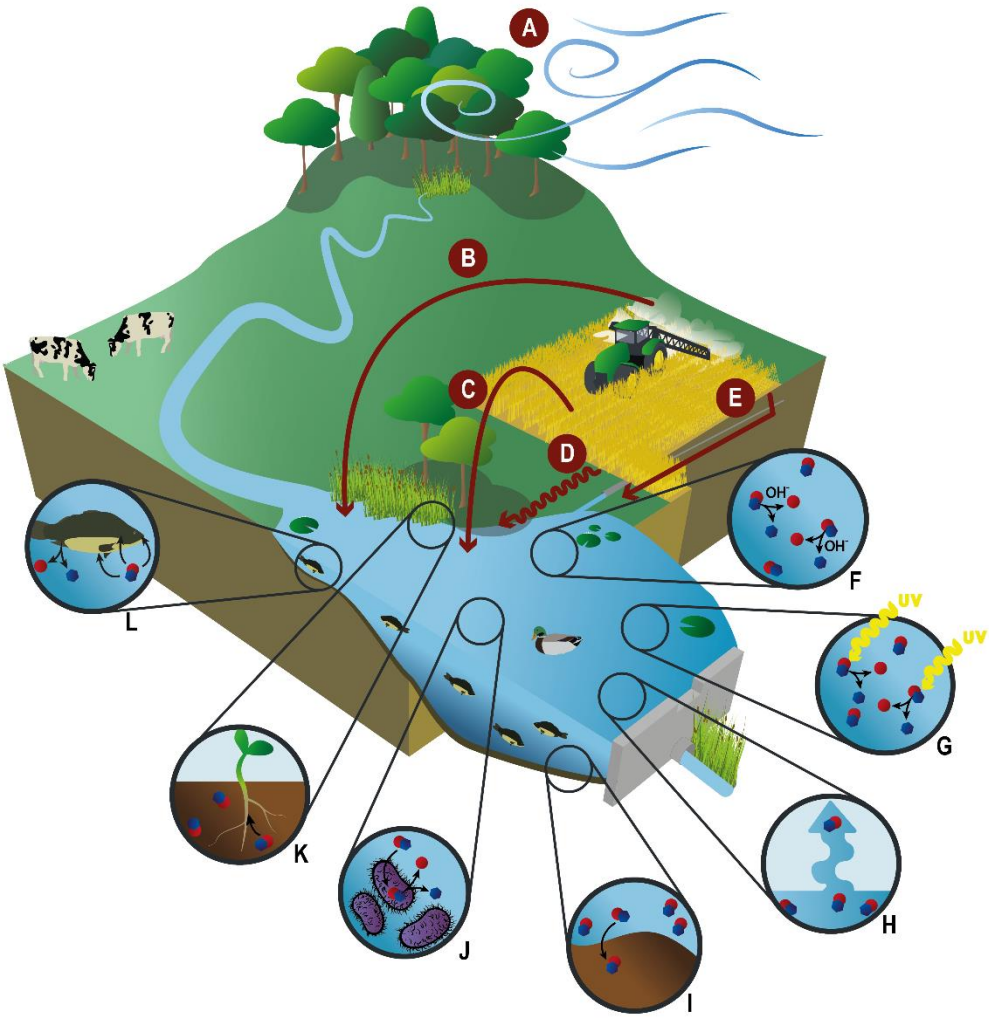


Figure 34. Artificial ponds main contamination routes (A: wet and dry long-range atmospheric transports, B: atmospheric drift, C: wet and dry deposition, D: direct runoff, E: drain flow) and degradation processes occurring inside them (F: hydrolysis, G: photolysis, H: volatilization, I: sorption, J: microorganism degradation, K: phytoremediation, L: fish related processes)

Advances in satellite imagery and image processing have recently made it possible to better identify small-surface waterbodies and to account for this potential. Thus, Terasmaa et al. (2019) showed that more than 273,000 ponds (0.1 to 100 ha) in France covered 2,856 km². This cumulated area is greater than the one covered by lakes and large reservoirs. Bartout and Touchart (2018) (Bartout and Touchart, 2018) showed that in Europe, over the 270,000 km² covered by all waterbodies (including large lakes), and that 48,000 km² represent ponds. Underestimated in number and surface area, the role of these small waterbodies is poorly understood. Their role in mitigating contaminant concentrations is overlooked, and is considered by only few studies. Banas et al. (2002), showed that ponds retained on a yearly basis from 1 to 15 $kg.ha^{-1}$ of phosphorous and from 9 to 75 kg.ha-1 of nitrogen. Gaillard et al. (2016a, 2016b) showed that depending on the applied pesticides to the surrounding agricultural lands, from 10 to 100 % of the active molecules supplied were not released in downstream rivers. The influence of ponds on metallic trace elements appears less interesting and only few water quality improvements were observed (Le Cor et al., 2020).

In this context, this literature review suggests a global assessment of artificial ponds environmental impacts by focusing on underrated pesticide mitigation service. Field evidences of pesticide mitigation performed by artificial ponds and constructed model will be reviewed. Then, mechanisms allowing pesticides mitigation likely to occur inside artificial ponds will be described by detailed potential abiotic and biotic processes and giving relevant information concerning artificial ponds. At last, a synthesis of artificial pond features, in accordance with agricultural contaminant mitigation (degradation, retention), will be explored.

3.4.2 Field evidence of pesticide mitigation potential by artificial ponds and model computing

3.4.2.1 Monitoring campaigns

There are only few studies interested in contaminant removal capacities of historic constructed ponds. They have not been consciously designed to reduce concentrations or bioavailability of xenobiotics but field observations proved they can improve water quality (Gaillard et al., 2016a, 2016b). In the Grand Est region (France), artificial ponds receiving effluents from intensive agricultural catchment impacted pesticide dynamics. Annual load removals of dissolved boscalid (81-94 %), clethodin (33-76 %), clopyralid (100 %), MCPA (96-99 %), propiconazole (57-78 %) and prosulfocarb (0-8 %) were measured and concentration peaks between upstream and downstream zones were reduced and delayed by approximately 15 days (Gaillard et al., 2016b). In the same region, a field investigation including 3 fishponds with agricultural (n = 2) or forested (n = 1) catchments, and measuring dissolved concentrations of 100 pesticides during a year, proved also that they buffer peaks of pesticides with high concentrations (>1 $\mu g.L^{-1}$) and, thus, toxicological risk for downstream wetlands (Gaillard et al., 2016a).

In this study, it should be noticed that for the waterbody mainly surrounded by forest which was not exposed to high concentrations, stronger concentrations were detected downstream. Also, same observations were made for acetochlor, ametryn, carbofuran and isoproturon for artificial ponds with agricultural catchment. Gaillard et al. (Gaillard et al., 2016a) suggested that it was due to resuspension processes of stocked molecules (particularly for banned pesticides: acetochlor, ametryn and carbofuran) or to inputs not taken into account by inflow sampling systems (e.g., direct runoff, atmospheric deposition). Field evidences showed that artificial ponds represent a mitigation potential toward pesticides that has to be considered and further assessed in a biodiversity preservation context.

3.4.2.2 Modelling mitigation processes

Molecular diversity and treatment events, climatic conditions, surrounding soil properties as well as artificial pond characteristics make it particularly difficult to account for the high level of complexity which characterizes the understanding of the mitigation phenomenon of these particular wetlands. A possible response is model construction which has the ability to manage and process large amounts of data, thus making it possible to avoid hurried decisions that are potentially harmful concerning the management of these ecosystems (Tallis and Polasky, 2009). It is possible to model processes involved in pesticide mitigation like atmospheric transportation (Muir et al., 2004), volatilization (Taylor et al., 2020) or sedimentation efficiency (Jupsin and Vasel, 2007) and even variation in time of plankton and organic matter deposition (Di Guardo et al., 2017). However, the field complexity and the variable multiplicity which link identified parameters make it difficult to perfectly model the dynamic of contaminants in such diversified systems. Some models seek to approach this complexity as much as possible, either by crossing several sub-models or by compartmentalizing processes. AGRO-2014 model was tested to study the fate and potential bioaccumulation of several hydrophobic organic compounds in a farm pond (Gobas et al., 2018). Fitted for small lentic waterbodies, it is based on AGRO model, and thus impacts of daily variation of total suspended solid can be simulated. It has a significant positive influence on the model performance for predicting concentrations of highly hydrophobic molecules (Padilla et al., 2015). In their study, Gobas et al. (2018) notably highlighted the importance of considering the temporal factor in determining pesticide concentrations in water, sediment and biota. Other works have looked at processes taken separately. For example, the Pesticide Loss via Volatilization model developed by Taylor et al. (2020) showed that this dissipation process may be influenced not only by physico-chemical properties of the considered molecules and the nature of the contaminated surface (e.g., soil, leaf), but also by highly variable parameters like vegetation type, considered plant growth stage or even proportion of water on the leaf. Despite these limitations, some studies successfully modelized the dynamic of contaminants in ponds (Gobas et al., 2018; Padilla et al., 2015) with a variable efficiency taking in account the physico-chemical properties of the chemical and especially polarity. Then it is important to notice that the relevance of the model will depend on the

frequency and the number of measures used for the model setting, as well as determination and quantification limits. The acquisition of such dataset represents important sampling and analytical efforts that should be pursued in order to increase the accuracy of such models.

3.4.3 Abiotic influences

3.4.3.1 Hydrolysis

Hydrolysis transformation reaction which causes the exchange of functional groups in the compound with the hydroxyl group (Speight, 2018a) is of major importance concerning mitigation processes. In their review, Mabey and Mill (Mabey and Mill, 1978) considered hydrolysis as a significant degradation process in natural conditions. They advanced that contaminants will reach aquatic compartment and hydrolysis efficiency will depend mainly on pH, temperature and initial pollutant concentration which are stable parameters but not on nychthemeral cycle, microbiota or dissolved oxygen which can be highly fluctuant in environmental conditions. In artificial ponds, water pH and temperature are also relatively stable parameters and vary according to seasons. Their low depth allows all water volume to be warm in summer season. The pH generally fluctuates between neutral to slightly alkaline condition (8-9). In their study, Sarmah and Sabadie (Sarmah and Sabadie, 2002) showed that hydrolysis of all sulfonylurea herbicides was improved under high temperature and acidic conditions while neutral pH allowed contaminants to remain stable. Under alkaline conditions, conclusions for sulfonylurea herbicides were contrasted because some of them showed high degradation rates with an increasing pH value in contrary to others which were not hydrolysed. In this regard, artificial pond should not be ideal environment for the hydrolysis of this class of pesticides. However, for other molecules they could merge required conditions. For example, it has been showed that alkaline media caused fast hydrolysis degradation of phoxim (32 ± 1 °C, pH 9; Gatidou and Iatrou, 2011). Another lentic system characteristic that could also be taken into account is the HRT. Higher degradation rate can be expected if contaminants spend more time in water. Thus, compounds scarcely degraded in laboratory conditions with limited experimentation times, could be more efficiently degraded into ponds presenting high HRT.

3.4.3.2 Photolysis

Photolysis is a degradation mechanism induced by the exposure of a molecule to one or more photons. It can occur directly with an absorption of photons or indirectly when the molecule transformation is caused by another compound produced or excited by photons (Speight, 2018b). Usually, if artificial ponds are dedicated to fish production, the owner manages the landscape to maintain it open while trying to keep a few shaded areas on banks. Riparian vegetation helps bank stabilisation while promoting biodiversity and giving fish refuges from heat. In addition, he works to limit the propagation of algae and vegetation which can disturb fish productivity and harvesting events. As previously mentioned,

artificial ponds have usually small depth allowing important photic zone on almost the entire pond surface. Thus, artificial ponds specificities suggest that they are environments where high photolysis rates can be expected. Given that, photolysis capacity to degrade molecules highly depends on light intensity and absorbance (Speight, 2018b). Despite important sun exposure of artificial ponds, there are seasonal and spatial fluctuations in turbidity as a result of sediment hydrodynamics and benthic fish activity (Banas et al., 2001b), generating fluctuating photolysis rate within water column. At last, as for hydrolysis high HRT is also an essential feature which let time to photodegradation to occur.

3.4.3.3 Volatilization from surface water

Ponds, because of their characteristics (depth, external forcing, surface…) are ecosystems strongly impacted by evaporation phenomena (Aldomany, 2017). This evaporation can be considered as potential pesticides loss. Indeed, pesticides having high vapour pressure and/or Henry's law constant (i.e. > 10^{-5} $Pa.m^{-3}.mol^{-1}$) and low aqueous solubility are subject to volatilization. This mechanism is also influenced by the localisation of compounds in the water column. A study interested in volatilization of deltamethrin and fenitrothion was performed, in acid-treated natural water without light (20 °C, pH 6.6), by spraying on the surface 275 or 6.2 $g.ha^{-1}$ of active ingredient, respectively, or injecting in the sub-surface 10 or 2 $\mu g.L^{-1}$ of active ingredient (Maguire, 1991). Concerning spraying, results showed that volatilization occurred very quickly for both pesticides and was responsible for 71 ± 11 and 60 ± 18 % of the disappearance of deltamethrin and fenitronthion, respectively. In contrary, there was a decreased efficiency when contaminants were subsurface-injected with strongly higher half-life, no or only small amount of deltamethrin measured and 51 ± 13 % of fenitrothion disappearance attributed to volatilization. Due to their shallow depth and high HRT volatilization could be enhanced in artificial ponds for molecules with high Henry's law constant. Especially during strong wind episodes in systems with agricultural watershed characterized by open landscapes which increase wind exposure compared to forested areas. However, it poses a problem concerning the fate of released pollutants. Volatilization is a process potentially occurring in artificial ponds but it cannot be considered as a solution in order to improve wetlands quality. In fact, it delocalizes the contaminant to an unknown non-targeted area. Thus, actions have to be conducted to limit this process such as decreasing wind turbulence with tree-riparian vegetation around waterbodies while being careful not to prevent photodegradation.

3.4.3.4 Adsorption and desorption mechanisms

Field studies showed that pesticides can accumulate in sediment compartment of small lentic waterbodies (Lazartigues et al., 2013b). Moreover, these ecosystems are generally highly turbid (strong bioturbation and external forcing), and the dynamic of suspended particles and their pesticide loads are of primary importance. Adsorption and desorption depend on contaminant intrinsic characteristics, such as water solubility, polar/ionic character, octanol-water coefficient (Kow), acid/base and

oxidation/reduction chemistries (Piwoni and Keeley, 1990). For instance, hydrophobic substances (high Kow, low solubility), like anilazine, bifenox or terbutylazine are more and fastly sorbed by sediment and less desorbed than hydrophilic ones (Gao et al., 1998). These mechanisms are also greatly dependent on material with which contaminants will interact. Sediments are composed of mineral and organic matter parts in various proportions which can both support pesticide interactions (Warren et al., 2003). The organic matter content will strongly impact the sorption efficiency. As demonstrated in investigation on diuron sorption on high silt and clay sediments sampled in California (United States), the adsorption of the contaminant increased with the organic matter content and, in contrary, desorption process was less efficient (Peck et al., 1980). In a study conducted with sediment sampled from a pond in Germany and interested in adsorption and desorption mechanisms for several pesticides and metabolite (atrazine, bifenox, anilazine, desethylatrazine, fluroxypyr, terbutylazine and triadimenol) the same trend was highlighted (Gao et al., 1998). Authors also demonstrated the great influence of sediment particle size by showing that the fraction with the highest pesticide concentration was clay and silt (<6.3 µm) and fine sand (63-200 µm). It was due to their high content and type of organic matter which composed them and to the large surface available for interactions for the smaller part (Gao et al., 1998). For methoxychlor and pyrene, sorption efficiency on river and pond sediment (North Georgia, US) was depending on organic carbon content for a given particle size. However, in this study, sand fraction (>50 µm) was the less effective sorbent on an organic carbon basis (Karickhoff et al., 1979). Adsorption and desorption with sediment are also influenced by others parameters. As example, pH value can modify molecule and adsorbent characteristics. It can increase desorption in acidic condition and adsorption in alkaline condition (Gao et al., 1998). Also, the temperature is inversely correlated to adsorption efficiency (Peck et al., 1980).

Dissolved organic matter (DOM) also affects the fate and behaviour of pesticides. In fact, DOM can increase apparent water solubility of low soluble organic substances (e.g., DDT) by modifying solution solvency or interacting directly with the solute (Kile and Chiou, 1988). In this way, through a partitionlike interaction, dissolved humic substances can enhance contaminant solubility (Chiou et al., 1986). The mechanism depends on DOM properties such as size, polarity, configuration and conformation. It will be effective with pesticides presenting high molecular weight and nonpolar molecular environment, but also linked to contaminant hydrophobic properties, as it will be more effective with compounds presenting high Kow value such as DDT compared to lower Kow value like lindane (Chiou et al., 1986; Kile and Chiou, 1988). Pesticide interactions with DOM can reduce their environmental impacts. Yang et al. (Yang et al., 2007) proved that DOM in natural surface waters (California, United States) inhibited acute toxicity and bioavailability of pyrethroids for *Ceratodaphnia dubia* and *Daphnia magna*, according to their carboxylic acid content which modulates partitioning between DOM and water. Nevertheless, cautions should be taken considering benthic organisms more likely to be exposed to pesticide adsorbed on DOM.

At last, hydrological parameters are important to take into account. In fact, as demonstrated in constructed wetlands due to shorter distance travelled by pesticides diffusion, small water level reduces time to equilibrium state and increases the adsorbed quantities of boscalid, cyproconazole, dimethachlor and isoproturon (Gaullier et al., 2018). On the other hand, authors illustrated as well the impact of agitation which increases the time to reach equilibrium and pesticide amount adsorbed for hydrophobic substances (boscalid and cyproconazole) by making available other adsorption surfaces.

To conclude, sorption mechanism associated to high HRT found in artificial ponds and shallow water level allow to store pesticides. HRT has a strong impact on dissolved pesticides in terms of degradation, but concerning substances contained in sediments, HRT induces their storage rather than degradation. However, it is important to notice that it does not represent a concrete mitigation solution. Even if the trapped contaminant will not be found in downstream rivers, it will be less available to degradation processes, and it can be released later in case of turbation or poorly managed draining for example. Due to their properties, contaminants will be more or less subject to sorption and, for instance, hydrophobic molecules will be particularly affected. Also, sediment or DOM characteristics are of major importance. Even if this mechanism can induce storage of pesticides inside artificial ponds, attention must be paid regarding resuspension which will engender the outflow of sorbed molecules. It could happen during aquaculture practices of pond emptying when the water is released too quickly (Banas et al., 2001a) or by bioturbation (during fish production cycles).

3.4.4 Biotic influences

3.4.4.1 Plankton

Plankton represents crucial element in the biotic compartment. It refers to autotrophic organisms, phytoplankton such as certain green algae (e.g., Ankistrodesmus, Chlamydomonas), cyanobacteria (e.g., Anabaena) as well as heterotrophic organisms, zooplankton (e.g., Daphnia, Bosmina). They represent key organisms in food webs of lentic systems (Hanazato, 2001). Due to their large surface area to volume ratio they are likely to absorb dissolved pesticides present in the water column (DeLorenzo et al., 2002). In numerous studies, the toxicity of pesticides for plankton is assessed, in particular because of their great sensitivity to xenobiotics, but information on their capacity to impact the quantity of pollutant in their surrounding environment is scarce. However, some studies showed that planktonic communities play a role in pesticide metabolism. Zablotowicz et al. (2004) (Zablotowicz et al., 2004) have shown the ability of different phytoplankton species to metabolize atrazine. Likewise, DeLorenzo et al. (DeLorenzo et al., 2002) have shown that *Pseudokirchneriella subcapitatum* is able of accumulating, concentrating and even degrading endosulfan, leading to the appearance of transformation product (endosulfan sulfate). Zooplankton (*D. magna*) is likely to be contaminated by this pesticide through water and not by food intake, and then metabolized (DeLorenzo et al., 2002). Metabolic pathways are

still little known at the planktonic level but they appear to be significant, threatening higher trophic levels in particular fish (Qiu et al., 2017). In addition to processes occurring in the water column, we must also consider the fact that plankton will feed the sedimentary compartment inducing pesticide storage.

Overall like any organism reliant on the pond, plankton in the water column will be in contact with pesticides and will be able to store or metabolize these substances according to their characteristics. Thereafter, two ways are conceivable: the plankton loaded with pesticides will feed the sedimentary matrix or it will be consumed by organisms of higher trophic levels leading to potential biomagnification phenomenon.

3.4.4.2 Microorganism degradation

Inland water microorganisms present a high diversity and are involved in biogeochemical processes and water quality preservation (Hahn, 2006). For example, Alcaligenes, Pseudomonas, Rhodococcus, Sphingomonas and Mycobacterium are genera recognized as efficient to degrade pesticides through aerobic pathway (Vidali, 2001). Thus, biodegradation by microbial communities is supposed to be enhanced in well oxygenated artificial ponds. They are found in the water column or linked to structures, such as plants, suspended matters or sediments (Katagi, 2013). Artificial ponds are complex ecosystems which can own diversified communities of microorganisms. For instance, it was demonstrated that, within a pond and at short distance, bacterial communities were highly variable in composition (Lear et al., 2014). Also, in a pond characterized by suboxic-to-anoxic condition and high organic matter supply, there is a high diversity in archaea and bacterial communities in sediment and water (Briée et al., 2007).

Microorganism degradation impacts organic matter flows in a considerable way, but is complex to understand *in situ* (Bastviken et al., 2004). Through multiple steps catalyzed by a range of enzymes, microbial activity allows the degradation of several pesticides. Organic contaminant metabolism by microorganisms can be directly linked to parameters governing their growth, as carbon and energy source, or allowed by the presence of another growth substrate (Fritsche and Hofrichter, 2008). In the second case called cometabolism, contaminants are degraded by enzymes used to obtain energy from growth substrate (Fritsche and Hofrichter, 2008; Katagi, 2013). Incomplete degradations are likely to occur, which can lead to the formation of stable compounds (polymerization) such as certain transformation products.

In addition to considerations such as pesticide properties, the presence, the activity level and the number of appropriate microorganisms will modulate the biodegradation efficiency (Aislabie and Lloyd-Jones, 1995). It is known that communities are more efficient at degrading complex mixture found in the environment (Fritsche and Hofrichter, 2008). Their composition is highly influenced by environmental parameters such as temperature (Palmisano et al., 1991), pH (Antoniou et al., 1990), the presence and

concentration of dissolved oxygen (Spietz et al., 2015) or nutrients and carbon sources (Maier and Gentry, 2015). Also, bacterial communities are influenced by water chemistry, HRT, metazooplankton and protistan predation, ultraviolet radiation and habitat size (Hahn, 2006). All these features impact microorganism consortia and thus their biodegradation capacities. For instance, biodegradation rates of aniline, anthracene, ethylthiometon, fenitrothion, isoxathion and simazine in 3 pond water samples from Nagoya (Japan) were different among them because of differences in microorganism numbers and types (Hashizume et al., 1994). In the same work, authors assessed the biodegradation of aniline, ethylthiometon and fenitrothion using isolated bacteria from pond waters, and showed that biodegradation rate also varied according to isolates. It is particularly interesting to note that for artificial ponds, the mentioned characteristics are in a low geographical amplitude. For example, temperature and pH will be slightly variable. Regarding dissolved oxygen, water supplies allow a continuous mixing of water and therefore its oxygenation. Variations of these parameters are mainly on a seasonal scale. Thus, along the year microorganism activities would gradually variate but be relatively stable over long periods. In addition, the watershed contributes to provide necessary nutrients through anthropic activities by the supply of fertilizers, as well as organic matter through indigenous suspended matter (Banas et al., 2002). This is particularly true in agricultural watershed where it will allow high cometabolisation rates.

3.4.4.3 Pesticide removal processes associated to macrophytes

Various wetland plants have the ability to grow in contaminated environments and to remove xenobiotics from sediment and/or water column (Dhir et al., 2009). The use of this capacity is called phytoremediation and it aims to improve environment quality in low cost and non-destructive way (Ghosh and Singh, 2005). Macrophytes are considered as potential biosinks and biofilters of great value due to their abundance and limited mobility (Gao et al., 2000a). They affect environmental contaminants through various mechanisms and phytoremediation can be divided into: rhizodegradation, rhizofiltration, phytostabilisation, phytoextraction, phytotransformation, phytodegradation and phytovolatilization (Ghosh and Singh, 2005). According to the pollutant type and plant species, remediation mechanisms will be more or less efficient. Three main impacts of macrophytes on pesticides fates could be identify: indirect impact by promoting microorganism consortia, or direct effects by providing surfaces on which pesticides can be sorbed or by inducing extraction, biodegradation and/or storage.

Rhizosphere is defined as the zone where root modulates microbial population and activities which allow plant growth (Lynch and de Leij, 2012). In this area, rhizodegradation can occur and involves the transformation of substances by microbial organisms associated with plant roots (Ghosh and Singh, 2005; Lynch and de Leij, 2012; Moore et al., 2011). There is a gap in literature concerning degradation occurring in rhizosphere of aquatic plants. Variability of this process can be expected according to

macrophyte species and considered contaminant. As example, Ravit et al. (Ravit et al., 2005) showed tetrabromobisphenol A dehalogenation (flame retardant) was better in sediments from salt marsh fields sites vegetated with *Spartina alterniflora* than those vegetated with *Phragmites australis* or unvegetated, and indicated that there were functional differences in sediment microbial communities influenced by plant roots. As plant root characteristics and thus rhizopheres vary according to species, it appears that there is an advantage to promote macrophyte diversity inside artificial ponds to take into account a greater range of pesticides. Plant roots can also absorb or adsorb contaminants located in the rhizosphere through rhizofiltration (Tiwari et al., 2019). For example, in constructed wetland contaminated with Bordeaux mixture solution at the initial concentration (IC) of 4.4 $mg.L^{-1}$ of Cu, Oustriere et al. (2017) (Oustriere et al., 2017) observed that 33 % of the copper was adsorbed or absorbed and stored within *Arundo donax L*. roots after 30 days.

After having reached cells, xenobiotics can be affected by macrophyte metabolism. As reviewed by Sandermann (1992) (Sandermann, 1992), plant metabolism can be divided into 3 phases, which are transformation reactions, conjugation reactions and internal compartmentation and storage according to contaminant solubility (into vacuoles, extracellular area or cell wall structures), and involves several enzyme groups (e.g., cytochromes P450, glutathione transferases, carboxylesterases, O-glucosyltransferases, O-malonyltransferases, N-glucosyltransferases, N-malonyltransferases). For example, after 6 days of exposure to p,p'-DDT and p,p'-DDT (IC: 1 mg.L-1), *Elodea canadensis*, *Myriophyllum aquaticum* and *Spirodela oligorrhiza L*. could accumulate almost all of organochlorine contaminants from water, irreversibly binding them or partially degrading them into DDD and DDE, however, *S. oligorrhiza L*. was more efficient to transform both compounds (Gao et al., 2000b). The authors suggested role of dehalogenation and dehydrochlorination reactions, involving enzymes such as DDT-dehydrochlorinase, oxygenase or halidohydrolase. Concerning organophosphorus contaminants, S. oligorrhiza L. exhibited again greater removal capacities for malathion and crufomate (IC: 1 and 10 ppm, respectively) than *M. aquaticum* and *E. Canadensis* but was less effective than *E. Canadensis* for demeton-S-methyl (IC: 10 ppm) (Gao et al., 2000a). Other experimentations conducted in this study using *S. oligorrhiza L.* extracted enzymes, proved that organophosphorus degradation occurred by a single- or multiple-enzyme system, probably involving organophosphorus hydrolase but also oxydase, flavin-containing monooxygenase, glutathione S-transferase and carboxylesterase, as discussed by authors.

Inside artificial ponds and on their banks, it is common to find plants, such as *A. donax L.*, *E. Canadensis*, *Lemna minor* or *Spirodela polyrhiza* which provide interesting pesticide removal capacities. The removal efficiency depends on several factors, like plant species, contaminant nature or environmental characteristics. Dosnon-Olette and collaborators (2009) (Dosnon-Olette et al., 2009) assessed removal of dimethomorph and pyrimethanil (IC: 600 $\mu g.L^{-1}$, used as Forum® and Scala®, BASF Agro, respectively) by macrophytes. They showed that, while they all reduced the fungicide concentrations by

mechanisms such as absorption and adsorption, *L. minor* and *S. polyrhiza* have greater removal capacities compared to *Cabomba aquatica*, *Callitriche palustris* and *E. Canadensis*. It was also proved that L. minor removed more copper sulfate (IC: 40 µg.L^{-1}), flazasulfuron (IC: 40 µg.L^{-1}, used as Katana®, Zeneca Sopra) and dimethomorph (IC: 40 µg.L^{-1}, used as Forum®, BASF Agro) than *C. aquatica* and *E. Canadensis* (Olette et al., 2008). Also, copper was the contaminant being the most removed from water in all cases. It is interesting to notice that these two studies were conducted using xenobiotic concentrations inducing low impacts on chlorophyll fluorescence parameters (Dosnon-Olette et al., 2009; Olette et al., 2008). Indeed, contaminant concentration found in environment is an important parameter to consider. As demonstrated with *Iris pseudacorus* exposed to chlorpyrifos (IC: 1-16 mg.L^{-1}, used as Lorsban®, Dow AgroSciences Company, United States), high initial concentrations decreased the plant removal efficiency, certainly by inducing toxic impacts (Wang et al., 2013). Thus, the contaminant and its concentration should not induce high toxic impact on the plant. Also, a correlation between the removal efficiency with the tolerance to contaminants of the macrophytes was already suggested (Dosnon-Olette et al., 2009). At last, environmental conditions would modulate phytoremediation processes. Experimentations in saturated constructed wetlands mesocosms composed of either *Berula erecta*, *Iris pseudacorus*, *P. australis*, *Juncus effusus* or *Typha latifolia* without plants were conducted to depict tebuconazole (IC: 10, 100 µg.L^{-1}) removal performances during summer and winter (Lv et al., 2016). Authors found that vegetated systems were significantly more efficient than unplanted ones during summer phase (especially with *B. erecta*) while in winter both were similar. It highlighted low sorption by substrate and plant and suggested degradation of these molecules inside plants or in substrate due to microorganisms associated with plants and a potential role of nitrifying bacteria. Vegetated artificial ponds seem to have an increased pesticide degradation potential compared to unvegetated ones, even if some vegetal species seem to contribute more to the mitigation than other.

Depending on pollutant type and plant species, macrophytes will be more or less likely to induce decontamination of the environment by the establishment of phytoremediaton phenomena. Thus, for the construction of new ponds, it seems essential to make a preliminary study of the associated watershed allowing to identify pesticides being applied during treatment periods. This approach should make it possible to best choose plant species whose capacities to impact the identified pollutants are known.

3.4.4.4 Fish and invertebrate related processes

When artificial ponds are used for fish production purposes, the impact of fish fauna has to be discussed. The role played by fish during the production phase (fish growth) will be essential, not only with regard to sanitary aspects because produced fish can be consumed, but also because they represent a non-negligible biomass within these systems (on average 110 kg.ha^{-1} in extensive traditional carp farming in Lorraine, France) and therefore likely to have a significant impact on the environment. In fact, studies showed that they can accumulate pesticides during fishpond production cycle. For instance,

environmental monitoring conducted in a fishpond showed that prosulfocarb significantly accumulated in whole body of *Cyprinus carpio*, *Scardinius erythrophthalmus* and *Tinca tinca* (Slaby et al. nd). In the same way, another study put forward the contamination of *C. carpio*, *Perca fluviatilis* and *Rutilus rutilus* by isoproturon after fishpond exposure (Lazartigues et al., 2013b). Also, in some systems, fish are even used as pest controller themselves like in rice-fish system (Clasen et al., 2018). However, if artificial ponds are used for production purposes, it is important to consider, as we mentioned above, that stocking can constitute another contamination route by fish or supplemental food (Little et al., 2008). In fact, as fish can be transferred into different ponds according to production management, fishing phase can be considered as an export of fish and contaminants they contain. For example, benzamide was found at high concentration in *C. carpio*, *S. erythrophthalmus* and *T. tinca* before pond stocking (Slaby et al., nd).

Three main ways should be taken into account to assess the contamination of fish in the water column and/or sedimentary matrix: oral route and passage of contaminants in a trans-intestinal way depending on diet (Gobas et al., 1999), gill route during water crossing (McKim et al., 1985) and also the transtegumentary route (Nichols et al., 1996). Main routes of xenobiotic assimilation are oral and branchial routes which can represent up to 70 % of total assimilation, compared to 5 % for transtegumentary route during fish lifecycle (Lazartigues, 2010). Once in the body, contaminants could be directly excreted (hydrophilic compounds), accumulated (highly lipophilic and metabolically stable) or metabolized. Metabolization occurs through phase I (oxidation, reduction, hydrolysis) and phase II (conjugation) biotransformations, to obtain a more polar and water-soluble product (Gerba, 2019). These processes lead to the detoxification of the organism or to the decrease of contaminant toxicity. However, for some xenobiotics (e.g., parathion, malathion, dimethoate), the toxicity of the transformation product is greater (Ramade, 2007). Processes likely to occur in the organism are dependent on characteristics of the individual such as species, age, physiological state, sex, and considered pollutants (e.g., Kow, polarity). Also, they will differ depending on the route of entry into the body. For assimilated pesticides by branchial route, they will be directly redirected towards all organs and muscles, the metabolization is not favored, because the liver is not among first irrigated organs (Di Giulio and Hinton, 2008). Conversely, contaminants arriving via the intestinal tract are preferentially directed to the liver, and therefore rapid biotransformation of them, in order to be excreted, may occur.

Macroinvertebrates are usually represented as key biotic component, representing food resources for many species of fish, amphibians or birds, and impacting the environment by affecting the decomposition of organic matter or the retention of nutrients (Katagi and Tanaka, 2016). At a landscape scale, ponds own rich macroinvertebrate diversity (Hill et al., 2016). Their occurrence would impact pesticide dynamic by xenobiotics accumulation or transformation. Macroinvertebrates have been little studied, unlike fish, regarding their susceptibility to bioconcentrate and bioaccumulate organic pesticides, and are often limited to *Chironomus spp*. exposed to dissolved organochlorine and

organophosphorus pesticides. Although further research in terms of metabolism is needed, the latest studies suggest that pesticide metabolism pathway is close to that of many aquatic species (Katagi and Tanaka, 2016). Following the considered species, processes described above for fish are likely to vary, but similar actions are expected.

Depending on artificial ponds and their characteristics, production types, species and therefore ecologies differ. In examples, tench, loach, catfish or carp will have a punctually benthic way of life, and will feed by digging and ingesting the sediment at the same time resuspending it and, thus increasing bioturbation. It contributes to transfer pesticides from particulate to dissolved phase. Consequently, peaks of contamination during these episodes of food research can be observed, but also dissimilarities between pesticides dissolved in water and substances contaminating benthic fish. On the contrary, pelagic fish such as pike, roach or rudd will be less impacted by stored pesticides in the sediment, but more dependent on the state of the water column. Also, for predatory fish (e.g., pike, perch), their contamination will be reliant on the quality of consumed preys. These fish are apex organisms, so the biomagnification phenomenon is likely to be the most important, reflecting potential contamination. Nevertheless, for currently used pesticides, biomagnification phenomenon seems to be low (Lazartigues et al., 2013a), even if information is still needed in that area considering the wide range of molecules (e.g., imidacloprid has lower bioconcentration factor than its associated transformation products). So, fish as well as macroinvertebrates, which are usually already present in artificial ponds, will affect pesticide removal, by accumulating or degrading them into transformation products.

However, unlike non-mobile plant species, fish and macroinvertebrates can move within the sediment or water column. Moreira-Santos et al. (2019) highlighted the relevance of considering the fight or flight options available to non-sessile organisms. In fishponds, pesticide inputs are arriving by upstream tributaries, so we can assume a migration of fish or macroinvertebrates populations towards downstream areas of the pond and, thus, not only an avoidance of pesticides by these organisms, but also a minimization of their impact by metabolization or bioconcentration.

3.4.5 Toward the ideal artificial ponds

This work addressed major processes which are likely to induce degradation or retention of pesticides in artificial ponds (Fig. 34). All intra-pond processes are affected by two elements. Firstly, physicochemical characteristics of used molecules will impact their distribution in the pond and make them more or less sensitive to mitigation processes previously discussed. Secondly, artificial pond characteristics will modulate processes intensity. Insofar, it seems appropriate to give characteristics of the ideal artificial ponds in order to maximize this regulation service (Fig. 35). However, we can wonder whether it is satisfying to enhance the transformation of pesticides into transformation products. In fact, transformation products can be problematic if they are produced in high yield or if they have increased

persistence, mobility and/or toxicity, and efforts have to be made to identify these cases (Escher and Fenner, 2011). Thus, depending on local agricultural practices, it is necessary to promote a great pesticide retention to avoid the contamination of downstream ecosystems. However, as previously said, retaining contaminants inside waterbodies preserves downstream ecosystems but is not fully satisfying. First because xenobiotic still exists as it will be less available to degradation systems, and then because it could be released later. Based on used pesticides, extensive field studies have to be carried out to determine which artificial pond parameters should be developed or diminished.

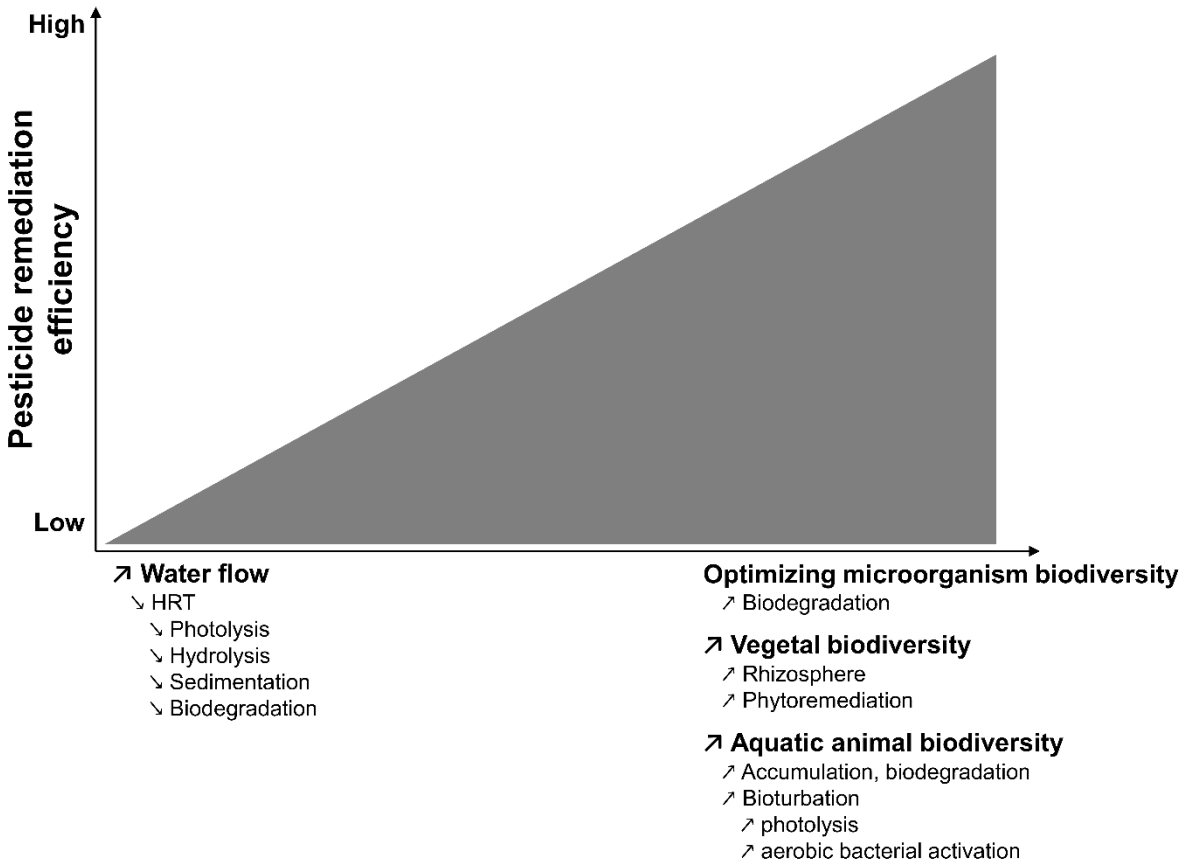


Figure 35. Influences of management practices on pesticide remediation efficiency of artificial ponds

The positive impact of artificial ponds on water quality will be strongly related to its position on the hydrographic network. Dam ponds appear to be relevant for this purpose notably in agricultural areas because they are placed directly on water flows, while small isolated impoundments will have little impact on contaminant dynamic. Nowadays, dam ponds are disapproved for justified reasons by the WFD (Directive 2000/60/EC) such as any other structures which disrupt the ecological continuum (The European Parliament and the Council of the European Union, 2014). However, their suppression should be done considering not only disadvantages but positive effects on water chemistry as well. Regarding derivation ponds, they will have less influence on pesticide flows since part of the water will bypass intra-pond processes, but they represent an interesting solution by minimizing habitat fragmentation. Having an artificial pond located at the head of an agricultural watershed (order 1 on the Strahler scale;

Strahler, 1952), environmental contamination is reduced as close as possible to the emission source. Concentrations are high and dilution capacities are low. By blocking pollutants at the beginning of the hydrographic network, the pressure on all ecosystems located downstream will decrease.

With regard to abiotic processes, the maximization of HRT must allow an increase in pesticide degradation. Since HRT depends on flows arriving and leaving the pond, their control seems essential to let time to hydrolysis or photolysis reactions as examples (Fig. 35). As discussed above, a search for optimal turbidity can be considered to improve photolysis. A balance must be reached in terms of depth to enhance the photic zone (variable depending on the turbidity) and therefore photolysis, while allowing a consequent water storage. Increasing HRT will allow volatilization processes as well. So, it is necessary to reduce pond exposure to external perturbations such as windy episodes. By surrounding artificial pond with sufficient tree-riparian vegetation, while avoiding strong induced shading, a limitation of wind turbulence is possible.

Then, the particulate matrix, which impacts photolysis by modulating turbidity, has also to be taken into account. However, sorption process depends on suspended matter properties, but also on pesticide characteristics. As explained, the organic matter proportion in suspended solids will increase sorption, and in the same way hydrophobic pollutants will be quickly and durably sorbed on suspended solids. It makes compounds less bioavailable for biotic processes, and so less degradable. However, by binding to suspended matters, xenobiotics will be better stored in pond sediments at the expense of benthic fish. It could be noticed that cautions must be taken considering possible transportation, either during pond emptying or overflow events. Again, a compromise must be made between turbidity and resuspension of sediment particles to enhance photolysis, and limitation of bioturbation to allow the deposition and storage in the sediment.

Regarding biotic processes, microorganism impacts on pesticide degradation service by artificial ponds are significant. Ponds are suited for the presence of various microorganism communities (Briée et al., 2007; Lear et al., 2014). They are implied in bioremediation, and it may be relevant to want to favor this microbial activity (Fig. 35). However, care must be taken not to exceed biodegradation capacities of the medium (defined by the present bacterial communities), called carrying capacities (Maier and Gentry, 2015). First, by approaching ecological optimum of microbial consortia (e.g., T°, pH, salinity, macrophyte). Then by promoting microbial diversity, and allowing the creation of functional groups towards pesticide degradation. For example, alternating anaerobic and aerobic conditions allows effective biodegradation by microbial consortia of highly halogenated compounds (Morkin et al., 2000). Also, indirect fertilization by agricultural effluents can maximize microbial activities (growth substrate and macrophyte development). Indeed, microbial activity resulting from pesticide contamination leads to important demand for nitrogen and phosphorous nutrients (Pino and Peñuela, 2011). Finally, by selecting specific consortia, it is possible to target contaminants (characteristics of the watershed).

Indeed, communities often exposed to certain pesticides will sometimes be quicker to degrade them (Maier and Gentry, 2015), consequently reducing half-life times of these contaminants.

The flora subservient to artificial ponds can also be chosen in order to allow effective degradation. In general, a vegetated artificial pond will have better phytoremediation capacities than a pond with an underdeveloped flora (Lv et al., 2016). Promoting biodiversity of macrophytes known for their phytoremediation characteristics would allow to perform several kinds of phytoremediation, and also obtain various composition of rhizospheres (Fig. 35). Again, pesticide characteristics will be of primary importance, because according to them, capacities of plant species to retain or even degrade pollutants will be variable. By maximizing plant diversity, the range of impacted pesticides would increase. In addition, just as revegetation at the edge of the pond minimizes external forcing, vegetation inside the pond can allow such effect. Moreover, bank revegetation would reduce the mobility of pesticides and protects aquatic ecosystems from diffuse inputs, thus it should be highly promoted.

To conclude with biotic processes likely to improve degradation capacity of the pond, those linked to ichthyofauna are potentially interesting. First of all, because they represent a significant biomass within the pond, and in particular in fishpond (Fig. 35). By metabolizing or storing part of the contaminants (trophic or respiratory pathway) they play a role in their contaminant occurrence in water. This is also true for other species subservient to the pond such as macroinvertebrates and plankton. In addition, for benthic species, as mentioned above, they can induce an increase in the resuspension of sediments in the water column, and thus impact photodegradation and desorption. As showed previously with plant diversity, artificial ponds presenting high biodiversity would affect the fate of a greater range of pesticides. It is however important to take into account, once again, properties of targeted molecules. As with sediments, the question of the fate of these pollutants is then put forward.

With such improvements, pesticide mitigation capacities of artificial ponds would be enhanced and it brings interesting solutions in the agricultural contamination context. It is a good way to take advantage of already present systems which are often disapproved (Blayac et al., 2014). However, it is necessary to remind that the best way to reduce environmental contamination is to rethink agricultural practices and to limit the pesticide uses in order to preserve the environment. As for constructed wetlands, artificial ponds must not give a “permission to pollute” (Tournebize et al., 2017).

3.4.6 Conclusions

Artificial ponds represent unique ecosystems. Whether they are tools of traditional extensive fish production, places of life and recreational activities or even means of controlling the hydrology of certain rivers. Nowadays, their capacity to mitigate environmental pollutions, and in particular the release of pesticides by agricultural lands, should be the subject of an important interest. In this review, we highlighted their impact on diffuse and punctual pollution caused by intensively managed farms. By

diluting upstream contaminants, they reduce the risk of concentration peaks in downstream rivers. By capturing suspended matter from the watershed through sedimentation, they allow storage and degradation of important quantities of organic pollutants. By being wetlands, artificial ponds represent ecosystems with high plant diversities, able of creating particularly beneficial conditions for the development of microbial communities, degrading many organic pollutants, and playing key role in a wide biodiversity establishment. And by slowing water flows coming from treated arable land, they allow a progressive degradation of harmful substances through numerous processes.

In France in 2014, more than 5.3 billion euros were spent to produce water that meets drinking water standards, including treatments against pesticides (eaufrance, 2019). One third of the treated water comes from surface water. The improvement in the quality of these water resources is therefore not negligible at the financial level. Moreover, it seems important to keep in mind that artificial ponds, like some agricultural lands, are means of production likely to be sustainable and respectful of the environment. It is imperative, in the context of global changes, to consider in a thoughtful way environmental consequence which would engender the loss of several artificial ponds.

3.4.7 Competing interest statement

The authors declare no conflict of interest.

3.4.8 Acknowledgement

FLC is a recipient for a doctoral fellowship from The French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES) and Rhin-Meuse Water Agency. VD beneficiates of a postdoctoral fellowship from the “Office Français de la Biodiversité”. The authors are sincerely grateful to A. Iurétig, A. Lhuillier and H. Lhuillier whose share their valuable knowledge on fishpond management.

3.4.9 References

Aislabie, J., Lloyd-Jones, G., 1995. A review of bacterial-degradation of pesticides. Soil Res. 33, 925–942. https://doi.org/10.1071/SR9950925

Aldomany, M., 2017. L’évaporation dans le bilan hydrologique des étangs du Centre-Ouest de la France (Brenne et Limousin). Université d’Orléans.

Antoniou, P., Hamilton, J., Koopman, B., Jain, R., Holloway, B., Lyberatos, G., Svoronos, S.A., 1990. Effect of temperature and ph on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. Water Res. 24, 97–101. https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90070-M

Banas, D., Masson, G., Leglize, L., 2001a. Limitation of sediment export during the

draining operation of an extensive pond: the combination with a natural wetland. SIL Proceedings, 1922-2010 27, 3982–3985. https://doi.org/10.1080/03680770.1998.11901743

Banas, D., Masson, G., Leglize, L., Pihan, J.-C., 2002. Discharge of sediments, nitrogen (N) and phosphorus (P) during the emptying of extensive fishponds: effect of rain-fall and management practices. Hydrobiologia 472, 29–38. https://doi.org/10.1023/A:1016360915185

Banas, D., Masson, G., Leglize, L., Pihan, J.-C., 2001b. Sedimentation in fish ponds: estimation of total flux with new sediment traps. SIL Proceedings, 1922-2010 28, 944–947. https://doi.org/10.1080/03680770.2001.11901855

Barbosa, I., Ricardo, S., Dores, E., 2016. Losses of pesticides in runoff from cotton crops under different management systems. African J. Agric. Res. 11, 3991–3999. https://doi.org/10.5897/AJAR2013.6786

Bardon, E., 2019. Pesticides dans les cours d'eau Bretons : Analyse de l'évolution annuelle depuis 1995 [WWW Document]. OEB. URL https://bretagne-environnement.fr/pesticides-cours-eau-bretons-datavisualisation (accessed 5.12.20).

Bartout, P., Touchart, L., 2018. The limnic footprint index, in: Gheorghe, S., R., B. atinaș, T., T., C., H., A., C., I., H. a (Eds.), The International Conference Air and Water - Components of the Environment, Air and Water Components of the Environment. Sovata, Romania, pp. 137–144. https://doi.org/10.24193/AWC2018_17

Bastviken, D., Persson, L., Odham, G., Tranvik, L., 2004. Degradation of dissolved organic matter in oxic and anoxic lake water. Limnol. Oceanogr. 49, 109–116. https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.1.0109

Blayac, T., Mathé, S., Rey-Valette, H., Fontaine, P., 2014. Perceptions of the services provided by pond fish farming in Lorraine (France). Ecol. Econ. 108, 115–123. https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2014.10.007

Briée, C., Moreira, D., López-García, P., 2007. Archaeal and bacterial community composition of sediment and plankton from a suboxic freshwater pond. Res. Microbiol. 158, 213—227. https://doi.org/10.1016/j.resmic.2006.12.012

Carluer, N., Tournebize, J., Gouy, V., Margoum, C., Vincent, B., Gril, J.J., 2011. Role of buffer zones in controlling pesticides fluxes to surface waters. Procedia Environ. Sci. 9, 21–26. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.11.005

Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Kile, D.E., 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. Environ. Sci. Technol. 20, 502–508. https://doi.org/10.1021/es00147a010

Clasen, B., Loro, V.L., Murussi, C.R., Tiecher, T.L., Moraes, B., Zanella, R., 2018. Bioaccumulation and oxidative stress caused by pesticides in Cyprinus carpio reared in a rice-

fish system. Sci. Total Environ. 626, 737–743. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.154

Dabrowski, J.M., Peall, S.K.C., Van Niekerk, A., Reinecke, A.J., Day, J.A., Schulz, R., 2002. Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination. Water Res. 36, 4975—4984. https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00234-8

Debenest, T., Silvestre, J., Coste, M., Pinelli, E., 2010. Effects of pesticides on freshwater diatoms, in: Whitacre, D.M. (Ed.), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, New York, NY, pp. 87–103. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1352-4_2

DeLorenzo, M.E., Taylor, L.A., Lund, S.A., Pennington, P.L., Strozier, E.D., Fulton, M.H., 2002. Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide endosulfan in phytoplankton and zooplankton. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 42, 173–181. https://doi.org/10.1007/s00244-001-0008-3

Dhir, B., Sharmila, P., Saradhi, P.P., 2009. Potential of aquatic macrophytes for removing contaminants from the environment. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39, 754–781. https://doi.org/10.1080/10643380801977776

Di Giulio, R., Hinton, D., 2008. The toxicology of fishes. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. https://doi.org/10.1201/9780203647295

Di Guardo, A., Morselli, M., Morabito, G., Semplice, M., Vah den Brink, P.J., De Laender, F., 2017. European environmental scenarios of chemical bioavailability in freshwater systems. Sci. Total Environ. 580, 1237–1246. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.084

Dollinger, J., Dagès, C., Bailly, J.-S., Lagacherie, P., Voltz, M., 2015. Managing ditches for agroecological engineering of landscape. A review. Agron. Sustain. Dev. 35, 999–1020. https://doi.org/10.1007/s13593-015-0301-6

Dosnon-Olette, R., Couderchet, M., Eullaffroy, P., 2009. Phytoremediation of fungicides by aquatic macrophytes: toxicity and removal rate. Ecotoxicol. Environ. Saf. 72, 2096—2101. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.08.010

Dunier, M., Siwicki, A.K., 1993. Effects of pesticides and other organic pollutants in the aquatic environment on immunity of fish: a review. Fish Shellfish Immunol. 3, 423–438. https://doi.org/10.1006/fsim.1993.1042

eaufrance, 2019. Le prix de l'eau. Eau potable et assainissement [WWW Document]. URL https://www.eaufrance.fr/le-prix-de-leau (accessed 6.20.20).

Escher, B.I., Fenner, K., 2011. Recent advances in environmental risk assessment of transformation products. Environ. Sci. Technol. 45, 3835–3847. https://doi.org/10.1021/es1030799

European Environment Agency, 2018. European waters. Assessment of status and pressures 2018. Luxembourg. https://doi.org/10.2800/303664

Fritsche, W., Hofrichter, M., 2008. Aerobic degradation by microorganisms, in: Rehm, H. - J., Reed, G. (Eds.), Biotechnology Set. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 144–167. https://doi.org/10.1002/9783527620999.ch6m

Gaillard, J., Thomas, M., Iuretig, A., Pallez, C., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2016a. Barrage fishponds: Reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in headwater streams. J. Environ. Manage. 169, 261–271. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.035

Gaillard, J., Thomas, M., Lazartigues, A., Bonnefille, B., Pallez, C., Dauchy, X., Feidt, C., Banas, D., 2016b. Potential of barrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 23–35. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5378-6

Gamet-Payrastre, L., Lukowicz, C., 2017. Les effets des mélanges de pesticides. Cah. Nutr. Diététique 52, 234–238. https://doi.org/10.1016/j.cnd.2017.03.002

Gao, J., Garrison, A.W., Hoehamer, C., Mazur, C.S., Wolfe, N.L., 2000a. Uptake and phytotransformation of organophosphorus pesticides by axenically cultivated aquatic plants. J. Agric. Food Chem. 48, 6114–6120. https://doi.org/10.1021/jf9904968

Gao, J., Garrison, A.W., Hoehamer, C., Mazur, C.S., Wolfe, N.L., 2000b. Uptake and phytotransformation of o,p‘-DDT and p,p‘-DDT by axenically cultivated aquatic plants. J. Agric. Food Chem. 48, 6121–6127. https://doi.org/10.1021/jf990956x

Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A., 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. Water Res. 32, 1662–1672. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00377-1

Gatidou, G., Iatrou, E., 2011. Investigation of photodegradation and hydrolysis of selected substituted urea and organophosphate pesticides in water. Environ. Sci. Pollut. Res. 18, 949–957. https://doi.org/10.1007/s11356-011-0452-1

Gaullier, C., Dousset, S., Billet, D., Baran, N., 2018. Is pesticide sorption by constructed wetland sediments governed by water level and water dynamics? Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 14324–14335. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9123-1

Gavrilescu, M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. Eng. Life Sci. 5, 497–526. https://doi.org/10.1002/elsc.200520098

Gerba, C.P., 2019. Environmental Toxicology, in: Brusseau, M.L., Pepper, I.L., Gerba, Charles P (Eds.), Environmental and Pollution Science (Third Edition). Academic Press, pp. 511–540. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00028-8

Ghosh, M., Singh, S., 2005. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its by-products. Appl. Ecol. Environ. Res. 3, 1–18. https://doi.org/10.15666/aeer/0301_001018

Gobas, F.A.P.C., Lai, H.-F., Mackay, D., Padilla, L.E., Goetz, A., Jackson, S.H., 2018. AGRO-2014: A time dependent model for assessing the fate and food-web bioaccumulation of organic pesticides in farm ponds: Model testing and performance analysis. Sci. Total Environ. 639, 1324–1333. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.115

Gobas, F.A.P.C., Wilcockson, J.B., Russell, R.W., Haffner, G.D., 1999. Mechanism of biomagnification in fish under laboratory and field conditions. Environ. Sci. Technol. 33, 133–141. https://doi.org/10.1021/es980681m

Gregoire, C., Elsaesser, D., Huguenot, D., Lange, J., Lebeau, T., Merli, A., Mose, R., Passeport, E., Payraudeau, S., Schütz, T., Schulz, R., Tapia-Padilla, G., Tournebize, J., Trevisan, M., Wanko, A., 2009. Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems. Environ. Chem. Lett. 7, 205–231. https://doi.org/10.1007/s10311-008-0167-9

Hahn, M.W., 2006. The microbial diversity of inland waters. Curr. Opin. Biotechnol. 17, 256—261. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2006.05.006

Hanazato, T., 2001. Pesticide effects on freshwater zooplankton: an ecological perspective. Environ. Pollut. 112, 1–10. https://doi.org/10.1016/s0269-7491(00)00110-x

Hashizume, K., Nozawa, M., Toda, C., Yasui, T., Nagano, H., 1994. Degradability of Chemicals by Microorganisms in Pond Water. J. Toxicol. Environ. Health 40, 78–90. https://doi.org/10.1248/jhs1956.40.78

Hill, M.J., Ryves, D.B., White, J.C., Wood, P.J., 2016. Macroinvertebrate diversity in urban and rural ponds: Implications for freshwater biodiversity conservation. Biol. Conserv. 201, 50–59. https://doi.org/10.1016/j.biocon.2016.06.027

Jupsin, H., Vasel, J.-L., 2007. Modelisation of the contribution of sediments in the treatment process case of aerated lagoons. Water Sci. Technol. 55, 21–27. https://doi.org/10.2166/wst.2007.341

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13, 241–248. https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X

Katagi, T., 2013. Aerobic microbial transformation of pesticides in surface water. J. Pestic. Sci. advpub, 1–17. https://doi.org/10.1584/jpestics.D12-053

Katagi, T., Tanaka, H., 2016. Metabolism, bioaccumulation, and toxicity of pesticides in aquatic insect larvae. J. Pestic. Sci. 41, 25–37. https://doi.org/10.1584/jpestics.D15-064

Kile, D.E., Chiou, C.T., 1988. Water-solubility enhancement of nonionic organic contaminants, in: Aquatic Humic Substances, Advances in Chemistry. American Chemical Society, pp. 10–131. https://doi.org/10.1021/ba-1988-0219.ch010

Lazartigues, A., 2010. Pesticides et polyculture d'étang : de l'épandage sur le bassin versant aux

résidus dans la chair de poisson. Université de Lorraine.

Lazartigues, A., Thomas, M., Banas, D., Brun-Bellut, J., Cren-Olivé, C., Feidt, C., 2013a. Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure. Chemosphere 91, 530–535. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.032

Lazartigues, A., Thomas, M., Cren-Olivé, C., Brun-Bellut, J., Le Roux, Y., Banas, D., Feidt, C., 2013b. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France. Part II: residues of 13 pesticides in water, sediments, edible fish and their relationships. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 117–125. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1167-7

Lear, G., Bellamy, J., Case, B.S., Lee, J.E., Buckley, H.L., 2014. Fine-scale spatial patterns in bacterial community composition and function within freshwater ponds. ISME J. 8, 1715–1726. https://doi.org/10.1038/ismej.2014.21

Liess, M., Schulz, R., Liess, M.H.-D., Rother, B., Kreuzig, R., 1999. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. Water Res. 33, 239–247. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00174-2

Little, D.C., Milwain, G.K., Price, C., 2008. Pesticide contamination in farmed fish: assessing risks and reducing contamination, in: Lie, Ø. (Ed.), Improving Farmed Fish Quality and Safety, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. Woodhead Publishing, pp. 71–96. https://doi.org/10.1533/9781845694920.1.71

Lv, T., Zhang, Y., Zhang, L., Carvalho, P.N., Arias, C.A., Brix, H., 2016. Removal of the pesticides imazalil and tebuconazole in saturated constructed wetland mesocosms. Water Res. 91, 126–136. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.007

Lydy, M., Belden, J., Wheelock, C., Hammock, B., Denton, D., 2003. Challenges in regulating pesticide mixtures. Ecol Soc 9. https://doi.org/10.5751/ES-00694-090601

Lynch, J.M., de Leij, F., 2012. Rhizosphere, in: ELS. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 1–10. https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0000403.pub2

Mabey, W., Mill, T., 1978. Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions. J. Phys. Chem. Ref. Data 7, 383–415. https://doi.org/10.1063/1.555572

Maguire, R.J., 1991. Kinetics of pesticide volatilization from the surface of water. J. Agric. Food Chem. 39, 1674–1678. https://doi.org/10.1021/jf00009a026

Maier, R.M., Gentry, T.J., 2015. Microorganisms and Organic Pollutants, in: Pepper, I.L., Gerba, C.P., Gentry, T.J. (Eds.), Environmental Microbiology (Third Edition). Academic Press, San Diego, United States, pp. 377–413. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394626-3.00017-X

Maillard, E., Payraudeau, S., Faivre, E., Grégoire, C., Gangloff, S., Imfeld, G., 2011. Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. Sci. Total Environ. 409, 2317–2324. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.057

Malaj, E., von der Ohe, P.C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C.P., Usseglio-Polatera, P., Brack, W., Schäfer, R.B., 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. Proc. Natl. Acad. Sci. 111, 9549–9554. https://doi.org/10.1073/pnas.1321082111

McKim, J., Schmieder, P., Veith, G., 1985. Absorption dynamics of organic chemical transport across trout gills as related to octanol-water partition coefficient. Toxicol. Appl. Pharmacol. 77, 1–10. https://doi.org/10.1016/0041-008X(85)90262-5

Meire, R.O., Khairy, M., Targino, A.C., Galvão, P.M.A., Torres, J.P.M., Malm, O., Lohmann, R., 2016. Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil). Chemosphere 144, 2175–2182. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.133

Moore, M., Kroger, R., Jackson, C.R., 2011. The role of aquatic ecosystems in the elimination of pollutants, in: Sánchez-Bayo, F., Brink, P.J. van den, Mann, R.M. (Eds.), Ecological Impacts of Toxic Chemicals. Bentham Science Publishers Ltd., pp. 225–237. https://doi.org/10.2174/9781608051212111010 10225

Moreira-Santos, M., Ribeiro, R., Araújo, C.V.M., 2019. What if aquatic animals move away from pesticide-contaminated habitats before suffering adverse physiological effects? A critical review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 49, 989–1025. https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1564507

Morkin, M., Devlin, J.F., Barker, J.F., Butler, B.J., 2000. In situ sequential treatment of a mixed contaminant plume. J. Contam. Hydrol. 45, 283–302. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00111-X

Muir, D.C.G., Teixeira, C., Wania, F., 2004. Empirical and modeling evidence of regional atmospheric transport of current-use pesticides. Environ. Toxicol. Chem. 23, 2421–2432. https://doi.org/10.1897/03-457

Nichols, J.W., McKim, J.M., Lien, G.J., Hoffman, A.D., Bertelsen, S.L., Elonen, C.M., 1996. A physiologically based toxicokinetic model for dermal absorption of organic chemicals by fish. Fundam. Appl. Toxicol. 31, 229–242. https://doi.org/10.1006/faat.1996.0095

Olette, R., Couderchet, M., Biagianti, S., Eullaffroy, P., 2008. Toxicity and removal of pesticides by selected aquatic plants. Chemosphere 70, 1414—1421. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.016

Oliver, D.P., Kookana, R.S., Anderson, J.S., Cox, J.W., Waller, N., 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. Agric. Water Manag. 106, 78–85. https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.11.001

Oustriere, N., Marchand, L., Roulet, E., Mench, M., 2017. Rhizofiltration of a Bordeaux mixture effluent in pilot-scale constructed wetland using Arundo donax L. coupled with potential Cu-ecocatalyst production. Ecol. Eng. 105, 296–305. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.04.047

Padilla, L.E., Winchell, M.F., Jackson, S.H., 2015. Evaluation of AGRO-2014 for predicting hydrophobic organic chemical concentrations in ponds. J. Environ. Qual. 44, 1568–1578. https://doi.org/10.2134/jeq2015.03.0149

Palmisano, A.C., Schwab, B.S., Maruscik, D.A., Ventullo, R.M., 1991. Seasonal changes in mineralization of xenobiotics by stream microbial communities. Can. J. Microbiol. 37, 939–948. https://doi.org/10.1139/m91-162

Peck, D.E., Corwin, D.L., Farmer, W.J., 1980. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. J. Environ. Qual. 9, 101–106. https://doi.org/10.2134/jeq1980.00472425000900010023x

Pino, N., Peñuela, G., 2011. Simultaneous degradation of the pesticides methyl parathion and chlorpyrifos by an isolated bacterial consortium from a contaminated site. Int. Biodeterior. Biodegradation 65, 827–831. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.06.001

Piwoni, M.D., Keeley, W., 1990. Ground Water Issue. Basic concepts of contaminant soprtion at hazardous waste sites. EPA/540/4-90/053 (NTIS 91-191007). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, US.

Qiu, Y.-W., Zeng, E.Y., Qiu, H., Yu, K., Cai, S., 2017. Bioconcentration of polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in algae is an important contaminant route to higher trophic levels. Sci. Total Environ. 579, 1885–1893. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.192

Ramade, F., 2007. Monitoring des polluants, in: Ramade, F. (Ed.), Introduction à l'écotoxicologie : Fondements et Applications. Tec & Doc Lavoisier, Paris, France, pp. 411–478.

Ravit, B., Ehrenfeld, J.G., Häggblom, M.M., 2005. Salt marsh rhizosphere affects microbial biotransformation of the widespread halogenated contaminant tetrabromobisphenol-A (TBBPA). Soil Biol. Biochem. 37, 1049–1057. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.11.003

Reiber, L., Knillmann, S., Foit, K., Liess, M., 2020. Species occurrence relates to pesticide gradient in streams. Sci. Total Environ. 735, 138807. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138807

Sandermann, H., 1992. Plant metabolism of xenobiotics. Trends Biochem. Sci. 17, 82–84. https://doi.org/10.1016/0968-0004(92)90507-6

Sarmah, A.K., Sabadie, J., 2002. Hydrolysis of sulfonylurea herbicides in soils and aqueous solutions: A review. J. Agric. Food Chem. 50, 6253–6265. https://doi.org/10.1021/jf025575p

Siebers, J., Binner, R., Wittich, K.-P., 2003. Investigation on downwind short-range transport of pesticides after application in agricultural crops. Chemosphere 51, 397—407. https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00820-2

Sinclair, C.J., Boxall, A.B.A., 2003. Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. Environ. Sci. Technol. 37, 4617–4625. https://doi.org/10.1021/es030038m

Slaby, S., Marin, M., Marchand, G., Lemiere, S., 2019. Exposures to chemical contaminants: What can we learn from reproduction and development endpoints in the amphibian toxicology literature? Environ. Pollut. 248, 478–495. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.014

Smith, S. V, Renwick, W.H., Bartley, J.D., Buddemeier, R.W., 2002. Distribution and significance of small, artificial water bodies across the United States landscape. Sci. Total Environ. 299, 21–36. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00222-X

Speight, J.G., 2018a. Hydrolysis, in: Speight, J.G. (Ed.), Reaction Mechanisms in Environmental Engineering. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, pp. 203–229. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804422-3.00006-7

Speight, J.G., 2018b. Mechanisms of Transformation, in: Speight, J.G. (Ed.), Reaction Mechanisms in Environmental Engineering. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, pp. 337–384. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804422-3.00010-9

Spietz, R.L., Williams, C.M., Rocap, G., Horner-Devine, M.C., 2015. A dissolved oxygen threshold for shifts in bacterial community structure in a seasonally hypoxic estuary. PLoS One 10, e0135731. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135731

Stoler, A.B., Mattes, B.M., Hintz, W.D., Jones, D.K., Lind, L., Schuler, M.S., Relyea, R.A., 2017. Effects of a common insecticide on wetland communities with varying quality of leaf litter inputs. Environ. Pollut. 226, 452–462. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.019

Strahler, A.N., 1952. Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. GSA Bull. 63, 1117–1142. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1952)63[1117:HAAOET]2.0.CO;2

Tallis, H., Polasky, S., 2009. Mapping and valuing ecosystem services as an approach for conservation and natural-resource management. Ann. N. Y. Acad. Sci. 1162, 265–283. https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2009.04152.x

Taylor, M., Lyons, S.M., Davie-Martin, C.L., Geoghegan, T.S., Hageman, K.J., 2020. Understanding trends in pesticide volatilization from agricultural fields using the pesticide loss via volatilization model. Environ. Sci. Technol. 54, 2202–2209. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04762

Terasmaa, J., Bartout, P., Marzecova, A., Touchart, L., Vandel, E., Koff, T., Choffel, Q.,

Kapanen, G., Maleval, V., Vainu, M., Millot, C., Qsair, Z., Al Domany, M., 2019. A quantitative assessment of the contribution of small standing water bodies to the European waterscapes – case of Estonia and France. Heliyon 5, e02482. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02482

The European Parliament and the Council of the European Union, 2014. Directive 2000/60/EC of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (Consolidated text).

Tiwari, J., Ankit, Sweta, Kumar, S., Korstad, J., Bauddh, K., 2019. Ecorestoration of Polluted Aquatic Ecosystems Through Rhizofiltration, in: Pandey, V.C., Bauddh, K. (Eds.), Phytomanagement of Polluted Sites. Elsevier, pp. 179–201. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813912-7.00005-3

Tournebize, J., Chaumont, C., Mander, Ü., 2017. Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. Ecol. Eng. 103, 415–425. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.02.014

Ulrich, U., Hörmann, G., Unger, M., Pfannerstill, M., Steinmann, F., Fohrer, N., 2018. Lentic small water bodies: Variability of pesticide transport and transformation patterns. Sci. Total Environ. 618, 26–38. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.032

Vidali, M., 2001. Bioremediation. An overview. Pure Appl. Chem. 73, 1163–1172. https://doi.org/10.1351/pac200173071163

Vymazal, J., Březinová, T., 2015. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. Environ. Int. 75, 11—20. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.026

Vymazal, J., Greenway, M., Tonderski, K., Brix, H., Mander, Ü., 2006. Constructed wetlands for wastewater treatment, in: Verhoeven, J.T.A., Beltman, B., Bobbink, R., Whigham, D.F. (Eds.), Wetlands and Natural Resource Management. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 69–96. https://doi.org/10.1007/978-3-540-33187-2_5

Wang, Q., Yang, J., Li, C., Xiao, B., Que, X., 2013. Influence of initial pesticide concentrations in water on chlorpyrifos toxicity and removal by Iris pseudacorus. Water Sci. Technol. 67, 1908–1915. https://doi.org/10.2166/wst.2013.071

Warren, N., Allan, I.J., Carter, J.E., House, W.A., Parker, A., 2003. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments—a review. Appl. Geochemistry 18, 159–194. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00159-2

Yang, W.C., Hunter, W., Spurlock, F., Gan, J., 2007. Bioavailability of permethrin and cyfluthrin in surface waters with low levels of dissolved organic matter. J. Environ. Qual. 36, 1678–1685. https://doi.org/10.2134/jeq2007.0164

Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., Lerch, R.N., Knight, S.S., 2004. Dynamics of herbicide concentrations in Mississippi Delta oxbow

lakes and the role of planktonic microorganisms in herbicide metabolism, in: Water Quality Assessments in the Mississippi Delta, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 10–134. https://doi.org/10.1021/bk-2004-0877.ch010

Zivan, O., Bohbot-Raviv, Y., Dubowski, Y., 2017. Primary and secondary pesticide drift profiles from a peach orchard. Chemosphere 177, 303–310. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.014

Zivan, O., Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2016. Airborne organophosphate pesticides drift in Mediterranean climate: The importance of secondary drift. Atmos. Environ. 127, 155–162. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.00

Les pesticides organiques de synthèses sont des composés susceptibles d'être **transportés** de leur zone d'application vers **les écosystèmes adjacents**. La fuite du compartiment agricole vers ces écosystèmes peut se faire via différents modes de transport et peut être induite par les mouvements d'eau résultant des précipitations. Les écoulements de **surface** et de **subsurface**, voire *via* les systèmes de drainage, sont susceptibles de déplacer les pesticides vers les **écosystèmes aquatiques**. Selon les caractéristiques intrinsèques des composés considérés (K_{oc}, solubilité, temps de dissipation), leur transport peut se faire par le biais de la **fraction dissoute** mais également **particulaire**, qui peut présenter des affinités avec certains pesticides.

De plus, les pesticides organiques sont susceptibles de se **dégrader** au cours du temps, du fait de processus **abiotiques** (ex. hydrolyse, photolyse) ou **biotiques** (ex. métabolisation, biodégradation), pouvant amener à la formation de **produits de transformation**. Ces derniers peuvent s'avérer problématiques une fois dans l'environnement, notamment du fait de leur **persistance** et de leur **toxicité**, qui peuvent s'avérer non négligeables, voire supérieures à celle des molécules mères dont ils proviennent (Ji et al., 2020; Sinclair and Boxall, 2003). Quand les terres arables traitées sont situées en amont des réseaux hydrographiques, les cours d'eau de **tête de bassin versant** représentent les premiers écosystèmes aquatiques impactés par les PPP et leurs TP. Ces cours d'eau sont caractérisés par leur faible taille ainsi que par des volumes et des débits d'eau limités. Pourtant, à l'échelle mondiale, ils pourraient représenter, selon les estimations, plus de **80 % des réseaux hydrographiques** (King et al., 2009) et portent ainsi une forte valeur, tant en termes de biodiversité que de qualité des ressources en eau.

Sur ces têtes de bassins versants, des systèmes lentiques tels que les **étangs** ont parfois été construits, interrompant l'écoulement naturel des eaux. Ces derniers représentent dans certaines régions des outils de **production piscicoles** historiques, extensifs. Bien qu'ils puissent perturber de manière non négligeable la continuité écologique d'amont en aval, ils semblent également présenter des caractéristiques **hydrologiques** et **biologiques** pouvant modifier les dynamiques des contaminants dans les masses d'eau, mis en avant par l'article précédent (*cf.* partie 3.4). Cependant, leur impact sur les TP, sur les flux de pesticides liés aux MES ou encore les **processus** induisant le tamponnement des contaminations en aval, n'a encore jamais été démontré.

Les objectifs de ces travaux de thèse interviennent à plusieurs échelles spatiales. Tout d'abord à l'échelle du **bassin versant**, il s'agit de mettre en évidence **l'occurrence** dans les masses d'eau des pesticides organiques utilisés sur les terres agricoles, gérées de manière conventionnelle, ainsi que de certains de leurs produits de transformation. Les fractions **dissoute** mais également **particulaire** sont ciblées, afin de ne pas négliger la répartition des contaminants selon leurs caractéristiques physico-chimiques

intrinsèques. Dans un second temps, l'impact de **l'étang** sur la dynamique des contaminants (PPP et TP) amont/aval sera mis en évidence, par des bilans de matière entrée/sortie (dans les différentes matrices échantillonnées) ainsi que des taux de réduction. Enfin, en caractérisant la contamination de certaines matrices environnementales biotiques (ichtyofaune,) et abiotiques (eau, sédiments, matières en suspension) à l'échelle de l'étang, les **processus** susceptibles d'induire une réduction des quantités en PPP et TP en aval seront explorés. L'objectif est d'apporter ici des éléments de réponse sur les processus induisant l'effet **tampon** de l'étang, tout en déterminant les risques potentiels de transferts de ces contaminants vers la production aquacole et les risques **sanitaires** sous-jacents.

La stratégie d'échantillonnage est un point critique de l'étude. Elle doit permettre un suivi annuel précis de trois cours d'eau de tête de bassin versant agricole, deux d'entre eux étant les **tributaires principaux** d'un étang piscicole extensif de barrage et le troisième correspondant à son **exutoire**. L'eau et les matières en suspensions seront échantillonnées durant les périodes de **traitements phytosanitaires** mais également durant les périodes de **précipitations**, susceptibles d'engendrer le transport des contaminants hors des zones de traitement. La mise en place de stations de prélèvements dont le fonctionnement est basé sur un **asservissement volumétrique** aura pour but de quantifier les volumes d'eau dans ces ruisseaux de tête de bassin versant, tout en permettant le contrôle de l'échantillonnage de **l'eau** et des **matières en suspension**.

Parallèlement, le suivi mensuel de la matrice **sédimentaire** de l'étang sera réalisé afin d'en apprécier l'évolution au cours du cycle piscicole, de même que la **colonne** d'eau. Enfin, l'étang étudié est avant tout un outil de **production piscicole extensif** et il sera donc nécessaire d'évaluer et quantifier de potentiels transferts des matrices environnementales susceptibles d'être contaminées vers le **poisson** produit, qui représente une denrée alimentaire. Ce dernier niveau d'échantillonnage sera réalisé à **l'empoissonnement** et à la **pêche**, afin d'obtenir une évolution de la contamination du poisson entre le début du cycle et son achèvement. La période d'échantillonnage sera limitée au **cycle de production** de l'étang. Elle débutera au début du cycle 2019, au moment de la fermeture de la vanne de vidange, qui permet d'initier le remplissage de l'étang, et se terminera à la fin de la vidange suivante, lorsque l'étang sera alors de nouveau vide. Les caractéristiques singulières de l'étang de barrage permettront d'effectuer un **bilan complet** des entrées et des sorties d'eau, ainsi qu'un bilan global de matière pour les contaminants organiques susceptibles d'être transportés.

La **méthode analytique** mise en place est également un point fort de l'étude. L'analyse des échantillons récoltés sera assurée par chromatographie liquide haute performance et spectrométrie de masse en tandem (HPLC-MS/MS), permettant la détection et la quantification de **88 molécules** (PPP et TP), sélectionnées selon les traitements phytosanitaires réalisés sur le bassin versant. Les composés présentent des caractéristiques physiques et chimiques variables, susceptibles d'induire leur **répartition** dans différents compartiments **biotiques** (ichtyofaune) et **abiotiques** (eau, sédiments et matières en

suspension). La mise au point, en amont des travaux de thèse, d'une méthode analytiques dédiée permettra la détection et la quantification de certaines molécules dans les matrices complexes que sont les sédiments et les matières en suspension. De plus, un projet annexe aux travaux de thèse permettra également de **développer** une **méthode analytique** robuste afin de détecter et quantifier certains **contaminants** dans les **poissons** produits au cours du cycle piscicole.

4 SITE D'ETUDE, PROTOCOLES D'ECHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES

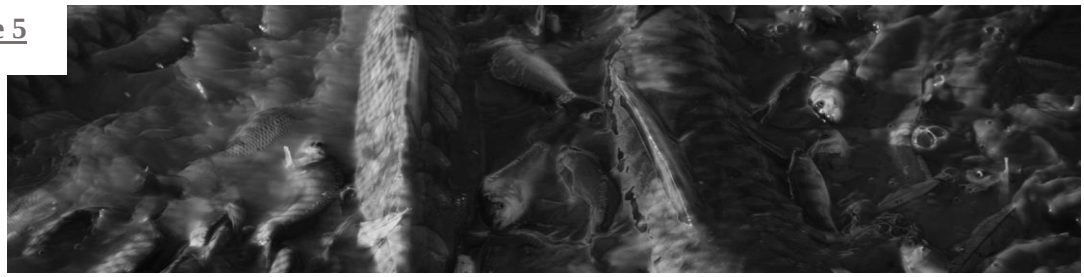
Chapitre 1

Chapitre 2

Chapitre 3

Chapitre 4

Chapitre 5



Chapitre 6

4.1 Site d'étude

L'étude a été réalisée dans le département de la Moselle, rattachée à la région Gand Est. Cette dernière est définie par son caractère rural puisque 54 % de son territoire est destiné à la production agricole (3 060 800 ha de SAU, dont 72 % de terres arables), ce qui représente 10,5 % de la SAU française, la plaçant en première position en termes de production de céréales et d'oléo-protéagineux (chambre régionale d'agriculture du Grand Est). De plus, elle dispose d'un patrimoine piscicole important qui la place parmi les grandes régions piscicoles de France (Banas, 2001). Elle était en 2019 la 3e région productrice de poisson d'étang avec 900 tonnes générées, dont 700 en Lorraine (FAGE, 2019).

4.1.1 Etang des Châtelains

L'étang des Châtelains (06°44'21''E, 48°45'21''N) a été construit entre le 14e et le 15e siècle dans une zone qui est devenue par la suite la commune de Gélucourt (Est mosellan, à 40 km à l'est de Nancy), région du Saulnois (Figure 36). Cet étang fait partie du « patrimoine lentique » rattaché à la pisciculture GAEC Piscicole du Saulnois.

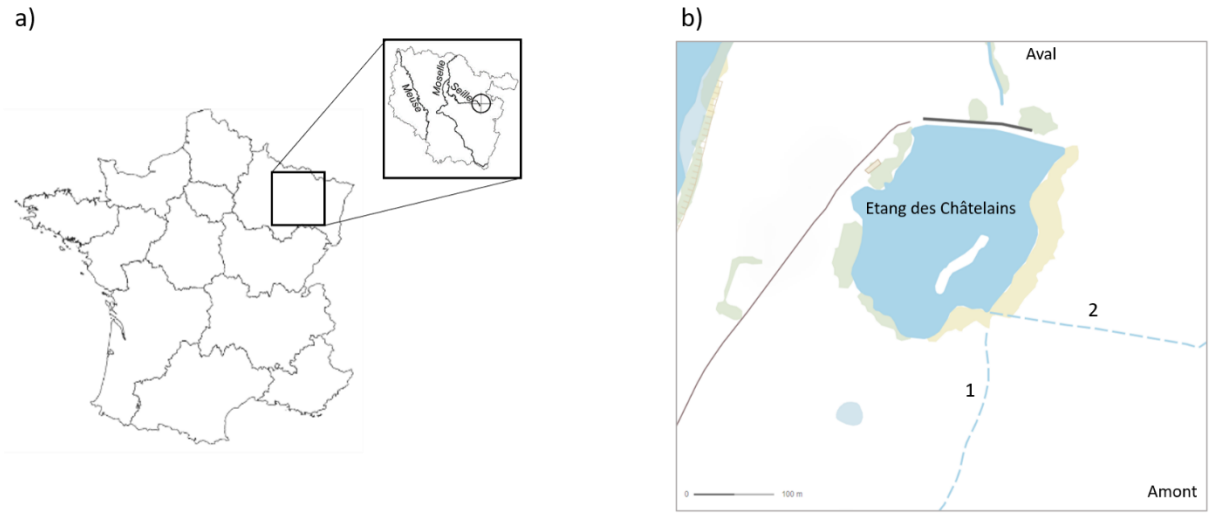


Figure 36. a) Le site d'étude est situé dans la région du Saulnois, en tête de bassin versant de la Seille, b) l'étang des Châtelains présente une surface en eau de 4,5 ha (longueur de 300 m et largeur de 230 m), pour un volume estimé à plus de 49 000 m^3 (Lazartigues, 2010). A l'amont, deux tributaires principaux constituent les alimentations majeures en eau (1 et 2), et à l'aval un seul ruisseau constitue le canal de vidange

La surface en eau de l'étang des Châtelains est de 4,5 ha (5 % du bassin versant associé), pour un volume à plein estimé à plus de 49 000 m^3 (Lazartigues, 2010), et un temps de résidence hydraulique allant de 3,5 à 3,7 mois selon les travaux (Juliette Gaillard, 2013; Lazartigues, 2010) et les méthodes de calcul. Deux tributaires l'alimentent en eau à l'amont (1 et 2, Figure 36b), et un ruisseau situé en aval correspond au canal de vidange (exutoire), rejoignant la Seille. Les tributaires 1 et 2 mesurent respectivement 590 et 250 m de long et sont tous les deux caractérisés par une largeur de moins de 1,5 m. Le tributaire 1 représente l'apport majeur en eau et est lui-même alimenté en eau par une source sur

sa partie amont. Le canal situé à l'aval représente la confluence entre le déversoir et l'exutoire de l'étang, et mesure 400 m de long jusqu'au ruisseau de Videlange, affluent de la Seille.

La profondeur moyenne de l'étang a été estimée à 0,9 m, pour un maximum atteint au moine avec 2,2 m de profondeur (Lazartigues, 2010). Il est caractérisé par une roselière sur son pourtour mais aussi en son centre sur 0,2 ha (essentiellement *Phragmites australis* et *Typha latifolia*) ainsi qu'une ripisylve (inférieure à 25 m de large) de chênes (*Quercus sp*) et de saules (*Salix sp*). La masse d'eau de l'étang présente des caractéristiques physico-chimiques relativement stables durant l'année. Le pH peut fluctuer entre 7,5 et 8,5 en hiver et entre 8 et 9 à partir de la période printanière. L'oxygène dissous varie de 5 à 12 mg/L et la conductivité de 650 à 1400 µS/cm (Gaillard et al., 2015; Lazartigues et al., 2012) au cours de l'année.

La dernière opération de curage de l'étang a eu lieu en 1996. Selon les précipitations, l'étang est empoissonné en fin d'hiver ou en début de printemps et est vidangé en début d'hiver de l'année suivante. La vidange est généralement réalisée sur une semaine, avec un lâché d'eau non brutal, en accord avec les bonnes pratiques de gestion piscicole et permettant ainsi de limiter l'exportation en aval de nutriments et de matières sédimentaires (Banas et al., 2008). Aucun apport d'aliments ou de fertilisants n'a été réalisé durant le cycle piscicole étudié. En 2019, les précipitations ont permis d'atteindre un niveau d'eau suffisant pour l'empoissonnement en mars (Figure 37).

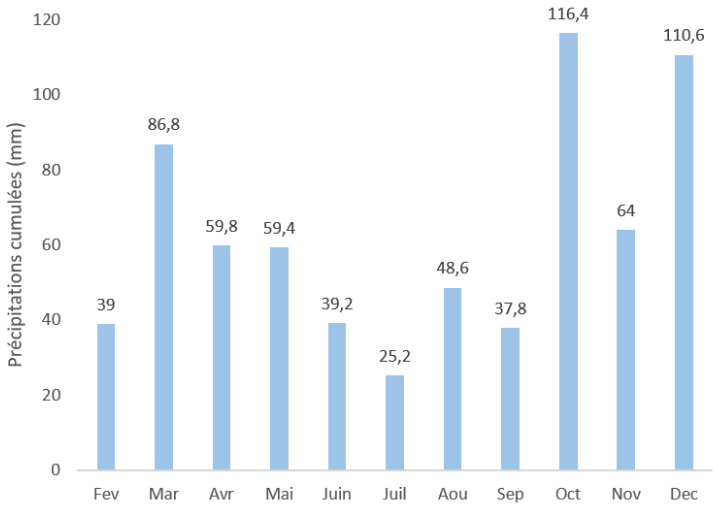


Figure 37. Précipitions cumulées (mm) enregistrées à la station météorologique de Buh-Lorraine (25 km du site d'étude) durant la période d'étude de 2019 ("Infoclimat," 2020)

Les espèces produites sur l'étang des Châtelains sont le gardon (*R. rutilus*), le rotengle (*S. erythrophthalmus*), la tanche (*T. tinca*), le carassin (*Carassius carassius*) et les carpes commune (*C carpio*) et miroir (*C. carpio carpio*). Des grands brochets (*Esox lucius*) et des perches communes (*Perca fluviatilis*) peuvent aussi être occasionnellement élevés. La production est destinée à la vente aux

particuliers, à l'exportation, au rempoissonnement d'autres étangs de pisciculture ou d'étangs de pêche. Selon les informations fournies par le pisciculteur, la production s'élève en moyenne à 125 kg/ha/an.

4.1.2 Bassin versant

Le bassin versant de l'étang des Châtelains est géré par un seul exploitant agricole et représente une surface totale estimée à 86,2 ha (Gaillard et al., 2016) dont 33,9 ha de terres arables et 42,5 ha de prairie permanente. A l'échelle de notre étude, 3 parcelles (soit 39 ha) cultivées en 2019ont été considérées comme particulièrement impactantes en termes de transferts phytosanitaires, et sont des parcelles drainées (Figure 38). Les sorties de drains des parcelles 2 et 3 débouchent sur des bassins de rétention de 100 m² (deux pour la parcelle 3) et se jettent ensuite dans les 2 tributaires amonts. Les terres arables servent généralement à produire du colza (*Brassica napus L.*), du blé (*Triticum aestivum L.*) et de l'orge (*Hordeum vulgare L.*) sur une rotation des cultures de 3 ans, commune dans la région (Xiao et al., 2014). Les prairies permanentes, quant à elles, permettent le pâturage de moutons et de vaches charolaises, à partir d'avril et jusqu'à octobre. Les animaux ont un accès à l'eau de l'étang par des pompes de prairies.

Figure 38. Disposition des parcelles agricoles sur le bassin versant des Châtelains. Les parcelles 1, 2, 3 et 4 font respectivement 15, 12, 12 et 31 ha

4.1.2.1 Traitements phytosanitaires

Les données concernant les traitements phytosanitaires appliqués aux parcelles agricoles ont été acquises durant l'année suite à des entretiens avec l'agriculteur. Le Tableau 7 présente les substances épandues sur les parcelles entre 2017 et 2019, d'après les informations fournies par l'agriculteur. Certains traitements non déclarés ont été également observés durant l'année, notamment au niveau des clôtures

électriques autour de l'étang. L'usage d'herbicide sur ces zones est notamment suspecté mais non confirmé par l'agriculteur.

Tableau 7. Résumé des traitements phytosanitaires effectués sur les différentes parcelles entre 2017 et 2019. Données acquises suite aux entretiens avec l'agriculteur

Année	Mois	Substance(s) active(s)	Effet[a]	Traitement	Concentration	Parcelle	Quantité épandue[d]
2017							
	Avril	Napropamide	H	1,5	450	3	8100
	Août	Glyphosate	H	2	450	3	10800
	Septembre	Métazachlore	H	1,5	400	3	8100
	Octobre	Métazachlore	H	0,7	400	3	3360
	//	Prosulfocarbe	H	3	800	1	36000
	//	Clopyralid	H	0,5	100	3	600
	//	Prosulfocarbe	H	3	800	2	28800
	//	Esfenvalérate	I	NA	50	2	NA
2018							
	Avril	Pyroxulam	H	0,275*	68,3*	1	225
		florasulame			22,8*		75
	Avril	Mesosulfuron-méthyl	H	1,5	10	2	180
		Iodosulfuron-méthyl-sodium			2		36
	Avril	Lambda-cyhalothrin	I	0,075	50	3	45
	Avril	Metsulfuron-méthyl	H	0,015*	200*	2	36
2019							
	Avril	Pendiméthaline	H	3	250	1	11250
	//	Diméthénamide-P	H	3	212,15	1	9546,75
	Mai	Nicosulfuron	H	0,5	60	1	450
	Octobre	Flufénacet	H	0,6	400	2	2880
	Octobre	Flufénacet	H	0,6	400	3	2880

[a] Effet de la substance active: Herbicide (H), insecticide (I),[b] Traitement réalisé en L/ha ou * kg/ha,[c] Concentration du produit en substance active (g/L) ou * g/kg,[d] Quantités de substances actives épandues en (g)

4.1.2.2 Caractéristiques pédologiques

L'étang des Châtelains, ainsi que son bassin versant, appartiennent à l'UCS 3317 (Unité Cartographique de Sol). La description de cette unité correspond à une plaine agricole sur limons et alluvions anciennes recouvrant les marnes du plateau Lorrain du Keuper. Les sols sont de texture variable, argileux en profondeur, hydromorphes, présentant un pH neutre potentiellement acide, riches en magnésium. Au niveau du bassin versant, le sol est composé de néoluvisols (sols caractérisés par des lessivages verticaux

importants, notamment des particules d'argile, et une possible saturation des horizons supérieurs en hiver), correspondant à un sol limono-argileux (Référentiel Régional Pédologique de la Lorraine, 2016). La présence d'argile dans les sols est notamment une caractéristique recherchée pour la création de masses d'eau lentiques, car elle permet d'éviter la percolation de l'eau des étangs et la fourniture de matériaux au moment de la construction de la digue (Schlumberger and Girard, 2020).

4.2 Echantillonnage et mesures

Le protocole mis en place sur l'étang et ses tributaires est constitué de deux sous-ensembles.

- L'échantillonnage, réalisé à trois niveaux : (1) des prélèvements ont été réalisés au niveau des cours d'eau d'approvisionnement et de vidange de l'étang (*i.e.* tributaires amont et canal de vidange), par le biais de la récupération d'échantillons d'eau (phase dissoute) et de matière en suspension (phase particulaire) ; (2) nous avons réalisé un suivi mensuel des matrices eau/sédiments/matières en suspension de l'étang ; (3) nous avons également étudié l'évolution de la contamination de l'ichtyofaune produite durant le cycle piscicole, en début et en fin de production.
- Le second sous-ensemble du protocole concerne les mesures réalisées sur les différentes zones de prélèvement : le matériel mis en place permet le suivi en continu des écoulements dans les différents cours d'eau mais également des évolutions des valeurs de turbidité et de température.

La période d'échantillonnage a débuté le 8 février 2019 avec la fermeture de la vanne du moine de l'étang, initiant ainsi le remplissage de l'étang. Elle s'est terminée le 3 décembre 2019 avec la vidange et la pêche de l'étang.

4.2.1 Mise en place des prélèvements d'eau

4.2.1.1 Echantillonnage de la phase dissoute

Afin de déterminer l'occurrence et la concentration des pesticides et de certains de leurs produits de transformation dès les premiers mètres des réseaux hydrographiques, un échantillonnage des masses d'eau en tête de bassin versant a été mis en place. Trois ruisseaux d'ordre 1 de Strahler ont été équipés de stations de prélèvements volumétriques, pouvant être utilisés dans les études sur les flux de pesticides (Passeport et al., 2013). Deux ruisseaux, Up-stream 1 et 2, correspondent aux tributaires majeurs de l'étang des Châtelains (*i.e.* UP1 et UP2) et le troisième est le ruisseau aval, Down stream (*i.e.* DO, confluence du canal de vidange et du déversoir ; Figure 39).

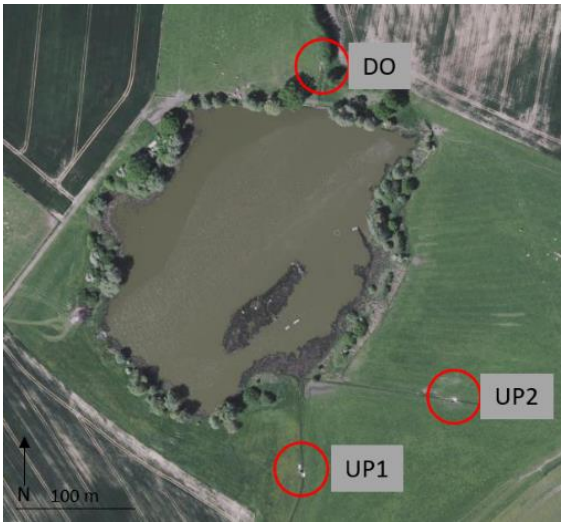


Figure 39. Disposition des stations d'échantillonnage sur l'étang des Châtelains. UP1 est situé environ 75 m en amont de l'étang, UP2 120 m et DO 35 m en aval de la digue

Chaque station de prélèvement est composée d'un canal artificiel, d'un dispositif de mesure et d'un dispositif de prélèvement (Figure 40). Le canal est une structure en mélèze de 3 m de long sur laquelle des panneaux en PVC ont été montés. Afin d'être ajustés aux caractéristiques de chaque ruisseau, trois canaux ont été fabriqués, chacun caractérisé par une section spécifique (Figure 41). La mesure de chaque section, une fois renseignée au niveau du débitmètre, permet de déterminer les débits en fonction de la hauteur d'eau aux différentes stations.

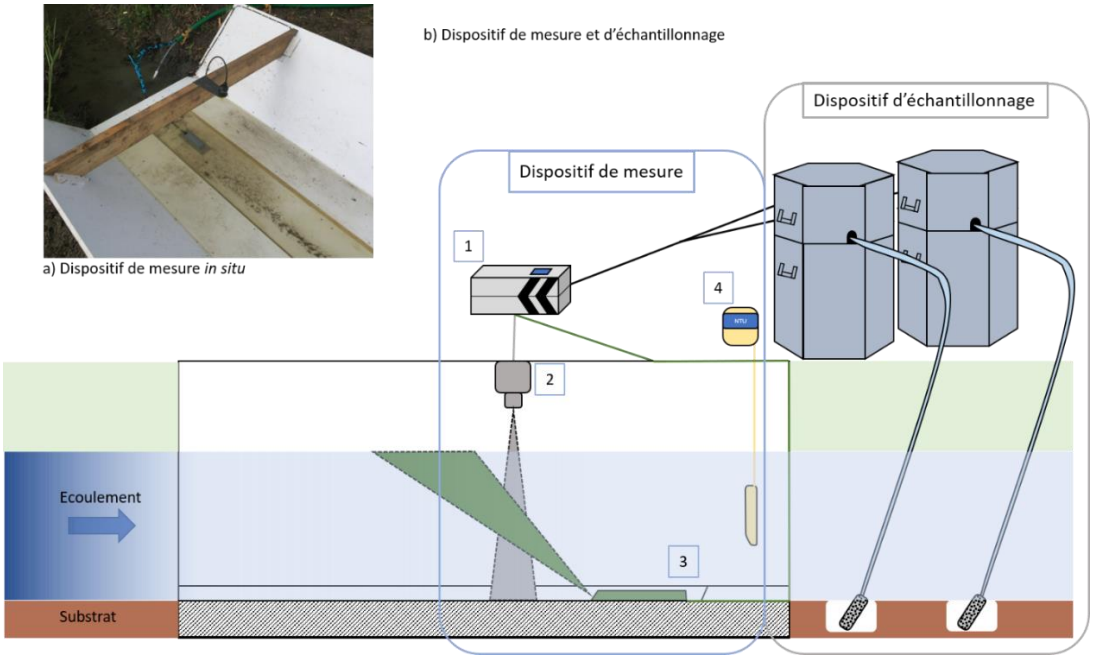


Figure 40. a) Photo du dispositif de mesure *in* situ. b) Représentation des stations de prélèvement placées à UP1, UP2 et DO sur l'étang des Châtelains. Chaque station comprend un débitmètre IFQ (1), une sonde à ultra son ULS-02 (2), un capteur doppler Beluga 20° (3), une sonde de turbidité néphélométrique et de température (4) deux échantillonneurs automatiques multi-flacons SIGMA

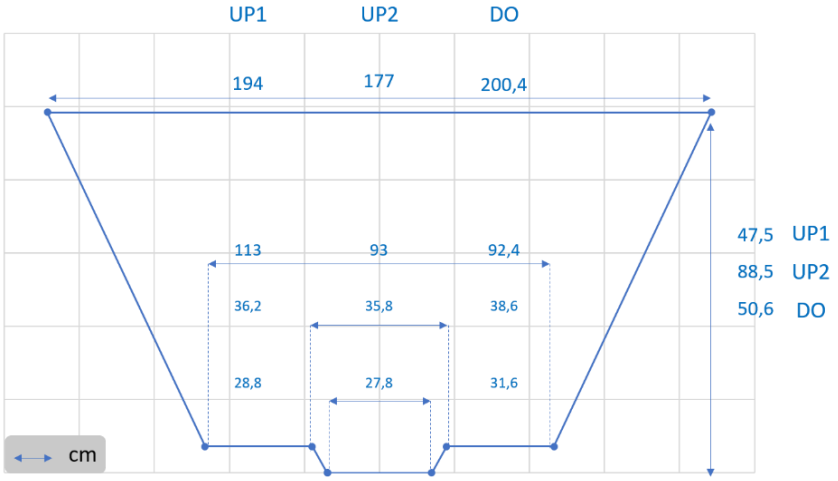


Figure 41. Sections des différents canaux PVC. La hauteur entre le fond du canal et le haut correspond à l'offset de sonde de niveau d'eau

Le dispositif de mesure est un logger IFQ (1) relié en parallèle à une sonde de mesure de niveau (ULS ; 2) et une sonde de mesure de vitesse d'écoulement (Beluga ; 3). Une sonde néphélométrique (4) est également positionnée sur le canal, ainsi qu'une sonde de température. Deux préleveurs automatiques (SD-900, SIGMA, Hach) forment le dispositif d'échantillonnage (Figure 40).

Les mesures volumétriques ont été réalisées par le biais d'un dispositif débitmétrique logger IFQ (Flow-Tronic S.A). Il permet non seulement le calcul de débits mais également l'enregistrement et le stockage des données recueillies. Le calcul du débitmètre est basé sur l'analyse de mesures fournies par deux sondes, en fonction de la section du canal (Figure 41). La première est une sonde de vitesse Beluga™ (Flow-Tronic S A), qui fonctionne par effet Doppler. La sonde émet dans la colonne d'eau un signal acoustique continu (fréquence de 1 MHz). Le récepteur échantillonne ensuite plusieurs signaux réfléchis afin de calculer la vitesse des particules dans la colonne d'eau (± 0,01 m/s). Cette sonde permet également de calculer des vitesses d'écoulement négatives (-2 à 6 m/s). Compte tenu de la faible pente qui caractérise les ruisseaux du site d'étude (2,2 %), cela nous permet de prendre en compte les événements éventuels de reflux de l'étang.

La seconde sonde effectue la mesure du niveau d'eau, réalisée par un capteur à ultrasons ULS-02 (Flow-Tronic S. A.). Ce capteur permet de calculer le niveau d'eau en continu (résolution de 1 mm) en traitant les ondes ultrasonores réfléchies (± 0,3 mm). La viabilité des mesures de volumes réalisées est garantie par la stabilisation de l'écoulement dans le canal sur une distance de 3 m et permet de limiter les perturbations au niveau des sondes de mesure.

Les échantillonneurs automatiques ont été asservis au volume durant la période d'échantillonnage. Le premier préleveur de chaque station a permis la récupération d'échantillons d'eau destinés à la détection et la quantification des pesticides et de leurs produits de transformation dans la phase dissoute. Chaque préleveur permet la récupération de 24 échantillons. Entre chaque récupération d'échantillon, un bras

rotatif permet de modifier la bouteille de prélèvement. La phase d'échantillonnage est déclenchée par le signal du débitmètre et induit un cycle de rinçage du préleveur. La phase de rinçage se caractérise par une prise d'eau par action de la pompe péristaltique. L'eau est captée jusqu'à atteindre la pompe, et un détecteur d'eau stop alors la prise d'eau. L'eau de rinçage est ensuite expulsée. La durée totale du cycle de rinçage est de 10 à 15 s et est variable entre les stations du fait de la distance préleveur/ruisseau plus ou moins importante (impactant la longueur du tuyau de prélèvement et donc la durée de pompage). Une fois le rinçage effectué, la prise de prélèvement (V = 250 ml) est réalisée par action de la pompe. Une phase de purge termine le cycle de prélèvement par action de la pompe, sur une durée de 5 s. Pendant la période d'étude, **les stations d'échantillonnage en amont** (*i.e.* **UP1** et **UP2**) ont collecté **173 échantillons** d'eau contre **64** à **DO en aval**. Entre le 3 juillet et le 15 octobre, **aucun échantillon** n'a été collecté en **amont** du fait d'un étiage marqué. Au cours de cette période, la station DO a uniquement échantillonné l'eau provenant du canal de drainage à travers les **fuites** de la digue.

4.2.1.2 Echantillonnage de la phase particulaire

Afin de mesurer les flux de contaminants au sein de la fraction particulaire, un échantillonnage des matières en suspension (MES) au niveau des trois stations de prélèvements a été réalisé. Le second préleveur automatiques (SD-900, SIGMA, Hach) a été asservi de la même manière que le préleveur de la phase dissoute. Cependant, la phase de rinçage a été supprimée afin de limiter la remise en suspension de la matière organique et minérale durant la prise d'eau et la crépine du préleveur a également été placée en amont du premier préleveur afin d'éviter l'échantillonnage des MES résultant du cycle de prélèvement de la phase dissoute. Les concentrations en MES en tête de BV peuvent être relativement faibles (potentiellement < 10 mg/L et en moyenne 67,8 ± 15,3 mg/L entre 2012 et 2014) comparées aux quantités nécessaires à la réalisation d'une extraction (0,5 g de matière sèche). Afin de maximiser les quantités de MES échantillonnées, les préleveurs (*i.e.* UP1, UP2 et DO) ont été programmés pour échantillonner 1 L d'eau à chaque prise, et le cycle complet de prélèvement (24 échantillons de 1L) a été poolé afin de composer un échantillon de MES d'une période spécifique. En moyenne, le cycle d'échantillonnage (24 L) pour les MES a été complété en 20 jours à l'amont et en 30 jours à l'aval.

4.2.2 Suivi annuel des matrices intra-étang

Afin d'explorer le devenir des pesticides et de leurs produits de transformation dans l'étang, les sédiments, les MES et l'eau ont été échantillonnés au cours de l'année. Les sites de prélèvement ont été définis comme étant des zones actives en termes de dépôts sédimentaires (Banas et al., 2002). Trois secteurs ont été délimités et sont représentées sur la Figure 42 : l'arrivée d'eau des tributaires, la pleine-eau et le secteur du moine. Ces dernières représentent les zones échantillonnées mensuellement dans l'étang. Notons qu'un transfert est également possible vers le biote (Lazartigues et al., 2013). Les

poissons produits dans l'étang sont donc également susceptibles d'impacter le devenir des contaminants et ont été échantillonnés au cours de la période d'étude.

Figure 42. Zones de prélèvement mensuel. 1) tributaire, 2) pleine eau et 3) moine

4.2.2.1 Phase dissoute

Dans les trois zones de sédimentation, des prélèvements d'eau ont été réalisés mensuellement à l'aide d'une bouteille de prélèvement horizontale, entre 10 et 20 cm sous la surface de l'eau. Chaque prélèvement représente un échantillon composite de 4 points par zone, ceci afin d'augmenter la représentativité à l'échelle de la masse d'eau.

4.2.2.2 Matrice sédimentaire et MES

Le suivi mensuel du compartiment sédimentaire a été réalisé en parallèle des prélèvements d'eau, par le biais d'une benne Ekman (échantillonnage sur 15 cm de profondeur). Des échantillons composites ont été réalisés pour chaque zone sur la base de 4 prélèvements par zone.

Des échantillons de matière en suspension ont également été récupérés par le biais de structures en nid d'abeille positionnées perpendiculairement aux flux d'eau dans l'étang (Figure 43) et disposées dans les trois zones décrites ci-dessus (*i.e.* tributaire, pleine eau et moine). La structure, montée sur un pieu (permettant la fixation dans le sédiment), est immergée à 15 cm sous la surface de l'eau. La surface de prélèvement est approximativement de 0,3 m² et le temps de prélèvement est de 15 jours. Les tubes constituant les structures ont un diamètre de 5 cm et une hauteur de 30 cm afin de limiter la remise en suspension. En effet, en milieu lentique, afin d'effectuer un échantillonnage rigoureux des MES et de limiter les biais d'échantillonnage, les structures tubulaires sont effectives pour un ratio diamètre/hauteur de 6 (Banas, 2001; Rosa et al., 1994).

Le protocole mis en place devait permettre la récupération d'un échantillon mensuel de MES par zone (prenant en compte le temps d'exposition, la récupération des échantillons de MES et le nettoyage de la structure). Cependant plusieurs limitations ont été mises en évidence durant l'étude. Le faible niveau d'eau en début de cycle, ainsi que durant la période estivale, dans les différentes zones de prélèvement n'a pas toujours permis une immersion suffisante des structures (*i.e.* avant fin mars en début de cycle, et après juin durant la période estivale). De même, les conditions climatiques, et notamment les épisodes venteux, ont empêché la récupération de MES à plusieurs périodes de l'année. Enfin, l'étang étudié est également un étang utilisé pour la chasse au gibier d'eau et il semblerait que les structures mises en place aient été inspectées et désinstallées par curiosité. Entre mars et novembre, 10 échantillons ont tout de même été récupérés. Ces échantillonneurs ont permis, quand le niveau était optimal, une récupération de MES suffisante afin de réalisées les extractions de PPP et TP (*cf.* partie 5.3).

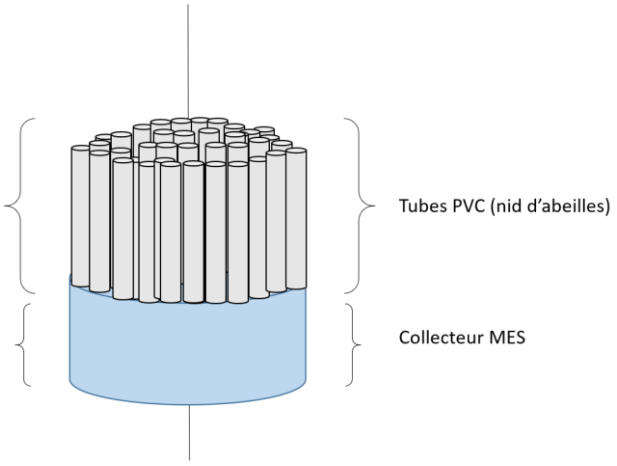


Figure 43. Schéma du dispositif de prélèvement des matières en suspension intra-étang. La structure en nid d'abeille permet la sédimentation des MES, en évitant leur remise en suspension (Banas, 2001)

4.2.2.3 Matrice biotique

Dans la mesure où ils représentent une matrice pouvant impacter les contaminants organiques présents dans la masse d'eau, des poissons ont été achetés au pisciculteur pour être analysés afin d'en caractériser la contamination. Selon l'écologie du poisson (mode de vie benthique ou pélagique, alimentation), l'exposition aux contaminants présents dans l'étang peut varier. Nous pouvons faire l'hypothèse que les carpes et les tanches (benthiques) vont être particulièrement impactées par les contaminants stockés dans les sédiments par rapport aux poissons pélagiques (gardons et rotengles). L'échantillonnage des différentes espèces produites, aussi bien benthiques que pélagiques, peut potentiellement nous renseigner sur les voies d'exposition. Afin de suivre l'évolution de la contamination des poissons entre l'empoissonnement et la pêche, des individus ont été récupérés à T0 (empoissonnement, 27/03/2019) puis à Tf (pêche, 03/12/2019). A T0 et Tf, la carpe (*C.* carpio, N = 14 et 17), la tanche (*T.* tinca, N = 6 et 7) et le rotengle (*S.* erythrophthalmus, N = 9 et 9) ont été échantillonnés. Des carpes supplémentaires

(N = 7 et 8), qui sont potentiellement vendus pour la consommation, ont également été récupérées afin de déterminer plus spécifiquement la contamination en PPP et TP de leur filet (partie consommable).

4.2.3 Mesures

Le matériel utilisé et mis en place a permis d'obtenir les hydrogrammes (L/s) aux différentes stations durant l'année, ainsi que les volumes globaux (m^3), les niveaux d'eau (mm) et la vitesse d'écoulement (m/s) présentés dans la Figure 44. La vidange de l'étang à la fin du cycle 2018 (janvier) a permis d'éprouver le matériel de mesure au niveau du déversoir et de déterminer le volume réel de l'étang. En suivant, dès l'ouverture de la vanne et jusqu'à sa fermeture au moment de la pêche, les volumes d'eau s'écoulant à la station DO, un volume total de 46 660 m^3 a été déterminé (Figure 44). Durant l'année 2019, les volumes d'eau arrivant à l'étang n'ont jamais entrainé la surverse de l'étang. Cette particularité aura notamment induit une augmentation du temps de résidence hydraulique (TRH) moyen dans l'étang (7,7 ± 0,2 mois). La majorité des volumes d'eau entrants en 2019 ont été observés entre février et mai à UP1 et, dans une moindre mesure, à UP2. Les volumes d'eau observés à la station DO (aval) sont majoritairement dû aux fuites de vannes durant l'année, hormis ceux dus à la vidange.

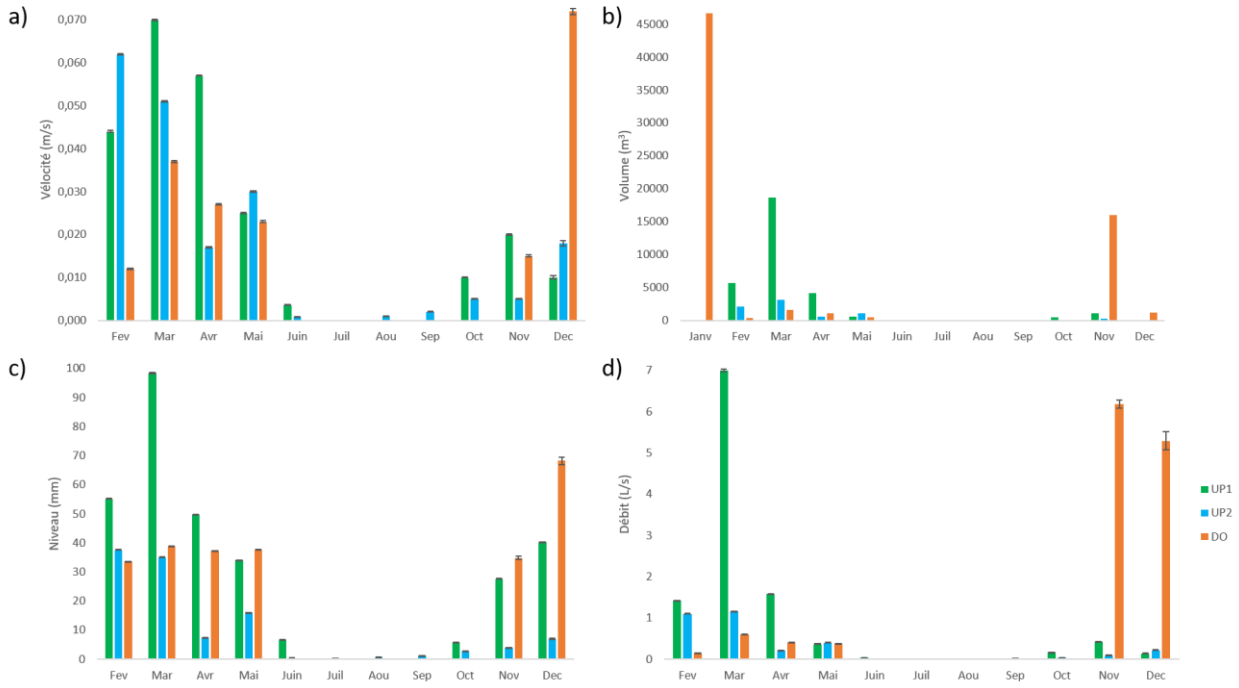


Figure 44. Caractéristiques des écoulements aux stations de prélèvement UP1 (vert), UP2 (bleu) et DO (orange). a) vélocités moyennes (m/s), b) volumes totaux, c) niveaux moyens (mm) et d) débits moyens (L/s). Pour les moyennes, les erreurs types sont représentées

Le suivi annuel des caractéristiques physico-chimiques de l'eau a également été réalisé aux différentes stations de prélèvement (Figure 45). Les variations de ces caractéristiques telles que le pH ou la température sont susceptibles d'impacter le devenir des pesticides et de leurs produits de transformation dans les différents compartiments (EPA, 2008; Tebes-Stevens et al., 2017). Le pH des eaux des

différents cours d'eau était généralement neutre à alcalin durant l'année. La concentration en oxygène dissous durant les points de mesure était supérieure à 5,5 mg/L. Enfin, la température ainsi que la turbidité ont été hautement variables durant l'année (de 1 à 950 NTU ; *Nephelometric Turbidity Units*, pour la turbidité et entre 3,5 et 17,4 °C pour la température).

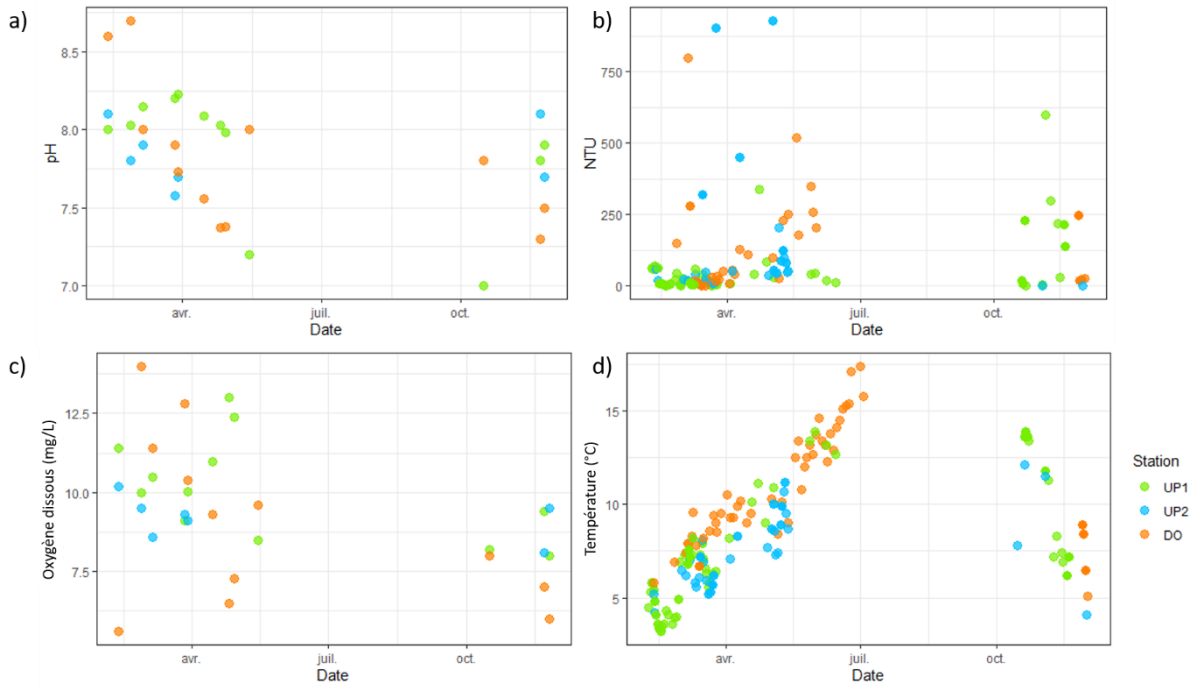


Figure 45. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau aux stations de prélèvement UP1 (vert), UP2 (bleu) et DO (orange). a) pH, b) turbidité (NTU), c) concentration en oxygène dissout (mg/L) et d) température (°C) durant la période de suivi. Cette dernière a été marqué par un étiage durant la saison estivale

4.2.3.1 Contrôle qualité

Afin de prévenir toute sur/sous-évaluation des débits aux différentes stations de prélèvements et donc des volumes échantillonnés, un suivi qualitatif du dispositif expérimental a été mis en place. Pour l'ensemble des sondes (*i.e.* aux trois stations), sur une base hebdomadaire, et pendant la période février-décembre 2019, aucune différence significative (hauteur et vitesse d'écoulement) n'a été mise en évidence entre la mesure de « vérification » faite manuellement et la mesure calculée par le matériel IFQ/sondes (Figure 46). Les calculs de comparaison de moyennes ont été réalisés sous R par le biais de test-t pour données appariées.

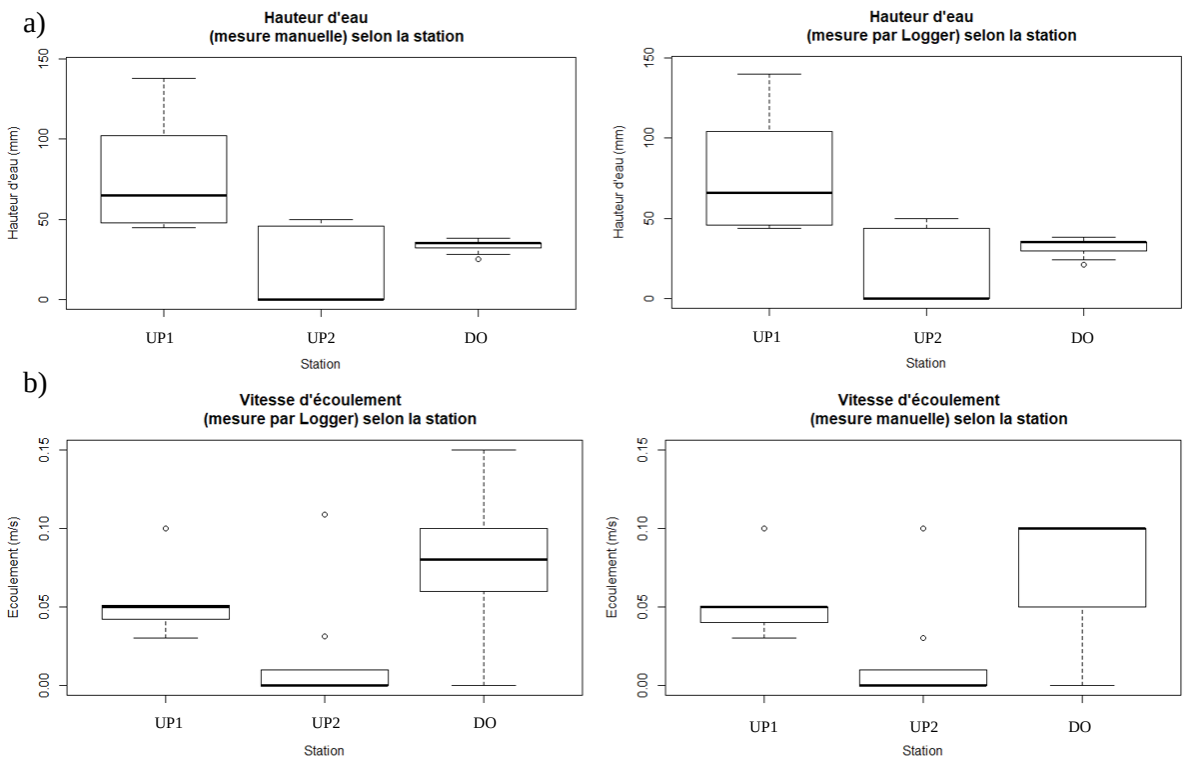


Figure 46. Représentation par boxplot de la comparaison mesure manuelle et mesure par logger: a) Niveau d'eau (mm), en fonction de la méthode de calcul. En moyenne, la hauteur d'eau mesurée par la sonde est plus élevée que la mesure manuelle (*p*-value=0.4831). b) Vitesse d'écoulement de l'eau (m/s), en fonction de la méthode de calcul. En moyenne la vitesse d'écoulement mesurée par la sonde Beluga est plus élevée que la mesure manuelle, (*p*-value=0.2372)

4.2.3.2 Cas des matières en suspension

Afin de déterminer les quantités de MES transportées dans l'eau des ruisseaux, un suivi annuel de la turbidité a été réalisé par le biais de capteurs néphélométriques PNEPA, reliés à des boitiers de mesure/enregistrement de type Odeon (Ponsel). La mesure du capteur est réalisée toutes les 30 secondes (précision +/- 1 % de la pleine échelle de la gamme d'étalonnage) par le biais de deux diodes à fibres optiques. La première émet une lumière infra-rouge (880 nm) et la seconde, placée à 90 °, mesure le rayonnement diffusé. En début d'échantillonnage, chaque sonde a été étalonnée avec une solution de Formazine selon le protocole PONSEL. La calibration a été effectuée sur une gamme de 0 à 1000 NTU, en accord avec les valeurs observées *in situ* dans certains cours d'eau de tête de bassins versants agricoles (Cooper et al., 2016). Afin de mettre en évidence la corrélation entre les valeurs de NTU au cours de l'année et les quantités de MES dans l'eau (dépendant des caractéristiques intrinsèques de chaque ruisseau), plusieurs échantillonnages additionnels ont été réalisés aux différentes stations entre 2019 et 2020, notamment durant les périodes de crues (Rügner et al., 2013). Chaque échantillon d'eau, caractérisé par une valeur NTU, a été filtré (filtre HFC, 0,7 µm), congelé, puis lyophilisé durant 24 h (Christ, alpha2-4 LSC).

Ces prélèvements ont abouti à la création d'un modèle linéaire par ruisseau, permettant, par le biais des mesures NTU annuelles, d'extrapoler les quantités de matières en suspension sur l'année aux différentes

stations. Les caractéristiques des modèles sont présentées ci-dessous *(MES* étant la quantité de matières en suspension en mg, et *X* la turbidité en NTU) :

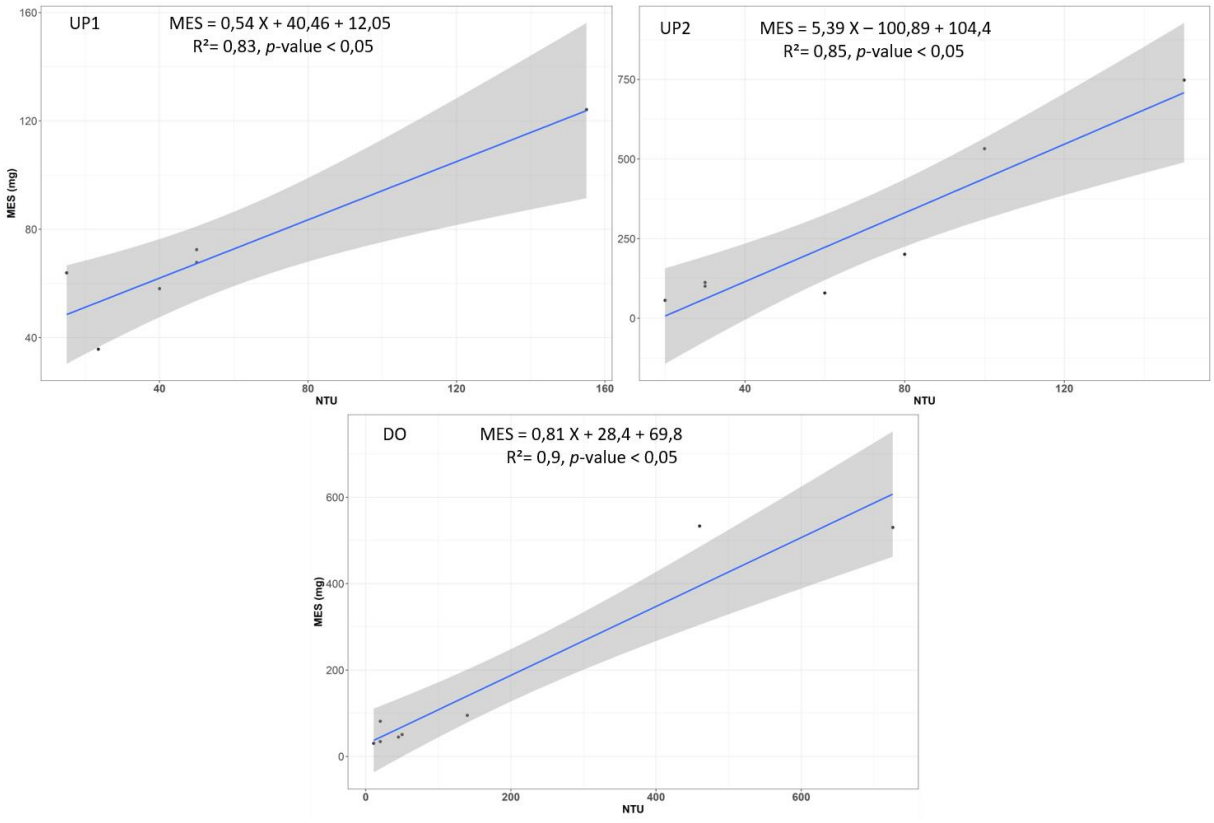


Figure 47. Régressions obtenues par la création de modèles linéaires aux trois stations de prélèvement permettant de déterminer la relation entre la quantité de MES et valeur de la turbidité (NTU), en grisé l'intervalle de confiance à 95 %

4.3 Méthodologie analytique

4.3.1 Chromatographie liquide et spectrométrie de masse en tandem

La détection et la quantification des pesticides et de leurs produits de transformation dans les matrices environnementales ont été réalisées par chromatographie liquide à haute performance, couplée à la spectrométrie de masse en tandem par électro nébulisation ou HPLC-ESI-MS/MS (pour le glyphosate et l'AMPA, le matériel utilisé diffère et est explicité dans l'annexe 2). Le principe de la LC-MS/MS est, premièrement, la séparation des composés recherchés, généralement présents sous forme de mélange dans les matrices environnementales, en se basant sur leur affinité avec une phase stationnaire, la colonne chromatographique (Figure 48). Deuxièmement, l'identification et la quantification des différents composés sont réalisés par une analyse de leur rapport masse sur charge (m/z), grâce à un spectromètre de masse à triple quadripôle. Après avoir été séparés dans la colonne chromatographique, les molécules d'intérêt sont ionisées par électro-nébulisation. Celle-ci résulte d'une désolvatation de l'extrait sous l'effet d'une forte différence de potentiel et à haute température et permet de générer des

ions positifs ou négatifs selon le mode de nébulisation (ESI+/ESI-). Les ions formés sont conduits au travers du spectromètre de masse sous vide, à l'aide d'un jeu de tensions spécifiques et ajustables pour chaque molécule. L'analyse des molécules d'intérêt passe par 4 étapes : (1) sélection d'un ion parent en fonction de leurs rapports m/z dans le premier quadripôle, (2) fragmentation (dans la cellule de collision) au niveau du second quadripôle, (3) sélection d'un ion fils spécifique en fonction de son rapport m/z dans le 3ème quadripôle et (4) détection du signal pour générer un chromatogramme. La fragmentation d'un ion parent en ion fils est appelée transition et doit être la plus spécifique possible à la molécule analysée afin de limiter les faux-positifs. Le suivi de deux transitions par analyte et l'étude de leur rapport mutuel (constante) permettent de confirmer la présence de l'analyte recherché dans la matrice étudiée. Le monitoring multi-réaction (MRM : Multiple Reaction Monitoring) permet d'acquérir les signaux de plusieurs molécules en parallèle, en alternant très vite entre les étapes 1 à 4 de chacune des transitions, pour chacun des analytes, ce qui forme un cycle. L'enchainement des cycles sur l'ensemble de la durée de l'analyse permet l'acquisition des chromatogrammes nécessaires à l'interprétation des données acquises. La méthode utilisée permet une sélectivité, une sensibilité et une rapidité d'analyse considérable pour un nombre de molécules important (N = 86 dans le cas de notre étude).

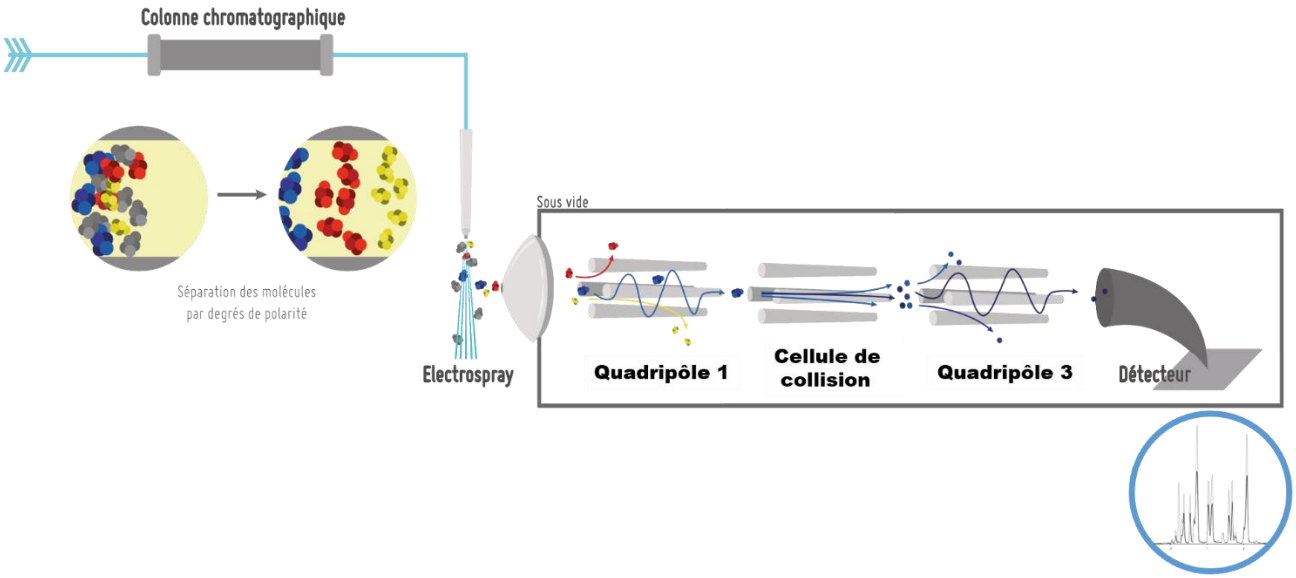


Figure 48. Principe de la chromatographie liquide et spectrométrie de masse en tandem avec ionisation par électro nébulisation

Les méthodes d'analyse utilisées pour détecter et quantifier les pesticides et leurs produits de transformation dans les différentes matrices environnementales permettent de rechercher les composés à l'état de trace (*e.g.*, LOD de 2,5 ng/L pour l'atrazine). Cependant, afin de valider la détection et la quantification des composés à ces faibles concentrations, il est primordial de suivre certains critères de validation durant l'analyse des résultats. Premièrement, nous avons utilisé des composés à haut niveau de pureté (> 96 %) durant les analyses. Ensuite, nous avons validé l'identification des composés au moment de l'analyse au niveau de quatre paramètres caractéristiques qui sont, dans le cas présent : (1)

le temps de rétention, (2) la transition de quantification, (3) la transition de confirmation et enfin (4) le ratio entre les deux signaux ioniques. Également, et ce, pour chaque série analytique, nous avons évalué la linéarité, la précision et la justesse de la réponse d'analyse par l'ajout d'échantillons dopés, insérés dans les séries analytiques (critères d'acceptation entre 75 et 125 %). Enfin, nous avons effectué le suivi des performances analytiques par le biais d'étalonnage internes (EI) des échantillons analysés (critère d'acceptation entre 50 et 140 %). L'ensemble de ces critères de validation, décrits dans la littérature, ont été respectés afin de garantir la qualité et la justesse des analyses dans les différentes matrices environnementales (Capdeville & Budzinski, 2011).

L'ensemble des caractéristiques (paramétrages machines, modes d'ionisation, étalons internes, LOD, LOQ) des méthodes analytiques sont présentées en annexes 1 à 4.

4.3.2 Eau

4.3.2.1 Prétraitement des échantillons

Les échantillons ont été conservés dans l'obscurité à -18 °C et analysés dans les 15 jours pour éviter la dégradation et la sorption sur les bouteilles d'échantillonnage. La stabilité des composés analysés dans les bouteilles en polyéthylène a été testée avant la campagne d'échantillonnage (annexe 5). Les performances sont acceptables (variations < 25 % des concentrations de dopage initiales, sur 14 jours minimum à 10 et 20 °C) pour 90 % de molécules, sachant que le glyphosate et l'AMPA n'ont pas été testés. Certains des composés présentent cependant des stabilités faibles (variations des concentrations > 25 % de concentrations initiales) dans le flaconnage utilisé, tels que le chlorpyrifos, le chlorthiamid, le CPO ou encore le prosulfocarb. Pour ces composés, l'interprétation des résultats obtenus devra prendre en compte cette limitation technique.

4.3.2.2 Préparation et analyse

Concernant l'analyse des 86 composés (hors glyphosate et AMPA, *cf.* partie 5.3.4), après une phase d'homogénéisation des échantillons, 1 mL d'eau a été transféré dans un tube de centrifugation en polypropylène, auquel ont été ajoutés 10 µL d'une solution d'EI (concentrations individuelles des étalons entre 50 et 250 ng/L) et homogénéisés durant 10 s. Une phase de centrifugation (5810, Eppendorf) à 20 800 G, à 18°C durant 10 min a ensuite été réalisée. Le surnageant a été transféré dans des flacons en verres de 2 mL, puis injecté (annexe 1). Le matériel utilisé pour l'analyse est une chaîne HPLC-ESI-MS/MS (HPLC-LC20AD, Shimadzu, couplé avec un système QTRAP® 5500, Sciex). La quantification a été réalisée par étalonnage interne de chaque échantillon (paires EI/composé présentées en annexe 1). Les recouvrements sont contrôlés à chaque série analytique par l'ajout d'échantillons dopés et des échantillons blancs protocoles (eau LC-MS) sont également insérés afin de contrôler la contamination au cours de l'analyse. Si les concentrations sont supérieures à la concentration la plus

importante de la courbe d'étalonnage (±10 %), l'échantillon est dilué avant d'être réinjecté pour confirmer la concentration estimée. Les résultats d'injection sont ensuite interprétés sous MultiQuant (version 3.0.1, Sciex).

La méthode utilisée permet l'analyse de 86 composés différents dans l'eau, avec des LOQ comprises entre 5 et 200 ng/L et des limites de détection (LOD) comprises entre 2,5 et 100 ng/L (annexe 3).

4.3.3 Sédiments et matière en suspension

4.3.3.1 Prétraitement des échantillons

Les échantillons sédimentaires ont été congelés à -18 °C, lyophilisés durant 92 h (Christ, alpha2-4 LSC), tamisés (maille de 2 mm) puis pilonnés avant analyse. Pour les MES, les 24 L ont été centrifugés (Avanti J-25, Beckman Coulter) à 4 000 G, à 15°C pendant 5 min, permettant la récupération des MES dans les culots, avant d'être congelées et lyophilisées durant 92 heures (Christ, alpha2-4 LSC) puis pilonnées à la main.

4.3.3.2 Extraction et analyse

Pour les matrices solides (sédiments, MES), une étape d'extraction a été nécessaire avant l'injection des échantillons. L'approche QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) a été mise en place afin de permettre l'extraction des composés à partir des matrices complexes. Cette approche est basée sur une extraction de type liquide-solide avec un solvant organique (Anastassiades et al., 2003) et représente une des méthodes d'extraction les plus utilisées dans l'analyse des pesticides dans les matrices alimentaires, environnementales et biologiques (Santana-Mayor et al., 2019).

Dans des tubes, 0,5 ± 0,01 g d'échantillon ont été pesés (un ajustement des concentrations par la masse a été réalisé après analyse afin de prendre en compte la variabilité inter-échantillon des quantités injectées) et 10 µL de la solution d'EI (concentrations individuelles des étalons entre 50 et 250 ng/L) ont été ajoutés. Le solvant a été évaporé sous hotte durant 10 min. Par la suite, 5 mL d'une solution d'acétonitrile et d'eau ultra pure (90 :10) de qualité LC-MS ont été ajoutés dans les tubes et homogénéisés durant 10 s avant d'être centrifugés (3 200 G, 15 min, 18 °C). Le surnageant a ensuite été transféré dans des tubes à essai et placé sous flux azoté à 30 °C afin d'évaporer le solvant (Multivap 54, LabTech). Enfin, 500 µL d'eau acidifiée (0,1 % d'acide formique) ont été ajoutés dans les tubes, puis homogénéisés durant 10 s. Toute la solution obtenue a été transférée dans des tubes de centrifugation par récupération à la seringue Hamilton et les volumes finaux ont été ajustés à 1 mL avec la solution d'acide formique à 0,1 %. Les échantillons ont ensuite été centrifugés (20 800 G, 10 min, 18 °C) et le surnageant a été transféré dans des flacons d'injection en verre de 2 mL avant d'être analysés par HPLC-ESI-MS/MS (HPLC-LC20AD, Shimadzu, couplé avec un système QTRAP® 5500, Sciex).

Dans les matrices sédimentaires et particulaires, le protocole d'extraction permet l'analyse de 72 composés différents, avec des LOQ de 0,03 à 1,2 ng/kg/masse sèche (LOQ et LOD présentées en annexe 3). En effet, sur la liste initiale de 86 molécules, des tests préliminaires sur la matrice sédimentaire ont permis d'identifier 14 composés dont les rendements sont nuls. Pour ces composés (*e.g.*, alachlor, chloridazon, chlorpyrifos), l'analyse dans la matrice sédimentaire ainsi que les MES n'a pas pu être réalisée. A l'inverse, pour les composés présentant un rendement inférieur à 80 % ou supérieur à 120 % (*e.g.*, acetamiprid, imidacloprid-desnitro), la vérification des rendements des échantillons dopés a permis la validation des résultats obtenus.

4.3.4 Poissons

4.3.4.1 Prétraitement des échantillons

Deux types d'échantillons ont été utilisés pour les analyses sur le poisson : des individus entiers et des filets pour certaines carpes dont la taille suffisante a permis le levage des filets. Pour les individus entiers ainsi que les filets, les échantillons ont été lyophilisés durant 92 h (Christ, alpha2-4 LSC), broyés et tamisés (maille de 2 mm).

4.3.4.2 Extraction et analyse

Concernant l'analyse des matrices biotiques, une méthode en cours de publication (*Environmental Science and Pollution Research)* a été développée afin de détecter et quantifier certains pesticides et produits de transformation dans le poisson (annexe 8). L'approche SLE-LTP (Solid Liquid Extraction with Low Temperature Partitionning) a été sélectionnée pour la phase d'extraction. La méthode développée présente des limites de quantification (LOQ) basses (*i.e.* < 10 ng/g de poids sec selon les composés) et des rendements de quantification conséquents (entre 70 % et 120 %) pour 40 composés appartenant à la liste des molécules suivies sur le bassin versant de référence. La mise au point et le développement de cette méthode ont par la suite permis d'effectuer le suivi de l'évolution de la contamination du poisson produit dans l'étang des Châtelains sur le cycle piscicole de 2019.

Après la phase de prétraitement, 0,03 g de broyat ont été pesés dans des tubes de centrifugation en polypropylène de 2 mL, 0,5 mL d'eau de qualité LC-MS ont été ajoutés et l'ensemble a été mélangé par Geno/Grinder (SamplePrep 2010 Geno/Grinder, SPEX) à 16 Hz durant 10 min. Puis 1 mL d'une solution acétonitrile acidifiée (0,2 % d'acide formique) et 0,5 mL d'heptane a été ajouté, avant mélange par Geno/Grinder (16 Hz, 10 min). Après centrifugation (9 500 G, 10 min, 20 °C), 0,6 mL d'infranatant ont été transférés dans des tubes de centrifugation contenant 0,3-0,32 g de sulfate de magnésium et 3 billes de broyage d'oxyde de zirconium (3 mm, Fisher Scientific). La solution obtenue a été mélangée par Geno/Grinder durant 10 min à 16 Hz et centrifugée (9 500 G, 2 min et 20° C). En fin d'extraction, 0,15 mL de surnageant a été mis en flacons (2 mL) pour analyse. L'analyse HPLC ESI-MS/MS a été réalisée

par le biais d'un système couplé UPLC (1290 Infinity UPLC, Agilent Technologies) et QTRAP® 5500. Le logiciel Analyst a été utilisé pour l'analyse des résultats générés (version 1.6.2, Sciex). La quantification a été réalisée par un procédé de *matrix-match* à l'aide d'une matrice blanche enrichie en analytes (LOQ à 20 * LOQ). L'approche de *matrix-match* nécessite une matrice de référence propre, afin de réaliser une quantification fiable. Dans le but de constituer cette matrice de référence, de jeunes tanches (*T.tinca*, N = 13) ont été fournies par la plateforme d'aquaculture de l'URAFPA. Les mêmes étapes de prétraitement ont été appliquées à ces individus et mélangées afin d'être utilisées comme matrice de référence.

4.3.5 Cas particulier du glyphosate et de l'AMPA

L'analyse du glyphosate et de son principal produit de transformation, AMPA font l'objet d'une méthode dédiée pour la phase dissoute uniquement.

L'extraction est de type liquide-solide, suivie par une analyse en ligne HPLC-MS/MS. La polarité des composés (Log P de -3,2 et -1,43, respectivement) ne permet pas leur analyse par la méthode (*cf.* partie 5.3.1) décrite ci-dessus. Une étape de dérivation avec un groupement FMOC (fluorenylmethoxycarbonyl) est nécessaire avant de réaliser l'injection. A partir des échantillons d'eau, 1 540 µL sont dopés avec 7,5 µL d'une solution à 40 µg/L de $^{13}C^{15}N$ AMPA-FMOC, 100 µL de disodium d'EDTA à 250 mM, 200µL de sodium de tampon tetraborate à 50 mM et 160 µL d'un mélange FMOC (0,5 g/L dans de l'acétonitrile). La dérivation est par la suite réalisée par thermomixeur à 50 °C durant 20 min et la réaction est stoppée par l'ajout de 20 µL de H_3PO_4 (2 % dans de l'eau ultra pure). Le mélange est ensuite transféré dans un flacon d'injection polypropylène de 1,5 mL pour analyse. Un échantillon par série analytique a été dopé avec des standards analytiques afin de contrôler la précision des recouvrements. Des échantillons blancs ont été ajoutés en début et fin de série et la quantification a été réalisée par calibration interne pour l'AMPA, alors que le glyphosate a été quantifié par calibration externe (eau ultrapure dopée à 10, 20, 50, 100, 150, 200, 300 et 400 ng/L). Les échantillons dépassant la limite haute de la courbe d'étalonnage (±10 %) ont été dilués afin de respecter les taux d'étalonnage. Les résultats d'injection ont par la suite été interprétés par Trace finder (version 4.1) et Xcalibur (version 2.2 SP1.48).

4.3.6 Molécules analysées

Le Tableau 8 présente l'ensemble des composés analysés dans l'eau, les sédiments et les échantillons de poisson. Au total, 88 molécules ont été recherchées dans l'eau, 72 dans la matrice sédimentaire et particulaire et 40 dans le poisson. La liste globale des 88 molécules comporte 21 herbicides et 38 de leurs TP, 2 fongicides et 10 insecticides ainsi que 17 de leurs TP.

Tableau 8. Liste des composés (substances actives et produits de transformation) suivis durant l'étude, dans les différents compartiments environnementaux et caractéristiques physico-chimiques associées

Composé	Koc[a]	Log P[b]	H[c]	DT50 h[d]	DT50 s[e]	S[f]	Source[g]	Transport[h]
Herbicides et produits de transformation								
Acetochlore[p]	156	4,14	2,10E-03	Stable	10,6-12,1	282	PPDB	D + A
Acetochlore-OXA[p]	49,8**	2,1	1,20E-04	-	12-38,9	NA	OPERA	D + a
Alachlore[p*]	335	3,09	3,20E-03	0,5	14,00	240	PPDB	D + p + A
Alachlore-OXA	105	2,1	1,19E-04				OPERA	D + a
Alachlore/ Acétochlore-ESA[p]	302/ 298	1,27/ 1,31	5,10E-05	-	-	-	OPERA	D + p
Atrazine[p]	100-**174**	2,7	1,50E-04	86	29-66	35	PPDB, **OPERA**	D +a
Atrazine-2-hydroxy[p]	161	2,46	9,60E-04	-	-	-	OPERA	D + p + a
DEA	98,7	1,51	1,87E-08	-	-	-	OPERA	D
DEA-OH[p*]	77,6	-1,16	4,30E-04	-	-	-	OPERA	D + a
DIA	51,7	1,23	9,90E-04	-	-	-	OPERA	D + a
DIA-OH	162	-1,36	4,23E-04	-	-	-	OPERA	D + p + a
DEDIA	51,7	1,23	9,93E-04	-	-	-	OPERA	D + a
Bentazone[p]	55,3	-0,46	7,20E-05	Stable	7,5-20	7112	PPDB	D
Bentazone-methyl	257,5**	**1,25**	**3,40E-04**	-	55,80	-	PPDB, **OPERA**	D + p + a
Folpet				Non analysé				
Benzamid[p]	28,8	0,64	2,40E-05	-	-	-	EPA	D
Chloridazon[*]	199**	1,19	5,30E-10	Stable	18,6-43,1	422	PPDB	D + p
DPC [*]	50**	NA	NA	-	106-235,5	-	PPDB	D
Me DPC[p]	92**	**-0,58**	**1,16E-03**	-	-	-	PPDB, **OPERA**	D +A
Chlorotoluron[p]	105	2,48	1,61E-04	-	-	-	OPERA	D + a
Chlorthiamide[*]	182	2,29	2,60E-04	-	-	-	OPERA	D + p + a

Composé	Koc[a]	Log P[b]	H[c]	DT50 h[d]	DT50 s[e]	S[f]	Source[g]	Transport[h]
2-6-Dichlorobenzamide	46,48	0,38-**1,02**	**2,82E-04**	Stable	137-1194	1830	PPDB/**OPERA**	D +a
Diméthachlore[p]	69**	2,17	1,70E-04	200	3,2 - 6,5	2300	PPDB	D +a
Diméthachlore-ESA[p]	83,8	0,4	4,56E-05	-	-	-	OPERA	D
Diméthachlore-OXA	34,3	1,63	8,60E-04	-	-	-	OPERA	D +a
Diméthénamide[p]	69**	2,2	8,60E-03	Stable	13,00	1200	PPDB	D + A
Dimethenamid-ESA[p]	6,7 **- 103**	**0,56**	**4,50E-05**	-	-	57-64,7	**OPERA**, PPDB	D
Dimethenamid-OXA	7,7**- 33,1**	**1,43**	**8,82E-05**	-	32-60	-	**OPERA**, PPDB	D
Flufénacet[p]	273,3**	3,5	1,30E-03	Stable	19,7 - 39	51	PPDB	D + A
Flufenacet-ESA[p]	12,5** - **191**	**0,68**	1,35E-04	-	302,00	55000	PPDB/**OPERA**	D +a
Flufenacet-OXA[p*]	14**	1,64	9,30E-05	-	11,10	-	PPDB	D
Glyphosate[*]	1424	-3,2	2,10E-07	Stable	15-23	10500	PPDB	D +P
AMPA[*]	**4,2** - 9664,5**	-1,63	**1,06E-03**	-	121 - 419	-	PPDB/**OPERA**	D + P +A
Isoproturon[p]	122**	2,5	1,46E-05	1560	12 - 23	70,2	PPDB	D
Desmethyl-Isoproturon[p]	147**	2,82	**1,19E-05**	-	33,00		PPDB/**OPERA**	D
Didesmethyl-Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-
MCPA[p]	74**	-0,81	5,50E-05	Stable	24-25	29390	PPDB	D
Métazachlore[p]	54 - **151**	2,49	5,90E-05	Stable	6,8 - 10,8	450	PPDB/**OPERA**	D
Metazachlor-ESA[p]	8,8	-0,03	**4,80E-05**	-	115 - 123	-	PPDB/**OPERA**	D
Metazachlor-OXA[p]	24,6**	1,18	**6,70E-05**	-	90 - 96		PPDB/**OPERA**	D
Metsulfuron-Methyl[p]	12**	-1,87	2,87E-06	Stable	10 - 23	2790	PPDB	D
Saccharin	21,7	0,74	2,25E-04	-	-	-	OPERA	D + a
MMTA	**62** - 122,6	**0,5**	**1,63E-02**	Stable	144,00	-	PPDB/**OPERA**	D + A
Prosulfocarbe[p]	**1530** – 1693**	4,48	1,52E-02	Stable	9,8 - 11,9	13,2	PPDB/**OPERA**	P + A
Métolachlore[p]	**288** – 200**	3,05	2,20E-03	Stable	23 - 51	480	PPDB	D + p + A
Metolachlore-ESA[p]	9	-1,89	**4,34E-05**	-	235 - 400		PPDB/**OPERA**	D

Composé	Koc[a]	Log P[b]	H[c]	DT50 h[d]	DT50 s[e]	S[f]	Source[g]	Transport[h]
Métolachlore-OXA[p]	18,3**	2,28	**8,30E-04**	-	325,00	360000	PPDB/**OPERA**	D + a
CGA-357704*	55,3	1,84	1,52E-06	-	-	-	OPERA	D
CGA-368208	336	9,1	3,88E-05	-	-	-	OPERA	D + p
CGA-37735	-	-	-	-	-	-		
CGA-50267[p]	-	1,8	1,24E-03	-	-	-	OPERA	A
CGA-50720*	-	-	-	-	-	-		
S-Métolachlore-NOA*	248	0,68	1,42E-05	-	-	-	OPERA	D + p
Terbuméton	383	3,12	3,00E-03	-	-	-	OPERA	D + p + A
Terbumeton-Desethyl	169	1,14	1,46E-03	-	-	-	OPERA	D + p + A
Terbuthylazine[p]	231**	3,4	2,30E-03	Stable	21,8 - 72	6,6	PPDB	d + p + A
Terbuth-Desethyl-OH	257	-	-	-			PPDB	D + p
Terbuthylazine-Desethyl[p]	**141** - 78**	2,3	**1,85E-03**	Stable	28,6 - 54	327,1	PPDB/**OPERA**	D + A
Terbuthylazine-Hydroxy	**51,1** - 187**	**0,33**	**1,88E-04**	-	559,00	7,19	PPDB/**OPERA**	D + p + a
Terbutryne	2432	3,66	1,50E-03	Stable	52 - 74	25	PPDB	P + A
Fongicides et produits de transformation								
Boscalid[p]	772**	2,96	5,18E-05	Stable	250 - 484	4,6	PPDB	d + P
Tébuconazole[p]	769**	3,7	1,00E-05	Stable	47 - 365	36	PPDB	d + P
Insecticides et produits de transformation								
Acétamipride	106,5**	0,8	5,30E-08	Stable	1,6 - 3	2950	PPDB	D
IM-1-4*	171**	-	-	-	17,6 - 233		PPDB	D + p
Carbofuran	86,5	1,8	5,00E-05	37	12,8 - 29	322	PPDB	D
Carbofuran-3-OH*	682	**0,8**	**1,31E-04**	-	0,35	6207	PPDB/**OPERA**	D + P +a

Composé	Koc[a]	Log P[b]	H[c]	DT50 h[d]	DT50 s[e]	S[f]	Source[g]	Transport[h]
Chlorpyrifos	5509	0,478	4,78E-2	53,5	27,6 - 386	1,05	PPDB	d + P + A
TCP[p]	149	**2,81**	**2,90E-02**	-	75,3 - 226	-	PPDB/**OPERA**	D + A
CPO	-	-	-	-	-	-	-	-
Clothianidine*	123	0,9	2,90E-11	-	121 - 545	340	PPDB	D
TZMU	-	-	-	-				
Diméthoate	28,3**	0,75	1,42E-06	68	2,5 - 7,2	25900	PPDB	D
Ométhoate	41,3	-0,9	4,60E-09	17	0,1 - 14	500000	PPDB	D
Fenthion[p]	1380	3,8	1,09	-	-	-	OPERA	P + A
Fenthion oxon	307	2,38	2,02E-02	-	-	-	OPERA	D + P + A
Fenthion sulfone*	183	2,11	4,17E-02	-	-	-	OPERA	D + A
Fenthion sulfoxide	576	1,97	4,33E-02	-	-	-	OPERA	D + P +A
Fenthion-Oxon-Sulfon	198	0,429	7,73E-02	-	-	-	OPERA	D + p + A
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	124	0,65	4,01E-02	-	-	-	OPERA	D + A
Fipronil[p]	727**	3,75	2,31E-04	Stable	65-142	3,78	PPDB	d + P + a
Fipronil-Desulfinyl	1880	4,75	8,37E-02	-	-	-	OPERA	P + A
Fipronil-Sulfide	3911**	**4,83**	**3,50E-02**	-	134 - 229		PPDB/**OPERA**	P + A
Fipronil-Sulfone[p]	4207**	7,44	**2,80E-03**	-	246 - 347		PPDB/**OPERA**	P + A
Imidacloprid[e]	225**	0,57	1,70E-10	Stable	174 - 191	610	PPDB	D + p
Imidacloprid-Urea	36,5	0,695	1,60E-04	-	-	-	OPERA	D + a
Imida-Olefin	89,1	1,22	5,08E-03	-	-	-	OPERA	D + A
Imidacloprid-Desnitro[p]	48,8	0,205	9,81E-05	-	-	-	OPERA	D
6-Chloronicotinic-Acid	88,3**	**1,34**	**2,04E-04**	-	4,70	1430	PPDB/**OPERA**	D + a
Ométhoate	41,3	-0,9	4,60E-09	17	0,1 - 14	500000	PPDB	D
Thiaméthoxame	56,2	-0,13	4,70E-10	Stable	39 - 121	4100		D
Clothianidine*	123	0,9	2,90E-11	-	121 - 545	340	PPDB	D

[a] K_{oc} : Coefficient de partage carbone organique/eau (mL/g)

[b] Log P : Coefficient de partage octanol/eau

[c] H : Constante de Henry Pa/m^3/mol

[d] DT_{50} h : Temps de dissipation par hydrolyse, en jour, à 20 °C et pH 7

[e] DT_{50} s : Temps de dissipation dans le sol (aérobie), en jour, à 20 °C

[f] S : Solubilité (mg/L)

[g] Source : Base de donnée PPDB (*Pesticide properties database*) (Lewis et al., 2016), modélisation par OPERA (modèle de prédiction des propriétés physicochimiques et des devenirs environnementaux de type QSAR, fournissant le plus de données estimées pour les composés recherchés)

[h] Transport : Transport privilégié (D dissous, P particulaire, A atmosphérique), la majuscule indique le transport privilégié, par rapport aux classement de l'EPA (*cf.* partie 2.3.3.1). D pour les composés dont S > 500 et/ou K_{ow} < 2,7, P pour les composés dont S < 50 et/ou K_{ow} > 3 et/ou K_{oc} > 500, A pour les composés dont H est compris en 1 et 10^{-3}

* Molécules non analysées dans la fraction sédimentaire/MES

** Coefficient d'adsorption normalisé de Freundlich (K_{FOC})

[P] Composés analysés dans le poisson

5 OCCURRENCE DES PESTICIDES D'ORIGINE AGRICOLE ET DE LEURS PRODUITS DE TRANSFORMATION DANS LES RUISSEAUX DE TETE DE BASSIN VERSANT ET IMPACTS DE L'ETANG SUR LES CONTAMINANTS

Chapitre 1

Chapitre 2

Chapitre 3

Chapitre 4

Chapitre 5

Chapitre 6

5.1 Occurrence of pesticides and their transformation products in headwater streams: contamination status and effect of ponds on contamination concentrations

L'article présenté dans ce chapitre a été accepté en mai 2021 suite à une soumission en mars 2021 dans la revue *Science of the Total Environment* (Sci. Total Environ., IF 7,9). La contamination par les pesticides des masses d'eau à l'échelle mondiale engendre des préoccupations sanitaires, écologiques et économiques. En Europe, entre 2000 et 2017, les quantités de PPP utilisées étaient en augmentation et le même constat peut être fait en France.

Suite à leur épandage sur les surfaces agricoles, les PPP sont susceptibles d'être transportés au cours de fortes précipitations et de rejoindre les milieux aquatiques. Des évènements de contamination rapides et potentiellement de fortes amplitudes peuvent ainsi survenir dans les écosystèmes adjacents. En tête de BV, les masses d'eau sont plus particulièrement exposées : pour les ruisseaux situés au début des réseaux hydrographiques, les capacités de dilution sont limitées alors que les échanges avec les terres agricoles sont importants malgré la mise en place de moyens de réduction des transferts.

A l'instar des outils de remédiation (bandes enherbées, bassins de décantation), certaines petites masses d'eau lentiques, telles que les étangs, semblent atténuer les contaminations en produits phytosanitaires, notamment quand ils sont situés en tête de BV agricole. Individuellement, leur superficie peut sembler presque insignifiante. Cependant, à une échelle plus large, les surfaces en eau deviennent conséquentes (près de 130 000 km² en Europe), confirmant un intérêt non négligeable.

En tête de BV agricole, les étangs peuvent être exposés aux PPP mais également à leurs TP. Ces deniers représentent des polluants dont l'occurrence dans l'environnement et les caractéristiques (physicochimie, toxicité) sont généralement méconnues. Ils peuvent pourtant représenter une contamination toxique et persistante, dont la surveillance apparaît nécessaire. Les données présentées dans ce travail pourraient représenter pour ces TP des références environnementales pertinentes à considérer dans les études d'écotoxicologie, voire d'évaluation des risques par exemple.

L'étude se déroule dans l'est mosellan, entre février et décembre 2019, sur un BV agricole géré de manière conventionnelle. Trois cours d'eau de tête de BV ont été équipés de dispositifs de prélèvements asservis au volume. Deux d'entre eux (*i.e.* UP1 et UP2) représentent les tributaire principaux d'un étang piscicole extensif et le troisième est le canal de vidange (*i.e.* DO) situé à l'aval de l'étang. Les concentrations en PPP ainsi qu'en TP (67 molécules) ont été déterminées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.

Quelle que soit la position des échantillons prélevés, la présence d'au moins 5 substances par échantillon a été observée. Dans la fraction dissoute, les TP représentent 50 % des composés. A l'amont, les échantillons peuvent présenter des concentrations importantes en PPP (jusqu'à 23,7 µg/L à UP1 pour

un PPP) et en TP (jusqu'à 13,4 µg/L à UP2 pour un TP). Les concentrations en PPP et TP sont toujours inférieures à 0,6 µg/L et 2 µg/L, respectivement, à l'aval. Les résultats présentés suggèrent des capacités de mitigation importantes de l'étang. Hormis pour trois molécules, les taux de réduction entre les concentrations amont et aval sont toujours positifs (en moyenne 86,9 ± 3.2 % de réduction sur les concentrations maximales). L'étang apparaît donc comme un outil de remédiation des PPP et des TP à prendre en compte, notamment quand il est positionné en tête de BV agricole où l'occurrence de nombreux contaminants est avérée.

Par cette étude, des données pertinentes concernant l'occurrence et les concentrations environnementales de nombreux PPP et TP en tête de BV ont été documentées. De même, le rôle tampon de l'étang a été souligné. En réduisant les concentrations (moyennes et ponctuelles) en PPP et en TP, ce système particulier participe à la conservation de la qualité des masses d'eau situées en aval.

Occurrence of pesticides and their transformation products in headwater streams: Contamination status and effect of ponds on contaminant concentrations

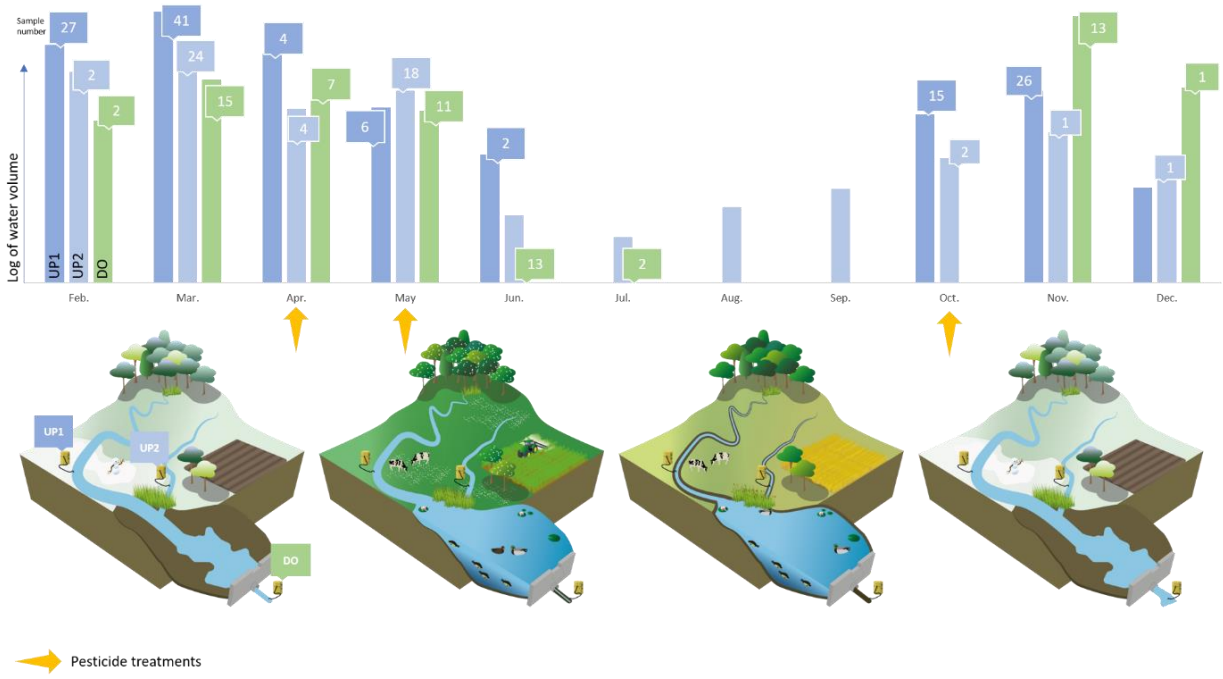
François Le Cor[a,b](francois.le-cor@univ-lorraine.fr), Sylvain Slaby[a](sylvain.slaby@univ-lorraine.fr), Vincent Dufour[a](vincent.dufour@univ-lorraine.fr), Alain Iuretig[a](alain.iuretig@univ-lorraine.fr), Cyril Feidt[a](cyril.feidt@univ-lorraine.fr), Xavier Dauchy[b] (Xavier.DAUCHY@anses.fr) & Damien Banas[a](damien.banas@univ-lorraine.fr)

[a] Université de Lorraine, INRAE, URAFPA, F-54000 Nancy, France

[b] ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, 40, rue Lionnois, F-54000, Nancy, France

Corresponding author: François Le Cor, francois.le-cor@univ-lorraine.fr

Graphical abstract



Abstract

In France, more than 90% of monitored watercourses are contaminated with pesticides. This high contamination level increases at the head of agricultural watersheds, where dilution capacities are low and transport from treated lands is direct. Ponds, numerous around headwater streams, could provide additional protection against pesticide pollution. Because of their long hydraulic residence time and large water volumes, they mitigate pesticide concentrations between upstream and downstream rivers. However, pesticide transformation products may also be responsible for the degradation of environments, owing to their presence at high concentrations and their persistence, but related data are scarce, particularly because of their high level of molecular diversity. We first reported on the state of water contamination in agricultural headwater streams, based on high frequency water sampling. Analysis of 67 molecules (HPLC-ESI-MS/MS) showed pesticides and pesticide transformation product mixtures of up to 29 different compounds in one sample. Regardless of the sampling location, transformation products represented at least 50% of the detected compounds. Then, we demonstrated the capacity of a pond to reduce contaminant concentrations in downstream rivers for 90% of the detected compounds. Upstream from this pond, environmental quality or ecotoxicological standards were exceeded during sampling, with pesticide and transformation product sum concentrations of up to 27 µg/L. Downstream from the study pond, few exceedances were observed, with a maximum total concentration of 2.2 µg/L, reflecting significant water quality improvement.

Keywords: Pesticides, water quality, agricultural watershed, pond mitigation, transformation products, small waterbodies

Highlights

- Streams are highly contaminated with pesticides in agricultural watersheds
- Pesticide transformation products account for half of the contamination
- Ponds buffer pesticide contamination by reducing simultaneously detected compounds
- Environmental and ecotoxicological thresholds are never exceeded downstream from ponds

5.1.1 Introduction

Diffuse and acute pollution of water by pesticides brings together global health (Carvalho, 2017; Kim et al., 2017), ecological (Kaur and Garg, 2014; Osborne, 2012; van Lexmond et al., 2015), and economic concerns (Burgess and Pimentel, 2014; Pimentel, 2005). With the expansion of their use over the last 60 years, environmental issues have emerged on a large scale (Carson, 1962; Özkara et al., 2016). In Europe, the total quantity of pesticides used annually increased from 440,000 tons to more than 475,000 tons between 2000 and 2017 according to the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO, 2020), questioning the overall state of ecosystems (Sharma et al., 2019). According to the same source, France (16% of all agricultural land in the European Union in 2016) has been ranked 6th in the world, over the last 10 years, among countries having the highest pesticide consumption, with more than 69,600 tons of active substances used for agriculture.

It has been estimated that depending on substances, agricultural equipment, and weather conditions before, during, and after treatment, various amounts of pesticides are likely to be transported to adjacent ecosystems (Dhananjayan et al., 2020; Mantzos et al., 2016a; Rousis et al., 2017; Sharma et al., 2019). Pesticides will spread through water resources in runoff induced by rainfall, resulting in rapid and widespread contamination events (Lefrancq et al., 2017). Headwater streams are particularly subject to this contamination, owing to their low dilution capacities and their proximity to agricultural land (Lorenz et al., 2017; Szöcs et al., 2017). Because of their position at the top of hydrographic networks, they are key to preserving the quality of downstream ecosystems (Dodds and Oakes, 2008; Rasmussen et al., 2013) as well as their rich biodiversity (Meyer et al., 2007). In this regard, several in situ structures can be implemented to limit their contamination by agricultural activities, such as constructed wetlands (Gaullier et al., 2019; Tournebize et al., 2013, 2012; Vallée et al., 2015; Vymazal and Březinová, 2015), vegetated ditches (Stehle et al., 2011), or riparian buffer strips (Bunzel et al., 2014; Chow et al., 2020).

Small waterbodies (i.e., 0.1 up to 100 ha) also seem to be relevant in the preservation of headwater streams. Ponds appear to have significant, but underestimated, pesticide mitigation capacities (Gaillard et al., 2016, 2015; Gregoire et al., 2009). Although small in size, these waterbodies, when added up together, cover an area three times larger than that covered by large natural and artificial lakes in France. On a European scale they cover nearly 270,000 km² (Bartout and Touchart, 2018). Usually, a high density of small waterbodies occurs at the head of agricultural watersheds (Drożdżyński, 2008; Lazartigues et al., 2012); they are, therefore, from the beginning of hydrographic networks, on the path of pesticide contamination. Moreover, they may also be particularly subject to transformation product (TP) transfers (Ulrich et al., 2018), making them even more relevant in the understanding of both levels of contamination (i.e., with parent compounds and TP). Field data regarding contamination of ponds with pesticides are scarce and, even though some do exist (Gaillard et al., 2016; Lazartigues et al., 2013;

Ulrich et al., 2018), they rarely take into account TP. The collection of environmental data on pesticides and TPs seems, therefore, necessary to predict ecotoxicological effects that may occur.

Currently, waterbody status is mainly assessed against environmental quality standards (EQS) set by the Water Framework Directive (WFD, 2000/60/EC) for certain priority substances (e.g., EQS for metazachlor = 0.02 µg/L, EQS for MCPA = 0.5 µg/L). Ecotoxicological risks related to the occurrence and concentration of pesticides can also be assessed by comparing concentrations in waterbodies to toxicity thresholds (EC, LC50, or PNEC) established for various contaminants and model species (e.g., algae, invertebrates, fish). However, the diversity of active substances (466 potentially used in the European Union; Nagy et al., 2020) leads to gaps in the toxicity of certain substances and does not consider the effect of mixtures found in ecosystems. Consideration of this combination effect is necessary to assess the state of natural environments in which multiple pesticides and TP are potentially present (Özkara et al., 2016). The current approach, based on the toxicity of individual compounds and not combinations of compounds, leads to an underestimation of the risk (Pereira et al., 2017).

Although ecotoxicological data on active substances are largely incomplete, 60% of the pesticides monitored in this work had at least one guidance value or toxicity threshold). As for TP, data are extremely scarce (i.e. 1%; Chemical Substances Portal, 2009). While issues relating to the latter have received increasing attention since the late 1990s (Belfroid et al., 1998; Melin et al., 2020), field data are still scarce (Fonseca et al., 2019; Rousis et al., 2017; Reemtsma et al., 2013). Given that TP, resulting from the transformation of parent compounds, are often more stable and therefore potentially more present in the environment (Phillips et al., 1999; Schuhmann et al., 2019), it seems relevant to accurately determine the extent of their environmental contamination (Gruchlik et al., 2018) especially in headwater streams. However, there is no official list of relevant TP to be monitored in the environment (Hernández et al., 2008; Melin et al., 2020). In addition, the scientific community knows little about the extent of their toxic potential, especially with long-term exposure. Therefore, in order to assess the extent of ecosystem contamination, it is necessary to gain such knowledge by analyzing as many substances (pesticides and TP) as possible (Fonseca et al., 2019) and over several growing seasons (Chow et al., 2020).

In this context, the present work had two main objectives. The first was to provide innovative data by assessing the numbers and concentrations of pesticides and several of their TP in small streams located at the head of a hydrographic web. The second was, on the one hand, to verify the reduction in pesticide concentrations downstream from a pond reported by Gaillard et al. (2016a). On the other hand, we wanted to determine whether this reduction was counterbalanced by the production of TP and their release, downstream. Our work is a case study focusing on the high-resolution dynamics of a single pond over the long term, as an essential preliminary step before studying a wider range of cases at a larger scale.

5.1.2 Materials and methods

5.1.2.1 Study area, headwater stream and pond characteristics

The study was carried out in North-Eastern France between February 8th and December 3rd, 2019 (Fig. 1). During this period, the average monthly rainfall was 70 mm with a maximum of 116.4 mm in October. Over the whole period, a total of 766 mm of rainfall was recorded. Twenty-three rainfall events (24-hours periods) greater than 8 mm were observed and the average temperature was approximately 12.3°C ± 1.8°C (Infoclimat, 2020).

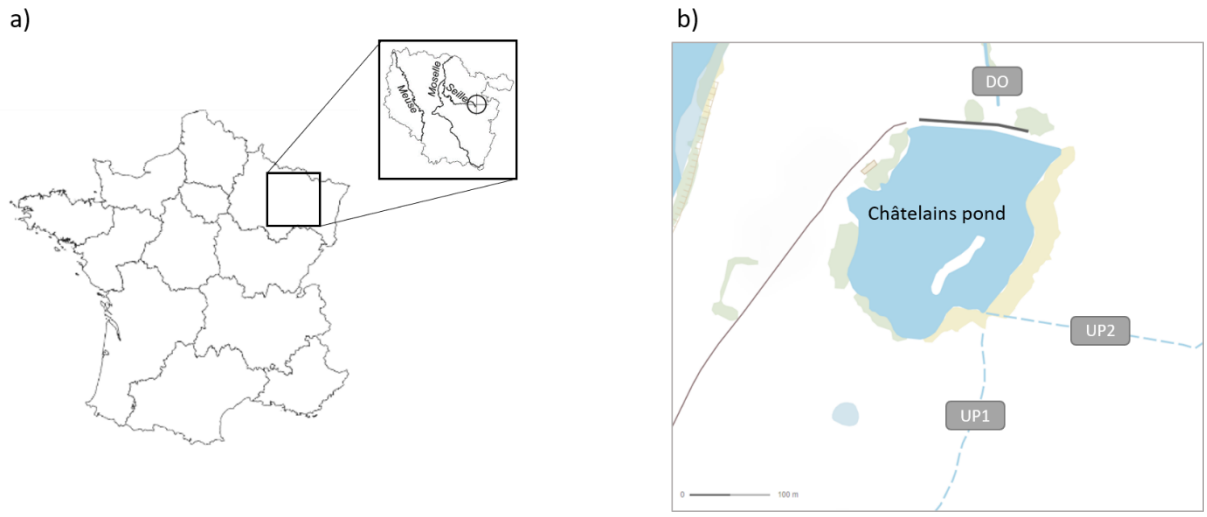


Fig. 1. a) The study pond is located in the Lorraine Region, upstream from the Seille River. b) Two sampling stations were located upstream from the pond (i.e., UP1 and UP2) and a single station was located downstream from the pond (i.e., DO).

The study streams were small first-order streams according to the Strahler classification (Strahler, 1952) receiving water from agricultural catchments. The study area was characterized by hydromorphic clay soils (Keuper marl). Streams were impeded by a dam pond built in the 15th century (Fig. 1). The study pond had a water surface area of 4.5 ha and supported extensive fish production (without any additional nutrient inputs). The average pond depth was 0.9 m, its maximum depth (near the dike) was 2.2 m, and its water residence time when the pond is at its fullest was 96 days (Gaillard et al., 2015). Regarding physicochemical characteristics, the pond water had a neutral to slightly alkaline pH. The study began with the pond dike gate closure and the pond being emptied, a few months before pesticides application in the agricultural catchment. The pond was then filled up with water from two first-order streams (i.e., tributaries) over the first two months of the study period (i.e., February and March). Next, it was stocked with selected fish species (i.e., Cyprinus carpio, Tinca tinca, Rutilus rutilus, and Scardinius

erythrophthalmus) in late March. Finally, it was entirely drained in November in order to collect fish with fishnets. The whole water volume was discharged to a downstream stream.

The pond was supplied with water for the most part from two first-order streams (i.e., UP1 and UP2 representing 80% and 20% of its major water inputs, respectively). Pond water was discharged via a single outlet stream (i.e., DO) located 15 m downstream and mainly supplied with water from the pond. Even though dam ponds are no longer recommended by water agencies and the WFD because of the ecological discontinuity they cause, such a configuration is highly frequent among fish farming ponds that still represent historical production tools in Europe.

The pond watershed had a surface area of 86.2 ha. Since 2016, a large part (33.8 ha) had been cultivated according to a conventional 3-year rotation of rapeseed, wheat, barley, and potentially peas, whereas 42.5 ha had been used as permanent pastures (data retrieved by means of a farmer survey). Based on the information provided by the farmer, all data regarding treatment periods and crops grown on treated plots are given in Table 1.

Table 1: Treatments applied to the watershed between 2017 and 2019 and crops grown on treated plots.

Year and crops	Month	Pesticide	Amounts (g)
2017 Barley and peas			
	April	Napropamide	8100
	August	Glyphosate	10800
	September	Metazachlor	8100
	October	Metazachlor	3360
	October	Prosulfocarb	36000
	October	Clopyralid	600
	October	Prosulfocarb	28800
	October	Esfenvalerate	NA
2018 Rapeseed and wheat			
	April	Pyroxulam	225
		Florasulam	75
	April	Mesosulfuron-methyl	180
		Iodosulfuron-methyl-sodium	36
	April	Lambda-cyhalothrin	45
	April	Metsulfuron-methyl	36
2019 Sunflower and wheat			
	April	Pendimethalin	11250
	April	Dimethenamid-P	9547
	May	Nicosulfuron	450
	October	Flufenacet	2880
	October	Flufenacet	2880

5.1.2.2 Sampling strategy

The aforementioned three streams that were monitored in the study (i.e., UP1, UP 2, and DO) were each equipped with a sampling station to carry out continuous flow-based water sampling. Mean sampled water volumes were 277 ± 51 m3 at UP1, 104 ± 12 m3 at UP2, and 356 ± 58 m3 at DO. Each sampling station was composed of an automatic sampler (Hach Sigma SD-900, United States) controlled by an IFQ type logger (Flow-Tronic S.A., Belgium). Each automatic sampler allowed the storage of 24 polyethylene bottles of 1 L samples. Samples were retrieved once a week. The IFQ logger triggered water sampling by the automatic sampler following measurements of two sensors. The first was the Beluga flow sensor (Flow-Tronic S.A., Belgium). It emits in the water column a continuous 1 MHz frequency acoustic signal, and the receiver samples multiple frequency signals to calculate velocity with high accuracy (± 0.01 m/s) and resolution (0.001 m/s). This probe allows the calculation of negative flow velocities (-2 to 6 m/s). Given the moderate slope (2.2%) that characterized the water inlet tributaries, this specification allowed us to take into account pond backflow events and obtain accurate water flow measurements. For level calculation, a second sensor was used simultaneously (ULS-02 ultrasonic level sensor, Flow-Tronic S.A., Belgium). It allows continuous level calculation by processing continuous echoed ultrasonic waves that are emitted toward the water flow, with high precision (± 0.3 mm) and resolution (1 mm). Water flows were measured (based on measurements from the two probes) every minute at all three stations. The sampling frequency was thus automatically adjusted in order for the number of samples to be proportional to the volume of water flowing. Thus, samples were mainly collected during flood events and varied with seasonal precipitation.

During the study period, UP1, UP2, and DO sampling stations collected a total of 121, 52, and 64 water samples, respectively. Between July 3rd and October 15th, no samples were collected as streams were dry. During this period, DO station only sampled water coming from the main drain channel through dike leaks.

Samples were kept in the dark at -18°C and analyzed within 15 days to avoid degradation and sorption to sampling bottles. The stability of analyzed compounds in polyethylene bottles was tested prior to sampling and was found to be good for at least the first 15 days at 20°C and 17 days at 10°C (Table A.4 in the Supplementary appendix). Nevertheless, a few compounds showed low stability (i.e., less than 15 days at 10°C) in polyethylene bottles and were, therefore, removed from analysis (e.g., chlorpyrifos, CPO, chlorthiamide, fenthion). High temperatures in the summer season (37.6°C at their highest) were not an issue for sample conservation because no sampling was done at that time owing to lack of precipitation.

5.1.2.3 Pesticide and transformation product quantification in water

The list of pesticides and TP investigated in this study was established upon analysis of the treatments applied to the watershed since 2000 and historic contaminants now banned from use. It included 67 substances in total, with 18 herbicides and 35 of their TP, 2 fungicides, and 8 insecticides and 4 of their TP (Table 2). Each water sample was analyzed by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry (HPLC-ESI-MS/MS) using HPLC-LC20AD (Shimadzu, Marne-la-Vallée, France) coupled with QTRAP® 5500 system (Sciex, Villebon-sur-Yvette, France). Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) are given in Table 2. Details regarding the method of analysis and hardware setup are given in Tables A.1 to A.3 in the Supplementary appendix.

Briefly, a 1 mL aliquot was taken from each initial sample and supplemented with 10 µL of an 8 ng/mL internal standard solution (HPC standards GmbH, Neochema, Bodenheim, Germany; Fluka, Toronto Research Chemicals, North York, Canada; Cambridge Isotope Laboratories, Tewksbury, United States) (purity > 96%; the full list of internal standards is provided in Tables A.1 and A.2 in the Supplementary appendix). Then, samples were centrifuged at 20,800 g for 15 min at 18°C (Eppendorf 5810R, Montesson, France), allowing suspended particles to separate. The supernatant was transferred into 2 mL glass vials and 100 µL of preparation was injected and analyzed. In between each sample, the automatic sampler was rinsed with a mixed solution of ultrapure water, methanol, acetonitrile, and isopropanol (in equal proportions, 25% of final volume), and then with ultrapure water. Ultrapure water, formic acid, and acetonitrile were of ULC-MS quality (Biosolve, Dieuze, France). One sample per injection series was spiked with analytical standards to control accuracy (recovery range, 75%-125%). Blank samples were added at the beginning and end of each series, and quantification was performed with internal calibration. Samples with high concentrations (above the highest calibration point, ± 10%) were diluted to meet the calibration range. Injection results were then interpreted using MultiQuant software (version 3.0.1, Sciex, Villebon-sur-Yvette, France).

Table 2: Detection (FD) and quantification (FQ) frequencies of pesticides and TP and associated detection (LOD) and quantification (LOQ) limits in the two upstream rivers, at UP1 (N=121), UP2 (N=52), and DO (N=64) stations.

	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	FD UP1 (%)	FD UP2 (%)	FD DO (%)	FQ UP1 (%)	FQ UP2 (%)	FQ DO (%)
Herbicides and TP								
Acetochlor	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0
Acetochlor-OXA	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
Alachlor	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0
Alachlor-OXA	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
Alachlor-Acetochlor-ESA	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
Atrazine	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Atrazine-2-hydroxy	0.005	0.01	87.6	100	100	60.3	94.2	85.9
Desethylatrazine (DEA)	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
DEA-OH	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
Deisopropylatrazine (DIA)	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
DIA-OH	0.01	0.02	0.8	0	0	0.8	0	0
Desethyldeisopropylatrazine (DEDIA)	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0
Bentazone	0.0025	0.005	99.2	0	3.13	85.1	0	0
Folpet	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Benzamide	0.025	0.05	0.8	0	0	0	0	0
Chloridazon	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
DPC (desphenyl chloridazon)	0.1	0.2	10	5.8	0	0	1.9	0
Me DPC	0.005	0.01	9.99	0	0	1.7	0	0
Chlorotoluron	0.0025	0.005	51.2	0	39.06	41.3	0	9.4
Dimethachlor	0.0025	0.005	16.5	0	0	13.2	0	0
Dimethachlor-ESA	0.0025	0.005	100	96.2	100	100	82.7	100
Dimethachlor-OXA	0.025	0.05	69.4	61.5	0	53.7	42.3	0
Dimethenamid	0.005	0.01	62	13.5	51.6	47.1	5.8	23.4
Dimethenamid-ESA	0.0025	0.005	99.2	0	85.9	99.2	0	70.3
Dimethenamid-OXA	0.01	0.02	97.5	9.6	57.8	66.1	0	57.8
Flufenacet	0.0025	0.005	92.6	69.2	37.5	91.7	67.3	31.3
Flufenacet-ESA	0.0025	0.005	100	100	100	100	100	100
Flufenacet-OXA	0.005	0.01	100	80.8	93.75	100	78.8	89.1

Table 2 (continued)

	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	FD UP1 (%)	FD UP2 (%)	FD DO (%)	FQ UP1 (%)	FQ UP2 (%)	FQ DO (%)
Glyphosate	0.033	0.1	69.4	13.5	9.4	28.9	5.8	1.6
AMPA	0.0083	0.025	96.7	40.4	21.9	81.8	5.8	0
Isoproturon	0.0025	0.005	23.1	0	0	18.2	0	0
Desmethyl-Isoproturon	0.0025	0.005	29.8	1.9	12.5	0	0	0
Didesmethyl-Isoproturon	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
MCPA	0.005	0.01	4.1	21.2	4.7	2.5	17.3	3.1
Metazachlor	0.0025	0.005	99.2	0	21.9	98.3	0	14.1
Metazachlor-ESA	0.01	0.02	100	100	100	100	100	100
Metazachlor-OXA	0.01	0.02	100	100	100	100	100	100
Metsulfuron-Methyl	0.0025	0.005	3.3	25	0	1.7	25	0
Saccharin	0.01	0.02	0.8	17.3	3.1	0	11.5	3.1
Metolachlor	0.0025	0.005	100	15.4	62.5	100	11.5	39.1
Metolachlor-ESA	0.0025	0.005	100	75	100	100	69.2	100
Metolachlor-OXA	0.01	0.02	97.5	17.3	98.4	97.5	0	82.8
CGA-357704	0.01	0.02	71.1	0	21.9	47.1	0	1.6
CGA-368208	0.005	0.01	65.3	0	0	28.9	0	0
CGA-37735	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
CGA-50267	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
CGA-50720	0.01	0.02	5.8	0	0	0	0	0
S-Metolachlor-NOA	0.025	0.05	81	0	45.3	52.1	0	3.1
Terbumeton	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Terbumeton-Desethyl	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Terbuthylazine	0.0025	0.005	17.4	0	12.5	13.2	0	1.6
Terbuth-Desethyl-OH	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Terbuthylazine-Desethyl	0.0025	0.005	1.7	0	17.2	0	0	1.6
Terbuthylazine-Hydroxy	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Fungicides and TP								
Boscalid	0.0025	0.005	100	100	65.6	99.2	100	9.4
Tebuconazole	0.0025	0.005	100	61.5	96.9	100	25	78.1

Table 2 (continued)

	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	FD UP1 (%)	FD UP2 (%)	FD DO (%)	FQ UP1 (%)	FQ UP2 (%)	FQ DO (%)
Insecticides and TP								
Acetamiprid	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
IM-1-4	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
Carbofuran	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Clothianidin	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0
TZMU (Thiazolyl methylurea)	0.025	0.05	0	0	0	0	0	0
Dimethoate	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Imidacloprid	0.005	0.01	1.7	9.6	0	0	5.8	0
Imidacloprid-Urea	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Imida-Olefin	0.05	0.1	0	0	0	0	0	0
6-Chloronicotinic-Acid	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0
Omethoate	0.0025	0.005	0	0	0	0	0	0
Thiamethoxam	0.005	0.01	0	0	0	0	0	0

NA: Not available, OXA: oxoacetic acid, ESA: ethanesulfonic acid, and NOA: anilino propanoic acid.

Concerning glyphosate and AMPA (aminomethanesulfonic acid), the analysis was based on online solid-phase extraction coupled with HPLC-MS/MS. As they are too polar to be analyzed with classical systems, a derivation step with the FMOC (fluorenylmethoxycarbonyl) protection group was necessary before injection. Briefly, 1540 µL of water sample was spiked with 7.5 µL of a 40 µg/L solution of 13C15N AMPA-FMOC, 100 µL of 250 mM disodium EDTA, 200 µL of 50 mM sodium tetraborate buffer, and 160 µL of FMOC mix (0.5 g/L in acetonitrile). Derivation was performed with a thermomixer at 50°C and for 20 min. The reaction was then stopped with 20 µL of H3PO4 (2% in ultrapure water) and the mixture was transferred into a 1.5 mL polypropylene injection vial for analysis (details on the analytical methods are available in Tables S.4 and S.5 in the Supplementary appendix). One sample per injection series was spiked with analytical standards to control recovery accuracy. Blank samples were added at the beginning and end of each series, and quantification was performed with internal calibration for AMPA, while glyphosate was quantified with external calibration based on comparison with ultrapure water, spiked at 10, 20, 50, 100, 150, 200, 300, and 400 ng/L, and extracted as field samples. Samples with high concentrations (above the highest calibration point, ± 10%) were diluted to meet the calibration range. Injection results were then interpreted using TraceFinder (4.1) and Xcalibur (2.2 SP1.48) software.

All solvents and reagents used were of LC-MS purity grade.

5.1.2.4 Data analysis

Pesticide and TP concentrations allowed the calculation of mean concentrations ± standard error of the mean (SEM) upstream and downstream from the pond as well as maximum concentrations of all analyzed compounds. Only substances having a frequency of quantification (FQ) of at least 80% were averaged, in order to avoid estimating concentrations for pesticides and TP poorly represented in the dataset. Concentrations below the LOD were set to 0, those between the LOD and the LOQ were set to LOQ/2.

Based on the LOD and LOQ, we calculated the frequency of detection (FD) and quantification for each compound at upstream and downstream locations. The numbers of samples with values above the LOD or LOQ were divided by the total number of samples (N = 121 at UP1, 52 at UP2, and 64 at DO) and set in percentage form. Maximum and mean reduction rates (%) were calculated based on the decrease in pesticide and TP concentrations between upstream (UP1 and UP2) and downstream (DO) locations. For compounds with a FQ > 80%, a reduction rate of the mean concentration was calculated (i.e., downstream mean concentration / upstream mean concentration). In the same way, a reduction rate of the maximum concentration was obtained for the highest quantified concentrations. When both tributaries showed different mean and/or maximum concentrations, data from UP1 were used to

calculate the reduction rates in order to take into account the major water source, which represented at least 80% of water inputs every time.

For each substance (and for the sum of all quantified substances) and at each sampling location (UP1, UP2, and DO), based on pesticide and TP concentrations, the events exceeding environmental or ecotoxicological standards were accounted for. Environmental and ecotoxicological standards were retrieved from either the INERIS database on chemical substances (Portail Substances Chimiques, 2009) or the IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) database on pesticide properties (Lewis et al., 2016).

Comparisons of contaminant concentrations between upstream and downstream stations were assessed using Welch's two-sample t-tests. Graphical representations and statistical analyses were done with R software (version 4.0.2, © The R Foundation).

5.1.3 Results

5.1.3.1 Occurrence of pesticides and TP in headwater streams

Over the 10-month study period (i.e., an entire fish breeding cycle from pond filling to pond emptying), 173 samples were retrieved from the upstream stations. Out of the 67 investigated substances, 38 were at least detected in one sample (Table 2). Three TP (i.e., flufenacet-ESA, metazachlor-ESA, and OXA) were present in all samples. At UP1, the number of pesticides detected in one sample ranged from 5 to 12. The number of detected TP was even higher and ranged from 10 to 17 compounds. At UP2, this number ranged from 1 to 9 for pesticides and from 4 to 12 for TPs in any sample (Fig. 2). Upstream from the pond, TPs represented on average 65.8% ± 0.6% of the detected substances. Whatever the water sample (UP and DO stations alike), a mixture of at least 5 compounds was detected, reaching 29 different contaminants in one sample at its highest (at UP1 station, Fig. 2). The average numbers of compounds (i.e., pesticides and TP) detected per sample in UP1 and UP2 stations were 22.5 ± 0.51 and 11.3 ± 0.78, respectively. Among the 38 detected substances, 31 showed concentrations higher than the LOQ at UP1 and 20 at UP2. In both cases, TP accounted for more than 50% of the substances.

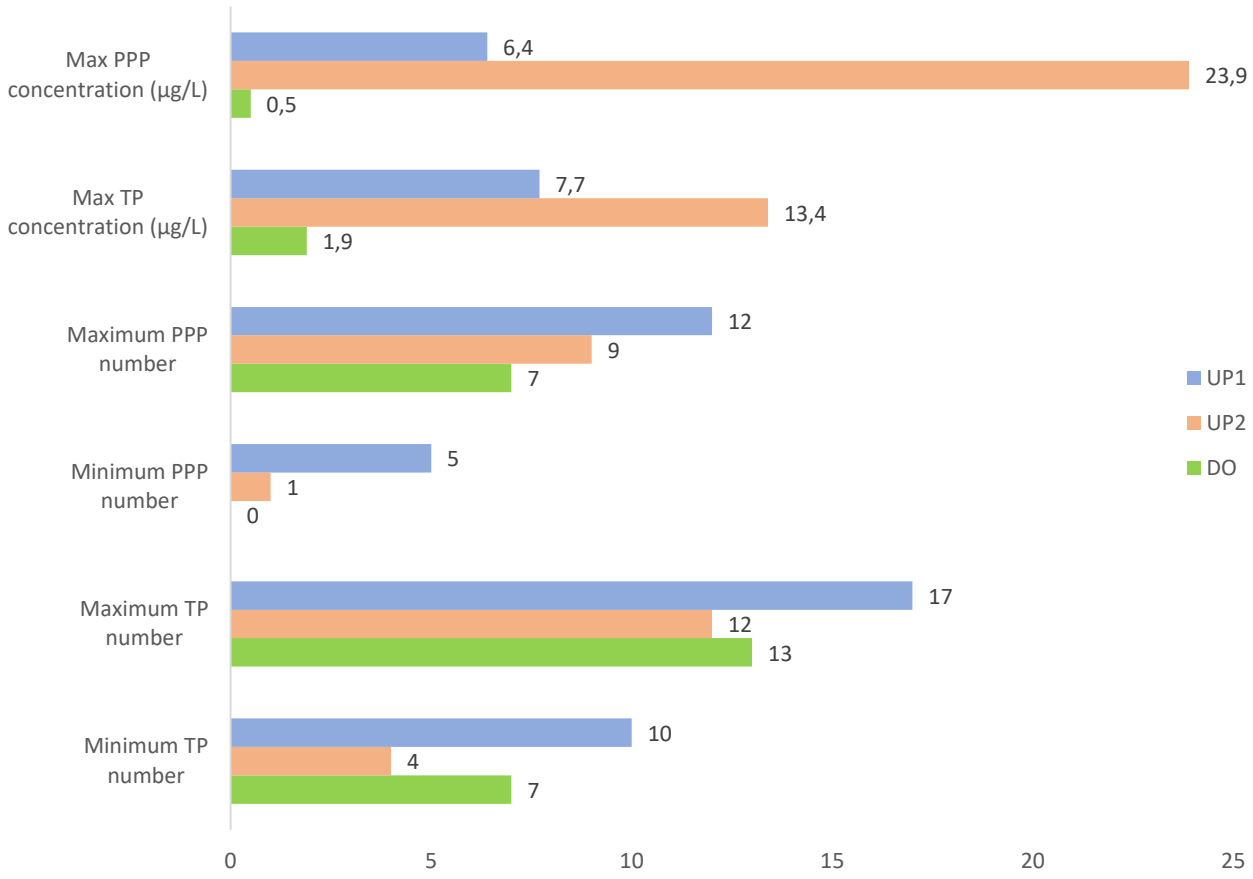


Fig. 2. Summary of maximum and minimum characteristics of upstream (UP1 and UP2) and downstream (DO) water samples (N = 121, 52, and 64, respectively). Maximum pesticide and TP concentrations (sum of all pesticides or TP in one sample) as well as maximum and minimum numbers of pesticides and TP (for molecules with concentrations > LOD) are shown.

At both upstream locations, several groups showing a high FQ were formed by pesticides and their respective TP. Indeed, the most quantified herbicides were flufenacet, metazachlor, and metolachlor (with a FQ as high as 100% for metolachlor at UP1) and TP of metazachlor were present in all samples at the upstream stations. In addition, the most quantified herbicide TP upstream were AMPA, atrazine-2-hydroxy, dimethachlor-ESA, dimethenamid-ESA, flufenacet-ESA and OXA, and metolachlor-ESA and OXA. Regarding fungicides, boscalid was highly quantified at both UP1 and UP2 stations, and tebuconazole mainly at UP1. Insecticides were rarely quantified or detected (Table 2).

Downstream from the pond, 64 water samples were collected and 27 different compounds were at least detected in one sample (Table 2), 59% of them being TP. The average number of compounds detected at DO station was 14.6 ± 0.8. The number of pesticides and TP in one sample ranged from 0 to 7 and from 7 to 13, respectively (Fig. 2).

Out of the 27 detected compounds, 24 showed concentrations above the LOQ. Dimethenamid, flufenacet, and metolachlor were the most quantified herbicides with a FQ between 23.4% and 39.1%. The fungicide tebuconazole was quantified in 78.1% of the samples (Table 3). More than half (54%) of these 24 substances were TP.

At DO station, just like at UP1/UP2 stations, groups of compounds showing a high FQ were formed by pesticides and their respective TP (Table 2). Flufenacet, metazachlor, and metolachlor were quantified in many samples, as were their TP. For instance, metolachlor was quantified in 39.1% of the samples, and metolachlor-ESA and OXA in 100% and 82.8%, respectively.

5.1.3.2 Pesticides and TP concentrations in agricultural headwater streams and pond-induced reduction rates

According to the analytical method used (FQ > 80%), 16 substances allowed calculation of an average concentration ± SEM upstream from the pond (Table 3). Considering all 38 compounds per sample (those with a concentration > LOD), the mean concentration recorded over the study period was 3.5 ± 0.18 µg/L at UP1 and 5.3 ± 0.9 at UP2 (all pesticide and TP kinetics during the study period are shown in the Supplementary appendix). The maximum concentrations of pesticides were 6.4 µg/L and 23.9 µg/L, and those of TP were 7.7 µg/L and 13.4 µg/L at UP1 and UP2, respectively (Fig. 2).

During the study period, flufenacet had a mean concentration of 0.529 ± 0.09 µg/L at UP1 (Table 3) and was quantified at high concentration in November and December at UP1 and UP2 (5.4 and 3.1 µg/L, respectively). In contrast, its TP (i.e., flufenacet-ESA and OXA) were found to be at respective concentrations as high as 6.2 and 5.6 µg/L at UP2 throughout the whole study period (Fig. 3). Metazachlor was also highly quantified throughout the same period, with a mean concentration of 0.0473 ± 0.007 µg/L at UP1 (Table 3). Both its monitored TP showed high concentrations during sampling (Fig. 3). Higher mean and maximum concentrations were observed at UP2, with a mean concentration of 0.871 ± 0.09 µg/L for metazachlor-ESA (maximum of 2.8 µg/L) and 0.816 ± 0.1 µg/L for metazachlor-OXA (maximum of 4.8 µg/L). Metolachlor had a mean concentration of 0.0752 ± 0.008 µg/L at UP1 (Table 3) and was mostly present at the beginning of the study period (Fig. 3). Throughout the course of the study, its TP metolachlor-ESA and OXA were observed to have mean concentrations of 0.156 ± 0.008 and 0.169 ± 0.01 µg/L (Table 3), respectively, with the highest concentrations in November and December (Fig. 3).

At DO location, the mean total concentration (i.e., all substances per sample considered) was 1.08 ± 0.07 µg/L during the study. The maximum concentration of pesticides was 0.5 µg/L and that of their TP was 1.9 µg/L (Fig. 2).

Table 3: Pesticide and TP mean and maximum concentrations (µg/L) at UP1, UP2, and DO stations and associated reduction rates.

	Mean[a] UP1 ± SEM	Mean UP2 ± SEM	Max UP1[a]	Max UP2	Mean DO ± SEM	Max DO	Reduction rates[b] (mean/max)
Herbicides and TP							
Atrazine-2-hydroxy	-	0.021 ± 0.002	0.05	0.05	0.0243 ± 0.002	0.04	-16/20
DIA-OH	-	-	0.09	0	0	0	100/100
Bentazone	0.0086 ± 0.0006	-	0.05	0	-	0.003	NA/94
Folpet	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA/NA
Benzamide	-	-	0.003	0	0	0	100/100
Chloridazon	-	-	0	0	-	0	NA/NA
DPC	-	-	0	0.2	0	0	100/100
Me-DPC	-	-	0.02	0	0	0	100/100
Chlorotoluron	-	-	0.06	0	-	0.009	NA/85
Dimethachlor	-	-	0.01	0	0	0	100/100
Dimethachlor-ESA	0.0522 ± 0.003***	0.0707 ± 0.008***	0.2	0.2	0.0196 ± 0.0008	0.04	63/80
Dimethachlor-OXA	-	-	0.1	0.2	0	0	100/100
Dimethenamid	-	-	0.7	0.03	-	0.2	NA/71
Dimethenamid-ESA	0.114 ± 0.01	-	1	0	-	0.05	NA/95
Dimethenamid-OXA	-	-	1.5	0.01	-	0.1	NA/93
Flufenacet	0.529 ± 0.09	-	5.4	3.1	-	0.5	NA/91
Flufenacet-ESA	0.371 ± 0.03**	0.992 ± 0.2***	1.5	6.2	0.244 ± 0.02	0.7	34/53
Flufenacet-OXA	0.169 ± 0.02***	-	1.2	5.6	0.0719 ± 0.006	0.2	58/83
Glyphosate	-	-	1.7	0.2	-	0.1	NA/94
AMPA	0.0739 ± 0.007	-	0.6	0.05	-	0.01	NA/98
Isoproturon	-	-	0.03	0	0	0	100/100
Desmethyl-isoproturon	-	-	0.003	0.003	-	0.003	NA
MCPA	-	-	1.4	23.7	-	0.02	NA/99
Metazachlor	0.0473 ± 0.007	-	0.6	0	-	0.02	NA/97
Metazachlor-ESA	0.459 ± 0.02***	0.871 ± 0.09***	1.5	2.8	0.179 ± 0.008	0.4	61/73
Metazachlor-OXA	0.728 ± 0.04***	0.816 ± 0.1***	2.6	4.8	0.263 ± 0.01	0.6	64/77
Metsulfuron-Methyl	-	-	0.02	0.5	0	0	100/100
Saccharin	-	-	0.01	0.06	-	0.06	NA/-500

Table 3 (continued)

	Mean[a] UP1 ± SEM	Mean UP2 ± SEM	Max UP1[a]	Max UP2	Mean DO ± SEM	Max DO	Reduction rates[b] (mean/max)
Metolachlor	0.0752 ± 0.008	-	0.6	0.02	-	0.03	NA/95
Metolachlor-ESA	0.156 ± 0.008***	-	0.6	0.02	0.0394 ± 0.002	0.08	75/87
Metolachlor-OXA	0.169 ± 0.01***	-	1.1	0.001	0.0422 ± 0.003	0.009	75/99
CGA-357704	-	-	0.1	0	-	0.02	NA /80
CGA-368208	-	-	0.02	0	0	0	100/100
CGA-50720	-	-	0.01	0	0	0	100/100
S-Metolachlor-NOA	-	-	0.1	0	-	0.06	NA/40
Terbuthylazine	-	-	0.01	0	-	0.006	NA/40
Terbuthylazine-desethyl	-	-	0.003	0	-	0.01	NA/-233
Fungicides and TP							
Boscalid	0.0128 ± 0.0007	0.0436 ± 0.004	0.05	0.1	-	0.006	NA/88
Tebuconazole	0.052 ± 0.006	-	0.5	0.01	-	0.02	NA/96
Insecticides and TP							
Imidacloprid	-	-	0.005	0.02	0	0	100/100

[a] For the calculation of mean and maximum concentrations at UP1, UP2, and DO, a non-detected molecule was set to 0 and an unquantified molecule (above the LOD) was set to half its LOQ, [b] Reduction rates were calculated regarding mean/max pesticide and TP concentrations (%). UP1 concentrations were used when different from UP2 concentrations, in order to take into account the major water input, * Molecules having mean concentrations significantly different between UP1 and DO and/or UP2 and DO (*p-value < 0.05, ** p-value < 0.01, *** p-value < 0.001).

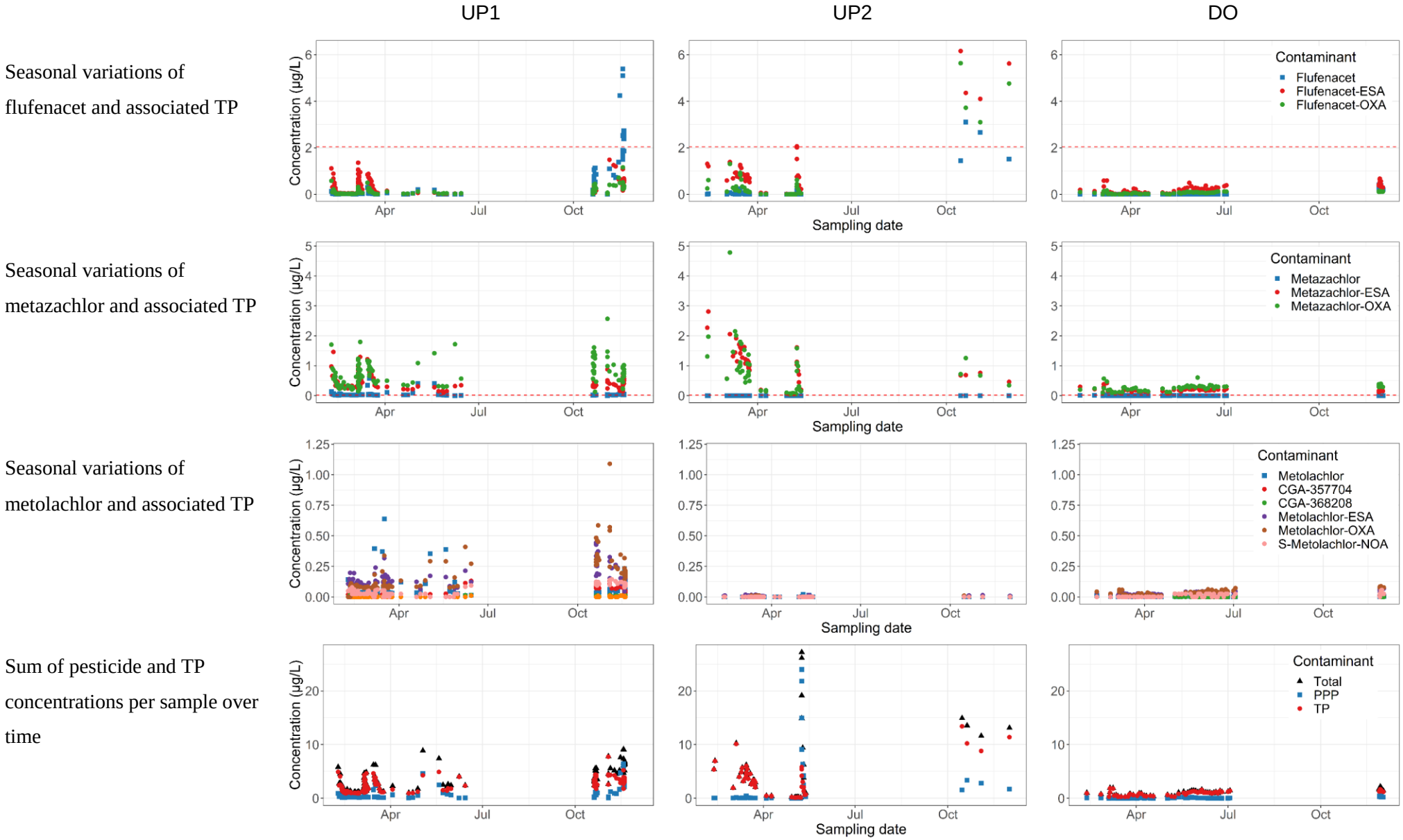


Fig. 3. Seasonal variations in pesticide and associated transformation product (TP) concentrations at UP1, UP2, and DO stations over the study period (February to December 2019). Flufenacet, metazachlor, metolachlor, and sum of pesticide and TP concentrations per sample are represented as a function of time. Dotted red lines stand for algae (*R. subcapitata*) acute 72-hour EC_{50} (2.04 µg/L) for flufenacet, environmental quality standard (0.02 µg/L) for metazachlor. Concentrations below the LOD were set to 0 and those between the LOD and LOQ were set to LOQ/2.

Flufenacet-ESA and OXA were present throughout the whole study period (Fig. 3) with mean concentrations of 0.244 ± 0.02 µg/L and 0.0719 ± 0.006 µg/L, respectively. Metazachlor-ESA and OXA were always present at higher concentrations at DO than their parent compound (Fig. 3) and had mean concentrations of 0.179 ± 0.008 µg/L and 0.263 ± 0.01 µg/L, respectively (Table 3) during the same period. Both metolachlor-ESA and OXA were present in 100% and 82.8% of the water samples (Table 2), with mean concentrations of 0.0394 ± 0.002 µg/L and 0.0422 ± 0.003 µg/L, respectively, throughout the study (Table 3 & Fig. 3).

Reduction rates were calculated for both mean and maximum concentrations (Table 3). When UP1 and UP2 had different values, UP1 was selected for the calculation of the reduction rate, in order to consider the main water input to the pond. For all substances having a calculated mean concentration (FQ > 80%) except atrazine-2-hydroxy, reduction rates were positive, meaning that mean concentrations at DO were lower than those at UP1 and/or UP2. Regarding atrazine-2-hydroxy, its mean concentration at DO was 16% higher than that at UP2, which was not significantly different. Regarding dimethachlor-ESA, flufenacet-ESA, and metazachlor-ESA and OXA, their mean concentrations at DO were significantly lower than those at UP2. The reduction rates of the mean concentrations ranged from 34% for flufenacet-ESA up to 75% for metolachlor-ESA and OXA. The low FQs of DIA-OH and several other compounds including benzamide and dimethachlor did not allow their mean concentrations to be expressed at UP1/UP2, but since they were never quantified at DO, positive reduction rates were expected.

Based on the maximum concentrations (i.e., peak concentrations), reduction rates were mainly positive, meaning that maximum concentrations at DO were lower than those at UP1/UP2. Considering highly quantified compounds, maximum reduction rates ranged from 20% for atrazine-2-hydroxy up to 100% for DIA-OH, benzamide, and eight other compounds (Table 3).

5.1.3.3 Suppression of threshold exceedances events downstream from the pond

In upstream locations and during late 2019, 37 flufenacet exceedance events were detected regarding regulatory acceptable concentration (RAC) 15 exceedance events of EC_{50} for the bioindicator *Raphidocelis subcapitata* (13 at UP1 and 2 at UP2) were detected regarding flufenacet concentrations. In addition, 90 exceedances of the EQS value for metazachlor, set by the WFD (Order of July 27, 2015), were detected at UP1 between February and May, and again in November (Table 4 and Fig. 3).

Mid-May, 8 exceedances of the regulatory acceptable concentration (RAC) values were highlighted for metsulfuron-methyl at UP2 (Table 4). Also, the EQS threshold was exceeded for MCPA mainly at UP1 in May. At DO location, 5 exceedances of RAC values were observed for flufenacet (Table 4).

Table 4: Number of events exceeding environmental/ecotoxicological standards at UP1, UP2, and DO stations.

	Flufenacet		MCPA	Metazachlor	Metsulfuron-methyl
Sampling station					
UP1	33	13	1	90	0
UP2	4	2	8	0	8
DO	5	0	0	0	0
Standard limit (µg/L)	0.357[a]	2.04[b]	0.5[c]	0.019[d]	0.036[e]

[a, e] Regulatory acceptable concentration (RAC), [b] Algae (*Raphidocelis subcapitata*) acute 72-hour EC_{50} *(µg/L)*,[c, d] Environmental quality standard (WFD, 2000/60/CE)

5.1.4 Discussion

5.1.4.1 Occurrence of pesticides and TP in headwater streams

At the very beginning of the headwater streams, mixtures of pesticides and TP were present in surface water (22.5 and 11.3 substances on average at UP1 and UP2, respectively). At DO station, the number of detected substances was found to be 14.6 on average, therefore smaller than at UP1 but greater than at UP2, the reason for the latter observation being a greater number of TP (Fig. 2) coming from UP1. Moreover, TP represented more than half of the substances quantified upstream and downstream from the pond. This result seems to be in agreement with studies carried out in lentic systems, whose characteristics are similar to those of ponds, and which reported the occurrence of metazachlor and flufenacet TP in 39% to 94% of their water samples (Ulrich et al., 2018). In the same way, Fonseca et al. (2019) noted the occurrence of TP in (Spanish) streams, which accounted for 22% of the detected pesticide-related substances. These results call attention to the occurrence of TP in the environment. They show the importance of considering compound mixtures when studying ecotoxicological effects. In a study carried out across several European countries (France, Germany, and the Netherlands) and the United States, Schreiner et al. (2016) revealed, based on the analysis of routine monitoring data (292 compounds for France), the presence of 2 to 5 substances per sample, the majority of which being herbicides. Our results suggest higher levels of contamination of headwater streams with pesticide mixtures (as high as 29 different compounds per sample), especially in areas of intensive agricultural activities. Furthermore, other studies showed an occurrence of TP in surface waters greater than that of the present study. Indeed, Moschet et al. (2014) reported water samples containing between 15 and 25 different TP (as high as 17 in our samples), in rivers with larger agricultural/urbanized catchments

(between 38 km² and 105 km²) than that studied here, potentially representing an even greater source of contamination.

Our analysis suggests a positive effect of the pond on the number of detected substances: by decreasing the number of pesticides and TP, ponds may induce a reduction in ecotoxicity risks (Cedergreen, 2014; Relyea, 2009; Rizzati et al., 2016).

The same trend was observed in Ohio (Midwestern United States), where TP are present at the beginning of channelized agricultural watersheds and mixtures (pesticides and TP) are generally more frequent than single substances. Concentrations depend on treatments types and climatic conditions, and can vary annually and seasonally (Smiley Jr et al., 2014). Therefore, our approach, based on frequent water sampling, appears to be relevant in highlighting the occurrence of TP in headwater streams. The same results were obtained in southwestern Germany, where more than 80% of the water samples coming from studied agricultural headwater streams contained more than 5 substances (pesticides and TP), and half of them showed high concentrations of TP, such as metazachlor-OXA (0.89 µg/L) (Weber et al., 2018). Our results showed higher concentrations for some compounds, with metazachlor-OXA and metolachlor-OXA concentrations exceeding those of Weber et al. (2018) by a factor of 5.3 and 2.75, respectively.

Concerning herbicide parent compounds, flufenacet, metazachlor, and isoproturon were present in our samples, which is consistent with the type of crops grown in the watershed (Table 1) and the importance of herbicides in the crop protection market (Bonanno et al., 2017). Flufenacet was particularly often quantified upstream from the pond, having been applied in the watershed in 2019. Although this herbicide has a relatively low organic carbon sorption coefficient (Koc) of 401 (Lewis et al., 2016), which characterizes it as being moderately mobile, it may be highly mobile in agricultural catchment areas (Willkommen et al., 2019). The latter authors showed significant and continuous leaching of flufenacet soon after application under both dry and wet conditions. Our result tends to confirm this mobility, as flufenacet was applied at the beginning of October, and quantified as early as mid-October (Fig. 3). Metazachlor, which was used in 2017, was also often quantified at UP1 (FQ = 99.2%). It has a relatively low 50% dissipation time (DT50) in soil (6.8 days under field conditions) characterizing a non-persistent compound but it is stable in the water phase (DT50 of 216 days) (Lewis et al., 2016). However, field studies have shown that metazachlor could be detectable in soil up to 170 days after application (LOD of 0.57 ng/g in soil), depending on soil characteristics (Mantzos et al., 2016b). According to Mantzos et al. (2016b), metazachlor is a potential risk for adjacent surface water within the first month after application. However, our results suggest a more lasting presence, even two years after its application on treated lands. Rising aquifers could explain its occurrence in the study streams, but its low leaching potential (GUS = 1.75 according to Lewis et al., 2016) makes it unlikely to reach groundwater bodies during treatment and then be transferred to surface water, like polar molecules, as

TP could do (Hintze et al., 2020). Thus, it can be assumed that quantification of metazachlor over the whole study period resulted from accidental spill or undeclared treatments, but no evidence could confirm it.

Moreover, isoproturon, which had no longer been approved as an agricultural treatment since 2016 (EU 2016/872), was still quantified in water samples but at a level far below the EQS limit value of 1 µg/L. It was typically used in cereal crops to control annual grasses and weeds, and considered as a priority hazardous substance by the WFD because of its high environmental accumulation (Muhammad et al., 2019). This molecule is still frequently detected in surface water samples (Casado et al., 2019; Durak et al., 2020), notably because of its historic use and variable DT50 in soil ranging from 3 to 200 days (Alletto et al., 2006), thus potentially explaining its presence in our samples even though it was not actually used during the sampling period, nor had it been since 2016.

The two fungicides used in the study catchment (i.e., boscalid and tebuconazole) were detected in all UP1 samples and in 100% and 61.5% of UP2 samples, respectively. Boscalid is one of the most widely used succinate dehydrogenase inhibitor (SDHI) fungicides in the world. A recent study (Bénit et al., 2019) has established that human, honeybee, earthworm, and fungal succinate dehydrogenases (SDHs) are all affected by SDHIs. Furthermore, these authors have shown that cell death due to SDHI exposure was significantly accelerated in fibroblasts derived from patients with neurodegenerative diseases. For these reasons, even though this effect has not been highlighted in vivo yet, SDHIs have come under the close scrutiny of phytopharmacovigilance committees. Contamination of surface water by tebuconazole and boscalid has recently been established in an agricultural catchment in Germany (Tauchnitz et al., 2020). Our results confirm Tauchnitz et al.'s findings but with maximum concentrations that were higher by a factor of 10 (0.01 vs. 0.1 µg/L at UP2) and 50 (0.014 vs. 0.5 µg/L at the highest at UP1) for boscalid and tebuconazole, respectively.

Regarding groups of substances formed by pesticides and their respective TP, an overall decrease in FQ was observed for pesticides between the upstream and downstream stations (FQ of 91.7% and 67.3% at UP1 and UP2, respectively, vs. 31.3% at DO for flufenacet). TP tended to remain highly present in the samples (FQ of 100% at UP1, UP2, and DO for both TP of metazachlor). Greater persistence of TP (compared to pesticides) has been established for metazachlor and flufenacet in waterbodies (Ulrich et al., 2018), which thus can explain their detection at high concentration in the water sampled in the present study, even downstream from the pond.

5.1.4.2 Pesticides and TP concentrations in agricultural headwater streams and pond-inducded reduction rates

A significant decrease in mean concentrations (p-value < 0.001) was observed between UP1/UP2 and DO stations (3.5 ± 0.2 µg/L and 5.3 ± 0.9 at UP1 and UP2, respectively, vs. 1.09 ± 0.07 µg/L at DO).

Such a decrease was observed for 7 different substances. A clear buffering of contaminant peaks was also observed, with a maximum of 27.2 µg/L at UP2 compared to 2.16 µg/L at DO. Reduction in pesticide concentrations between upstream and downstream rivers has already been demonstrated for ponds, with reduction rates of up to 99% (Gaillard et al., 2016, 2015), as well as for constructed wetlands, which showed variable reduction rates (Budd et al., 2009; Gaullier et al., 2019; Tournebize et al., 2017; Vymazal and Březinová, 2015). Our results indicate a similar trend not only for pesticides, with a 100% reduction rate for several substances such as dimethachlor, isoproturon, and metsulfuron-methyl, but also for TP such as benzamide, dimethachlor-OXA, and DIA-OH. Such retention effect was never highlighted in such an extent, at sampling as well as molecular diversity levels. Considering pesticides and TP, the mean reduction rates of their mean concentrations were 100% and 72.4% ± 8.9%, respectively. Better reduction rates were observed for parent compounds, reflecting potentially greater stability of TP, which may be less affected by abiotic and biotic processes occurring in the pond (Picó and Barceló, 2015). Atrazine-2-hydroxy had the lowest reduction rate of maximum concentration as compared to the other TP, which may be explained by its great persistence (with a DT50 potentially as high as 164 days; Lewis et al., 2016) or low volatility (with a Henry's law constant at 25°C of 6.36e-8 Pa/m³/mol). Atrazine and its TP have been reported to be highly persistent in water and soil (Jablonowski et al., 2011). These authors showed that, in Germany, atrazine was the most abundant pesticide in groundwater samples even after having been banned from use for 15 years. Schreiner et al. (2016) have also reported high atrazine and atrazine TP contamination in France, Germany, the Netherlands, and the USA, and identified them as being among the most detected pesticides and TP. The persistence of atrazine-2-hydroxy, combined with the continuous release of atrazine TPs from surrounding agricultural lands being then transported by the main tributaries of the pond (FQs of 60.3% and 94.2% at UP1 and UP2, respectively) and subsurface flows, may thus explain their occurrence at DO station.

It was surprising to observe, on the one hand, the presence of TPs upstream from the pond and, on the other hand, their diversity (10 ≤ TPs ≤ 17 at UP1) (Fig. 2). Indeed, the pond can be seen as a degrading environment, thus leading to increased TP presence downstream from the pond. Their presence upstream reflected high contamination at the beginning of the study headwater streams. Such contamination is related to the soil transformation that takes place between the time of treatment application (Raina et al., 2011), the first rain events post application, and rain events heavy enough to lead to the transportation of these substances (Ulrich et al., 2018).

Nevertheless, by showing the occurrence of TP at a stable high concentration (6.2 µg/L for flufenacet-ESA at UP2) over a long period of time, we highlighted that they should be more considered in monitoring programs. Maximum concentrations of metazachlor and flufenacet TP were particularly high in our samples compared to those of Ulrich et al. Flufenacet-ESA and OXA were quantified at a maximum concentration of 6.2 µg/L (vs. 1.9 in Ulrich et al.) and 5.6 µg/L (vs. less than 0.75 µg/L in Ulrich et al.), respectively, and metazachlor-OXA was quantified at 4.8 µg/L at its highest compared to

less than 4 µg/L in Ulrich et al. TP were found to be at higher concentration than their parent substances, which could potentially be correlated to the time of treatment of arable lands, as well as to molecule characteristics. A high FQ of flufenacet in UP1 and UP2 samples may have been caused by direct transfer from arable lands, after pre-emergent treatment in October. Having both pesticides and TP at UP1 and UP2 stations is explained by winter treatments (of 2019 and potentially of previous years) and specific flufenacet characteristics. Longer DT50 have been estimated under laboratory conditions, correlated with soil clay content (Gupta and Gajbhiye, 2002), and even higher DT50 have been determined in field studies, ranging from 117 up to 145 days (Marín-Benito et al., 2020). Flufenacet will be slowly degraded in treated soils, leading to the formation of TP. However, the parent molecule will also be present when heavy rainfall occurs, explaining the simultaneous presence of pesticides and TP in water (Willkommen et al., 2019).

Moreover, it raises the question of monitoring pesticide occurrences and concentrations without taking into account related TP, which may be, on average, more concentrated (0.459 ± 0.02 µg/L and 0.728 ± 0.04 µg/L for metazachlor-ESA and OXA, respectively, vs. 0.0473 ± 0.007 µg/L for metazachlor at UP1) and persistent (Fig. 3). Studies that question the relevance of TP in control and monitoring programs agree and highlight the need to include these substances on official lists. However, given the range of potential substances to be monitored, prioritizing pertinent TP is necessary (Melin et al., 2020). Ecotoxicological effects should be considered, which is the approach adopted by the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health, and Safety (ANSES). Furthermore, the selection of the TP to be analyzed should be based on extensive environmental monitoring data (regarding the number of substances searched for and study times), as has been done in the present study, to determine TP actually occurring in anthropized natural environments (Fig. 2).

Contrary to Gaillard et al. (2016), no isoproturon increase was observed in DO samples. This may be due to a decrease in overall pollution, since the substance was banned from agricultural use, or to a difference in sampling strategy. The strategy used in the present study is potentially more precise because based on stream flows. Thus, we were less likely to miss isoproturon peaks at upstream stations during heavy precipitation events, which represent crucial leaching events (Beulke et al., 2002; Filipović et al., 2016).

Counter-intuitively, the pond did not release TP having formed because of hydraulic conditions through biotic (Vidali, 2001; Zablotowicz et al., 2004) and abiotic (Sarmah and Sabadie, 2002) transformation processes. Indeed, they were already present upstream from the pond (Fig. 3), which, however, may have increased their dissipation via these biotic and abiotic processes, allowing concentration reductions downstream. The year 2019 was marked by sparse rainfall, which resulted in incomplete filling of the pond and thus water not reaching the spillway. As a result, hydraulic residence time, normally close to 3 months, was increased to 7.7 months; it is thus likely that TP reaching and forming in the pond were

degraded over a longer period of time, explaining such effective reduction between UP1/UP2 and DO stations. The importance of hydraulic residence time has indeed already been highlighted for parent molecules (Stehle et al., 2011).

It is also relevant to consider the storage/release capacities of the pond between the sediment compartment and the water column (Vallée et al., 2014). Indeed, according to their characteristics, pesticides and TP are likely to have a high affinity for particulate matter, thus being added to the sediment compartment. It is generally accepted that the sorption coefficient (Koc) and the octanol/water partition coefficient (LogP) of pesticides are good indicators of their fate in waterbodies, and of their binding to suspended matter (Boithias et al., 2014; Vryzas, 2018). The importance of the sediment compartment in the retention of contaminants, whether pesticides or TP, should therefore also be considered and explored in order to explain the observed upstream/downstream difference.

Finally, it is also important to take into account the dilution effect induced by the pond. Studies focusing on large rivers have shown that pesticide loads are strongly correlated with hydrological parameters, showing a decrease in concentrations in downstream locations where water volumes are large (Climent et al., 2019). For compounds occasionally detected or quantified at UP1 and UP2 but not at DO, such as DIA-OH, benzamide, DPC, Me-DPC, dimethachlor, metsulfuron-methyl, and imidacloprid, and thus having a maximum reduction rate of 100%, dilution may explain the upstream/downstream reduction. All these substances had FQ lower than 20%, and for some of them less than 1% (DIA-OH and benzamide) at UP1 or UP2 location, and were never quantified at DO. They were likely to have remained undetected in the pond and at DO location (regardless of low LOD) because of large water volumes and possibly intra pond transformation processes.

5.1.4.3 Suppression of threshold exceedances events downstream from the pond

A total of 159 exceedances of environmental/ecotoxicological standards were observed over the whole sampling period at UP1 and UP2 stations, as against 5 at DO station (Table 4).

MCPA and metsulfuron-methyl are compounds used in cereal crops, and their occurrence at UP2 could be explained by cultivation upstream from the sampling station (see Section 2.1). The presence of tebuconazole could be linked to the type of crops grown in the watershed in previous years (see Section 2.1). It has been reported to have moderate to high persistence depending on soil properties, explaining possible leaching events even though not applied during the study period (Lewis et al., 2016).

In Europe, studies have shown that pesticide concentration thresholds are exceeded in water streams during site-sampling events (Casado et al., 2019; Schreiner et al., 2016; Szöcs et al., 2017; Weber et al., 2018). These events are strongly correlated with pesticide treatments (Zivan et al., 2016) but highly variable because they depend on environmental conditions and substance intrinsic properties such as solubility or soil sorption (Kellogg et al., 2002). Flufenacet was used as winter treatment in late 2019

when precipitation levels were high, thus leaving little time for compound transformation to occur and inducing direct runoff from arable lands. Low stable concentrations were observed at the beginning of the study period (Fig. 3), suggesting that most of the applied doses had already been washed off during rainfall events of late 2018. Flufenacet is well documented, and it is admitted that first runoff events will induce major transport after application (Milan et al., 2013), and then potential toxic effects on aquatic organisms like the bioindicator R.subcapitata. Our high frequency sampling indicated peaks of flufenacet (33 events at UP1 and 4 at UP2) from October until the end of December, suggesting significant chronic toxicity risks for aquatic organisms. Regarding metazachlor, concentrations were less variable along the study period (reaching 0.6 µg/L at UP1), but higher concentrations were observed at the beginning, in accordance with rapeseed treatment (Fig. 3). Major runoff is expected after rainfall events in treatment periods (Mantzos et al., 2016a). Both of these compounds are characterized by low to moderate Koc and are thus likely to be transported by surface and subsurface runoff during precipitation events.

Regarding total pesticide and TP concentrations and the 44 exceedance events induced (Table 4 & Fig. 3), it is important to note that they take into account all 67 investigated substances (pesticides and TP). If we consider only parent molecules, then only 7 samples showed concentrations above the established threshold (5 events at UP2 and 2 at UP1). In both cases, exceeding events were only detected at UP locations, bringing to the fore the positive effect of the pond on pesticide and TP mixture contamination in agricultural headwater streams. TP were highly present in our water samples; their inclusion in regulations, such as EQS, but also in ecotoxicological risk assessments in the future therefore seems relevant. Nevertheless, many ecotoxicological standards and environmental limits are missing from the literature and pesticide databases. For instance, INERIS provided environmental and toxicity thresholds for 68% of the 28 pesticides monitored in the present study, but only 3% of the 39 TP. Therefore, there is an urgent need to obtain toxicity data on these compounds whose occurrence has been evidenced in the natural environment, such as in headwater streams.

5.1.5 Conclusion

Headwater streams are of prime importance when considering the chemical status of surface water. Our study emphasizes their contamination by pesticides and TP, when located in an agricultural watershed. We detected a minimum of 5-compounds mixtures in each sample and highlighted that regardless of the sampling location, TP represented more than half of the detected and quantified substances. Considering that their concentrations were, in some samples, higher than those of their parent molecules, it seems essential to collect data on them in anthropized environments. Our results showed large pesticide and TP mixtures in water, and suggested several relevant compounds, such as flufenacet TP, to be included in monitoring lists in the future.

The buffer effect of the pond was brought to the fore by the decrease in the diversity of substances occurring in downstream water. Indeed, by reducing mixture diversity it may be able to protect downstream ecosystems from toxicity and the occurrence of synergic and/or additive effects. Finally, exceedances of guidance and threshold values were observed during sampling for several pesticide concentrations upstream from the pond. No exceedances were detected downstream from the pond, but these results should be interpreted with caution as many guidance values were missing concerning TP.

The question raised, then, relates to underlying processes inducing such an upstream/downstream difference. A dilution effect should not be ruled out, and reconciling concentration data with waterflows should make it possible to overcome the biases induced by this approach. Moreover, intra-pond sampling of the sedimentary matrix should make it possible in future work to highlight its role in pesticide and TP dynamics, the storage of a substantial part of the contaminants being a relevant hypothesis.

The demonstration of the prolonged presence and high concentration of TP highlights the importance of their inclusion in ecotoxicological studies, especially when several substances are combined, which is likely to occur repeatedly and on a scale as small as the watershed. Regarding the understanding of the fate of pesticides in the environment, as well as their dynamics, TP analysis is required to avoid missing this insidious contamination.

Funding

This research was carried out within the REPONSE project, funded by the Rhin-Meuse Water Agency and the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES).

Declaration of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

The authors are sincerely grateful to A. and H. L'huillier for their significant help during sampling, and for providing access to the study pond. They also thank Mr. Nicolai Miguel of the Rhine-Meuse Water Agency for his help and advice in the selection of relevant pesticides and transformation products to be monitored. Finally, they would like to thank L. Pasquini, C. Hollard, and M-C. Clavos for their work during sample analysis. Finally, the authors sincerely thank ABC translation for the proofreading work done.

References

Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P., Bergheaud, V., 2006. Effects of temperature and water content on degradation of isoproturon in three soil profiles. Chemosphere 64, 1053–1061. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.c

hemosphere.2005.12.004

Bartout, P., Touchart, L., 2018. THE LIMNIC FOOTPRINT INDEX, in: Proceedings Air and Water Components of the Environment. pp. 137–145.

Bénit, P., Kahn, A., Chretien, D., Bortoli, S., Huc, L., Schiff, M., Favier, J., Gressens, P., Rak, M., Rustin, P., 2019. Evolutionarily conserved susceptibility of the mitochondrial respiratory chain to SDHI pesticides and its consequence on the impact of SDHIs on human cultured cells. PLoS One 1–20. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0224132

Beulke, S., Brown, C.D., Fryer, C.J., Walker, A., 2002. Lysimeter study to investigate the effect of rainfall patterns on leaching of isoproturon. Pest Manag. Sci. 58, 45–53. https://doi.org/10.1002/ps.419

Boithias, L., Sauvage, S., Srinivasan, R., Leccia, O., Sánchez-Pérez, J.M., 2014. Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. Catena 119, 97–103. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.03.013

Bonanno, A., Materia, V.C., Venus, T., Wesseler, J., 2017. The Plant Protection Products (PPP) Sector in the European Union: A Special View on Herbicides. Eur. J. Dev. Res. 29, 575–595. https://doi.org/10.1057/s41287-017-0088-1

Budd, R., O'Geen, A., Goh, K.S., Bondarenko, S., Gan, J., 2009. Efficacy of Constructed Wetlands in Pesticide Removal from Tailwaters in the Central Valley, California. Environ. Sci. Technol. 43, 2925–2930. https://doi.org/10.1021/es802958q

Bunzel, K., Liess, M., Kattwinkel, M., 2014. Landscape parameters driving aquatic pesticide exposure and effects. Environ. Pollut. 186, 90–97. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.021

Burgess, M., Pimentel, D., 2014. Integrated pest management: Pesticide problems, vol.3. Integr. Pest Manag. Pestic. Probl. Vol.3 1–474. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7796-5

Carson, R., 1962. Silent Spring.

Carvalho, F.P., 2017. Pesticides, environment, and food safety. Food Energy Secur. 6, 48–60. https://doi.org/10.1002/fes3.108

Casado, J., Brigden, K., Santillo, D., Johnston, P., 2019. Screening of pesticides and veterinary drugs in small streams in the European Union by liquid chromatography high resolution mass spectrometry. Sci. Total Environ. 670, 1204–1225. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.207

Cedergreen, N., 2014. Quantifying synergy: A systematic review of mixture toxicity studies within environmental toxicology.

PLoS One 9. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0096580

Chow, R., Scheidegger, R., Doppler, T., Dietzel, A., Fenicia, F., Stamm, C., 2020. A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends. Water Res. X 9, 100064. https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100064

Climent, M.J., Herrero-Hernández, E., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Pedreros, P., Urrutia, R., 2019. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. Environ. Pollut. 251, 90–101. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.117

Dhananjayan, V., Jayakumar, S., Ravichandran, B., 2020. Conventional Methods of Pesticide Application in Agricultural Field and Fate of the Pesticides in the Environment and Human Health, in: K. R. R., Thomas S., Volova T., K.J. (Ed.), Controlled Release of Pesticides for Sustainable Agriculture. Springer, Cham, pp. 1–39. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23396-9_1

Dodds, W.K., Oakes, R.M., 2008. Headwater influences on downstream water quality. Environ. Manage. 41, 367–377. https://doi.org/10.1007/s00267-007-9033-y

Drożdżyński, D., 2008. Studies on residues of pesticides used in rape plants protection in surface waters of intensively exploited arable lands in Wielkopolska province of Poland. Ann Agric Env. Med 231–235.

Durak, J., Rokoszak, T., Skiba, A., Styszko, K., 2020. Environmental risk assessment of priority biocidal substances on Polish surface water sample. Environ. Sci. Pollut. Res. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-020-11581-7

FAO, 2020. FAOSTAT [WWW Document]. Agri-environmental Indic. / Pestic. URL http://www.fao.org/faostat/en/#data/EP (accessed 11.10.20).

Filipović, V., Coquet, Y., Pot, V., Houot, S., Benoit, P., 2016. Modeling water and isoproturon dynamics in a heterogeneous soil profile under different urban waste compost applications. Geoderma 268, 29–40. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.01.009

Fonseca, E., Renau-Pruñonosa, A., Ibáñez, M., Gracia-Lor, E., Estrela, T., Jiménez, S., Pérez-Martín, M.Á., González, F., Hernández, F., Morell, I., 2019. Investigation of pesticides and their transformation products in the Júcar River Hydrographical Basin (Spain) by wide-scope high-resolution mass spectrometry screening. Environ. Res. 177, 108570. https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108570

Gaillard, J., Thomas, M., Iuretig, A., Pallez, C., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2016. Barrage fishponds: Reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in headwater streams. J. Environ. Manage. 169, 261–271. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.035

Gaillard, J., Thomas, M., Lazartigues, A., Bonnefille, B., Pallez, C., Dauchy, X., Feidt, C., Banas, D., 2015. Potential of barrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 23–35. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5378-6

Gaullier, C., Baran, N., Dousset, S., Devau, N., Billet, D., Kitzinger, G., Coisy, E., 2019. Wetland hydrodynamics and mitigation of pesticides and their metabolites at pilot-scale. Ecol. Eng. 136, 185–192. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.06.019

Gregoire, C., Elsaesser, D., Huguenot, D., Lange, J., Lebeau, T., Merli, A., Mose, R., Passeport, E., Payraudeau, S., Schütz, T., Schulz, R., Tapia-Padilla, G., Tournebize, J., Trevisan, M., Wanko, A., 2009. Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems. Environ. Chem. Lett. 7, 205–231. https://doi.org/10.1007/s10311-008-0167-9

Gruchlik, Y., Linge, K., Joll, C., 2018. Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review. J. Environ. Manage. 206, 202–214. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.020

Gupta, S., Gajbhiye, V.T., 2002. Effect of concentration, moisture and soil type on the dissipation of flufenacet from soil. Chemosphere 47, 901–906. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00017-6

Hernández, F., Sancho, J. V, Ibáñez, M., Grimalt, S., 2008. Investigation of pesticide metabolites in food and water by LC-TOF-MS. TrAC Trends Anal. Chem. 27, 862–872. https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.08.011

Hintze, S., Glauser, G., Hunkeler, D., 2020. Influence of surface water – groundwater interactions on the spatial distribution of pesticide metabolites in groundwater. Sci. Total Environ. 733, 139109. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139109

Infoclimat [WWW Document], 2020. URL https://www.infoclimat.fr/climatologie/annee/2019/buhl-lorraine/valeurs/000C0.html (accessed 11.11.20).

Jablonowski, N.D., Schäffer, A., Burauel, P., 2011. Still present after all these years: Persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. Environ. Sci. Pollut. Res. 18, 328–331. https://doi.org/10.1007/s11356-010-

0431-y

Kaur, H., Garg, H., 2014. Pesticides: Environmental Impacts and Management Strategies. Pestic. - Toxic Asp. https://doi.org/10.5772/57399

Kellogg, R.L., Nehring, R.F., Grube, A., Goss, D.W., Plotkin, S., 2002. Environmental Indicators of Pesticide Leaching and Runoff from Farm Fields. Agric. Product. 213–256. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0851-9_9

Kim, K.H., Kabir, E., Jahan, S.A., 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. Sci. Total Environ. 575, 525–535. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009

Lazartigues, A., Banas, D., Feidt, C., Brun-Bellut, J., Thomas, M., 2012. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France Part I: Site characterization and water quality. Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 2802–2812. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0784-5

Lazartigues, A., Thomas, M., Cren-Olivé, C., Brun-Bellut, J., Le Roux, Y., Banas, D., Feidt, C., 2013. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France. Part II: Residues of 13 pesticides in water, sediments, edible fish and their relationships. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 117–125. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1167-7

Lefrancq, M., Jadas-Hécart, A., La Jeunesse, I., Landry, D., Payraudeau, S., 2017. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. Sci. Total Environ. 587–588, 75–86. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.022

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. Hum. Ecol. Risk Assess. 22, 1050–1064. https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242

Lorenz, S., Rasmussen, J.J., Süß, A., Kalettka, T., Golla, B., Horney, P., Stähler, M., Hommel, B., Schäfer, R.B., 2017. Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. Hydrobiologia 793, 213–224. https://doi.org/10.1007/s10750-016-2973-6

Mantzos, N., Hela, D., Karakitsou, A., Antonopoulou, M., Konstantinou, I., 2016a. Dissipation and runoff transport of metazachlor herbicide in rapeseed cultivated and uncultivated plots in field conditions. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 20517–20527. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7233-9

Mantzos, N., Hela, D., Karakitsou, A., Antonopoulou, M., Konstantinou, I., 2016b. Dissipation and runoff transport of

metazachlor herbicide in rapeseed cultivated and uncultivated plots in field conditions. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 20517–20527. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7233-9

Marín-Benito, J.M., Carpio, M.J., Mamy, L., Andrades, M.S., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., 2020. Field measurement and modelling of chlorotoluron and flufenacet persistence in unamended and amended soils. Sci. Total Environ. 725, 138374. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138374

Melin, J., Guillon, A., Enault, J., Esperanza, M., Dauchy, X., Bouchonnet, S., 2020. How to select relevant metabolites based on available data for parent molecules: Case of neonicotinoids, carbamates, phenylpyrazoles and organophosphorus compounds in French water resources. Environ. Pollut. 265, 114992. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114992

Meyer, J.L., Strayer, D.L., Wallace, J.B., Eggert, S.L., Helfman, G.S., Leonard, N.E., Judy, L., Strayer, D.L., Wallace, J.B., Eggert, S.L., Helfman, G.S., Leonard, N.E., 2007. The contribution of headwater streams to biodiversity in river networks 43. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00008.x

Milan, M., Ferrero, A., Letey, M., De Palo, F., Vidotto, F., 2013. Effect of buffer strips and soil texture on runoff losses of flufenacet and isoxaflutole from maize fields. J. Environ. Sci. Heal. Part B 48, 1021–1033. https://doi.org/10.1080/03601234.2013.824239

Muhammad, M., Rasul Jan, M., Shah, J., Ara, B., 2019. Determination of Isoproturon in Environmental Samples using the QuEChERS Extraction-Spectrofluorimetric Method. Environ. Toxicol. Chem. 38, 2614–2620. https://doi.org/10.1002/etc.4589

Osborne, J.L., 2012. Bumblebees and pesticides. Nature 491, pages, 3–5.

Özkara, A., Akyil, D., Konuk, M., 2016. Pesticides, Environmental Pollution, and Health. Environ. Heal. Risk - Hazard. Factors to Living Species 3–28. https://doi.org/10.5772/63094

Phillips, P.J., Wall, G.R., Thurman, E.M., Eckhardt, D.A., Vanhoesen, J., 1999. Metolachlor and its metabolites in tile drain and stream runoff in the canajoharie creek watershed. Environ. Sci. Technol. 33, 3531–3537. https://doi.org/10.1021/es9811997

Picó, Y., Barceló, D., 2015. Transformation products of emerging contaminants in the environment and high-resolution mass spectrometry: A new horizon. Anal. Bioanal. Chem. 407, 6257–6273. https://doi.org/10.1007/s00216-015-8739-6

Pimentel, D., 2005. Environmental and economic costs of the application of pesticides primarily in the United States. Environ. Dev. Sustain. 7, 229–252. https://doi.org/10.1007/s10668-005-7314-2

Portail Substances Chimiques [WWW Document], 2009. URL www.ineris.fr/substances

Raina, R., Etter, M.L., Buehler, K., Starks, K., Yowin, Y., 2011. Phenoxyacid Herbicides in Stormwater Retention Ponds: Urban Inputs. Am. J. Anal. Chem. 02, 962–970. https://doi.org/10.4236/ajac.2011.28112

Rasmussen, J.J., McKnight, U.S., Loinaz, M.C., Thomsen, N.I., Olsson, M.E., Bjerg, P.L., Binning, P.J., Kronvang, B., 2013. A catchment scale evaluation of multiple stressor effects in headwater streams. Sci. Total Environ. 442, 420–431. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.076

Relyea, R.A., 2009. A cocktail of contaminants: How mixtures of pesticides at low concentrations affect aquatic communities. Oecologia 159, 363–376. https://doi.org/10.1007/s00442-008-1213-9

Rizzati, V., Briand, O., Guillou, H., Gamet-Payrastre, L., 2016. Effects of pesticide mixtures in human and animal models: An update of the recent literature. Chem. Biol. Interact. 254, 231–246. https://doi.org/10.1016/j.cbi.2016.06.003

Rousis, N.I., Bade, R., Bijlsma, L., Zuccato, E., Sancho, J. V, 2017. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy. Environ. Res. 156, 31–38. https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.013

Sarmah, A.K., Sabadie, J., 2002. Hydrolysis of Sulfonylurea Herbicides in Soils and Aqueous Solutions : a Review. J. Agric. food Chem. 50, 6253–6265.

Schreiner, V.C., Szöcs, E., Bhowmik, A.K., Vijver, M.G., Schäfer, R.B., 2016. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. Sci. Total Environ. 573, 680–689. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.163

Schuhmann, A., Klammler, G., Weiss, S., Gans, O., Fank, J., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H., 2019. Degradation and leaching of bentazone, terbuthylazine and S-metolachlor and some of their metabolites: A long-term lysimeter experiment. Plant, Soil Environ. 65, 273–281. https://doi.org/10.17221/803/2018-PSE

Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., Sidhu, G.P.S., Handa, N., Kohli, S.K., Yadav, P., Bali, A.S., Parihar, R.D., Dar, O.I., Singh, K., Jasrotia, S., Bakshi, P., Ramakrishnan, M., Kumar, S., Bhardwaj, R., Thukral, A.K., 2019. Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. SN Appl. Sci. 1, 1446. https://doi.org/10.1007/s42452-019-

1485-1

Smiley Jr, P.C., King, K.W., Fausey, N.R., 2014. Agriculture , Ecosystems and Environment Annual and seasonal differences in pesticide mixtures within channelized agricultural headwater streams in central Ohio. "Agriculture, Ecosyst. Environ. 193, 83–95. https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.04.022

Stehle, S., Elsaesser, D., Gregoire, C., Imfeld, G., Niehaus, E., Passeport, E., Payraudeau, S., Schäfer, R.B., Tournebize, J., Schulz, R., 2011. Pesticide Risk Mitigation by Vegetated Treatment Systems: A Meta-Analysis. J. Environ. Qual. 40, 1068–1080. https://doi.org/10.2134/jeq2010.0510

Strahler, A., 1952. Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. Bull. Geol. Soc. Am. 63, 1117–1142. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1952)63

Szöcs, E., Brinke, M., Karaoglan, B., Schäfer, R.B., 2017. Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. Environ. Sci. Technol. 51, 7378–7385. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00933

Tauchnitz, N., Kurzius, F., Rupp, H., Schmidt, G., Hauser, B., Schrödter, M., Meissner, R., 2020. Assessment of pesticide inputs into surface waters by agricultural and urban sources - A case study in the Querne/Weida catchment, central Germany. Environ. Pollut. 267, 115186. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115186

Tournebize, J., Chaumont, C., Mander, Ü., 2017. Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. Ecol. Eng. 103, 415–425. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.02.014

Tournebize, J., Gramaglia, C., Birmant, F., Bouarfa, S., Chaumont, C., Vincent, B., 2012. Co-design of constructed wetlands to mitigate pesticide pollution in a drained catch-basin: a solution to improve groundwater quality. Irrig. Drain. 61, 75–86.

Tournebize, J., Passeport, E., Chaumont, C., Fesneau, C., Guenne, A., Vincent, B., 2013. Pesticide de-contamination of surface waters as a wetland ecosystem service in agricultural landscapes. Ecol. Eng. 56, 51–59. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.06.001

Ulrich, U., Hörmann, G., Unger, M., Pfannerstill, M., Steinmann, F., Fohrer, N., 2018. Lentic small water bodies: Variability of pesticide transport and transformation patterns. Sci. Total Environ. 618, 26–38. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.032

Vallée, R., Dousset, S., Billet, D., Benoit, M., 2014. Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a

constructed agricultural drainage ditch or pond. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 4895–4905. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1840-5

Vallée, R., Dousset, S., Schott, F.X., Pallez, C., Ortar, A., Cherrier, R., Munoz, J.F., Benoît, M., 2015. Do constructed wetlands in grass strips reduce water contamination from drained fields? Environ. Pollut. 207, 365–373. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.027

van Lexmond, M.B., Bonmatin, J.M., Goulson, D., Noome, D.A., 2015. Worldwide integrated assessment on systemic pesticides global collapse of the entomofauna: Exploring the role of systemic insecticides. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 1–4. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3220-1

Vidali, M., 2001. Bioremediation . An overview *. Pure Appl. Chem 73, 1163–1172.

Vryzas, Z., 2018. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. Curr. Opin. Environ. Sci. Heal. 4, 5–9. https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.001

Vymazal, J., Březinová, T., 2015. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review. Environ. Int. 75, 11–20. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.026

Weber, G., Christmann, N., Thiery, A., Martens, D., Kubiniok, J., 2018. Pesticides in agricultural headwater streams in southwestern Germany and effects on macroinvertebrate populations. Sci. Total Environ. 619–620, 638–648. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.155

Willkommen, S., Pfannerstill, M., Ulrich, U., Guse, B., Fohrer, N., 2019. How weather conditions and physico-chemical properties control the leaching of flufenacet, diflufenican, and pendimethalin in a tile-drained landscape. Agric. Ecosyst. Environ. 278, 107–116.

Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., Lerch, R.N., Knight, S.S., 2004. Dynamics of Herbicide Concentrations in Mississippi Delta Oxbow Lakes and the Role of Planktonic Microorganisms in Herbicide Metabolism 134–149. https://doi.org/10.1021/bk-2004-0877.ch010

Zivan, O., Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2016. Airborne organophosphate pesticides drift in Mediterranean climate: The importance of secondary drift. Atmos. Environ. 127, 155–162. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.003

5.1.6 Résultats complémentaires

Afin de répondre aux attentes de certains *reviewers* durant le processus de soumission, plusieurs molécules ont été extraites de la liste des composés discutés (N = 23), notamment du fait de leur stabilité limitée dans les flacons en polyéthylène (Annexe 4). Les molécules extraites ne sont jamais détectées dans les échantillons d'eau, à l'exception du prosulfocarbe et du TCP (Tableau 8).

Tableau 9. Fréquences de détection et de quantification du prosulfocarbe et du TCP (3,5,6-trichloro-2-pyridinol) aux différentes stations de prélèvements durant la période d'échantillonnage

Composé	FD UP1[c]	FD UP2	FD DO	FQ UP1[d]	FQ UP2	FQ DO	Max UP[e]	Max DO	Réduction
Prosulfocarbe	55,4	9,6	21,9	34,7	1,9	21,9	0,3	0,03	90 %
TCP	1,7	1,9	3,1	0	0	1,6	0,01	0,02	-100 %

[a] LOD: Limites de détection (µg/L), [b] LOQ: Limites de quantification (µg/L), [c]FD: Fréquences de détection (>LOQ) du prosulfocarbe et du TCP (%), [d]FQ: Fréquences de quantification (>LOD) du prosulfocarbe et du TCP (%), [e]Max : Concentration maximale observée durant l'année (µg/L)

Uniquement à la station UP1, 7 évènements de dépassement de valeur guide environnementale (VGE, 0,1 µg/L) pour le prosulfocarbe ont été enregistrés au cours du mois de novembre (Figure 49). A l'aval, aucun dépassement n'a été observé durant la période de prélèvement.

Le prosulfocarbe est un herbicide de post-émergence, appliqué sur diverses cultures (*e.g.*, pommes de terre, blé et orge d'hiver). Sur le bassin versant, il a été utilisé en octobre 2017 d'après les informations fournies par l'agriculteur. Ce composé présente un coefficient de sorption élevé (K_{oc} = 1530, et K_{foc}= 1693, tableau 7) et n'est pas persistant dans les sols (DT_{50} comprise entre 9,8 et 11,9 jours), mais est stable dans l'eau, et les sédiments (DT_{50} = 214 jours dans les sédiments). Cependant, il est stable dans l'eau et les sédiments (DT_{50} = 214 jours dans les sédiments), et est potentiellement sujet à volatilisation (H=0,0152 Pa/m^3/mol). Il est généralement mis en évidence qu'une fois arrivé en étang, le prosulfocarbe aura tendance à être stocké dans les sédiments (EFSA, 2017).

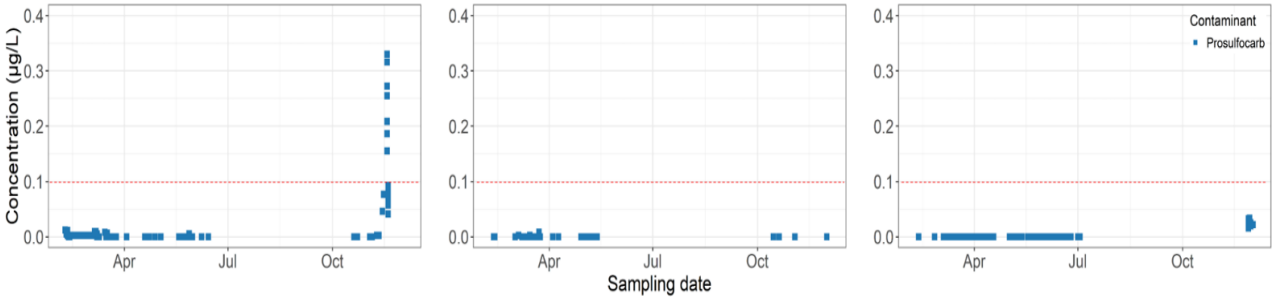


Figure 49. Evolutions des concentrations en prosulfocarbe au cours de l'année aux différentes stations de prélèvement. De gauche à droite UP1, UP2 et DO. En pointillés rouges, la valeur guide environnementale (0,1 µg/L).

Malgré le fait que la stabilité dans les flacons soit nulle (0 jour selon les tests de stabilité), les concentrations en prosulfocarbe détectées sont supérieures à la VGE fournie par l'INERIS (2014). Celle-

ci concerne les eaux destinées à la production d'eau potable et représente une valeur moyenne annuelle. Il est donc nécessaire de mitiger l'impact de ces données ponctuelles. Concernant les eaux douces non destinées à la production d'eau potable, la VGE est de 0,4 µg/L. En considérant le fait que les concentrations quantifiées ici sont potentiellement inférieures aux concentrations réellement observables *in situ*, les risques de dépassement de ces valeurs sont par conséquent non négligeables. Une expérimentation supplémentaire pourrait être réalisée avec un flaconnage en acier inoxydable ou en verre (Climent et al., 2019; Ulrich et al., 2018), afin de mieux caractériser sa présence en tête de BV par exemple.

5.2 Distribution of pesticides and some of their transformation products in a small lentic waterbody: fish, water and sediment contamination in an agricultural watershed

L'article présenté dans cette partie est actuellement *under review* dans la revue *Environmental Pollution* (IF 6,7) depuis avril 2021.

Précédemment, nous avons mis en évidence la présence de plusieurs pesticides dans la zone d'étude (jusqu'à 12 substances actives différentes dans un seul échantillon d'eau) et ce, dès les premiers mètres du réseau hydrographique (Chapitre 5.1). De même l'étang, quand il est positionné sur ces cours d'eau de tête de BV, peut tamponner les concentrations de certains contaminants, aussi bien les PPP que les TP.

Comme dans de nombreuses régions du monde, ces étangs peuvent représenter des outils de production piscicole extensive. En Lorraine, ces masses d'eau artificielles sont souvent utilisées depuis plusieurs siècles dans le but de produire du poisson. Ils ont été construits par barrage de l'écoulement naturel des ruisseaux et la majorité des écoulements d'eau sur le bassin versant agricole permet ainsi leur remplissage. Cependant, cette relation BV/étang peut également induire le transport de contaminants, depuis les terres arables vers la masse d'eau et la production piscicole est donc potentiellement exposée à cette contamination. Pourtant, la littérature scientifique est lacunaire dans ce domaine, que ce soit au niveau des PPP ou de leurs TP. Leurs détections et quantifications dans plusieurs des matrices de l'étang apparaissent donc comme pertinentes d'un point de vue écologique (dynamique des contaminants dans un écosystème défini) mais également sanitaire (risque de transfert à l'homme *via* la consommation de poisson). En effet, l'ichtyofaune occupe des niveaux trophiques élevés et peut donc potentiellement accumuler certains xénobiotiques. Cette accumulation serait alors révélatrice d'une faible qualité environnementale ainsi que de risques sanitaires éventuels pour les consommateurs. En évaluant la répartition de 40 PPP et TP dans certaines matrices biotiques (trois espèces de poissons) et abiotiques (eau et sédiments) d'un étang piscicole durant le cycle de production, ce travail apporte des données précieuses sur le fonctionnement et l'état de ces systèmes séculaires.

Les échantillons de poissons ont été mis à disposition au début et à la fin du cycle de l'étang par le pisciculteur. Trois espèces présentant des caractéristiques écologiques différentes sont présentées dans le travail qui suit, la carpe, le rotengle et la tanche (*i.e. C. carpio, S.erythrophthalmus, T.tinca*). Pour les matrices abiotiques, l'eau et les sédiments ont été échantillonnés mensuellement dans trois zones représentatives de l'étang et analysés par LC-MS/MS.

Dans l'eau, la concentration moyenne maximale a été déterminée pour le métazachlore-OXA (519,5 ± 56,5 ng/L, fréquence de quantification (FOQ) = 1) et pour le benzamide dans les sédiments (4,2 ± 0,2 ng/g de masse sèche, FOQ = 1). Que ce soit dans l'eau ou les sédiments, des mélanges complexes de

substances (PPP et TP) ont été mis en évidence, avec 20 composés (dont 9 TP) différents dans un échantillon d'eau et 26 (dont 12 TP) dans un échantillon de sédiment. Les TP peuvent être plus présents que les molécules mères : l'atrazine-2-hydroxy a été par exemple quantifiée de manière ubiquiste dans les échantillons de sédiment alors que l'atrazine dont elle est issue n'a jamais été détectée. Ce constat est également fait pour les TP du flufénacet, du métazachlore ou encore du métolachlore, toujours utilisés à ce jour.

Dans les matrices biotiques échantillonnées (poissons entiers pour les trois espèces et filets uniquement pour la carpe), la contamination est moins importante en termes de diversité de molécules. Le desmethylisoproturon ou encore le desnitro-imidaclopride sont ponctuellement détectés. Cependant, deux molécules sont particulièrement présentes dans les échantillons : le benzamide et le prosulfocarbe. Le benzamide voit sa concentration dans les tissus diminuer significativement entre le début et la fin du cycle de production, plus particulièrement pour les tanches pour lesquelles cette variation est significative. Concernant le prosulfocarbe, la concentration dans les poissons a significativement augmenté entre l'empoissonnement et la pêche des individus. Etant donné les caractéristiques physicochimiques de ce PPP, ainsi que son occurrence dans les sédiments de l'étang, une contamination par ingestion est à envisager.

Le travail réalisé met en évidence l'occurrence de mélanges de PPP et TP de dans certaines matrices biotiques et abiotiques au sein d'un étang piscicole extensif situé en tête de bassin versant agricole. Bien que ces petites masses d'eau n'entrent pas dans le cadre réglementaire de la DCE par exemple, leur importance, tant en termes de surface que de support de biodiversité, est souvent mis en avant dans la littérature. Les données présentées démontrent la nécessité d'apprécier les risques engendrés par les mélanges de molécules présents dans l'environnement. De plus, étant donné le nombre conséquent de TP retrouvés dans les matrices analysées, leur inclusion dans les listes de suivi réglementaires devrait, pour certains composés pertinents, être considérée. Enfin, même si les résultats apparaissent comme rassurants dans la matrice poisson (peu de molécules détectées), l'accumulation de prosulfocarbe que nous avons constatée devrait représenter une indication non négligeable sur son devenir dans l'environnement, sachant que ce produit est encore très largement utilisé à travers le monde.

Distribution of pesticides and some of their transformation products in a small lentic waterbody: fish, water and sediment contamination in an agricultural watershed

Sylvain Slaby[a*], François Le Cor[a,b], Vincent Dufour[a], Lucile Auger[a], Laure Pasquini[b], Olivier Cardoso[c], Laurence Curtet[d,e], Jean-Marc Baudoin[e,f], Laure Wiest[g], Emmanuelle Vulliet[g], Cyril Feidt[a], Xavier Dauchy[b] & Damien Banas[a*]

[a] Université de Lorraine, INRAE, URAFPA, F-54000 Nancy, France

[b] ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, 40 Rue Lionnois, F-54000, Nancy, France

[c] OFB, Direction de la Recherche et de l'Appui Scientifique, 9 avenue Buffon, 45071 Orléans, France

[d] OFB, Direction de la Recherche et de l'Appui Scientifique – Montfort, 01330 Birieux, France

[e] Pôle R&D ECLA, France

[f] OFB, Direction de la Recherche et de l'Appui Scientifique, Site INRAE d'Aix-en-Provence, 3275 route de Cézanne, 13182 Aix-en-Provence Cedex 5, France

[g] Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

Abstract

More than 20 years after the Water Framework Directive was adopted, there are still major gaps in the sanitary status of small rivers and waterbodies at the head of basins. These small streams supply water to a large number of wetlands that support a rich biodiversity. Many of these waterbodies are fishponds whose production is destined for human consumption or for the restocking of other aquatic environments. However, these ecosystems are exposed to contaminants, including pesticides and their transformation products. This work aims to provide information on the distribution, diversity, and concentrations of agricultural contaminants in abiotic and biotic compartments from a fishpond located at the head of watersheds. A total of 20 pesticides and 20 transformation products were analyzed by HPLC-ESI-MS/MS in water and sediment sampled monthly throughout a fish production cycle, and in three fish species at the beginning and end of the cycle.

The highest mean concentrations were found for metazachlor-OXA (519.48 ± 56.52 ng.L-1) in water and benzamide (4.23 ± 0.17 ng.g-1 dry wt.) in sediment. Up to 20 contaminants were detected per water sample and 26 per sediment sample. The transformation products of atrazine (banned in Europe since 2003 but still widely used in other parts of the world), flufenacet, imidacloprid (banned in France since 2018), metazachlor, and metolachlor were more concentrated than their parent compounds. Fewer contaminants were detected in fish and principally prosulfocarb accumulated in organisms during the cycle.

Our work brings innovative data on the contamination of small waterbodies located at the head of a basin. The transformation products with the highest frequency of occurrence and concentrations should be prioritized for further environmental monitoring studies, and specific toxicity thresholds should be defined. Few contaminants were found in fish, but the results challenge the widely use of prosulfocarb.

Keywords: Pesticides, Transformation products, Lentic waterbody, Fish, Bioaccumulation, Headwater streams

Highlights

- Pesticides (20) and high proportion of transformation products (20, TPs) were analysed

- In abiotic matrices, complex mixtures and strong occurrence of TPs were observed

- Prosulfocarb significantly accumulated in three fish species

- Few contaminants were detected in fish samples

- TPs must be included in monitoring campaign to better assess environmental risks

5.2.1 Introduction

Despite the fact that small waterbodies located at the head of basins are widespread and supply water to all downstream systems, they have long been ignored by researchers and public authorities. However, many of them are located in agricultural watersheds (Downing et al., 2006; Lorenz et al., 2017) where high amounts of chemicals are used to control pests, and maintain high production levels. As a result, they may end up receiving large quantities of plant protection products (PPPs), but to date, there are few studies dealing with their occurrence and effects in small waterbodies (Lorenz et al., 2017). Among these aquatic ecosystems, fishponds are found in high density in several parts of the world, in fact they are the most commonly used type of facility for inland aquaculture (Banas et al., 2008; FAO, 2020). Exposure to PPPs in fishponds is likely to pose a risk not only to organisms and biodiversity (Gaillard et al., 2016a; Le Cor et al., 2021) but also to human consumers of fish (Brodeur et al., 2021; Lazartigues et al., 2013b). In fact, the accumulation of these compounds in fish has been proven by several studies (Brodeur et al., 2017; Clasen et al., 2018; Corcellas et al., 2015; Ernst et al., 2018; Jonsson et al., 2019; Oliveira et al., 2015; Pico et al., 2019; Reindl et al., 2015). In pond ecosystems, few works are available. However, we can notice that Brodeur et al. (2021) recently showed that the use of pesticides in arable areas near a fishpond caused toxicological damages, as well as the accumulation of atrazine up to 105 ng.g-1 and malathion up to 23.7 ng.g-1 in *Piaractus mesopotamicus*. In the same way, Lazartigues et al. (2013b) highlighted the accumulation of carbendazim up to 0.34 ng.g-1 of wet weight (wet wt.), metazachlor up to 0.14 ng.g-1 wet wt., and isoproturon up to 0.85 ng.g-1 wet wt. in *Cyprinus carpio*, *Rutilus rutilus*, and/or *Perca fluviatilis* reared in fishponds located at the top of agricultural watersheds. Contrary to expectations, not only hydrophobic and non-polar contaminants (e.g. organochlorines, organophosphorus, pyrethroids) accumulate. For examples, atrazine (Brodeur et al., 2021, 2017; Ernst et al., 2018; Reindl et al., 2015), carbendazim (Ernst et al., 2018; Lazartigues et al., 2013b; Oliveira et al., 2015), metazachlor (Lazartigues et al., 2013b) can be found in fish tissues, while their log Kow are lesser than 3 (Kim et al., 2021). Thus, it appears of major importance to assess the occurrence and concentrations of polar PPPs not only in the abiotic compartments of ponds but also in aquatic organisms, especially in fish which are in turn likely to contaminate consumers.

Moreover, once in the environment, PPPs can be degraded into transformation products (TPs) through abiotic processes, such as hydrolysis or photolysis (Speight, 2018a, 2018b), and biotic influences, such as microorganism degradation (Fritsche and Hofrichter, 2008; Katagi, 2013) or metabolism (Gerba, 2019). These various transformation pathways are likely to lead to the contamination of waters by mixtures of PPPs and TPs. Indeed, by analyzing data from 4,532 sites located in France, Germany, the Netherlands, and the United States, Schreiner et al. (2016) pointed out that the mixtures of two to five compounds, mainly composed of herbicides and TPs, were usually detected in streams. However, the number of compounds can be much higher, as shown by a wide-scope screening (500 molecules) conducted in the Júcar River Basin District in Spain, which revealed up to 18 compounds in one sample

of surface water (Fonseca et al., 2019). Despite these findings, TPs are still poorly assessed in the environment (Schreiner et al., 2016), especially in rivers and small lentic waterbodies located in headwater streams.

The present study aimed to bring new data on the distribution of contaminants resulting from agricultural activities in a fishpond located at the head of an agricultural watershed where atrazine had been banned for nearly 20 years, but which remained exposed to its TPs and to a wide range of other PPPs. In order to fulfill this objective, environmental monitoring of 20 PPPs and 20 TPs was conducted during a complete fishpond production cycle to measure concentrations of contaminants in water, sediment, and three fish species including *C. carpio*, which is the world's third most commonly produced fish in aquaculture (FAO, 2020). Results will allow for improved assessment of the distribution of PPPs between abiotic and biotic compartments and the proportions and persistence of their TPs.

5.2.2 Materials and methods

5.2.2.1 Study site

The study site is a fishpond (15th century) located in the Grand Est region in north-eastern France (GPS coordinates: 48°45'18.0"N 6°44'17.9"E). It is located on a headwater stream in a catchment (81 ha) dominated by arable lands (42%) and pastures (49%). The crops grown in the catchment are common in the region and mainly composed of wheat, barley, sunflower, rapeseed, and silage corn. The list of PPPs which have been used on the watershed in the 2010s is given in supplementary information (data obtained through personal interview of the farmer in 2014 and 2019, Table A.1 modified from Gaillard et al., 2016b and Le Cor et al., 2021). Principally, herbicides were the most widely used type of PPPs, and the local application rate is known to be higher than those of the regional average (Gaillard et al., 2016b). Dominant soil types are acidic Luvisol and gleyic Cambisol (Brethes, 1976; Gaillard et al., 2016b). The waterbody is surrounded by at least 5 m of vegetated buffer strips. The fishpond covers an area of 4.4 ha with a mean depth of 0.9 m (maximum of 2.2 m). The mean water residence time is 97 d (Gaillard et al., 2016b). Regarding physicochemical characteristics, the water pH ranges from 7 to 9, the dissolved oxygen from 5 to 12 mg.L-1, and the conductivity from 650 to 1400 µS.cm-1 according to the season (Le Cor, 2021).

The fishpond is managed in a traditional extensive way. No food is supplied, and fish consume the food that is naturally found in the pond. The production (i.e. *C. carpio, Esox lucius, R. rutilus, Scardinius erythrophthalmus, Tinca tinca*) is around 125 kg.ha.y-1 (information relayed from fish farmers). In the Grand Est region, the production cycle consists of the following steps (Gaillard et al., 2016b). The pond is drained once every 1-2 years in winter making possible to bring the fish back to the dam and to harvest them using nets. Then, it is filled with water from its watershed streams, runoff, and precipitation. Usually, it takes approximatively 2 months according to the environmental conditions to obtain a pond

full of water. Finally, it is stocked with fish allowed to grow for the rest of the year. Fish are not caged and can move freely into the pond to find food occurring naturally in water or in sediment. The fish production can be either consumed, sold and be introduced in other ponds in order to feed carnivorous fish, or sold to fishing associations to meet the demands of anglers.

In 2019, the fish stocking was done on March 27 (T0) and the fishing took place on December 3 (TF). During this period, the average monthly rainfall was 59.7 mm with a maximum of 116.4 mm in October and the average temperature was 13.1 °C with a maximum of 37.6 °C in July (Infoclimat, 2019).

5.2.2.2 Sampling design

5.2.2.2.1 Abiotic matrices

Water and sediment were sampled monthly from March to November 2019. Three sampling zones were defined inside the fishpond to be representative of the entire waterbody (Banas, 2001): near the tributary, in the middle of the pond, near the dam/spillway. At each zone, four samples were collected and combined for each abiotic compartment, in order to obtain three final samples of water and three of sediment which will be subsequently analyzed. Water and sediment were collected using a polyethylene bottle (1 L) and a standard Ekman grab, respectively. After homogenizing the sediment samples and removing coarse particles such as rocks and leaves, 250 mL aliquots were placed in polyethylene vials. Water and sediment were stored at -18 °C. The 2019 summer drought prevented water or sediment sampling in the upstream zone in October. Thus, 26 water samples and 26 sediment samples were obtained for analysis.

5.2.2.2.2 Biotic matrix

Fish were sampled at T0 and TF. They were approximately 1 year old at T0. Three species were selected for their representativeness of European production as well as their ecological differences: C. carpio (carp), *S. erythrophthalmus* (rudd), and *T. tinca* (tench). Both *C. carpio* and *T. tinca* are benthic organisms feeding primarily on invertebrates, detritus, and vegetal material found in sediment, while *S. erythrophthalmus* is a pelagic fish that feeds on invertebrate and macrophytes (Froese and Pauly, 2021). All fish were introduced at the same time into the pond. They were composed of a mixture between individuals which came from various waterbodies, thus their origins could not be clearly determined. At T0, 14 *C. carpio*, 9 *S. erythrophthalmus*, and 6 *T. tinca* were sampled among the fish to be subsequently introduced into the pond. At TF, 17 *C. carpio*, 9 *S. erythrophthalmus*, and 7 *T. tinca* were sampled. All individuals were randomly sampled and provided by the fishpond owner. Mean weights (± SEM) of each species at T0 and TF are given in supplementary information (Table A.2). At the size fish had reached at TF, they can be consumed by human, especially rudd. However, as for all freshwater fish in France, the consumption is low in contrary to other parts of the world (FAO, 2020). For carps, usually

bigger individuals are chosen to be consumed. However, all of them can be introduce in other waterbodies and consume by carnivorous fish, such as pikes, or by anglers (see section 2.1). Contaminant concentrations were assessed in the entire body of all three species. For *C. carpio*, since this species is largely used for human consumption all over the world (FAO, 2020), the fillets was analyzed separately. For this purpose, bigger individuals were selected for making possible the collection of the fillets. Then dorsal and ventral muscles were extracted from 7 and 8 individuals at T0 and TF, respectively (45.4 ± 7.6 g). All samples were stored at 18 °C.

5.2.2.3 Contaminant analysis

We used ultrapure water from Biosolve-chemicals (Dieuze, FR) and Fisher Chemical (Geel, BE), acetonitrile (CAN, >99.9% grade of purity) from Biosolve-chemicals (Dieuze, FR) and Honeywell (Seelze, DE), heptane from Merck (Darmstadt, DE), formic acid, methanol and isopropanol from Biosolve-chemicals (Dieuze, FR). All were of LC-MS quality. Magnesium sulfate was purchased from Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA).

Analytical standards were of >95% grade of purity. Individual solutions prepared in ACN (100 $mg.L^{-1}$) were stored at -18 °C and mixed before analysis to obtain a concentration of 5 $\mu g.L^{-1}$. They were purchased from A2S (Martignas-sur-Jalle, FR), Cambridge Isotope Laboratories (Tewksbury, MA, USA), Dr. Erhenstorfer (Ausburg, DE), Honeywell (Seelze, DE), HPC standards GmbH (Cunnersdorf, DE), Neochema (Bodenheim, DE) and Toronto Research Chemicals (North York, CA).

5.2.2.4 Sample treatments

5.2.2.4.1 Water

For each sample, 1 mL aliquots of water were transferred into polypropylene centrifuge tubes, mixed with 10 µL of internal standard solution (individual concentration range of 50-250 ng.L-1), and vortexed for 10 s. Tubes were centrifuged (5810R, Eppendorf, Montesson, FR) at 20,800 g and 18 °C for 10 min to separate suspended particles. Afterwards, the supernatants were transferred into 2 mL glass vials before being directly injected into high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry (HPLC-ESI-MS/MS).

5.2.2.4.2 Sediment

Sediment samples were freeze-dried for 92 h, sieved at 2 mm, and ground up using an agate pestle. For each sample, 0.5 ± 0.01 g was weighted. An internal standard solution (10 µL, individual concentration range of 50-250 ng.L-1) was added and the solvent (ACN) was evaporated under a fume hood for 10 min. Falcon tubes were filled with a 5 mL mixture of ACN and LC-MS quality water (90:10), vortexed for 10 s, and centrifuged (3,200 g, 15 min, 18 °C). The supernatants were transferred into glass test tubes and placed under a gentle nitrogen stream at 30 °C to evaporate solvents (Multivap 54, LabTech,

Sorisole, IT). Next, 500 µL of acidified water (0.1% formic acid) was added. The tubes were vortexed for 10 s. Then, the solution was transferred into polypropylene centrifuge tubes using a Hamilton syringe. The final volume was adjusted to 1 mL with formic acid (0.1%). Samples were centrifuged (20,800 g, 10 min, 18 °C) and the supernatants were transferred into 2 mL glass vials prior being injected into the HPLC-ESI-MS/MS.

5.2.2.4.3 Fish

The extraction protocol was based on a QuEChERS type solid-liquid extraction with low temperature partitioning previously performed on waterfowl eggs (Dufour et al., 2020). Samples were freeze dried for 92 h, ground and filtered using a 2-mm mesh size sieve. On average (± SEM), the water loss after freeze-drying was 78.33 ± 0.52% for *C. carpio* whole body, 83.6 ± 0.95% for *C. carpio* fillet, 76.57 ± 1.75% for *S. erythrophthalmus* whole body and 79.29 ± 0.25% for *T. tinca* whole body. Then, 0.03 g of matrix were weighted in a polypropylene centrifuge tube. A volume of 0.5 mL of LC–MS quality water was added and sample was mixed using Geno/Grinder (SamplePrep 2010 Geno/Grinder, SPEX, Costa Mesa, CA, USA) at 16 Hz for 10 min. One millilitre of acidified ACN (0.2% of formic acid) and 0.5 mL of heptane were added, before mixing with Geno/Grinder (16 Hz, 10 min). After a centrifugation (9,500 g, 10 min, 20 °C) (SIGMA 3K3OH, Fisher, Osterode am Harz, DE), 0.6 mL of the lower part was transferred in a polypropylene centrifuge tube containing 0.3-0.32 g of magnesium sulfate and 3 zirconium oxide grinding balls (3 mm, Fisher Scientific, Illkirch, FR). The new solution was mixed using Geno/Grinder (16 Hz, 10 min) and centrifuged (9,500 g, 2 min, 20 °C). At last, 0.15 mL of supernatant was transferred into 2-mL chromatographic vial with fixed 300 µL glass insert.

T. tinca samples provided by the experimental platform of aquaculture (URAFPA, University of Lorraine) were used as reference matrix for protocol blanks and positive control in extraction batches when spiked with analytical standards. Both of these controls were added to each extraction series to assess potential contamination introduced during analysis and to control quantification recoveries.

5.2.2.4.4 PPP and TP quantification

Forty compounds were analyzed (Table 1) in all abiotic and biotic samples. They were selected according to PPP use in the watershed since 2000 as well as substance occurrence in a complex matrix (sediment) of the fishpond (preliminary analysis, data not shown). Limits of detection (LODs) and quantification (LOQs) for each matrix are provided in table 1 (CAS Registry Numbers are given in table A.3). All samples were analyzed by HPLC-ESI-MS/MS. Detailed parameters are given in supplementary materials (Tables A.4-A.7).

Table 1: List and limits of detection/limits of quantification of analyzed compounds in water (ng.L^{-1}), sediment (ng.g^{-1} dry wt.), and fish (ng.g^{-1} dry wt.) matrices.

Compound	LODs/LOQs		
	Water	Sediment	Fish
Acetochlor (H)	10/20	0.06/0.12	9.9/29.7
Acetochlor OXA	5/10	0.03/0.06	6.3/19
Alachlor (H)	10/20	0.06/0.12	4.5/13.6
Acetochlor-alachlor ESA	5/10	0.03/0.06	10.4/31.1
Atrazine (H)	2.5/5	0.015/0.03	1/3.1
2-hydroxyatrazine	5/10	0.03/0.06	0.4/1.3
Boscalid (F)	2.5/5	0.015/0.03	13.2/39.7
Bentazone (H)	2.5/5	0.015/0.03	0.3/0.8
Chlorotoluron (H)	2.5/5	0.015/0.03	0.6/1.7
Dimethachlor (H)	2.5/5	0.015/0.03	0.6/1.8
Dimethachlor ESA	2.5/5	0.015/0.03	19.6/58.7
Dimethenamid (H)	5/10	0.03/0.06	0.4/1.1
Dimethenamid ESA	2.5/5	0.015/0.03	11.8/35.4
Fenthion (I)	10/20	0.06/0.12	21.3/64
Fipronil (I)	2.5/5	0.015/0.03	NA/2.6
Fipronil sulfone	2.5/5	0.015/0.03	NA/1.1
Flufenacet (H)	2.5/5	0.015/0.03	1.3/3.9
Flufenacet ESA	2.5/5	0.015/0.03	7.7/23
Flufenacet OXA	5/10	0.03/0.06	15.6/46.8
Imidacloprid (I)	5/10	0.03/0.06	12.1/36.3
Desnitro-imidacloprid	2.5/5	0.015/0.03	0.7/2.1
Isoproturon (H)	2.5/5	0.015/0.03	NA/4.5
Desmethyl-isoproturon	2.5/5	0.015/0.03	0.5/1.5
MCPA (H)	5/10	0.03/0.06	4.9/14.6
Metazachlor (H)	2.5/5	0.015/0.03	0.4/1.1
Metazachlor ESA	10/20	0.06/0.12	11.6/34.8
Metazachlor OXA	10/20	0.06/0.12	74.2/222.5
Metsulfuron-methyl (H)	2.5/5	0.015/0.03	4.8/14.5
Prosulfocarb (H)	2.5/5	0.015/0.03	NA/13.9
Metolachlor (H)	2.5/5	0.015/0.03	NA/16
CGA 50267	2.5/5	0.015/0.03	0.8/2.3
Metolachlor ESA	2.5/5	0.015/0.03	17.1/51.3
Metolachlor OXA	10/20	0.06/0.12	8.9/26.8
Tebuconazole (F)	2.5/5	0.015/0.03	0.9/2.7
Terbuthylazine (H)	2.5/5	0.015/0.03	0.6/1.8
Desethyl-2-hydroxyterbuthylazine	2.5/5	0.015/0.03	2.2/6.5
Desethyl-terbuthylazine	2.5/5	0.015/0.03	0.7/2.2
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	10/20	0.06/0.12	137.4/412.1
Benzamide	25/50	0.15/0.3	30.6/10.8
Methyldesphenylchloridazon	5/10	0.03/0.06	5.3/15.9

F: Fungicide, H: Herbicide, I: Insecticide, LOD/LOQ: Limits of detection/quantification, NA: Not available. In grey: TP

For the abiotic samples, HPLC-LC20AD (Shimadzu, Marne-la-Vallée, FR) coupled with a QTRAP® 5500 system (Sciex, Villebon-sur-Yvette, FR) was used in both positive and negative modes (Tables A.4 & A.5). Quantification was performed with internal calibration. Analytes paired with internal standards for quantification are described in table A.4. The validation procedure of the method followed the French standard NF T90-210 (AFNOR, 2018). Blank samples (internal standard solution in LC-MS quality water) were included in each series to control the absence of contamination during the analytical process. Moreover, quality controls composed of a mix of the internal standard solution, analyzed molecules (in ACN), and acidified quality LC-MS water (0.1% formic acid) were places at regular intervals (every ten samples) and at the end of each series. If the concentration exceeded (±10%) the highest calibration point, it was diluted to meet the calibration rate. Recoveries, provided in table A.3, were controlled by spiking one sample per injection series. Concentrations were adjusted if recoveries were not comprised between 80 and 120%. MultiQuant software (v. 3.0.1, Sciex, Villebon-sur-Yvette, FR) was used to interpret the data. Recoveries were null (no concentration assessment) for alachlor and flufenacet-OXA in sediment.

Concerning fish, compounds were matrix-matched quantified (linear regression) according to a recently published method (Dufour et al., 2021, 2020). HPLC ESI-MS/MS was conducted using 1290 Infinity UPLC (Agilent Technologies, Massy, FR) coupled with QTRAP® 5500 in both positive and negative modes (Tables A.6 & A.7). All details on quality control are described in Dufour et al. (2021). In brief, T. tinca bred in controlled conditions in an experimental platform of aquaculture (URAFPA, University of Lorraine) were used as reference. Each sample was analyzed once, but positive extraction controls (spiked reference matrix) as well as negative controls (blanks without matrix or blanks of unspiked reference matrix) were systematically extracted for each extraction batch in order to control recoveries and to assess potential contamination during analysis. As for abiotic matrices, determined concentrations were corrected when recoveries (provided in table A.3) fell outside the 80%-120% range. The protocol was developed for fish samples following European guidance recommendation (European Commission DG-SANTE, 2019). Analyst software (v. 1.6.2, Sciex, Villebon-sur-Yvette, FR) was used to interpret the data.

Contamination was found in the reference matrix for fipronil, fipronil-sulfone, isoproturon, prosulfocarb, and metolachlor. Their LOQs were set at three times the quantified concentrations in blank samples, thus no LODs were defined.

For both abiotic and biotic matrices, the frequencies of detection (FODs) and quantification (FOQs) of compounds were determined in each matrix. Mean concentrations in water and sediment were calculated by averaging the mean concentrations of monthly samples. As data below the LOQ should be treated and interpreted with caution (Hecht et al., 2018), and to avoid an averaging based on a large set of unquantified values, substitutions were made when FOQs > 90%: concentrations below LODs were estimated as null, and those comprised between LOD and LOQ were set to LOQ/2. In other cases (FOQ

< 90%), mean concentrations were not calculated. Concentrations were expressed in ng.L 1 in water, in ng.g-1 of dry weight (dry wt.) in sediment, and in ng.g-1 wet wt. in fish whole body and fillet. Conversion into ng.g-1 wet wt. was obtained for each fish sample by applying individual water loss rates.

5.2.2.5 Determination of the total lipid content

Total lipid contents of all samples were determined in the aim to explain potential variations in concentrations between fish species/tissue and sampling times. The method is based on the Folch's protocol (Folch et al., 1957; Roche et al., 2009). Briefly, 10 mL of Folch solution composed of chloroform and methanol (2:1 v/v) was added to 1 g of a freeze-dried sample, vortexed for 15 min, and filtered on fritted glass mounted under vacuum. An ASE tube was inserted into the vacuum flask to collect the filtrate after several rinsing cycles with a Folch solution (final volume of 30 mL). Then, the filtrate was transferred into a separation funnel with 8.8 mL of NaCl solution (0.73%) and agitated. After 2 h of decantation, the lower part containing lipids and chloroform was collected into pre-weighed ASE tubes, placed under a nitrogen stream at 30 °C to evaporate solvents (Multivap 54, LabTech, Sorisole, IT), and lastly placed in an oven overnight to remove trace solvents. The total lipid content was obtained through gravimetric control. All samples were analyzed twice in order to control the accuracy of the method.

5.2.2.6 Statistical analysis

Regarding contaminant concentrations and lipid content measured in fish whole body and fillet, statistical differences between sampling times and species/tissue were assessed performing the Kruskal-Wallis rank sum test followed by Dunn's test of multiple comparisons using rank sums with the Holm correction. Substitutions of values <LODs and <LOQs were applied when needed according to the previously described method for statistical analysis purposes. All statistical analyses and graphical illustrations were carried out using R software (v. 4.0.0, © The R Foundation, 2020).

5.2.3 Results

5.2.3.1 Contaminant concentrations in water and sediment

The occurrence and concentrations of detected substances in water and/or sediment samples are presented in table 2. In both matrices, the highest maximum concentrations were measured for dimethenamid (1710 ng.L-1, FOQ = 22.2%) and for benzamide (5.44 ng.g 1 dry wt., FOQ = 100%), respectively, and the highest mean concentrations were assessed for metazachlor-OXA (519 ± 57 ng.L¬ 1, FOQ = 100%) and for benzamide (4.2 ± 0.2 ng.g-1 dry wt., FOQ = 100%), respectively. Some TPs were found to show higher concentrations than their parent compounds (in both compartments: atrazine-

2-hydroxy, dimethachlor-ESA, metazachlor-ESA and metazachlor-OXA; in water: flufenacet-ESA and flufenacet-OXA and metolachlor-ESA, metolachlor-OXA; in sediment: imidacloprid-desnitro and terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy).

In water and sediment, respectively 24 (14 PPPs + 10 TPs) and 28 (14 PPPs + 14 TPs) compounds in total were at least detected (FOD > 0%) over the study period, and 20 (11 PPPs + 9 TPs) and 26 (13 PPPs + 13 TPs) compounds at the maximum were detected in only one sample. In all samples, 10 substances (2 PPPs + 8 TPs) were always detected (FOD = 100%) in water and 14 (8 PPPs + 6 TPs) in sediment. Moreover, the contaminant mixtures in water and sediment were different. In fact, 4 compounds were only detected in water, and 9 only in sediment. Substances that are not mentioned in table 2 were never detected in either of the matrices (16 substances among 40 in water and 10 substances among 38 in sediment).

Table 2 Concentrations of detected compounds in water (ng.L^{-1}) and sediment (ng.g^{-1} dry wt.).

Compounds	Water			Sediment		
	FOD/FOQ	Conc. range	Mean ± SEM[a]	FOD/FOQ	Conc. range	Mean ± SEM[a]
Atrazine-2-hydroxy	100/100	[20.4, 81.1]	42.1 ± 6.2	100/100	[0.15, 0.4]	0.22 ± 0.02
Boscalid	100/63	[<LOQ, 12.2]	-	100/100	[0.08, 0.71]	0.28 ± 0.04
Bentazone	33.3/0	[<LOD, <LOQ]	-	25.9/3.7	[<LOD, 0.04]	-
Chlorotoluron	81.5/48.1	[<LOD, 11.1]	-	100/100	[0.35, 1.12]	0.62 ± 0.03
Dimethachlor	11.1/7.4	[<LOD, 7.95]	-	25.9/0	[<LOD, <LOQ]	-
Dimethachlor-ESA	100/100	[9.6, 43.7]	26.9 ± 3.4	16.7/3.7	[<LOD, 0.14]	-
Dimethenamid	31.5/22.2	[<LOD, 1710]	-	33.3/25.9	[<LOD, 2.64]	-
Dimethenamid-ESA	96.3/96.3	[<LOD, 28.4]	15.7 ± 2.3[c]	0/0	[<LOD, <LOD]	-
Fipronil-sulfone	0/0	[<LOD, <LOD]	-	3.7/0	[< LOD, < LOQ]	-
Flufenacet	44.4/37	[<LOD, 153]	-	100/88.9	[<LOQ, 2.2]	-
Flufenacet-ESA	100/100	[190, 900]	502 ± 42.6	100/100	[0.15, 0.71]	0.43 ± 0.02
Flufenacet-OXA	100/100	[58.9, 352]	144 ± 15.7	NA	NA	NA
Imidacloprid	0/0	[<LOD, <LOD]	-	35.2/0	[<LOD, <LOQ]	-
Imidacloprid-desnitro[b]	0/0	[<LOD, <LOD]	-	100/100	[0.05, 0.19]	0.09 ± 0.01
Isoproturon	3.7/0	[<LOD, <LOQ]	-	100/100	[0.17, 0.84]	0.36 ± 0.02
Isoproturon-monodesmethyl[b]	0/0	[<LOD, <LOD]	-	100/100	[0.06, 0.33]	0.13 ± 0.01
MCPA	11.1/11.1	[<LOD, 80]	-	11.1/0	[<LOD, <LOQ]	-
Metazachlor	38.9/38.9	[<LOD, 39.2]	-	96.3/92.6	[<LOD, 0.15]	0.07 ± 0.01[c]
Metazachlor-ESA	100/100	[88.9, 548]	256 ± 40.8	100/100	[0.14, 0.72]	0.32 ± 0.04
Metazachlor-OXA	100/100	[202, 1063]	519 ± 57	100/100	[0.25, 1.56]	0.87 ± 0.07
Metolachlor	33.3/33.3	[<LOD, 34.2]	-	100/74.1	[<LOQ, 0.21]	-
CGA-50267	0/0	[<LOD, <LOD]	-	7.4/0	[<LOD, <LOQ]	-
Metolachlor-ESA	100/100	[22.4, 73.8]	47.1 ± 3.7	79.6/79.6	[0.07, 0.26]	-
Metolachlor-OXA	100/100	[30.9, 98.4]	60.8 ± 3.63	22.2/0	[<LOD, <LOQ]	-
Metsulfuron-methyl	11.1/11.1	[<LOD, 7.1]	-	0/0	[<LOD, <LOD]	-
Prosulfocarb[b]	48.1/33.3	[<LOD, 14.2]	-	100/100	[0.58, 3.3]	1.48 ± 0.19
Tebuconazole[b]	100/100	[11.1, 59.8]	31.7 ± 3.59	100/100	[0.97, 2.92]	1.75 ± 0.14
Terbuthylazine	7.4/0	[<LOD, <LOQ]	-	0/0	[<LOD, <LOD]	-
Terbuthylazine-desethyl	11.1/0	[<LOD, <LOQ]	-	0/0	[<LOD, <LOD]	-
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy	0/0	[<LOD, <LOD]	-	87/59.3	[<LOD, 0.1]	-
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	0/0	[<LOD, <LOD]	-	81.5/48.1	[<LOD, 0.43]	-
Benzamide[b]	0/0	[<LOD, <LOD]	-	100/100	[3.03, 5.44]	4.2 ± 0.2
Chloridazon-methyl-desphenyl	0/0	[<LOD, <LOD]	-	13/7.4	[<LOD, 0.08]	-

FOD/FOQ: Frequencies of detection/quantification (%), LOD/LOQ: Limits of detection/quantification, [a] Determined when FOQ > 90 %, [b] Not detected in sediment, [c] Not detected in water, [d] Estimated using substitution (<LOD = 0, <LOQ = LOQ/2), NA: Not available. Compounds not detected in both matrices are not presented. In grey: TP

5.2.3.2 Contaminant concentrations in fish

5.2.3.2.1 Fish whole body

Among the 40 analyzed substances, only benzamide, isoproturon-monodesmethyl, prosulfocarb, and tebuconazole were detected in at least one fish whole body sample. Benzamide was quantified in all whole body samples, except for *S. erythrophthalmus* in which FOD and FOQ = 88.9%. For this TP, a decreasing trend was observed but the difference between T0 and TF was significant only for *T. tinca* (p value < 0.01, Fig. 1). Concentrations of prosulfocarb assessed in whole body were significantly higher after fishpond exposure in all studied species (p-value < 0.05, Fig. 2). At TF, FOQ = 100% in all fish samples, while it was quantified at T0 in only 28.6% of *C. carpio* samples (FOD = 100%), 0% of *S. erythrophthalmus* samples (FOD = 88.9%), and 66.7% of *T. tinca* samples (FOD = 100%). For both molecules, no significant difference was found between species at T0 or at TF. Sporadically and only at TF, isoproturon-monodesmethyl was detected in 14.3% of *T. tinca* samples, but it was never quantified; tebuconazole was quantified in *S. erythrophthalmus* (FOD and FOQ = 22.2%, maximum concentration = 0.94 ng.g-1 wet wt.) and in *T. tinca* (FOD and FOQ = 14.3%, maximum concentration = 0.27 ng.g-1 wet wt.). None of the *T. tinca* were contaminated simultaneously with both isoproturon-monodesmethyl and tebuconazole. In any cases, contaminant concentrations found in fish whole body were correlated to their weight (data not shown).

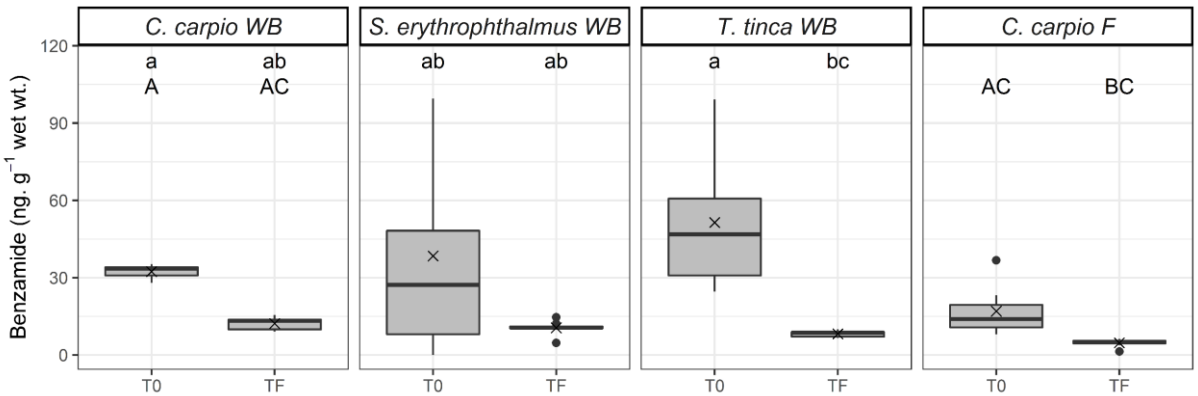


Fig. 1. Benzamide concentrations (ng.g-1 wet wt.) in fish whole body (WB) and fillet (F). Results are expressed as boxplots. Concentrations below LOD were estimated as null, and those comprised between LOD and LOQ were set to LOQ/2. Lowercase letters are used to indicate significant differences between benzamide concentrations found in fish WB, while capital letters are used for *C. carpio* WB and F comparisons (p-value < 0.05)

5.2.3.2.2 Fish fillet

Only 4 compounds among the 40 analytes (benzamide, imidacloprid-desnitro, isoproturon-monodesmethyl, and prosulfocarb) were detected in at least one fish fillet sample. The same trends were observed in the fillet and whole body of *C. carpio*. The concentration of benzamide decreased, while that of prosulfocarb increased between T0 and TF (not significant, Fig. 1 & 2). Both molecules were

always quantified, except prosulfocarb at T0 (FOD = 100% and FOQ = 28.6%). Although fillet samples seemed to be less contaminated than whole body samples with benzamide and prosulfocarb, no significant difference was observed between them at each sampling time (Fig. 2). Finally, at TF, isoproturon-monodesmethyl was detected in 37.5% of fish fillet samples (FOQ = 0%), and imidacloprid-desnitro was detected and quantified in 12.5% of them (maximum concentration = 0.64 ng.g-1 wet wt.).

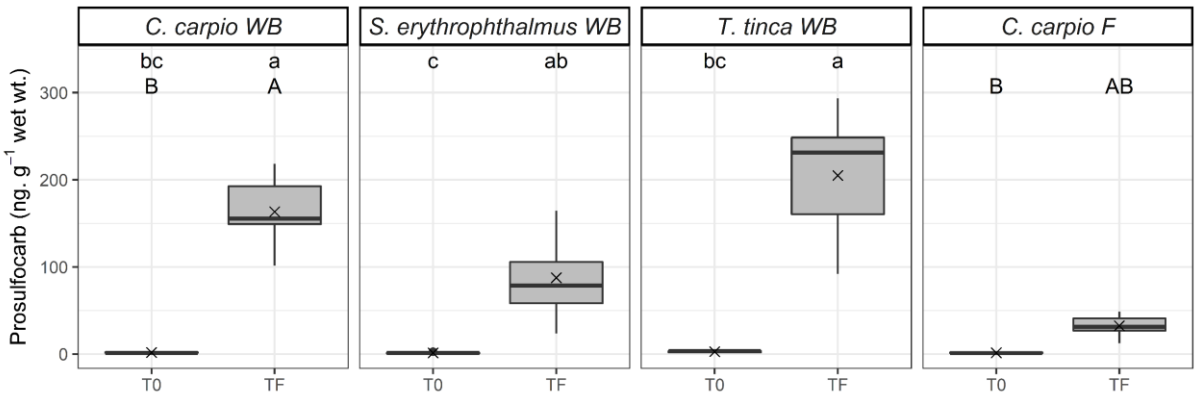


Fig. 2. Prosulfocarb concentrations (ng.g-1 wet wt.) in fish whole body (WB) and fillet (F). Results are expressed as boxplots. Concentrations below LOD were estimated as null, and those comprised between LOD and LOQ were set to LOQ/2. Marks symbolize means. Lowercase letters are used to indicate significant differences between prosulfocarb concentrations found in fish WB, while capital letters are used for *C. carpio* WB and F comparisons (p-value < 0.05)

5.2.3.2.3 Lipid content in fish samples

The results for the lipid content of fish samples are given in supplementary information in table A.8. They mostly showed significant differences between *C. carpio* whole body and fillet at TF (p-value < 0.01). No significant differences were found between T0 and TF for any of the analyzed species/tissues.

5.2.4 Discussion

5.2.4.1 Water and sediment compartments

The sampling site was a dam pond supporting fish production. Like most fishponds around the world, it is located in an agricultural area at the beginning of the hydrographic network (Downing et al., 2006; Lorenz et al., 2017). Its catchment is characterized by an intensive agriculture, frequently practiced in France and in other parts of the world, in which several PPPs are used. PPPs found in samples were applied on crops composing the catchment at least in the 2010s (Tables 2 & A.1), except bentazone, chlorotoluron, imidacloprid which is forbidden since 2018 in France (Legifrance, 2018), metolachlor, and terbuthylazine according to our knowledge. Nevertheless, these compounds may have been used before 2010 or after without our knowledge, as all of them could be applied on type of crops found in the catchment such as wheat or silage corn.

The fishpond received the entire water flow, and thus all transported suspended solids. Depending on their properties (e.g. log Kow, polarity, ionization), molecules can be sorbed to sediment particles (Piwoni and Keeley, 1990). Hydrophobic compounds are particularly affected. Some properties of the surrounding environment (e.g. pH, temperature, organic carbon content in sediment, particle size) also modulate sorption efficacy (Gao et al., 1998; Piwoni and Keeley, 1990). For this reason, mixture compositions were dissimilar between water and sediment compartments. For instance, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, metolachlor, flufenacet, and prosulfocarb, (log Kow values > 3, Table A.8, Kim et al., 2021), were found in greater proportion in sediment than in water (Table 2). This demonstrates the relevance of searching for contaminants in both compartments to better assess the chemical quality of waterbodies.

A previous study conducted by Lazartigues et al. (2013b) in 2008/2009 assessed the contamination of water and sediment from the same fishpond as the one studied. A strong decrease in concentration peaks for isoproturon and metazachlore was observed (2,690 and 410 ng.L-1 in water, respectively, in Lazartigues et al., 2013b). This probably indicates a better environmental quality induced by changes in agricultural practices, as isoproturon-based pesticides are banned since 2016 in the European Union (European Commission, 2016), and as metazachlor was not applied to the arable lands of the watershed (personal communication of the landowner). Concerning dimethachlor, our results underline the importance to obtain LOQ as low as possible. In fact, it was not detected in water in Lazartigues et al. (2013b), but it was found in a few samples (max: 7.95 ng.L-1, Table 2) with a LOQ two times lower (5 ng.L-1, Table 1).

Several TPs were quantified at higher concentrations than their parent compounds, such as dimethachlor-ESA, metazachlor-ESA and metazachlor-OXA in both matrices, metolachlor-ESA, metolachlor-OXA, flufenacet-ESA and flufenacet-OXA in water, and terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy in sediment (Table 2). Moreover, some TPs of prohibited PPPs were also found in our analyses, such as atrazine-2-hydroxy or imidacloprid-desnitro, despite bans on the use of atrazine throughout the European Union since 2003 (Sass and Colangelo, 2006) and of imidacloprid in France since 2018 (Legifrance, 2018). TPs are thus more persistent than associated parent compounds. Such persistence in the environment poses a real issue, as well as if TPs are more toxic or mobile, and these particular cases should be identified (Escher and Fenner, 2011). The Water Framework Directive (WFD, 2000/60/EC) provides a list of priority substances for which actions should be taken for their removal, and recommends to reduce pollution for other compounds (The European Parliament and the Council of the European Union, 2014). However, the WFD priority list contains only 19 pesticides among 45 substances or groups, and no TPs are referenced. France has sought to improve the WFD list, by including micropollutants that should be monitored. For instance, a nationwide campaign was conducted in 2012 to assess the occurrence of emerging substances (including metolachlor-ESA and metolachlor-OXA) in surface waters (OFB, 2020). Analyses as proposed in this work as well as in other recent studies

(Fonseca et al., 2019; Kiefer et al., 2019; Reemtsma et al., 2013; Rousis et al., 2017) underscore the need to increase the number of monitored compounds and identify relevant TPs to be included. Special attention should be paid to TPs that are present in higher concentrations than parent molecules. Also, in a recent opinion report about the assessment of relevant TPs in water intended for human consumption, the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety recommended assessing the relevance of TPs according to the sanitary risk they pose to consumers (ANSES, 2019). Other authors proposed a method to prioritize TPs based on the use, toxicity, and environmental fate of the parent molecules (Melin et al., 2020). In regard to the environment, the selection of relevant TPs should be based on ecotoxicological risks.

5.2.4.2 Fish compartment

Despite the large number of PPPs and TPs detected in the abiotic compartments (15 out of the 20 PPPs and 18 out of the 20 TPs investigated, Table 2), only a few were found to accumulate in fish. Our results primarily revealed the presence of benzamide in almost all samples and that of prosulfocarb mostly at TF. Sporadically, tebuconazole, isoproturon-monodesmethyl, and imidacloprid-desnitro were quantified at TF. These results showed that some molecules, especially prosulfocarb and benzamide, can accumulate in organisms and thus should be kept under close scrutiny because of health risk for consumers. However, as gastrointestinal tracts of fish were not removed, cautions must be taken regarding tebuconazole. In fact, benzamide, prosulfocarb, imidacloprid-desnitro, and isoproturon-monodesmethyl were found in *C. carpio* fillets highlighting that these contaminants can accumulate in fish. However, tebuconazole was only found in whole bodies of *S. erythrophthalmus* and *T. tinca*. Thus, we cannot totally exclude that this fungicide was only associated to the food in the gastrointestinal tract.

This work carried out on benthic and pelagic fish showed that despite the diversity of molecules detected in the environment, these fish are lightly contaminated. These findings contrast with studies conducted a few years ago showing that freshwater fish accumulate large number pesticides or other contaminants (Brodeur et al., 2017; Corcellas et al., 2015; Ernst et al., 2018; Oliveira et al., 2015; Pico et al., 2019; Roche et al., 2009). Such discrepancy between the results is most likely due to the evolution of the properties of the pesticides used today. Indeed, Lazartigues et al. (2013a) showed, under laboratory conditions, low accumulation in the muscle tissue of *C. carpio* and *P. fluviatilis* exposed to 13 PPPs (three of which –dimethachlor, metazachlor, and isoproturon– were also analyzed in our study) via their diet. These authors attributed the low accumulation rates to the fact that the PPPs used at the time, and still in use today, generally had log Kow values lesser than 5. In the present work all analytes presented the same feature, as maximum log Kow was approximatively 4.7 for prosulfocarb and fipronil-sulfone, and as approximately 87% had a log Kow value < 4 (Table A.9, Kim et al., 2021). Indeed, we aimed principally to inform on polar compounds occurrence, such as TPs, which are uncommonly monitored in the environment and particularly in biotic matrices. Thus, our list of analytes was not fully

representative of substances potentially present in the fishpond notably regarding hydrophobic ones. It could explain why few contaminants were detected in fish. For example, Corcellas et al. (2015) analyzed 42 individuals composed of various species from four Iberian River basins and detected 9 out of 12 pyrethroids. This higher number of found compounds can be explained by their log Kow comprised between 4.73 (tetramethrin) and 6.8 (bifenthrin) and much more important than those analyzed in our work (Table A.9, Kim et al. 2021). Moreover, the total number of detected contaminants is dependent of the number of fish samples. Herein, 29 and 37 individuals were obtained at T0 and TF, respectively. However, as 3 species were collected, it could impair the probability of detection. For instance, Ernst et al. (2018) detected 30 compounds with log Kow comprised between 0.8 (acetamiprid) and 5.5 (amitraz) by analyzing 70 pesticides in muscle tissue of 143 out of 149 fish.

However, little accumulation of contaminants does not mean that organisms living in the fishpond are not subjected to toxicological effects induced by exposures to PPP and TP mixtures. In Southern Brazil, a field study conducted in a rice-fish system revealed oxidative stress in *C. carpio* induced by pesticide mixtures (lambda-cyhalothrin, thiamethoxam, clorantraniliprole, tebuconazole, and trifloxystrobin) (Clasen et al., 2018). Tebuconazole was one of the five compounds consistently quantified in all our water and sediment samples (with atrazine-2-hydroxy, flufenacet-ESA, and metazachlor-ESA and OXA, Table 2). In Argentina, genotoxic and hematological impacts were observed in *P. mesopotamicus* produced in ponds near agricultural lands treated with several PPPs including atrazine, metolachlor and metsulfuron (Brodeur et al., 2021). Considering the diversity of PPPs and TPs detected in abiotic matrices in our study, it would be worthwhile to carry out additional studies to evaluate the toxicological effects of these contaminants on fish at our sampling sites and more generally in headwater streams, exposed to agricultural contaminants. Our results provide information on contamination combinations and concentrations currently found in the environment which could be used in environmental toxicology studies to have a clear understanding of the potential effects of agricultural contaminants on the environment.

Benzamide concentration was significantly lower at TF compared to T0 in *T. tinca* (Fig. 1). Although not as significant, the same decreasing trend in the concentration of benzamide was observed in the other fish species. Benzamide is produced from degradation pathways of various pesticides such as azinphos-methyl (Engelhardt et al., 1984) or dichlobenil (Holtze et al., 2007), both banned active compounds (European Commission, 2016). The fish farmer does not use any treatment product that could produce this molecule; therefore, we could not trace the source of this contamination but could only note its possible accumulation in fish and its elimination after a production season in the pond. The fish were assumed to have been exposed to benzamide or a parent compound (metabolized and stored in organisms) before their arrival in the fishpond. However, we did not find any evidence of this potential former contamination. Moreover, there is little information on benzamide in the environment. In this work, its non-detection in water may be explained by the fact that it was the only substance presenting

the highest LOD of 25 ng.L-1 (Table 1). In sediment, this TP was quantified in all samples. Various hypotheses could explain the decrease in its concentration observed in fish between T0 and TF: (*i*) a dilution effect caused by fish growth, but this would mean that the TP sorbed in sediment was not bioavailable (Table 2), (*ii*) a direct excretion and sorbing to sediment particles, or (*iii*) a metabolism could also be presumed, but not confirmed as studies on benzamide detoxification processes are scarce in the scientific literature. The only available works were conducted on rabbits by Bray et al. in the 1940s and 50s, and showed the conversion of benzamide into conjugated benzoic acid (Bray et al., 1951). Future research is warranted to clarify its fate in aquatic environments.

The second compound whose concentration was found to vary greatly in fish was prosulfocarb. In contrast to benzamide, a significant increase in concentrations was observed in all fish whole bodies after fishpond exposure (Fig. 2). Prosulfocarb is a pre-emergence herbicide applied in large quantities to cereal and potato crops and known to reach other parcels by volatilization, vapor drift, or surface runoff (Devault et al., 2019). Its half-life in outdoor stagnant ditch was shorter (2.9 d, 20 °C) than those obtained in hydrolysis and photolysis studies conducted in water-sediment systems under laboratory conditions, suggesting a major role of biodegradation (Adriaanse et al., 2013). Moreover, in natural waterbodies, prosulfocarb is known to quickly sorb to sediment, where it is persistent. In fact, it has a high Kfoc value of between 1,367 and 2,339 L.kg-1, showing a high sorbing potential to sediment and suspended particles (EFSA, 2007). These observations are in accordance with the low prosulfocarb maximum concentration and FOQ obtained in water compared to those in sediment samples. Organisms may have been exposed via ingestion of contaminated sediment or preys, and/or contact. Lastly, even if no significant difference was highlighted (certainly caused by the use of non-parametric tests) prosulfocarb concentrations tended to be lower in the fillet than in the whole body of *C. carpio* at TF (Fig. 2). As Mackay et al. (2018) showed, such variation might have been due to the lipid content, which was significatively lower in muscle at TF (Table A.8). It also coincides with the greater BCF value of prosulfocarb in fish whole body (700 L.kg-1) compared to fish fillet (480 L.kg-1) (EFSA, 2007; Lewis et al., 2016).

The European Union Pesticide Regulation No. 396/2005 sets maximum residue levels (MRLs) of pesticides for food agricultural products based on their toxicity, their expected maximum concentrations, and the different diets of Europeans (The European Parliament and the Council of the European Union, 2005). Nevertheless, there are no established MRLs for fish products, because they are based on Good Agricultural Practices. Thus, pesticides quantified in fish cannot be related to these thresholds but to extraneous MRLs (EMRLs) (Pérez-Parada et al., 2018). However, no EMRL are referenced in the Codex Alimentarius for freshwater fish (FAO and WHO, 2020). As other studies have done (Brodeur et al., 2021; Pérez-Parada et al., 2018), we bring evidence of PPP and TP presence in edible fish. It would be advisable to conduct further field investigations to obtain more information about contaminants occurring in the environment which are likely to accumulate in such organisms, so as to control their

safety especially when exposed to conventional crops nearby (Brodeur et al., 2021). This will help incorporate specific and necessary EMRLs for fish. Even though few substances were detected in fish during this work, the findings are a warning signal to government authorities to take action to either regulate these compounds or limit their transfers by providing specific environmental or production management guidelines. If we wish to ensure consumer safety of aquatic products and the protection of aquatic fauna, priority attention should be given to these substances.

5.2.5 Conclusions

Our work aimed to provide new data on agricultural contaminant mixtures occurring in water, sediment, and fish in a small lentic waterbody. In abiotic compartments, the results revealed the importance of including TPs in environmental monitoring due to their high quantified concentrations and rates, regardless of concentrations of their parent compounds or their authorization of use status. Contaminants, and especially TPs, that showed the highest measured concentrations in the present study should be examined in future (eco)toxicological studies to obtain precise results in order to better assess risk. It would help identify the relevant TPs that need priority monitoring in the environment. In fish, few compounds were detected. However, these very organisms accumulated prosulfocarb significantly after exposure to the fishpond, probably through contaminated sediment particles and/or preys. Setting specific concentration thresholds for fish products is therefore key, as is providing information on priority compounds to be monitored or regulated.

Acknowledgements

This study was funded by the “Office Français de la Biodiversité” (Vincennes, FR). The authors sincerely thank A. Iuretig (Université de Lorraine), A. L’Huillier, H. l’Huillier (fish farmers), P. Hartmeyer (Université de Lorraine), C. Hollard (LHN, ANSES), M. Dessein-Lepasteur (Université de Lorraine/ISA), Franco Sebastian Sobrero (Ohio State University) for their precious collaboration, and ABC Translation for the proofreading work.

References

Adriaanse, P.I., Boesten, J.J.T.I., Crum, S.J.H., 2013. Estimating degradation rates in outdoor stagnant water by inverse modelling with TOXSWA: a case study with prosulfocarb. Pest Manag. Sci. 69, 755–767. https://doi.org/10.1002/ps.3435

AFNOR, 2018. NF T90-210, Water quality - Protocol for the intial method performance assesment in a laboratory.

ANSES, 2019. AVIS de l'Anses relatif à l'évaluation de la pertinence des métabolites de pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Banas, D., 2001. Flux de matière en étangs piscicoles extensifs : Rétention, sédimentation, exportation. Université de Metz.

Banas, D., Masson, G., Leglize, L., Usseglio-Polatera, P., Boyd, C.E., 2008. Assessment of sediment concentration and nutrient loads in effluents drained from extensively managed fishponds in France. Environ. Pollut. 152, 679–685. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.058

Bray, H.G., Thorpe, W. V, White, K., 1951. Kinetic studies of the metabolism of foreign organic compounds. 1. The formation of benzoic acid from benzamide, toluene, benzyl alcohol and benzaldehyde and its conjugation with glycine and glucuronic acid in the rabbit. Biochem. J. 48, 88–96. https://doi.org/10.1042/bj0480088

Brethes, A., 1976. Carte des stations de la forêt domaniale du Römersberg (Moselle).

Brodeur, J.C., Poletta, G.L., Simoniello, M.F., Carriquiriborde, P., Cristos, D.S., Pautasso, N., Paravani, E., Poliserpi, M.B., D'Andrea, M.F., Gonzalez, P. V, Aca, V.L., Curto, A.E., 2021. The problem with implementing fish farms in agricultural regions: A trial in a pampean pond highlights potential risks to both human and fish health. Chemosphere 262, 128408. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128408

Brodeur, J.C., Sanchez, M., Castro, L., Rojas, D.E., Cristos, D., Damonte, M.J., Poliserpi, M.B., D'Andrea, M.F., Andriulo, A.E., 2017. Accumulation of current-use pesticides, cholinesterase inhibition and reduced body condition in juvenile one-sided livebearer fish (Jenynsia multidentata) from the agricultural Pampa region of Argentina. Chemosphere 185, 36–46.

https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.129

Clasen, B., Loro, V.L., Murussi, C.R., Tiecher, T.L., Moraes, B., Zanella, R., 2018. Bioaccumulation and oxidative stress caused by pesticides in Cyprinus carpio reared in a rice-fish system. Sci. Total Environ. 626, 737–743. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.154

Corcellas, C., Eljarrat, E., Barceló, D., 2015. First report of pyrethroid bioaccumulation in wild river fish: A case study in Iberian river basins (Spain). Environ. Int. 75, 110–116. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.11.007

Devault, D.A., Guillemin, J.-P., Millet, M., Eymery, F., Hulin, M., Merlo, M., 2019. Prosulfocarb at center stage! Environ. Sci. Pollut. Res. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06928-8

Downing, J.A., Prairie, Y.T., Cole, J.J., Duarte, C.M., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., McDowell, W.H., Kortelainen, P., Caraco, N.F., Melack, J.M., Middelburg, J.J., 2006. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. Limnol. Oceanogr. 51, 2388–2397. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.5.2388

Dufour, V., Wiest, L., Slaby, S., Le cor, F., Auger, L., Cardoso, O., Curtet, L., Pasquini, L., Dauchy, X., Vulliet, E., Banas, D., 2021. Miniaturization of an extraction protocol for the monitoring of pesticides and polar transformation products in biotic matrices. Chemosphere 284, 131292. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131292

Dufour, V., Wiest, L., Slaby, S., Le Cor, F., Auger, L., Cardoso, O., Curtet, L., Pasquini, L., Dauchy, X., Vulliet, E., Banas, D., 2020. Development of a simple multiresidue extraction method for the quantification of a wide polarity range list of pesticides and transformation products in eggs by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1628, 461447. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461447

EFSA, 2007. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance prosulfocarb. EFSA J. 5, 1–81. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2007.111r

Engelhardt, G., Oehlmann, L., Wagner, K., Wallnoefer, P.R., Wiedemann, M., 1984. Degradation of the insecticide azinphos-methyl in soil and by isolated soil bacteria. J. Agric.

Food Chem. 32, 102–108. https://doi.org/10.1021/jf00121a026

Ernst, F., Alonso, B., Colazzo, M., Pareja, L., Cesio, V., Pereira, A., Márquez, A., Errico, E., Segura, A.M., Heinzen, H., Pérez-Parada, A., 2018. Occurrence of pesticide residues in fish from south American rainfed agroecosystems. Sci. Total Environ. 631–632, 169–179. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.320

Escher, B.I., Fenner, K., 2011. Recent advances in environmental risk assessment of transformation products. Environ. Sci. Technol. 45, 3835–3847. https://doi.org/10.1021/es1030799

European Commission, 2016. EU - Pesticides database. Active Substances Regulation (EC) No 1107/2009 [WWW Document]. URL https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN (accessed 10.16.20).

European Commission DG-SANTE, 2019. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, N◦ SANTE/

12682/2019, p. 49.

FAO, 2020. The state of world fisheries and aquaculture 2020. Sustainability in action. FAO, Rome, Italy. https://doi.org/10.4060/ca9229en

FAO, WHO, 2020. Codex Pesticides Residues in Food Online Database [WWW Document]. Codex Aliment. Int. Food Stand. URL http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/en/ (accessed 11.17.20).

Folch, J., Lees, M., Sloane Stanley, G.H., 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. J. Biol. Chem. 226, 497–509.

Fonseca, E., Renau-Pruñonosa, A., Ibáñez, M., Gracia-Lor, E., Estrela, T., Jiménez, S., Pérez-Martín, M.Á., González, F., Hernández, F., Morell, I., 2019. Investigation of pesticides and their transformation products in the Júcar River Hydrographical Basin (Spain) by wide-scope high-resolution mass spectrometry screening. Environ. Res. 177, 108570. https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108570

Fritsche, W., Hofrichter, M., 2008. Aerobic degradation by microorganisms, in: Rehm, H. - J., Reed, G. (Eds.), Biotechnology Set. John

Wiley & Sons, Ltd, pp. 144–167. https://doi.org/10.1002/9783527620999.ch6m

Froese, R., Pauly, D., 2021. FishBase [WWW Document]. World Wide Web Electron. Publ. URL https://fishbase.mnhn.fr/home.htm

Gaillard, J., Thomas, M., Iuretig, A., Pallez, C., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2016a. Barrage fishponds: Reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in headwater streams. J. Environ. Manage. 169, 261–271. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.035

Gaillard, J., Thomas, M., Lazartigues, A., Bonnefille, B., Pallez, C., Dauchy, X., Feidt, C., Banas, D., 2016b. Potential of barrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 23–35. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5378-6

Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A., 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. Water Res. 32, 1662–1672. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00377-1

Gerba, C.P., 2019. Environmental Toxicology, in: Brusseau, M.L., Pepper, I.L., Gerba, Charles P (Eds.), Environmental and Pollution Science (Third Edition). Academic Press, pp. 511–540. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00028-8

Hecht, M., Veigure, R., Couchman, L., S Barker, C.I., Standing, J.F., Takkis, K., Evard, H., Johnston, A., Herodes, K., Leito, I., Kipper, K., 2018. Utilization of data below the analytical limit of quantitation in pharmacokinetic analysis and modeling: promoting interdisciplinary debate. Bioanalysis 10, 1229–1248. https://doi.org/10.4155/bio-2018-0078

Holtze, M.S., Hansen, H.C.B., Juhler, R.K., Sørensen, J., Aamand, J., 2007. Microbial degradation pathways of the herbicide dichlobenil in soils with different history of dichlobenil-exposure. Environ. Pollut. 148, 343–351. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.10.028

Infoclimat, 2019. Station météorologique de Buhl-Lorraine [WWW Document]. URL https://www.infoclimat.fr/climatologie/annee/2019/buhl-lorraine/valeurs/000C0.html (accessed 11.17.20).

Jonsson, C.M., Moura, M.A.M., Ferracini, V.L., Paraíba, L.C., Assalin, M.R., Queiroz, S.C.N., 2019. Bioconcentrations of herbicides used in sugarcane crops in tilapia (Oreochromis niloticus) and the risk for human consumption. Heliyon 5, e02237. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02237

Katagi, T., 2013. Aerobic microbial transformation of pesticides in surface water. J. Pestic. Sci. advpub, 1–17. https://doi.org/10.1584/jpestics.D12-053

Kiefer, K., Müller, A., Singer, H., Hollender, J., 2019. New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS. Water Res. 165, 114972. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114972

Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B.A., Thiessen, P.A., Yu, B., Zaslavsky, L., Zhang, J., Bolton, E.E., 2021. PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces. Nucleic Acids Res. 49, D1388–D1395. https://doi.org/10.1093/nar/gkaa971

Lazartigues, A., Thomas, M., Banas, D., Brun-Bellut, J., Cren-Olivé, C., Feidt, C., 2013a. Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure. Chemosphere 91, 530–535. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.032

Lazartigues, A., Thomas, M., Cren-Olivé, C., Brun-Bellut, J., Le Roux, Y., Banas, D., Feidt, C., 2013b. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France. Part II: residues of 13 pesticides in water, sediments, edible fish and their relationships. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 117–125. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1167-7

Le Cor, F., 2021. Etangs et qualité des cours d'eau de têtes de bassins versants agricoles : impact sur le devenir des pesticides et leurs produits de transformation. Université de Lorraine.

Le Cor, F., Slaby, S., Dufour, V., Iuretig, A., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2021. Occurrence of pesticides and their transformation products in headwater streams: Contamination status and effect of ponds on contaminant concentrations. Sci. Total Environ. 788, 147715. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147715

Legifrance, 2018. Article L253-8 du Code rural et de la pêche maritime. Section 6 : Mesures de précaution et de surveillance (Articles L253-7 à L253-8-2).

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J. 22, 1050–1064. https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242

Lorenz, S., Rasmussen, J.J., Süß, A., Kalettka, T., Golla, B., Horney, P., Stähler, M., Hommel, B., Schäfer, R.B., 2017. Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. Hydrobiologia 793, 213–224. https://doi.org/10.1007/s10750-016-2973-6

Mackay, D., Celsie, A.K.D., Powell, D.E., Parnis, J.M., 2018. Bioconcentration, bioaccumulation, biomagnification and trophic magnification: a modelling perspective. Environ. Sci. Process. Impacts 20, 72–85. https://doi.org/10.1039/C7EM00485K

Melin, J., Guillon, A., Enault, J., Esperanza, M., Dauchy, X., Bouchonnet, S., 2020. How to select relevant metabolites based on available data for parent molecules: Case of neonicotinoids, carbamates, phenylpyrazoles and organophosphorus compounds in French water resources. Environ. Pollut. 265, 114992. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114992

OFB, 2020. Deux campagnes d'analyse sur plusieurs centaines de molécules émergentes [WWW Document]. Le portail Tech. URL https://professionnels.ofb.fr/node/309 (accessed 12.21.20).

Oliveira, F.A., Reis, L.P.G., Soto-Blanco, B., Melo, M.M., 2015. Pesticides residues in the Prochilodus costatus (Valenciennes, 1850) fish caught in the São Francisco River, Brazil. J. Environ. Sci. Heal. Part B 50, 398–405. https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1011946

Pérez-Parada, A., Goyenola, G., Teixeira de Mello, F., Heinzen, H., 2018. Recent advances and open questions around pesticide dynamics and effects on freshwater fishes. Curr. Opin. Environ. Sci. Heal. 4, 38–44. https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.08.004

Pico, Y., Belenguer, V., Corcellas, C., Diaz-Cruz, M.S., Eljarrat, E., Farré, M., Gago-Ferrero, P., Huerta, B., Navarro-Ortega, A., Petrovic, M., Rodríguez-Mozaz, S., Sabater, L.,

Santín, G., Barcelo, D., 2019. Contaminants of emerging concern in freshwater fish from four Spanish Rivers. Sci. Total Environ. 659, 1186–1198. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.366

Piwoni, M.D., Keeley, W., 1990. Ground Water Issue. Basic concepts of contaminant sorption at hazardous waste sites. EPA/540/4-90/053 (NTIS 91-191007). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, US.

Reemtsma, T., Alder, L., Banasiak, U., 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. Water Res. 47, 5535–5545. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.031

Reindl, A.R., Falkowska, L., Grajewska, A., 2015. Chlorinated herbicides in fish, birds and mammals in the Baltic Sea. Water, Air, Soil Pollut. 226, 276. https://doi.org/10.1007/s11270-015-2536-x

Roche, H., Vollaire, Y., Persic, A., Buet, A., Oliveira-Ribeiro, C., Coulet, E., Banas, D., Ramade, F., 2009. Organochlorines in the Vaccarès Lagoon trophic web (Biosphere Reserve of Camargue, France). Environ. Pollut. 157, 2493–2506. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.016

Rousis, N.I., Bade, R., Bijlsma, L., Zuccato, E., Sancho, J. V, Hernandez, F., Castiglioni, S., 2017. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy. Environ. Res. 156, 31–38. https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.013

Sass, J.B., Colangelo, A., 2006. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. Int. J. Occup. Environ. Health 12, 260–267. https://doi.org/10.1179/oeh.2006.12.3.260

Schreiner, V.C., Szöcs, E., Bhowmik, A.K., Vijver, M.G., Schäfer, R.B., 2016. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. Sci. Total Environ. 573, 680–689. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.163

Speight, J.G., 2018a. Hydrolysis, in: Speight, J.G. (Ed.), Reaction Mechanisms in Environmental Engineering. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, pp. 203–229. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804422-3.00006-7

Speight, J.G., 2018b. Mechanisms of Transformation, in: Speight, J.G. (Ed.), Reaction Mechanisms in Environmental Engineering. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, pp. 337–384. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804422-3.00010-9

The European Parliament and the Council of the European Union, 2014. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (Consolidated text).

The European Parliament and the Council of the European Union, 2005. Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC (Text with EEA relevance).

Distribution of pesticides and some of their transformation products in a small lentic waterbody: Fish, water, and sediment contamination in an agricultural watershed

Supplementary information

Sylvain Slaby[a*], François Le Cor[a,b], Vincent Dufour[a], Lucile Auger[a], Laure Pasquini[b], Olivier Cardoso[c], Laurence Curtet[d,e], Jean-Marc Baudoin[e,f], Laure Wiest[g], Emmanuelle Vulliet[g], Cyril Feidt[a], Xavier Dauchy[b] & Damien Banas[a*]

[a] Université de Lorraine, INRAE, URAFPA, F-54000 Nancy, France

[b] ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, 40 Rue Lionnois, F-54000 Nancy, France

[c] OFB, Direction de la Recherche et de l'Appui Scientifique, 9 avenue Buffon, 45071 Orléans, France

[d] OFB, Direction de la Recherche et de l'Appui Scientifique – Montfort, 01330 Birieux, France

[e] Pôle R&D ECLA, France

[f] OFB, Direction de la Recherche et de l'Appui Scientifique, Site INRAE d'Aix-en-Provence, 3275 route de Cézanne, 13182 Aix-en-Provence Cedex 5, France

[g] Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

* Corresponding author.
E-mail address: sylvain.slaby@univ-lorraine.fr (S. Slaby)

Summary:

Table A.1. Plant protection products used on the catchment of the studied site in 2010s (modified from Gaillard et al., 2016b and Le Cor et al. 2021). **p. 198**

Table A.2. Weights of fish species at T0 and TF. **p. 199**

Table A.3. CAS Registry Numbers and recoveries of studied molecules. **p. 200**

Table A.4. Parameters of the chromatographic line and mass spectrometer for water and sediment samples. **p. 201**

Table A.5. Analytical parameters for water and sediment samples. **p. 202**

Table A.6. Parameters of the chromatographic line and mass spectrometer for fish samples. **p. 204**

Table A.7. Analytical parameters for biotic samples (modified from Dufour et al., 2020). **p. 205**

Table A.8. Lipid content (%) of fish samples. **p. 206**

Table A.9. Log K_{ow} of studied molecules. **p. 207**

Table A.1. Plant protection products used on the catchment of the studied site in 2010s (modified from Gaillard et al., 2016b and Le Cor et al. 2021).

Compound name	CAS Registry N°	Compound name	CAS Registry N°
Herbicide		**Fungicide**	
2,4-D	94-75-7	Bixafen	581809-46-3
Clethodim	99129-21-2	Boscalid	188425-85-6
Clomazone	81777-89-1	Chlorothalonil	1897-45-6
Clopyralid	1702-17-6	Epoxyconazole	135319-73-2
Cloquintocet-mexyl	99607-70-2	Fenpropimorphe	67564-91-4
Diflufenican	83164-33-4	Fluxapyroxad	907204-31-3
Dimethachlor	50563-36-5	Prochloraze	67747-09-5
Dimethenamid-P	163515-14-8	Propiconazole	60207-90-1
Florasulam	145701-23-1	Prothioconazole	178928-70-6
Flufenacet	142459-58-3	Pyraclostrobin	175013-18-0
Fluroxypyr	69377-81-7	Tebuconazole	107534-96-3
Glyphosate	1071-83-6	**Insecticide**	
Iodosulfuron-methyl-sodium	144550-36-7	Alpha-cypermethrin	67375-30-8
Isoproturon	34123-59-6	Chlorpyriphos-ethyl	39475-55-3
MCPA	94-74-6	Cypermethrin	52315-07-8
Mefenpyr-diethyl	135590-91-9	Deltamethrin	52918-63-5
Mesosulfuron-methyl	208465-21-8	Esfenvalerate	66230-04-4
Metazachlor	67129-08-2	Lambda-cyhalothrin	76703-62-3
Metsulfuron-methyl	74223-64-6	**Molluscicide**	
Napropamide	15299-99-7	Metaldehyde	108-62-3
Nicosulfuron	111991-09-4		
Pendimethalin	40487-42-1		
Pethoxamide	106700-29-2		
Pinoxaden	243973-20-8		
Propaquizafop	111479-05-1		
Prosulfocarb	52888-80-9		
Pyroxsulam	422556-08-9		
Quinmerac	90717-03-6		
Thifensulfuron-methyl	79277-27-3		

Data obtained through personal interviews with the farmer in 2014 and 2019

Table A.2. Weights (g) of fish species at T0 and TF.

Species	T0	TF
Cyprinus carpio	42.1 ± 3 (n = 6)[a]	53.9 ± 6.8 (n = 9)
Scardinius erythrophthalmus	34.7 ± 4.3 (n = 9)	42.9 ± 3.4 (n = 9)
Tinca tinca	137.6 ± 11.1 (n = 6)	143.7 ± 36.3 (n = 7)

Weights are expressed as means ± SEM. [a] Not including one individual that weighed clearly more than the others (235.7 g), but which was taken into account in the chemical analysis (no difference in terms of contaminant concentrations compared to all *C. carpio* at T0)

Table A.3. CAS Registry Numbers and recoveries of studied molecules.

Compound	CAS Registry N°	Recoveries (%)		
		Water	Sediment	Fish
Acetochlor (H)	34256-82-1	106	60	98
Acetochlor-OXA	194992-44-4	108	93	114
Alachlor (H)	15972-60-8	NA	0	97
Acetochlor-alachlor-ESA	NA	101	164	104
Atrazine (H)	1912-24-9	107	66	101
Atrazine-2-hydroxy	2163-68-0	NA	210	97
Boscalid (F)	188425-85-6	99	64	110
Bentazone (H)	25057-89-0	110	98	89
Chlorotoluron (H)	15545-48-9	102	81	128
Dimethachlor (H)	50563-36-5	101	111	115
Dimethachlor-ESA	NA	103	118	107
Dimethenamid (H)	87674-68-8	93	88	106
Dimethenamid-ESA	205939-58-8	95	98	118
Fenthion (I)	55-38-9	99	86	120
Fipronil (I)	120068-37-3	103	86	102
Fipronil-sulfone	120068-36-2	107	22	68
Flufenacet (H)	142459-58-3	93	118	97
Flufenacet-ESA	947601-87-8	104	129	86
Flufenacet-OXA	201668-31-7	103	0	114
Imidacloprid (I)	138261-41-3	105	62	110
Imidacloprid-desnitro	115970-17-7	NA	47	90
Isoproturon (H)	34123-59-6	103	76	121
Isoproturon-monodesmethyl	34123-57-4	102	54	120
MCPA (H)	94-74-6	97	75	101
Metazachlor (H)	67129-08-2	99	99	111
Metazachlor-ESA	172960-62-2	103	106	113
Metazachlor-OXA	1231244-60-2	95	80	99
Metolachlor (H)	87392-12-9	98	110	106
CGA-50267	82508-03-0	114	51	103
Metolachlor-ESA	947601-85-6	100	72	113
Metolachlor-OXA	152019-73-3	90	79	103
Metsulfuron-methyl (H)	74223-64-6	94	150	129
Prosulfocarb (H)	52888-80-9	99	25	93
Tebuconazole (F)	107534-96-3	104	60	114
Terbuthylazine (H)	5915-41-3	107	284	101
Terbuthylazine-desethyl	30125-63-4	109	92	100
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy	66753-06-8	105	98	98
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	6515-38-4	93	55	88
Benzamide	55-21-0	93	134	116
Methyldesphenylchloridazon	17254-80-7	92	71	106

F: Fungicide, H: Herbicide, I: Insecticide, NA: Not available. In grey: TP

Table A.4. Parameters of the chromatographic line and mass spectrometer for water and sediment samples.

HPLC line	
System	HPLC-LC20AD (Shimadzu, Marne-la-Vallée, FR)
Elution solvent channel A	Ultrapure water + 0.1% formic acid
Elution solvent channel B	Acetonitrile + 0.1% formic acid
Pre-column	XSelect HSS T3 pre-column 2.1 mm*5 mm, 2.5 µm (Waters, Saint-Quentin-en-Yvelines, FR)
Column	XSelect HSS T3 column 2.1*150, 2.5 µm (Waters, Saint-Quentin-en-Yvelines, FR)
Column T°	30 °C
Flow	300 µL.min^{-1}
Volume of injection	100 µL
Mass spectrometry	
System	QTRAP® 5500 (Sciex, Villebon-sur-Yvette, FR)
Ionization mode	Electrospray ionization +/- (switch)
MRM-	
Ion source	Turbo spray
Curtain gas	35
Ion spray voltage	-4500 V
Temperature	400 °C
Ion source gas 1	40
Ion source gas 2	50
MRM+	
Ion source	Turbo spray
Curtain gas	35
Ion spray voltage	5500 V
Temperature	400 °C
Ion source gas 1	40
Ion source gas 2	50

Table A.5. Analytical parameters for water and sediment samples.

Compound		Transition	Rt	DP	EP	CE	CXP
Negative electrospray mode							
Acetochlor-alachlor-ESA[1]	MRM 1	314.0→80	5.37	-135	-10	-52	-15
	MRM 2	314.0→120.9	5.37	-135	-10	-30	-13
Acetochlor-OXA[2]	MRM 1	264.0→146.2	5.61	-30	-10	-14	-15
	MRM 2	264.0→144.3	5.61	-30	-10	-34	-13
Bentazon[3]	MRM 1	239.0→132.0	6.8	-100	-10	-38	-4
	MRM 2	239.0→175.0	6.8	-100	-10	-28	-6
Dimethachlor-ESA[4]	MRM 1	300.0→80.0	4.81	-25	-10	-66	-13
	MRM 2	300.0→120.9	4.81	-25	-10	-30	-15
Dimethenamid-ESA[1]	MRM 1	319.9→80.0	5	-50	-10	-66	-9
	MRM 2	319.9→120.7	5	-50	-10	-30	-17
Fipronil[5]	MRM 1	434.9→329.9	8.48	-110	-10	-22	-21
	MRM 2	434.9→249.9	8.48	-110	-10	-38	-17
Fipronil-sulfone[5]	MRM 1	450.8→414.9	8.82	-65	-10	-24	-21
	MRM 2	450.8→281.9	8.82	-65	-10	-38	-19
Flufenacet-ESA[4]	MRM 1	274.1→121.0	4.89	-25	-10	-28	-11
	MRM 2	274.1→79.9	4.89	-25	-10	-54	-29
Flufenacet-OXA[6]	MRM 1	224.0→152.0	5.1	-20	-10	-15	-10
	MRM 2	152.0→136.0	5.1	-90	-8	-17	-10
MCPA[7]	MRM 1	199.0→141.0	6.91	-65	-10	-20	-12
	MRM 2	201.0→143.0	6.91	-65	-10	-20	-12
Metazachlor-ESA[1]	MRM 1	322.0→77.0	4.78	-65	-10	-52	-11
	MRM 2	322.0→79.6	4.78	-65	-10	-76	-19
Metolachlor-ESA[1]	MRM 1	328.1→79.8	5.32	-135	-10	-72	-11
	MRM 2	328.1→121.0	5.32	-135	-10	-30	-13
Metolachlor-OXA[2]	MRM 1	278.1→206.1	6.66	-65	-10	-14	-13
	MRM 2	278.1→174.1	6.66	-65	-10	-22	-15
13C-15N-fipronil*	MRM 1	441.0→336.0	8.48	-30	-10	-24	-17
D3-2,4-D*	MRM 1	221.9→163.8	6.86	-25	-10	-20	-17
D3-alachlor-ESA*	MRM 1	316.9→79.8	5.37	-55	-10	-66	-11
D3-alachlor-OXA*	MRM 1	266.9→160.0	5.61	-45	-10	-16	-13
D5-acetochlor-ESA*	MRM 1	319.0→79.9	5.37	-135	-10	-66	-11
D5-acetochlor-OXA*	MRM 1	269.0→146.0	5.61	-50	-10	-16	-11
D6-bentazone*	MRM 1	245.0→131.9	6.8	-40	-10	-36	-15
Positive electrospray mode							
3,5,6-trichloro-2-pyridinol[8]	MRM 1	197.9→107.0	7.07	56	10	43	8
	MRM 2	197.9→134.0	7.07	56	10	31	10
Acetochlor[9]	MRM 1	270.1→223.9	8.44	61	10	13	16
	MRM 2	270.1→148.1	8.44	61	10	27	10
Alachlor[9]	MRM 1	270.0→238.0	8.44	20	10	15	12
	MRM 2	270.0→162.0	8.44	20	10	28	12
Atrazine[8]	MRM 1	216.1→174.0	6.9	86	4.5	23	4
	MRM 2	216.1→104.1	6.9	86	4.5	39	4
Atrazine-2-hydroxy[10]	MRM 1	198.1→156.0	4.35	71	10	25	12
	MRM 2	198.1→114.0	4.35	71	10	31	20
Benzamide[11]	MRM 1	122.0→77.0	4.5	95	10	33	13
	MRM 2	122.0→79.0	4.5	95	10	19	13
Boscalid[12]	MRM 1	343.0→307.0	7.93	111	10	29	20
	MRM 2	343.0→140.0	7.93	111	10	29	12
CGA-50267[13]	MRM 1	208.0→135.0	6.41	61	10	22	13
	MRM 2	208.0→120.0	6.41	61	10	41	13
Chloridazon-methyl-desphenyl[14]	MRM 1	160.0→87.9	3.68	61	10	39	10
	MRM 2	160.0→130.0	3.68	61	10	33	12

Table A.5. (continued)

Compound		Transition	Rt	DP	EP	CE	CXP
Chlorotoluron[15]	MRM 1	213.1→72.0	6.7	74	6	33	4
	MRM 2	213.1→46.2	6.7	74	6	27	4
Dimethachlor[9]	MRM 1	256.0→224.2	7.34	64	10.5	19	6.5
	MRM 2	256.0→148.0	7.34	64	10	33	6
Dimethenamid[15]	MRM 1	275.9→244.1	7.87	16	10	19	16
	MRM 2	275.9→168.0	7.87	16	10	35	20
Fenthion[16]	MRM 1	278.9→246.9	8.77	71	10	17	18
	MRM 2	278.9→169.1	8.77	71	10	23	12
Flufenacet[17]	MRM 1	364.0→152.0	8.3	91	10	27	14
	MRM 2	364.0→194.1	8.3	91	10	15	16
Imidacloprid[18]	MRM 1	255.9→175.1	5.36	66	10	29	14
	MRM 2	255.9→209.1	5.36	66	10	23	14
Imidacloprid-desnitro[11]	MRM 1	210.9→126.0	4.01	161	10	33	10
	MRM 2	210.9→99.0	4.01	161	10	55	12
Isoproturon[15]	MRM 1	207.2→72.1	6.86	86	4	29	4
	MRM 2	207.2→165.2	6.86	86	10.5	19	6.5
Isoproturon-monodesmethyl[15]	MRM 1	193.0→136.0	6.5	40	10	22	13
	MRM 2	193.0→94.0	6.5	40	10	32	13
Metazachlor[15]	MRM 1	278.1→210.1	7.25	58	3.5	15	4
	MRM 2	278.1→134.2	7.25	58	3.5	27	4
Metazachlor-OXA[19]	MRM 1	274.0→134.3	5.06	71	10	27	8
	MRM 2	274.0→162.0	5.06	71	10	11	10
Metsulfuron-methyl[10]	MRM 1	382.0→167.0	6.38	86	10	23	14
	MRM 2	382.0→141.0	6.38	86	10	21	10
Prosulfocarb[20]	MRM 1	252.3→91.1	9.45	71	10	35	14
	MRM 2	252.3→128.1	9.45	71	10	17	14
Metolachlor[9]	MRM 1	284.1→252.1	8.45	101	10	21	18
	MRM 2	284.1→176.2	8.45	101	10	35	14
Tebuconazole[17]	MRM 1	308.1→70.1	7.99	61	10	39	4
	MRM 2	308.1→125.0	7.99	61	10	51	4
Terbuthylazine[15]	MRM 1	230.1→174.1	7.68	81	11.5	23	6.5
	MRM 2	230.1→104.1	7.68	86	7.5	41	4
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy[10]	MRM 1	184.0→128.1	3.8	81	10	21	10
	MRM 2	184.0→86.1	3.8	81	10	35	10
Terbuthylazine-desethyl[10]	MRM 1	202.2→146.0	6.33	46	10	23	16
	MRM 2	202.2→103.9	6.33	46	10	37	12
D3-Chlothianidin*	MRM 1	252.9→131.9	5.21	116	10	23	10
D3-Methyldesphenylchloridazon*	MRM 1	162.9→88.0	3.68	96	10	41	8
D3-Thiamethoxam*	MRM 1	295.0→214.1	4.88	81	10	19	18
D4-Boscalid*	MRM 1	347.0→311.1	7.9	116	10	31	22
D4-Imidacloprid*	MRM 1	260.0→213.1	5.36	61	10	23	14
D5-Atrazine*	MRM 1	221.1→179.1	6.9	121	10	25	16
D5-DIA*	MRM 1	179.0→100.9	4.7	101	10	27	10
D6-Chlorpyrifos-Me*	MRM 1	327.9→130.9	9.07	76	10	31	10
D6-Isoproturon*	MRM 1	213.1→78.1	6.86	86	10	25	10
D6-Metolachlor*	MRM 1	290.1→258.2	8.45	171	10	21	20
D6-Omethoate*	MRM 1	219.9→189.0	3.69	46	10	15	10
D6-Tebuconazole*	MRM 1	314.1→72.1	7.99	101	10	53	10
D10-Simazine*	MRM 1	212.0→137.1	6.19	66	10	29	10

Rt: Retention time (min), DP: Declustering potential (V), EP: Entrance potential (V), CE: Collision energy (V), CXP: Collision cell exit potential (V), Quantified using 1 D5-acetochlor-ESA, 2 D5-acetochlor-OXA, 3 D6-bentazone, 4 D3-alachlor-ESA, 5 13C-15N-fipronil, 6 D3-alachlor-OXA, 7 D3-2,4-D, 8 D5-Atrazine, 9 D6-Metolachlor, 10 D10-Simazine, 11 D5-DIA, 12 D4-Boscalid, 13 D3-Thiamethoxam, 14 D3-Methyldesphenylchloridazon,15 D6-Isoproturon, 16 D6-Chlorpyrifos-Me, 17 D6-Tebuconazole, 18 D4-Imidacloprid, 19 D3-Chlothianidin, 20 D6-Omethoate, * Isotope-labeled standard, MRM: Multiple reaction monitoring, MRM 1: Used for quantification, MRM 2: Used for confirmation

Table A.6. Parameters of the chromatographic line and mass spectrometer for fish samples.

HPLC line	
System	HPLC-LC20AD (Shimadzu, Marne-la-Vallée, FR)
Elution solvent channel A	Positive mode: ultrapure water + 0.1% formic acid Negative mode: ultrapure water + 1 mM ammonium acetate
Elution solvent channel B	Positive mode: ACN + 0.1% formic acid Negative mode: ACN + 1 mM ammonium acetate
Pre-column	XSelect HSS T3 pre-column 2.1 mm*5 mm, 2.5 µm (Waters, Saint-Quentin-en-Yvelines, FR)
Column	XSelect HSS T3 column 2.1*150, 2.5 µm (Waters, Saint-Quentin-en-Yvelines, FR)
Column T°	50 °C
Flow	400 µL.min^{-1}
Volume of injection	40 µL
Mass spectrometry	
System	QTRAP® 5500 (Sciex, Villebon sur Yvette, FR)
Ionization mode	Electrospray ionization +/-
MRM-	
Ion source	Turbo spray
Curtain gas	35
Ion spray voltage	-4500 V
Temperature	550 °C
Ion source gas 1	40
Ion source gas 2	50
MRM+	
Ion source	Turbo spray
Curtain gas	35
Ion spray voltage	5500 V
Temperature	550 °C
Ion source gas 1	40
Ion source gas 2	50

Table A.7. Analytical parameters for biotic samples (modified from Dufour et al., 2020).

Compound		Transition	Rt	DP	EP	CE	CXP
Negative electrospray mode							
Acetochlor-alachlor-ESA	MRM 1	314.0→80.0	4.9	-135	-10	-52	-15
	MRM 2	314.0→120.9	4.9	-135	-10	-30	-13
Acetochlor-OXA	MRM 1	264.1→144.0	4.7	-55	-10	-38	-13
	MRM 2	264.1→146.0	4.7	-65	-10	-16	-19
Bentazon	MRM 1	239.0→132.0	4	-100	-10	-38	-4
	MRM 2	239.0→175.0	4	-100	-10	-28	-6
Dimethachlor-ESA	MRM 1	300.0→80.0	4.4	-25	-10	-66	-13
	MRM 2	300.0→120.9	4.4	-25	-10	-30	-15
Dimethenamid-ESA	MRM 1	319.9→120.7	4.6	-50	-10	-30	-17
	MRM 2	319.9→80.0	4.6	-50	-10	-66	-9
Fipronil	MRM 1	434.9→329.9	8.2	-110	-10	-22	-21
	MRM 2	434.9→249.9	8.2	-110	-10	-38	-17
Fipronil-sulfone	MRM 1	450.8→414.9	8.5	-65	-10	-24	-21
	MRM 2	450.8→281.9	8.5	-65	-10	-38	-19
Flufenacet-ESA	MRM 1	274.1→121.0	4.5	-25	-10	-28	-11
	MRM 2	274.1→79.9	4.5	-25	-10	-54	-29
Flufenacet-OXA	MRM 1	224.0→152.0	4.2	-20	-10	-15	-10
	MRM 2	152.0→136.0	4.2	-90	-8	-17	-10
MCPA	MRM 1	199.0→141.0	4.5	-65	-10	-20	-12
	MRM 2	201.0→143.0	4.5	-65	-10	-20	-12
Metazachlor-ESA	MRM 1	322.0→120.9	4.4	-110	-10	-30	-11
	MRM 2	322.0→79.9	4.4	-110	-10	-80	-11
Metolachlor-ESA	MRM 1	328.1→79.8	4.9	-135	-10	-72	-11
	MRM 2	328.1→121.0	4.9	-135	-10	-30	-13
Metolachlor-OXA	MRM 1	278.1→174.1	4.8	-65	-10	-22	-15
	MRM 2	278.1→206.1	4.8	-65	-10	-14	-13
Positive electrospray mode							
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	MRM 1	197.9→107.0	6.8	56	10	43	8
	MRM 2	197.9→134.0	6.8	56	10	31	10
Acetochlor	MRM 1	270.1→223.9	8.1	61	10	13	16
	MRM 2	270.1→148.1	8.1	61	10	27	10
Alachor	MRM 1	269.0→238.0	8.1	20	10	15	12
	MRM 2	269.0→162.0	8.1	20	10	28	12
Atrazine	MRM 1	216.1→174.0	6.8	86	4.5	23	4
	MRM 2	216.1→104.1	6.8	86	4.5	39	4
Atrazine-2-hydroxy	MRM 1	198.1→156.0	4.1	71	10	25	12
	MRM 2	198.1→114.0	4.1	71	10	31	20
Benzamide	MRM 1	122.0→77.0	3.8	95	10	33	13
	MRM 2	122.0→79.0	3.8	95	10	19	13
Boscalid	MRM 1	343.0→307.0	7.7	111	10	29	20
	MRM 2	343.0→140.0	7.7	111	10	29	12
CGA-50267	MRM 1	208.0→135.0	6.4	61	10	22	13
	MRM 2	208.0→120.0	6.4	61	10	41	13
Chloridazon-methyl-desphenyl	MRM 1	160.0→87.9	2.2	61	10	39	10
	MRM 2	160.0→130.0	2.2	61	10	33	12
Chlorotoluron	MRM 1	213.1→72.0	6.6	74	6	33	4
	MRM 2	213.1→46.2	6.6	74	6	27	4
Dimethachlor	MRM 1	256.0→224.2	7.2	64	10.5	19	6.5
	MRM 2	256.0→148.0	7.2	64	10	33	6
Dimethenamid	MRM 1	275.9→244.1	7.6	16	10	19	16
	MRM 2	275.9→168.0	7.6	16	10	35	20
Fenthion	MRM 1	278.9→169.1	8.3	71	10	23	12
	MRM 2	278.9→246.9	8.3	71	10	17	18

Table A.7. (continued)

Compound		Transition	T_R	DP	EP	CE	CXP
Flufenacet	MRM 1	364.0→152.0	8	91	10	27	14
	MRM 2	364.0→194.1	8	91	10	15	16
Imidacloprid	MRM 1	255.9→175.1	5	66	10	29	14
	MRM 2	255.9→209.1	5	66	10	23	14
Imidacloprid-desnitro	MRM 1	211.0→126.0	2.6	96	10	33	12
	MRM 2	211.0→90.0	2.6	96	10	49	8
Isoproturon	MRM 1	207.2→72.1	6.8	86	4	29	4
	MRM 2	207.2→165.2	6.8	86	10.5	19	6.5
Isoproturon-monodesmethyl	MRM 1	193.0→94.0	6.4	40	10	32	13
	MRM 2	193.0→136.0	6.4	40	10	22	13
Metazachlor	MRM 1	278.1→210.1	7.1	58	3.5	15	4
	MRM 2	278.1→134.2	7.1	58	3.5	27	4
Metazachlor-OXA	MRM 1	274.0→69.0	4.9	56	10	31	10
	MRM 2	274.0→134.1	4.9	56	10	29	18
Metsulfuron-methyl	MRM 1	382.0→167.0	6.2	86	10	23	14
	MRM 2	382.0→141.0	6.2	86	10	21	10
Prosulfocarb	MRM 1	252.3→91.1	8.9	71	10	35	14
	MRM 2	252.3→128.1	8.9	71	10	17	14
Metolachlor	MRM 1	284.1→252.1	8.1	101	10	21	18
	MRM 2	284.1→176.2	8.1	101	10	35	14
Tebuconazole	MRM 1	308.1→70.1	7.8	61	10	39	4
	MRM 2	308.1→125.0	7.8	61	10	51	4
Terbuthylazine	MRM 1	230.1→174.1	7.4	81	11.5	23	6.5
	MRM 2	230.1→104.1	7.4	86	7.5	41	4
Terbuthylazine-desethyl	MRM 1	202.0→146.0	6.2	46	10	23	16
	MRM 2	202.0→103.9	6.2	46	10	37	12
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy	MRM 1	184.0→128.1	2.2	81	10	21	10
	MRM 2	184.0→86.1	2.2	81	10	35	10

Rt: Retention time (min), DP: Declustering potential (V), EP: Entrance potential (V), CE: Collision energy (V), CXP: Collision cell exit potential (V), MRM: Multiple reaction monitoring, MRM 1: Used for quantification, MRM 2: Used for confirmation

Table A.8. Lipid content (%) of fish samples.

Species	Sample type	T0	TF
Cyprinus carpio	Whole body	6.3 ± 0.4 **ac**	11 ± 0.7 **a**
	Fillet	3.7 ± 0.4 **bc**	4 ± 0.3 **bc**
Scardinius erythrophthalmus	Whole body	9.5 ± 0.6 **a**	5.5 ± 0.4 **ac**
Tinca tinca	Whole body	6.1 ± 0.6 **ac**	3.3 ± 0.3 **bc**

Lipid contents are expressed as mean ± SEM. Letters are used to indicate significant differences. Statistical comparisons were performed using the Kruskal-Wallis rank sum test followed by Dunn's test of multiple comparisons using rank sums with the Holm correction

Table A.9. Log K_{ow} of studied molecules.

Compound	Log K_{ow}[a]
Acetochlor	4.14
Acetochlor-OXA	2.7*
Alachlor	3.52
Acetochlor-alachlor-ESA	NA
Atrazine	2.61
Atrazine-2-hydroxy	0.1*
Bentazone	2.34
Boscalid	2.96
Chlorotoluron	2.41
Dimethachlor	2.17
Dimethachlor-ESA	0.8*
Dimethenamid	2.15
Dimethenamid-ESA	0.9*
Fenthion	4.09
Fipronil	4
Fipronil-sulfone	4.7*
Flufenacet	3.2
Flufenacet-ESA	1.1*
Flufenacet-OXA	2.1*
Imidacloprid	0.57
Imidacloprid-desnitro	0.2*
Isoproturon	2.87
Isoproturon-monodesmethyl	2.2*
MCPA	3.25
Metazachlor	2.13
Metazachlor-ESA	1*
Metazachlor-OXA	2*
Metolachlor	3.13
CGA-50267	3.1*
Metolachlor-ESA	1.4*
Metolachlor-OXA	2.5*
Metsulfuron-methyl	2.2
Prosulfocarb	4.65
Tebuconazole	3.7
Terbuthylazine	3.4
Terbuthylazine-desethyl	1.94
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy	2.07
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	3.21
Benzamide	0.64
Methyldesphenylchloridazon	-0.2*

[a] Data obtained from Pubchem (Kim et al., 2021), * Computed by XLogP3 3.0 (PubChem release 2019.06.18), NA: Not available. In grey: TP

5.3 Flux dissous et particulaire des pesticides d'origine agricole et de certains de leurs produits de transformation en tête de bassin versant : impact de l'étang sur les dynamiques de contaminants

L'article présenté dans cette partie fera l'objet d'une soumission dans la revue *Science of the Total Environment* (Sci. Total Environ., IF 7,9).

Le suivi et l'évaluation de la qualité des cours d'eau, notamment pour attester de l'occurrence de PPP et de certains de leurs TP, se fait par la détermination de leurs concentrations. Cependant, si le rôle de l'étang sur l'abattement des PPP et TP peut être en partie mis en exergue par les variations des concentrations en contaminants, la réalisation d'un bilan de matière global reposant sur l'analyse des flux individuels des PPP et TP est nécessaire. Le dispositif expérimental mis en place a permis d'une part d'effectuer un échantillonnage continu adapté aux fluctuations de débits mais également d'avoir un suivi ininterrompu des volumes d'eau s'écoulant aux différentes stations de prélèvement entre chacun des relevés effectués. En rapprochant les données de concentrations en PPP et TP présents dans l'eau, aux données volumétriques, il est alors possible de calculer les flux afin d'en faire un bilan à l'échelle du BV de l'étang.

En sachant que les composés analysés présentent des caractéristiques physicochimiques variables, il s'avère nécessaire non seulement de réaliser ce bilan de flux en tenant compte à la fois de la fraction dissoute et de la fraction particulaire. En effet, certains PPP/TP peuvent être des composés hydrophiles majoritairement présents dans la fraction dissoute, alors que d'autres, hydrophobes, seront essentiellement portés par la fraction particulaire. Le log P et le K_{oc} représentent généralement de bons indicateurs de la fraction préférentielle de transport, ainsi que du devenir des PPP et TP dans les masses d'eau lentiques. Certaines molécules utilisées dans les traitements phytosanitaires possèdent des Koc et logP conséquents (>150 mL/g et >3, respectivement) pouvant amener à une forte sorption sur les MES et potentiellement à leur déplacement par elles. L'intégration de cette seconde voie de contamination est donc également pertinente et ne doit pas être négligée afin de rendre compte le plus finement possible du rôle de l'étang dans les transferts de contaminations en PPP et TP.

Les résultats obtenus mettent en évidence la contribution majeure des molécules ayant été utilisées sur le BV au cours des 2 années précédant l'étude (métazachlore et flufénacet majoritairement), ainsi que de leurs TP. La fraction dissoute représente la majorité des flux de contaminants et les TP représentent 80 % des flux calculés. Au cours de la période d'échantillonnage, l'étang a permis un abattement de 72 % des quantités en PPP et TP calculées dans les fractions particulaires et dissoutes (toutes molécules considérées). Les abattements sont cependant variables selon les composés et certaines molécules telles que l'atrazine-2-hydroxy présentent des quantités supérieures en aval de l'étang, traduisant potentiellement une limite de la remédiation de l'étang ou de l'échantillonnage. Par des apports adjacents directs en atrazine-2-hydroxy ou par une remobilisation intra étang, des flux avals supérieurs peuvent être attendus.

Les processus liés au tamponnement de l'étang sont cependant rarement explorés dans la littérature. En effet, l'efficacité de certaines zones humides à réduire les pollutions en PPP et TP, comme les zones tampons humides artificielles, est généralement évaluée par une approche de boîte noire, dont l'exploration des processus internes est limitée. Dans le travail présenté, nous avons cherché à mettre en évidence l'implication éventuelle de certaines matrices (colonne d'eau et sédiments) dans l'effet tampon de l'étang identifié précédemment (*cf.* chapitre 5.1). Dans la colonne d'eau, les TP sont les composés majoritairement quantifiés au cours de l'année et certains présentent des concentrations plus faibles en fin qu'en début de cycle piscicole. L'atrazine-2-hydroxy est le seul TP dont la concentration est plus importante en fin de cycle, pouvant être le résultat d'une remobilisation ou d'apports adjacents non échantillonnés. Dans les sédiments de l'étang, les composés fréquemment quantifiés (FQ > 80%) sont plus nombreux que dans l'eau (17 et 9, respectivement). Dans les sédiments de l'étang, les composés dont la concentration diminue au cours du cycle sont généralement des PPP, tels que le prosulfocarbe ou le boscalid.

Etant donné que l'étang étudié est un étang piscicole, l'impact du biote doit également être pris en compte. Les poissons produits durant l'année sont pélagiques ou benthiques. Pour ces derniers, il semblerait que durant leur activité de recherche alimentaire, ils puissent entraîner, d'une part, la remise en suspension des premiers centimètres du sédiment amenant potentiellement à des échanges verticaux eau/sédiments et, d'autre part, l'oxygénation du sédiment. Cette oxygénation, mise en évidence dans la littérature, peut amener à des conditions aérobiques, favorables pour les communautés microbiennes susceptibles de dégrader les contaminants et pouvant expliquer leur dissipation au cours du temps, comme nous l'avons observé pour le métazachlore par exemple.

L'étang piscicole apparaît comme un outil de remédiation de valeur, permettant un abattement des flux de PPP mais également de TP entre l'amont et l'aval. Cependant, dans l'optique de maximiser l'effet tampon de l'étang, une concertation entre pisciculteurs et agriculteurs apparaît nécessaire, afin d'éviter la superposition des périodes de traitements phytosanitaires avec la vidange d'étang, qui pourrait amener à un contournement de l'étang par les PPP et donc à un relargage direct vers les écosystèmes aquatiques avals.

Dissolved and particulate fluxes of pesticides and their transformation products in headwater streams: Pond reduction and storage capacities in agricultural watershed

François Le Cor[a,b], Sylvain Slaby[a], Vincent Dufour[a], Cyril Feidt[a], Laure Pasquini[b], Alain Iuretig[a], Xavier Dauchy[b] & Damien Banas[a]

[a] Université de Lorraine, INRAE, URAFPA, F-54000 Nancy, France

[b] ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, 40, Rue Lionnois, F-54000, Nancy, France

Abstract

Agricultural pesticides, although they have provided certain food security, have also had significant ecological and health impacts over the last 60 years. Their transport away from treatment areas as well as their degradation into transformation products is generally underlined. They can represent hydrophilic or hydrophobic compounds, sorbable or soluble in water, and in fact can be transported out of the treatment areas by the dissolved or particulate fractions. Aquatic ecosystems are particularly affected by these transfers, especially at the head of the watershed. However, some lentic water bodies seem to have the capacity to reduce contamination. Ponds, which punctuate river systems, can represent cyclical fish production tools (filling and emptying phases) and are widely present in agricultural watersheds. The objectives of this work are to estimate pesticides and transformation products fluxes in the dissolved and particulate fractions at the head of the watershed, as well as to explore the intra-pond processes likely to generate a mitigation of the contaminations. Our work is based on an exhaustive sampling of three headwater streams (the main tributaries and the discharge canal of a fishpond), allowing comprehensive flux balance. Monthly sampling of the pond water as well as the sediment compartment was also performed. Between upstream and downstream of the pond, 75% of the overall quantities of PPP and TP are reduced (31.6 g calculated at the outlet). The majority of the fluxes, at inlet and outlet, are supported by the dissolved fraction. In the latter, TP represents 80% of the calculated fluxes. The particulate fraction represents 0.5% of the global fluxes, but several compounds are only detected in it (acetochlor-OXA or fipronil). Inside the pond, the water column is mostly contaminated by TP, and atrazine-2-hydroxy is the only molecule whose average concentration increases significantly between the beginning and the end of the study (10-month period). Four TP in the water column and six compounds (including five PPP) in the sediment have significantly lower concentrations at the end of the fishpond cycle than at the beginning. It appears that the pond, by its hydraulic, sedimentary and biotic characteristics, allows a retention and a degradation of PPP and TP, inducing a reduction of contaminants downstream of the pond.

Keywords : Pesticides, transformation products, dissolved fluxes, particulate fluxes, buffer effect

5.3.1 Introduction

Nowadays, plant protection products (PPP) may represent a threat to all terrestrial and aquatic ecosystems (Jayaraj et al., 2016; Pereira de Albuquerque et al., 2020; Wood et al., 2017). In 2018, their worldwide use accounted for over 4 million tons of active substances (FAO, 2020). The agricultural sector is the main consumer of these treatments (Dhananjayan et al., 2020; Notarnicola et al., 2017), and it is usually recognized that without the use of these substances, agricultural yields would potentially be insufficient to feed growing human populations (Carvalho, 2017).

However, the ecological and health impacts of their repeated and global use are often demonstrated (Carvalho, 2017; Kaur and Garg, 2014; Sharma et al., 2019). Their toxicity and persistence can induce short and/or long-term effects in exposed organisms (Lushchak et al., 2018; Singh et al., 2018). Moreover, their degradation can also lead to the occurrence of more persistent and toxic substances, called transformation products (TP) (Escher and Fenner, 2011; Ji et al., 2020; Sinclair and Boxall, 2003).

Environmental issues related to PPP and their TP are generally caused by their transportation away from application sites. These movements to non-targeted areas are likely to result in unintended and uncontrolled contamination on a large scale (Fonseca et al., 2019). All ecosystems are likely to be impacted by these anthropogenic pollutants, especially waterbodies (de Souza et al., 2020; Szöcs et al., 2017). Whether through spray drift during treatments, atmospheric deposition or (sub)surface runoffs generated by precipitations, waterbodies are likely to receive significant PPP and TP inputs (Gavrilescu, 2005; Szöcs et al., 2017).

The transport of PPP and TP from arable lands to waterbodies can take place at the begining of the hydrographic network (Smiley Jr et al., 2014; Weber et al., 2018). Indeed, headwater streams (first Strahler order; Strahler, 1952) and associated small waterbodies are particularly prone to PPP transfers. Firstly, because they are generally located within agricultural watersheds, likely to represent a significant source of PPP and TP (Drożdżyński, 2008; Gabriele et al., 2013; Lorenz et al., 2017; Rasmussen et al., 2013). Then, because their reduced hydrological characteristics (flows <0.5 m^3/s) do not allow an important dilution of the contaminations (King et al., 2009). Finally, these lotic waterbodies, potentially characterized by catchment areas below 10 km^2, represent little-studied ecosystems, whose monitoring and protection is not ensured by the Water Framework Directive (WFD, 2000/60/CE). The occurrence of PPP and TP is thus poorly documented despite their crucial importance, both in terms of conserving water quality of downstream ecosystems, and in preserving the biodiversity supported by these areas (Meyer et al., 2007).

While PPP and TP contamination of waterbodies is generally highlighted by their detection in the dissolved phase (Chow et al., 2020; Moschet et al., 2014), some contaminants are likely to be transported

through more complex matrices, such as suspended particles (SP) (Climent et al., 2019; Oliver et al., 2012). The sorption coefficient (K_{oc}) and the octanol/water partition coefficient (K_{ow} or LogP) are generally reliable indicators of the likelihood of a compound to be linked to SP (Boithias et al., 2014; Vryzas, 2018). According to the USEPA, a compound with a K_{oc} below 150 $mL.g^{-1}$ has a low affinity with soil particles, whereas a compound with a K_{oc} over 150 $mL.g^{-1}$ will be less mobile in soils, due to its affinity with the particulate fraction (EPA, 2008). Similarly, a hydrophobic compound will be more likely to bind to SP, form floc or precipitate and then supply the sedimentary compartment (Gregoire et al., 2009). PPP and TP are classified according to the USEPA and the PPDB as low (LogP< 2.7), moderate (LogP = 2.7 to 3) or high (LogP > 3) adsorbable compounds (EPA, 2008; Lewis et al., 2016).

In order to meet the environmental challenges raised by PPP and their TP, remediation structures have an impact on contaminant flows, and can be implemented from the head of watersheds (Stehle et al., 2011). Lentic waterbodies, such as constructed wetlands, have a high potential to reduce pesticide flows (Gregoire et al., 2009; Tournebize et al., 2017a). Their hydraulic residence time (HRT) is the priority factor that appears to determine the attenuation efficiency of contaminants, allowing biotic and abiotic dissipation processes to occur. While 100% removal of PPP flux is difficult to achieve, a minimum HRT of 10 days appears to be necessary to achieve 50% reduction (Tournebize et al., 2017a). In these artificial wetlands, the removal of pesticides is highly variable depending on the considered substances (Vymazal and Březinová, 2015), and therefore a global pattern is difficult to put forward, and case study are mandatory to precisely determine occurring removal processes. Other waterbodies that have rarely been studied, such as ponds, could also be effective in reducing PPP pollution. Firstly, because of their hydraulic characteristics, and secondly, because of their presence at the head of agricultural watersheds (Lazartigues et al., 2012). By presenting consistent HRT (potentially more than 7 months), they maximize intra-pond dissipation processes (*i.e.* microbial activities, hydrolysis, plant uptake, sorption). However, they are still poorly documented, and even if the buffer effect of the pond has already been put forward concerning PPP (Gaillard et al., 2016a, 2015), it remains to be demonstrated for TP and the processes that induce this mitigation are still to be determined. These ponds, which can be fish production tools, are widely present on the scale of agricultural landscapes (Downing and Duarte, 2009), and represent potentially effective means of controlling PPP and TP, as close as possible to the source of contamination (Gaillard et al., 2016a; Lazartigues et al., 2012).

In the present work, 24 PPP and 36 TP have been monitored in water samples from agricultural headwater streams, in relation to applied substances. Two of these streams supply a fishpond, and one represents its single discharge channel. The dissolved and particulate fractions of the collected water samples combined with volumetric analyses allowed to perform an assessment of PPP and TP fluxes at the inlet and outlet of the pond. Finally, we also carried out measurements of the sediment compartment and the water column inside the pond, in order to initiate the investigation on the processes inducing the buffer effect.

5.3.2 Materials and methods

5.3.2.1 Study site and pond characteristics

The study was carried out in North-Eastern France (Grand Est region) from February to December 2019. Rivers monitored during the study were positioned at the head of the hydrographic network (Strahler's first order, Strahler, 1952). Three streams located on an agricultural catchment managed in a conventional way were monitored. A dyke was built (approximatively during the 15th century) on the natural flow of these headwater streams, which allowed the formation of a pond. When the pond is full, its surface area is 4.5 ha, with an average depth of 0.9 m and having a mean water residence time of 96 days (Gaillard et al., 2016b). Relatively low precipitations in 2019 never allowed filling of the pond, increasing mean hydraulic residence time up to 7.7 ± 0.2 month. The volume of the pond was estimated to reach more than 45,000 m³ at its fullest. The water inside the pond has a neutral to slightly alkaline pH (between 7 and 8.6).

The studied pond has an extensive fish production purpose (no additional inputs nor nutrients) throughout the year. In 2019, the pond was stocked with several fish species (*i.e.* carp, tench, roach and rudd) after a filling phase which is achieved by the inflow of water from two upstream tributaries (UP1 and UP2). The fishing phase is characterized by a rapid but controlled emptying of the pond in a unique downstream river (DO). Controlling outlet flows is necessary in order to limit erosion and sediment transport downstream. This type of aquaculture produces about 125 kg. ha.yr^{-1} of fish (personal communications of the fish farmer owner).

Average monthly rainfall between February and December was 70 mm with a maximum of 116.4 mm in October, and March was the third rainiest month (86.8 mm). Twenty-three rainfall events greater than 10 mm occurred and the average temperature was 12.3 ± 1.8 °C (Infoclimat, 2020). As in the fishpond, water in studied rivers is neutral to slightly alkaline (from 7 to 8.7), and temperatures varied between 3.2 and 17.4 °C according to seasons.

5.3.2.2 Watershed management

Studied headwater streams and pond are located on an intensively managed, tile-drained agricultural watershed. It has an overall surface of 86.2 ha, with permanent pasture covering 42.5 ha. This land is used to feed livestock (mainly Charolais cows) between May and October, and these cattle have direct access to the pond in order to cover their daily water needs. The rest of the watershed is used for cultivation according to classic alternation of rapeseed/wheat/barley and potentially peas on a 3-year rotation, farm buildings, roads and vegetated buffer strips surrounding streams (5 m width, in order to respect standards of good agricultural and environmental conditions). During study period, PPP treatments were carried out during April and October, and based on the information provided by the

farmer, flufenacet and dimethenamide-P were used in 2019 (total amount applied = 5,760 and 9,547 g respectively). During the previous years (*i.e.* 2017 and 2018) clopyralid, esfenvalerate, florasulame, glyphosate, iodosulfuron-methyl-sodium, lambda-cyhalothrin, metazachlor, mesosulfuron-methyl, metsulfuron-methyl, napropamide, prosulfocarb and pyroxulam were used on the watershed.

5.3.2.3 Sampling

On UP1 and UP2 tributaries (75 and 120 m upstream from the pond, respectively) as well as on DO stream (30 m downstream from the pond), a sampling station was installed to carry out continuous volume-based water sampling. Stations are positioned next to a 3 m long PVC channel, allowing stabilization of water flows and guaranteeing the accuracy of probes measurements (Le Cor et al., 2021). Each station is composed of two automatic samplers (Hach Sigma SD-900, United States) allowing sampling of both dissolved and particulate fractions, a logger (Flow-Tronic S A, Belgium) and a turbidity probe (PONSEL, Caudan, France). Functioning of the logger is based on the calculation of continuous water volumes passing through the PVC channel. Turbidity probe provided continuous turbidity measurements, which allows extrapolation of total amounts of SP passing at each station over the study period.

The IFQ logger triggers water sampling following measurements of two sensors. The first is a Beluga velocity sensor (Flow-Tronic S.A., Belgium), emitting in the water column a continuous 1 MHz frequency acoustic signal, and analyzing multiple frequency signals to calculate velocity with high accuracy (± 0.01 m/s) and resolution (0.001 m/s). Sensor was adjusted to consider negative flow velocities (-2 to 6 m/s) in order to be able to prevent any water backflow event. Indeed, low river slope (2.2%) characterizes the flow of the two upstream tributaries. Nonetheless, no such event was detected in 2019. Simultaneously, a second sensor was used to determine water level (ULS-02 ultrasonic level sensor, Flow-Tronic S.A., Belgium). It processes continuous ultrasonic waves emitted toward water flows with high precision (± 0.3 mm) and resolution (1 mm), in order to calculate continuous water level. Sampling frequency was modified in order to fit water flows during the year, and for example 41 samples were retrieved at UP1 in March (every 400 m^3 in average) whereas only 2 in June (every 48 m^3), when precipitations were low.

5.3.2.4 Dissolved phase

Each automatic sampler enables the sampling and storage of 24 samples of 1 L in polyethylene bottles. Stability tests were carried out beforehand on polyethylene bottles and all the analyzed compounds are stable over 14 days at 10°C at least, only prosulfocarb presented a limited stability. During the whole study period, dissolved phase samplers collected 121 and 52 water samples at UP1 and UP2, respectively, while DO station sampled 64 samples. Between July 3rd and October 15th, no sampling was performed as streams were mainly dry. During this period, DO station only sampled water coming from

dike leaks. As shown in Figure 1, study period may be temporally divided in two phases, based on water flows. The first phase (from March to June) corresponds to the filling of the pond and is characterized by large inflows (I). Secondly, from July to December, output flows are prevalent (O), and included the emptying of the pond (from November 27th to December 3rd).

Samples were kept in the dark at -18 °C until they were analyzed. In order to avoid degradation and sorption to sampling bottles, analyses were performed within 15 days.

5.3.2.5 Particulate phase

The turbidity sensors were used to determine SP fluxes in water during study period. Its measurement (accuracy ± 1% of full scale per range) is made by two optic fiber diodes, every 30 s. The diode emits infra-red light (880 nm) and the second one, placed at 90 ° from the first, measures the scattered radiation (standardized measurement). At the beginning of study, probes were calibrated with a solution of Formazine, within a range of 0 to 1000 NTU in accordance with field data (Rügner et al., 2013). They were cleaned once a week in order to maintain measurement accuracy. In order to confirm the correlation between NTU and SP at each station, water samples were retrieved during flood events. Each sample was passed through fiberglass filters (0.7 µm), then freeze dried for 24 hours and finally weighed. Three linear models were constructed in order to determine SP fluxes over the year (R^2 at least higher than 0.84).

Particulate sampling was achieved by the second automatic sampler which was controlled by the IFQ logger. Taking into account substantial mass requirement (0.5 g of dry weight) for extraction and quantification protocols, 24 samples (*i.e.* an entire sampling cycle) of 1 L were pooled together. After sampling, SP were retrieved by centrifugation (4,000 g, 15 °C, 5 min, Avanti J-25, Beckman Coulter, Brea, United States of America) and conserved at -18 °C, before being freeze dried for 92 hours, sieved at 2 mm and ground using agate pestle.

5.3.2.6 Intra pond water and sediment sampling

During 2019, beginning in March, monthly sampling of water and sediment was carried out. Water samples were collected using a horizontal sampling PVC bottle, and standard EKMAN grab was used to collect sediment samples. For each month and matrix, three pond areas were sampled (*i.e.* upper, middle and lower parts) in order to be representative of the overall waterbody. Each sample is a mix of 4 replicates per area. Regarding sediments, after homogenizing and coarse sieving (*i.e.* branches, leaves and rocks were removed), 250 mL were conserved in polyethylene vials, stored at -18 °C and then freeze dried for 92 h and sieved at 2 mm before extraction protocol. Water samples were kept in the dark at -18 °C in polyethylene bottles. Low summer rainfall prevented sampling of the upper part of the pond during October, thus, a total of 26 sediment and water samples were recovered during study period. Intra

pond samples followed the same treatment steps before analysis, as previously presented (*cf.* sections 5.3.2.4 and 5.3.2.5).

5.3.2.7 PPP and TP analysis

The list of analytes (PPP and TP) was established through previous studies results as well as surveys of local farmers since 2000, and historic contaminants having been banned from use (*i.e.* atrazine, isoproturon). In water, sediment and SP samples, 59 compounds were analyzed including 15 herbicides and 29 of their TP, 2 fungicides and 6 insecticides with 7 of their TP (Table 1 and Table S2 and S3 of supplementary information). Analysis was performed by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (HPLC-ESI-MS/MS) using HPLC-LC20AD (Shimadzu, Marne-la-Vallée, France) and QTRAP® 5500 system (Sciex, Villebon-sur-Yvette, France) in electrospray ionization mode. Method of analysis and hardware setups are presented in *Le Cor* et al, 2021.

5.3.2.7.1 Water samples

After homogenizing, 1 mL of water was transferred in a polypropylene centrifuge tube, mixed with 10 µL of internal standard and vortexed (10 s). Tubes were centrifuged (20,800 g and 18 °C for 10 min, 5810R, Eppendorf, Montesson, France). At last, supernatants were transferred in 2-mL glass vials.

For each sample, 1 mL was retrieved from initial sample and 10 µl of internal standard solution (HPC standards GmbH; Neochema, Bodenheim, Allemagne; Fluka; Toronto Research Chemicals, North York, Canada; Cambridge Isotope Laboratories, Tewksbury, United States) was added (purity >96%). Then, samples were centrifuged (20,800 G for 15 minutes at 18 °C, Eppendorf 5810R, Montesson, France) allowing SP withdrawing. Supernatant was at last put in 2 mL glass vials and analyzed. Between every samples, autosampler was rinsed with a mixed solution of ultrapure water, methanol, acetonitrile and isopropanol (in equal proportions, 25% of final volume) and then with ultrapure water. Ultrapure water, formic acid and acetonitrile are ULC-MS quality from Biosolve (Dieuze, France). One sample per injection series was spiked with analytical standards to control accurate recoveries and quantification was performed with internal calibration. Samples with high concentrations (superior to highest calibration point, ±10%) were diluted to meet calibration range. Injection results were then interpreted using MultiQuant software (version 3.0.1, Sciex, Villebon-sur-Yvette, France).

5.3.2.7.2 Sediment and SP samples

Sediment and SP samples were analyzed according to QuEChERS type extraction (Anastassiades et al., 2003). For each sample, 0.5 g dry wt^{-1} was weighted in a Falcon tube. As weights fluctuated by 0.01 g, adjustments were applied according to the real quantity after the analysis. A volume of 10 µL of internal

standard was added and solvent was evaporated under fume hood during 10 min. Falcon tubes were filled with a 5-mL mixture of ACN and LC–MS quality water (90:10), vortexed (10 s) and centrifuged (3,200 G, 15 min, 18 °C). Supernatants were transferred into glass tubes and placed under nitrogen stream at 30 °C to evaporate solvents (Multivap 54, LabTech, Sorisole, Italy). After evaporation, 500 µL of acidified water (0.1% formic acid) were added, then tubes were vortexed (10 s), and solution was transferred into a polypropylene centrifuge tube with a Hamilton syringe. Final volume was adjusted to 1 mL with formic acid (0.1%), and centrifugation (20,800 g, 10 min, 18 °C) of samples was realized and supernatants were transferred into 2-mL glass vials.

5.3.2.8 Data analysis

Contaminant fluxes were determined regarding dissolved (d) and particulate (p) phase, by associating water flows to quantified concentrations as follows:

$$Qd = \sum_{i=1}^{n} Ci \times Vi$$

Where Q_d (mg.yr^{-1}) is the overall quantity of a substance in the dissolved phase along the study period, *n* the number of samples, V_i (m^3) the volume of water that flowed through the sampling station since previous sampling and C_i (µg.L^{-1}) the concentration of the substance at the sampling time.

In the same way, contaminant fluxes were calculated for particulate phase as follows:

$$Qp = \sum_{i=1}^{n} Ci \times qi$$

Where Q_p (mg. yr^{-1}) is the overall quantity of a substance in the particulate phase along the study period, *n* the number of samples, q_i (g) the quantity of SP that has passed through the sampling station since previous sampling and C_i (µg. g dry wt^{-1}) the concentration of the substance at the sampling time.

Based on previous works, removal rates (Rr in %) in the dissolved or particulate phase were calculated as followed (Gaillard et al., 2015):

$$Rr = \frac{Qind/p - Qoutd/p}{Qind/p} \times 100$$

Where Rr (%) is the reduction rate of the pond regarding a substance in the dissolved or particulate phase, Qin (mg) and Qout (mg) the quantity of the substance input and output, respectively, *via* the considered phase.

Global reduction rates were calculated as follows:

$$RrT = \frac{Qin\ (d+p) - Qout\ (d+p)}{Qout\ (d+p)}$$

Where RrT (%) is the global reduction rate of the pond regarding a substance in the dissolved and particulate phases, Qin (mg) and Qout (mg) the quantity of the substance input and output, respectively, *via* both phases.

Concentrations below the LQ and superior to the LD were set to half the LQ, and concentrations below the LD were set to 0. When mean concentrations are expressed, standard error of the mean is given (mean ± SEM). Mean concentrations (± SEM) regarding intra-pond matrices (water and sediments) were calculated for compounds with FQ > 80% in order to avoid overestimation of poorly quantified compounds in the dataset. Differences in mean concentrations between the pond phases were performed using Wilcoxon-Mann-Whitney tests. Graphical representations and statistical analysis were carried out using R software (version 4.0.2, © The R Foundation).

5.3.3 Results and discussion

5.3.3.1 Input and output phases

Between February and December 2019, 33,458 m^3 of water input were recorded at UP1, 6,991 m^3 at UP2 and 22,805 m^3 at DO. Most of water inputs were calculated at UP1 and UP2 from February to June 2019, whereas most water output was observed in December, mainly during emptying of the pond. During the study period, a total of 1813, 1060 and 1543 kg of SP were detected at UP1, UP2 and DO, respectively, based on turbidity analysis and linear models at each station. The temporality of the pond cycle was also highlighted, with two distinct phases, the first being the input phase (I) and corresponding to high water volumes at inlet stations (in/out ratio = 7: 1). The second is the output phase (O), corresponding to important water volumes at DO station, mainly during emptying phase (in/out ratio = 1: 8; Fig.1). During the experiment, the volumes of water at inlet locations never allowed its filling, and thus largely increased the average HRT (7.7 ± 0.2 months) compared to 3 months (95 days) previously estimated (Gaillard et al., 2016).

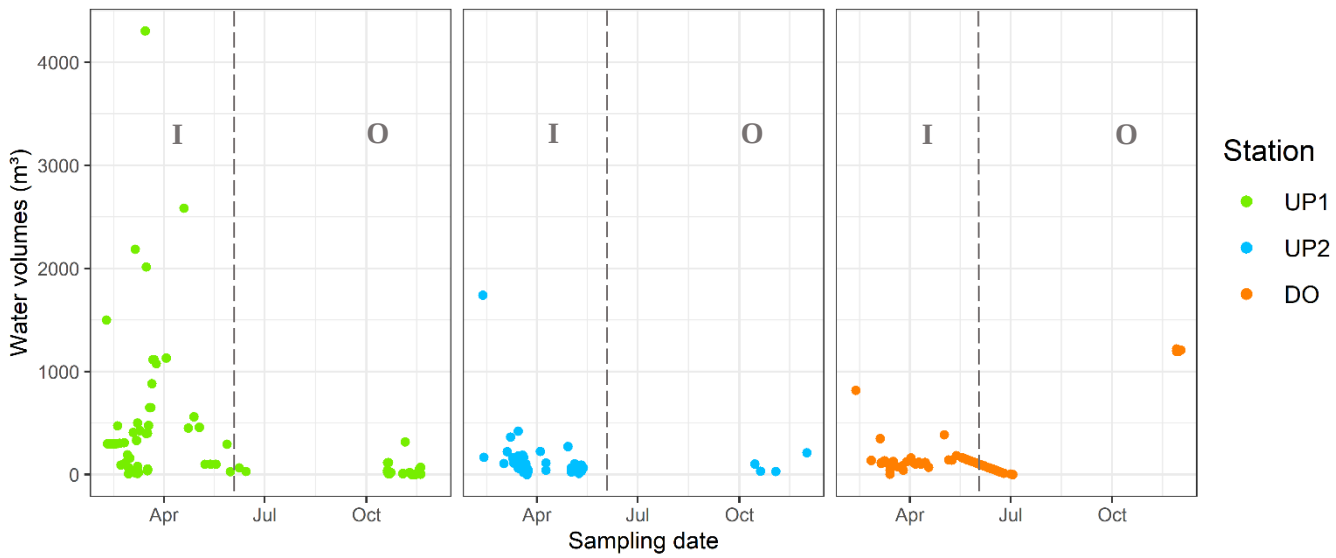


Fig. 1. Sampled water volumes at both upstream (UP1 and UP2) and downstream (DO) rivers. Dotted lines in June represent separation between water input (I) and output phases (O) and the agglomeration of points in December, at DO, represents the emptying of the pond

5.3.3.1.1 Dissolved fluxes

A total of 30 different molecules were detected in at least one sample at UP1 or UP2 in the dissolved phase (Table S1 from the supplementary information). Atrazine-2-hydroxy, bentazone, dimethachlor-ESA, dimethenamid-ESA, flufenacet and flufenacet-ESA, metazachlor, metazachlor-ESA and OXA, metolachlor, metolachlor-ESA and OXA, boscalid and tebuconazole were quantified in at least 80% of water samples at UP1, UP2 and/or DO during study period. Flufenacet-ESA and both TP of metazachlor were detected in all water samples, regardless of sampling position. Variations in concentrations of the most frequently (FQ > 80%) quantified contaminants in the dissolved phase are presented in Fig. 2. A total of 124.6 g of contaminants reached the pond *via* the dissolved phase, 83% of that amount being TP (Table 1). Among molecules with highest input quantities (flufenacet, flufenacet-ESA, metazachlor-ESA and metazachlor-OXA) represent more than 70% of total input during the year, mainly during March and April (Fig. 2). Strong temporal variation of dissolved fluxes for most followed compounds is presented, but in most cases high fluxes were correlated with water flows. Molecules which were used in 2019 were detected in dissolved samples (*i.e.* flufenacet and dimethenamid), but also compounds that have been used in the previous years such as metazachlor, metsulfuron-methyl and prosulfocarb. Molecules that were not recently applied like boscalid, tebuconazole or terbuthylazine were also quantified. This observation was made in other European studies, which showed the occurrence of compounds in water samples for molecules that had not been applied on crops for several years, suggesting storage and slow degradation in subsoil compartments (Sandin et al., 2018).

Table 1: Overall fluxes of PPP and associated TP in the two upstream rivers (UP1 and UP2) as well as in the downstream river (DO) in dissolved and particulate phases over the year and associated reduction rates.

			Dissolved			Particulate			Total
	K_{oc}[a]	LogP[c]	$Q_{in}d$[d]	$Q_{out}d$[e]	Rrd [f]	$Q_{in}p$[g]	$Q_{out}p$[h]	Rrp [i]	Rrt [j]
Herbicides and TP									
Acetochlor	156	4.14	-	-	-	-	-	-	-
Acetochlor-OXA	24.3	-	-	-	-	0.12	0.02	86	86
Alachlor-Acetochlor-ESA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atrazine	100	2.7	-	-	-	0.09	0	100	100
Atrazine-2-hydroxy	161	2.09	550.7	746.5	-36	7.6	0.5	93	-34
DEA	110	1.51	-	-	-	-	-	-	-
DIA	130	1.15	-	-	-	0.07	0	100	100
DIA-OH	-	1.13	42.2	-	100	2.9	1.7	42	96
DEDIA	-	-	-	-	-	0.0001	0	100	100
Bentazone	55.3	-0.46	326.9	0.6	99.8	1.5	0.06	96	99.8
Bentazone-methyl			-	-	-				-
Benzamid (TP of folpet)	28.8	0.64	7.5	0	100	4.9	4.5	92	64
Chlorotoluron	-	2.5	371.6	21.2	94	10.7	0.3	97	94
Dimethachlor	69[b]	2.17	3.3	-	100	0.2	0.1	22	96
Dimethachlor-ESA	-	-	2570.2	442.9	83	9.5	0.3	96	83
Dimethachlor-OXA	0[b]	-	1408	-	100	17	1.5	91	99.9
Dimethenamid	69[b]	2.2	799.5	251.9	69	4.9	0.9	80	69
Dimethenamid-ESA	6.7[b]	-	1294.7	850.8	34	2.8	0.4	84	34
Dimethenamid-OXA	7.7[b]	-	2090.6	1383.8	34	7.4	1.6	77	34
Flufenacet	273.3[b]	3.5	5006.9	5165.3	-3	46.2	1.2	97	-2
Flufenacet-ESA	12.5[b]	-	20868.4	8422.5	60	63	3	95	60
Isoproturon	122[b]	2.5	42.6	-	100	1.6	0.2	86	99.5
Desmethyl-Isoproturon	147[b]	2.82	7.5	4	46	0.6	0.07	88	49
Didesmethyl-Isoproturon	-	-	-	-	-	0.02	0.03	-73	-73
MCPA	74[b]	-0.81	4486.3	5.9	99.9	0.4	0.1	75	99.9
Metazachlor	54	2.49	3117	16.8	99.5	20.9	0.2	99	99.5
Metazachlor-ESA	8.8	-0.03	26434	3837.9	85	65.5	3.7	94	85
Metazachlor-OXA	18.9	1.18	31234.3	6855.7	78	114.2	6.7	94	78
Metsulfuron-Methyl	12[b]	-1.87	75.9	-	100	0.04	-	100	100
Saccharin	17.8	0.91	29.2	11.9	59	4	1.8	56	59
MMTA	122.6	-	-	-	-	2.9	0.4	85	85
Prosulfocarb	1693[b]	4.48	196.2	397.7	-102.8	13.7	3.5	75	-91
Metolachlor	120	3.05	3799	89.2	98	-	-	-	98
Metolachlor-ESA	9	-1.89	4483.5	1266.5	72	16.6	0.9	94	72
Metolachlor-OXA	17	2.28	3853	1472.6	62	17.8	0.9	95	62
CGA-368208	-	-	55.6	-	100	0.21	0.22	-4	99.6
CGA-37735	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CGA-50267	-	2.42	-	-	-	0.003	0.03	-905	-905
Terbumeton	295	3.04	-	-	-	-	-	-	-
Terbumeton-Desethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Terbuthylazine	231[b]	3.4	3.7	1.6	57	0.05	0.01	73	58
Terbuth-Desethyl-OH	257	-	-	-	-	0.06	0.1	-67	-67
Terbuthylazine-Desethyl	78[b]	2.3	0.26	2	-681	0.1	0.04	64	-477
Terbuthylazine-Hydroxy	187[b]	-	-	-	-	0.04	0.06	-39	-39
Fungicides and TP			-	-	-	-	-	-	-
Boscalid	772[b]	2.96	867.4	46.4	95	6.5	0.6	91	95
Tebuconazole	769[b]	3.7	2513	294.3	88	14.5	1.7	88	88

Insecticides and TP									
Acetamiprid	200	0.8	-	-	-	-	-	-	-
Carbofuran	86.5	1.8	-	-	-	-	-	-	-
Dimethoate	28.9[b]	0.75	-	-	-	-	-	-	-
Fipronil	727[b]	3.75	-	-	-	0.004	-	100	100
Fipronil-Desulfinyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fipronil-Sulfide	3911[b]	-	-	-	-	-	-	-	-
Fipronil-Sulfone	4209	7.44	-	-	-	0.01	0.06	-324	-324
Imidacloprid	225[b]	0.57	2	-	100	1.5	0.2	88	95
Imidacloprid-Urea	-	-	-	-	-	0.01	-	100	100
Imida-Olefin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid-Desnitro	-	-0.79	-	-	-	0.8	0.2	72	72
6-Chloronicotinic-Acid	88.3[b]	-	-	-	-	-	-	-	-
Thiamethoxam	56.2	-0.13	-	-	-	-	-	-	-

[a] K_{oc}: Organic carbon-water sorption coefficient, [b] K_{foc}: Organic-carbon normalized Freundlich distribution coefficient, [c] Log P: Octanol-water partition coefficient, [d] $Q_{in}d$: Quantities of contaminants arriving in the pond via the dissolved phase (mg), [e] $Q_{out}d$: Quantities of contaminants leaving the pond via dissolved phase (mg), [f] Rrd: Reduction rate in the dissolved phase (%), [g] Q_{outp} : Quantities of contaminants arriving in the pond via particulate phase (mg), [h] Q_{outp} : Quantities of contaminants leaving the pond via particulate phase (mg), [i] Rrp : Reduction rate in the particulate phase (%), [j] Rrt : Overall reduction rate, in the particulate and dissolved phases (%)

Also, molecules being applied on the watershed in 2019, like flufenacet and dimethenamid, were already present before treatment period, potentially resulting from former treatments. Their occurrence after treatment period was expected, as demonstrated by Gaillard et al (2016), who presented, for example, prosulfocarb fluxes in dissolved samples of agricultural headwater streams. Prosulfocarb loads reached between 10.6 and 13.8 g during the year it was applied (12,960 g) on the agricultural lands surrounding the stream, representing at the most 0.1% of applied quantities. In the present study, dimethenamid (amount applied in April = 9,547 g) loads reached 0.8 g in streams, representing less than 0.01% of applied amounts.

Regarding flufenacet, quantities entering the pond *via* the dissolved phase (5,006.9 mg) are slightly less important that quantities calculated at DO (5,165.3 mg), resulting in negative reduction rate (-3.2%). At DO, flufenacet was mainly transported during emptying of the pond (from November 27th to December 3rd; Fig. 2). Calculated dissolved phase fluxes leaving the pond represent 0.09% of total applied amounts. Flufenacet is a moderately mobile compound in soils (K_{foc}= 273.3) and stable in water phase (Lewis et al., 2016), thus it may be expected in surface water during treatment period. Nevertheless, its high mobility has recently been highlighted in a tile-drained agricultural landscape (Willkommen et al., 2019). In their study, Willkommen and her team showed that flufenacet total loss rates ranged from 0.02 up to 0.69% of average application amounts, being consistent with our data. They characterized flufenacet as very mobile during high precipitation events but they also presented its continuous release from soils under low precipitations. In our case, flufenacet was applied between October 15th and 17th, but was quantified in water samples throughout the year. Nevertheless, in October, and at every location, flufenacet peaks were detected even though only two days were characterized by cumulated precipitations higher than 8 mm (infoclimat, 2020). More importantly, proximity between treatment period and emptying phase of the pond (approximatively 42 days) did not enable flufenacet degradation, which may be stable in the water phase during 54 days (Lewis et al., 2016). Thus, flufenacet may have “bypassed” intra-pond processes which could have led to its degradation, by being rapidly discharged downstream during emptying phase. This highlights the importance of consultations between the fish farmer and the farmer, in order to meet best management practices on the agricultural watershed (Kreuger and Nilsson, 2001). This also highlights the need to consider the intrinsic characteristics of the compounds, when mitigation is sought. The HRT, although an important factor (Tournebize et al., 2017b), must be balanced by the dissipation characteristics of the compounds such as DT_{50}.

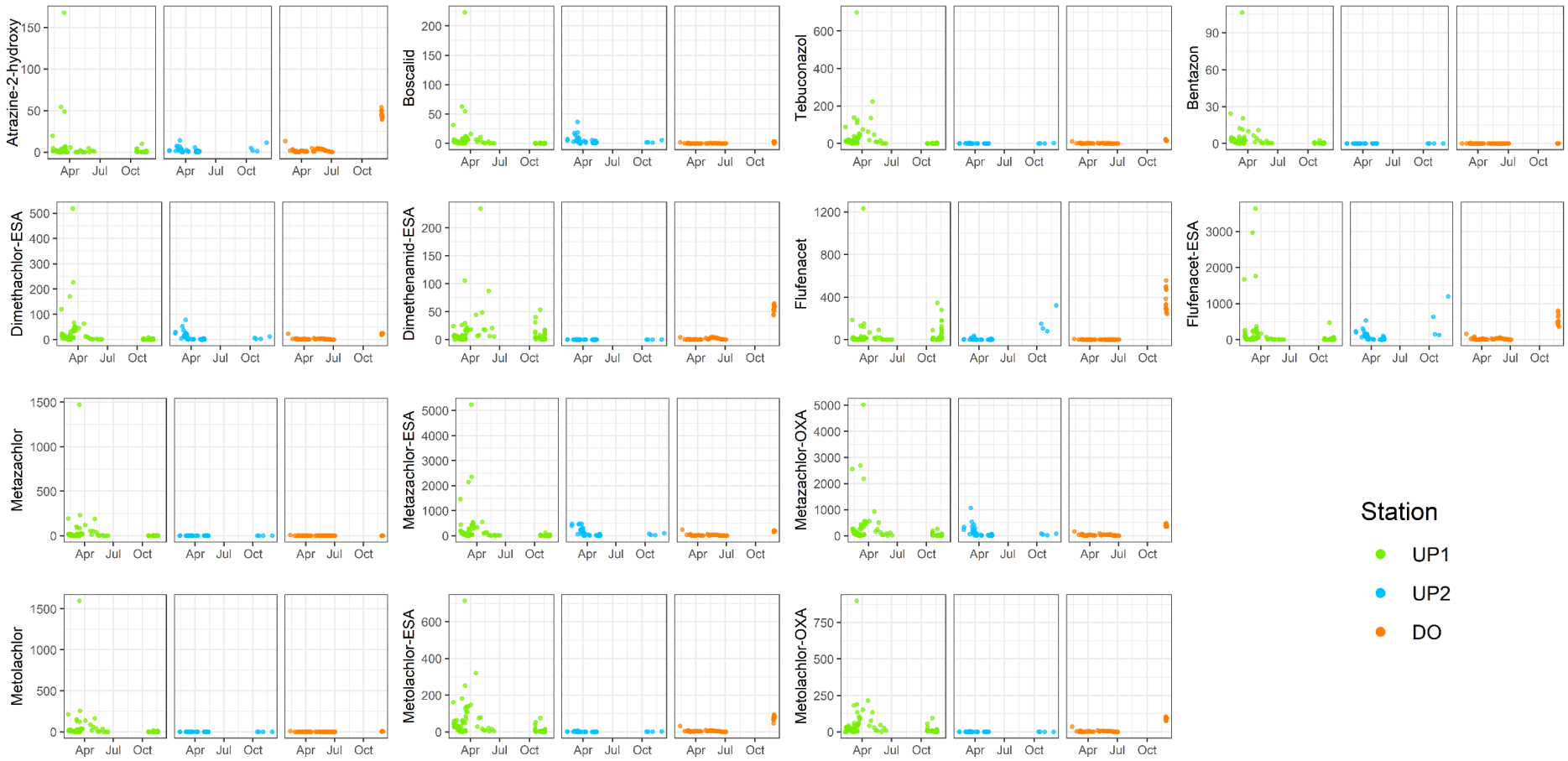


Fig. 2. Dissolved fluxes (mg) of the most quantified compounds (i. e. FQ > 80%), during the study period, at both upstream (UP1 and UP2, green and blue dots, respectively) and downstream (DO, orange dots) locations

Regarding flufenacet-ESA fluxes in the dissolved phase, a reduction rate of 60% was calculated over the study period (Table 1). It was transported through UP1 and UP2 all along the year, and was mainly exported downstream during emptying period (Fig. 2). Despite the fact that no flufenacet treatment was declared by the farmer in 2018, relatively high quantities of this TP were found in headwater streams adjacent to agricultural fields (22.9 g at UP stations and 8.4 g at DO). Flufenacet-ESA has been monitored in lentic small water bodies adjacent to agricultural fields, treated with flufenacet (Ulrich et al., 2018). In their study, Ulrich and his team presented the occurrence of flufenacet TP during the year following the treatment with its parent compound. Flufenacet-ESA was detected at higher concentration than flufenacet-OXA, because of the considerable DT_{50} in soil of the second, up to 302 days (Lewis et al., 2016). Thus, high detection and quantification of flufenacet-ESA may be explained by former treatments on the watershed, along with its physicochemical intrinsic properties.

Regarding metazachlor and its TP, important reduction rates were presented, ranging from 78 up to 99% of calculated amounts (Table 2). The three compounds were highly present at UP1 station mainly from February to May 2019 (Fig. 2), and may be explained by previous metazachlor applications between 2017 and 2018. This PPP is characterized by high stability in water with a DT_{50} potentially up to 216 days, and a low persistence in soil (Lewis et al., 2016). Relatively low amounts of metazachlor being presented here may be explained by its important leaching during first precipitation event after application (Mantzos et al., 2016). Indeed, Mantzos and his team showed that metazachlor was mainly transported (80% of total losses) at the first runoff event following application. Moreover, the solubility of metazachlor could explain the low determined quantities. Indeed, some studies showed that water-soluble compounds are subject to rapid vertical transfers (Freitas et al., 2008; Ulrich et al., 2013). This transfer is dependent on the soil characteristics present as well as the water drainage system. The study area being characterized by hydromorphic soils (Regional Soil Reference System for the GrandEst, 2016), they were drained, and thus the vertical transfers are maximized and likely to explain the low quantities of metazachlor found, the majority of which was transported after the application periods. Metazachlor-ESA and OXA showed more important fluxes compared to the parent compound. These TP have been recognized as more mobile and persistent than metazachlor (Ulrich et al., 2018). Indeed, Ulrich and his team presented important contamination of small lentic waterbodies located near agricultural lands by metazachlor-ESA and -OXA, up to more than 7 and 2 $\mu g.L^{-1}$, respectively. In the present work, metazachlor-ESA and -OXA also reached important concentrations, up to 2.8 and 4.8 $\mu g.L^{-1}$, respectively.

At DO station, the overall outgoing fluxes reached 31.6 g during study period, 80% of that amount being TP (Table 1). Thus, if overall fluxes are taken into account, the pond induced a global reduction of 75% of PPP and TP dissolved fluxes. Indeed, in the dissolved phase, reduction rates are mostly positive, except for four compounds (atrazine-2-hydroxy, fufenacet, prosulfocarb and terbuthylazine-desethyl). In most cases, compounds with highest quantities were TP (*e.g.*, dimethenamid-ESA and -OXA,

metolachlor-ESA, dimethachlor-ESA and -OXA). High persistence of TP is often presented in environmental matrices like soil and water (Chiaia-Hernandez et al., 2017; Escher and Fenner, 2011; Ulrich et al., 2018), potentially explaining important TP amounts in headwater streams as well, where interactions between surrounding agricultural lands and water resources are important (Lowe and Likens, 2005).

In the dissolved phase, input quantities ranged from 0.3 up to 31,234 mg regarding terbuthylazine-desethyl and metazachlor-OXA, respectively. Fluxes of PPP and TP in the followed streams of an agricultural watershed were mainly due to compounds being either applied during study period or during the previous two years and TP represent more than 82% of the overall amounts of dissolved fluxes reaching the pond.

5.3.3.1.2 Particulate fluxes

In particulate samples, 42 different molecules were at least detected in one sample at UP1 or UP2, and 60% were TP. Several compounds were detected in all particulate samples like atrazine-2-hydroxy, chlorotoluron or flufenacer-ESA (Table S1 of the supplementary information). In the particulate phase, input quantities ranged from 0.003 up to 114.2 mg regarding CGA-50267 and metazachlor-OXA. Just as for the dissolved phase, particulate fluxes of PPP and TP in the followed headwater streams were mainly due to compounds being either applied during study period (*i.e.* flufenacet and its TP) or during the previous two years (*i.e.* metazachlor and its TP) and TP represent more than 65% of the overall amounts of particulate fluxes reaching the pond. However, studies presenting particulate pesticides fluxes are scarce, and observed transfers from treated lands to streams *via* particulate phase may lack reference data. Nevertheless, few studies have reported important occurrence of triazine herbicides TP (Climent et al., 2019). In their work, Climent et al (*op. cit.*). presented consequent occurrence of triazine TP. However, they never reported DIA in the particulate phase like in our study, which may be the first example of its transport *via* particulate phase.

During the study period, 0.46 g of contaminants were calculated at the inlet of the pond in particulates fluxes, 67% of that amount being TP, and mainly during March and April (Fig. 3), correlated to important water volumes. Flufenacet, metazachlor and both its TP account for 54% of the total amounts reaching the pond through particulate fluxes (Table 1), mainly at UP2 during April for flufenacet and at UP1 during March for metazachlor and its TP (Fig. 3).

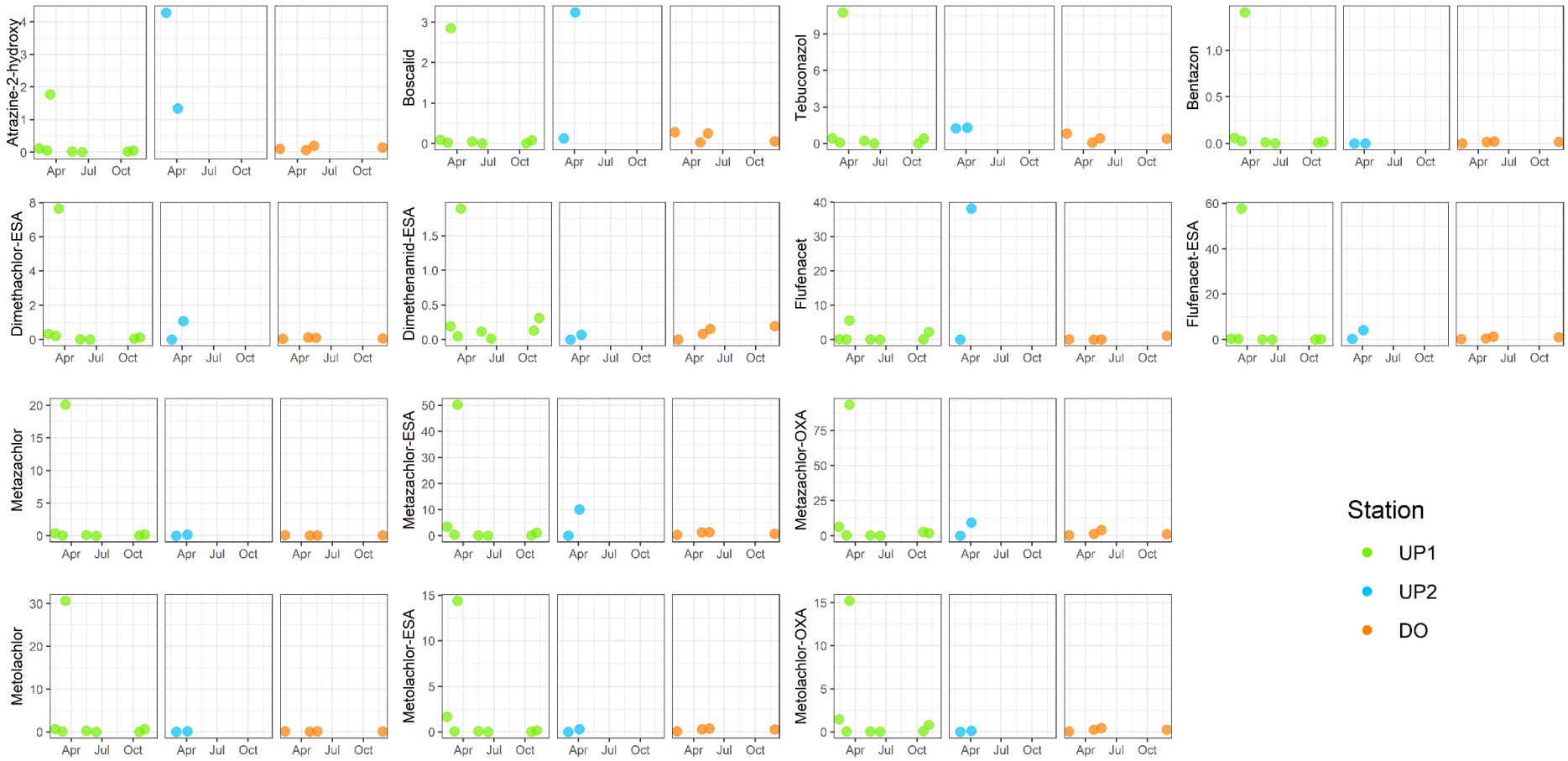


Fig. 3. Particulate fluxes (mg) of compounds having highest overall fluxes during study period, at upstream (UP1 and UP2, green and blue dots respectively) and downstream (DO, represented by orange dots) locations

Flufenacet, metazachlor and its TP were always quantified at UP1 and DO stations (table S1 of the supplementary information) in particulate samples. Regarding flufenacet, this substantial FQ may be partially explained by its K_{foc} (= 273.3) and LogP (>3) resulting in important sorption to SP (Lewis et al., 2016), but as well by high flufenacet concentration in water, potentially inducing preferential sorption. The study of sorption isotherms allows to confirm this relation between concentration in soils and concentration in solution (Wang et al., 2016). Concerning metazachlor and its TP, relatively low K_{oc} and LogP does not explain their high occurrence in SP. Particulate fluxes, however, represent a relatively low contribution to overall fluxes (< 1% regarding flufenacet).

5.3.3.1.3 Total reduction rates

Total reduction rates (RrT), which take into account dissolved and particulate fluxes, ranged from -905% (CGA-50267) up to 100% (several compounds like atrazine, DIA, or metsulfuron-methyl, Table 1). RrT are highly variable depending on molecules. Considering PPP, mean RrT is 76 ± 12%. Prosulfocarb and flufenacet are the only parent compounds with negative RrT (-91 and -2% respectively). If we consider all PPP without these two extreme values, mean RrT is 93 ± 3%. Regarding TP, they present a negative mean reduction rate of -17 ± 44%. Nevertheless, certain compounds exhibit extreme negative reduction rates, such as fipronil sulfone, terbuthylazine-desethyl or CGA-50267 (Table 1). All these extreme values are expressed by compounds of relatively low fluxes (dissolved and particulate) and FQ (Table S1). This matter has already been exposed by studies interested in constructed wetlands efficiency to remove pesticides (Tournebize et al., 2017a). The efficiency regarding pesticides removal was found to be negative for compounds expressing concentrations close to analytical limits. Indeed, punctual desorption of PPP or TP and even releasing of pollutant by biofilm can occur in streams, thus leading to high punctual concentration (Tournebize et al., 2017a). Bot taking into account the three compounds mentioned above, the average reduction rate was 55 ± 11% (Table 1). Still, in average TP present lower reduction rates than PPP, potentially induced by better stability or formation in the pond. Such observation has already been made in lentic small waterbodies (Ulrich et al., 2018), where metazachlor and flufenacet-TP were present before treatment period and throughout an entire year.

Moreover, the studied pond is a fishpond, thus fish biomass has to be taken into account in overall PPP and TP fluxes. In the same study site and during the same sampling period, forty substances including 20 PPP and 20 TP were analyzed in produced fish, and main results showed that all investigated species (*Cyprinus carpio*, *Scardinius erythrophthalmus* and *Tinca tinca*) significantly accumulated prosulfocarb (Slaby et al., submitted). In fact, it was not quantified or at very low concentrations before the fishpond exposure as maximum measured concentration only reached 3.9 $ng.g^{-1}$ wet weight (wt.) in *T. tinca* sample, while it was quantified in all fish samples after the production cycle at mean concentrations of 163.3 ± 12.12, 87.6 ± 14.5 and 204.9 ± 26.4 $ng.g^{-1}$ wet wt. in *C. carpio*, *S. erythrophthalmus* and *T. tinca*, respectively This year, the total production was 551 kg including 302 kg of *C. carpio* and 25 kg

of *T. tinca* (as *S. erythrophthalmus* are pooled with other small species, no details are given; personal communication). By only considering these two benthic species, we can estimate that near 54.44 mg of prosulfocarb were exported from the pond in 2019 which is relevant regarding incoming (209.9 mg) and outgoing (401.2 mg) flux determined in water and particulate compartments. However, this approximation is underestimated because it takes into account only 59% of the produced fish biomass. If we make the assumption that other variety of carps reared in the waterbody accumulated the herbicide similarly than *C. carpio*, which allowed us to consider 84% of the fish biomass, the amount of exported prosulfocarb reachs 74.5 mg. Total RrT should thus be considered cautiously in fishpond systems if only dissolved and particulate matrices are taken into account, as fishing of the pond may also induce contaminants being exported.

5.3.3.2 Intra pond processes

When studying pesticides mitigation by wetlands, such as constructed wetlands or even ponds, the black box approach is often considered because of numerous intra pond processes making it difficult to define occurring pattern (Gregoire et al., 2009; Tournebize et al., 2017a). Through this approach, efficiency regarding pesticides retention/dissipation is calculated by the ratio of inlet/outlet quantities. Nevertheless, processes occurring inside the pond are not investigated. In the present study, we focused on two environmental matrices in order to explore PPP and TP fate once in the pond, potentially leading to improvement of buffer efficiency comprehension.

5.3.3.2.1 Water column

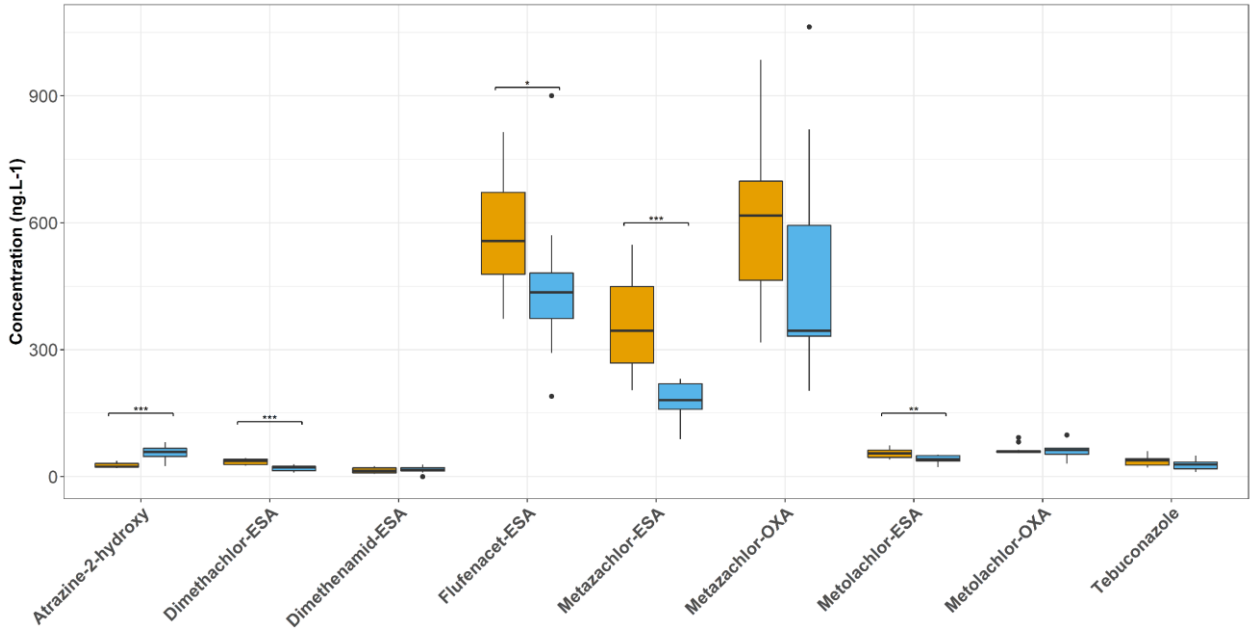
Compounds highly quantified in the pond water (FQ > 80%) were all TP, except for tebuconazole. During the study period, overall mean concentrations for these 9 compounds ranged from 15.8 ± 1.4 $ng.L^{-1}$ (dimethenamid-ESA) up to 529 ± 47.8 $ng.L^{-1}$ (metazachlor-OXA) (Table S2 of the supplementary information). Depending on the pond phase (water input or output), 5 compounds presented significantly lower concentrations at the end of study period than at the beginning, and one of them (atrazine-2-hydroxy) had higher concentration at output phase compared to input phase (Fig. 4). The other 4 compounds presented stable concentrations during all fishpond cycle. For these compounds, consequent stability in water is to be expected. Tebuconazole, for example, is stable in the water phase (Lewis et al., 2016), but is also subject to sorption phenomena. Exchange between the sedimentary compartment and the water column during resuspension events may possibly induce continuous presence of the compound in water (Vallée et al., 2014).

Atrazine-2-hydroxy may be detected at high concentrations in surface water (9.7 $\mu g.L^{-1}$ in Chinese rivers), potentially exceeding atrazine concentration (Brauns et al., 2018). In Europe, use of atrazine has been banned since 2003, but atrazine TP are still highly detected in surface waters (Lopez et al., 2015). Among them, atrazine-2-hydroxy detection is an indicator of residual atrazine contamination, which is

particularly present in countries where its use is still authorized like Argentina (Pérez et al., 2021). As atrazine was never detected in dissolved phase and only at relatively low concentration in the particulate fraction (maximum concentration of 0.14 µg.kg dry wt^{-1}), degradation of atrazine inside the pond resulting in atrazine-2-hydroxy increasing is unlikely, or may result from undetected atrazine inputs. Contribution of unsampled water input or sediment remobilization may be assumed. Indeed, atrazine hydrolytic dechlorination into atrazine-2-hydroxy in surrounding soils by bacteria is expected (Wackett et al., 2002), and as atrazine-2-hydroxy has a moderate mobility in soil (K_{oc} = 161, USEPA), it may be slowly released, leading to increasing concentrations in the pond over the year. More importantly, enzymes leading to atrazine-2-hydroxy may act faster than enzymes consuming it, thus its accumulation may occur in the environment (Fenner et al., 2013). Such occurrence of atrazine-2-hydroxy was already demonstrated in ponds of the Lorraine region, despite atrazine prohibition, with concentrations ranging from 0.04 up to 0.15 µg.L^{-1} (Lazartigues et al., 2012). Our results, 8 years later, still present lower but comparable trends, with an average atrazine-2-hydroxy concentration of 0.043 µg.L^{-1} throughout the year, and attesting durable atrazine contamination in the environment.

Regarding dimethachlor, flufenacet, metazachlor and metolachor-ESA, concentrations decreased significantly during study period (Fig. 4a). Dimethachlor-ESA (Rrd = 84.1%), flufenacet-ESA (Rrd = 63.2%), metazachlor-ESA (Rrd = 87%) and metolachor-ESA (Rrd = 71.8%) were mainly transported to the pond during March and April at UP1 and UP 2 (Fig. 2), resulting in higher concentration during input phase. Arriving at the pond, compounds may be subject to multiple dissipation process such as volatilization, biodegradation, hydrolysis, photolysis or plant uptake (Vymazal and Březinová, 2015), explaining this decrease in mean concentrations. In small waterbodies, dissipation processes occurring are mainly due to HRT as well as microbial activities (Tournebize et al., 2017a). Nevertheless, information regarding TP dissipation are still scarce despite the fact that their occurrence is often highlighted in the environment (Fonseca et al., 2019).

a)



b)

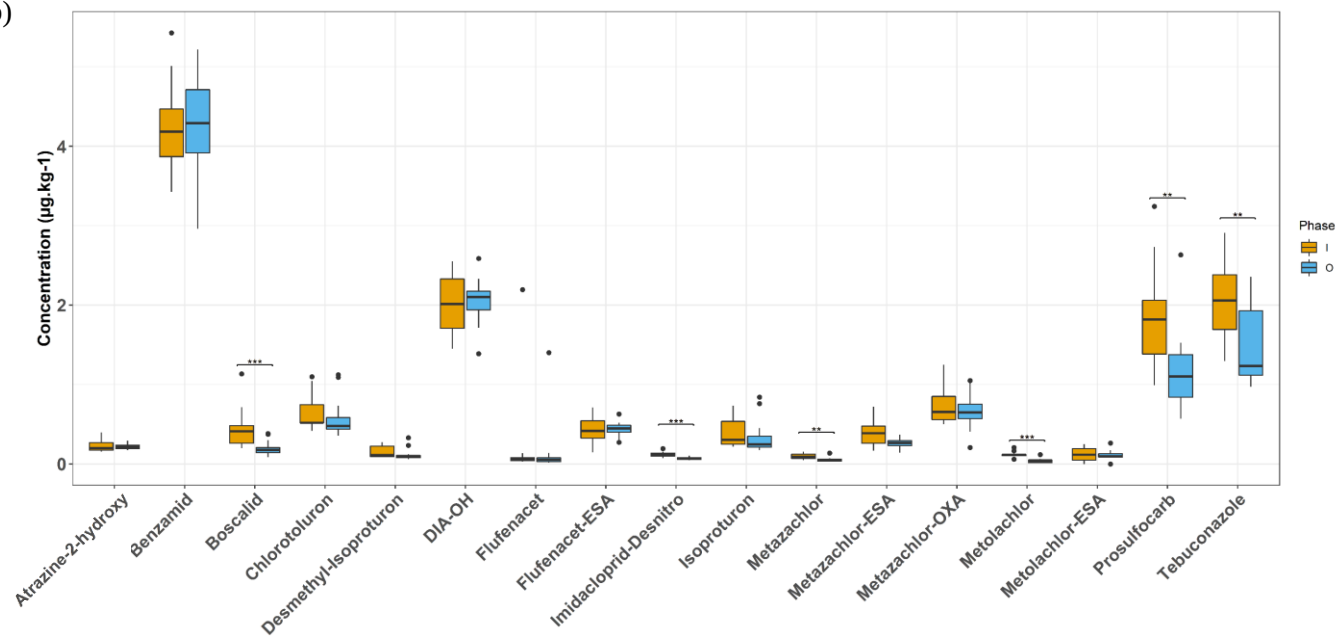


Fig. 4. Annual concentrations of most quantified compounds (FQ > 80%) in the pond a) water and b) sediment during I and O phases. Differences in mean concentrations were assessed using Wilcoxon test (‘***’ p-value < 0.001, ‘**’ p-value < 0.01, ‘*’ p-value < 0.05)

Regarding dimethachlor TP, studies highlight their occurrence in ground and surface waters (Reemtsma et al., 2013), which can possibly occur as fast as 2 days after PPP entering waterbodies (Chen et al., 2017). As presented by Chow and collaborators (2017), constructed wetlands seem to be effective in the removal of dimethachlor TP, especially in the presence of plants in which dimethachlor-ESA is detected and more particularly in plants stems. Adsorption on SP and sediments seems to have little impact on lowering concentrations (Chen et al., 2017). Ponds, by presenting similar characteristics to constructed wetlands may as well lower concentrations of dimethachlor-ESA, possibly through plant uptake, resulting in lower concentrations in the pond water at the end of the study period.

Depending on the considered compounds, other processes are also likely to occur in ponds. For example, flufenacet-ESA, is characterized as a slightly volatile compound (EPA, 2008), defined by its Henry's law constant of 1.35 e-4 $Pa.m^{-3}$.mol, and is thus expected to be slightly dissipated from surface water *via* atmospheric transport. Regarding, microbial activity on TP, even if such processes have not been explored in the literature, chemical structure of TP is close to PPP and thus degradation by microbial activity could be expected. Generally, aerobic degradation is more likely to degrade PPP (Tournebize et al., 2017a), and thus may be important in the water column, potentially explaining the decrease in metazachlor-ESA and metolachor-ESA concentrations.

5.3.3.2.2 Sedimentary compartment

Regarding highly quantified compounds (FQ > 80%), six compounds showed lower concentrations during output phase than during input phase (Fig. 4b). Indeed, boscalid, imidacloprid-desnitro, metazachlor, metolachlor, prosulfocarb and tebuconazole presented significantly lower concentrations during the second part of the pond production cycle. Regarding other highly quantified compounds, which did not present significant concentration variations, trapping inside the pond sediment is to be expected in these systems (Tournebize et al., 2017b). For example, isoproturon has a relatively high DT_{50} in water-sediment phase (149 days, Lewis et al., 2016) and thus its dissipation in this matrix is expected to be slow. Indeed, isoproturon contamination as already been reported in fishpond sediments as high as 56,400 $\mu g.kg^{-1}$ dry wt (Lazartigues et al., 2013). Our results suggest lower concentrations (mean of 0.36 ± 0.04 $\mu g.kg^{-1}$ dry wt), potentially due to its prohibition of use in France in 2017.

In contrast to the pond water, and apart from imidacloprid-desnitro, compounds presenting a significant decrease in the sediment are PPP (Fig. 4). Boscalid and tebuconazole both have a relatively high $K_{oc/foc}$, and LogP (772 and 2.96 and 769 and 3.7, respectively) thus trapping in the sediment is likely to occur, and remobilization during bioturbation is improbable. However, desorption of these two fungicides has been discussed in the literature, and a study in pond sediment has revealed consequent desorption capacities of these compounds (Vallée et al., 2014). In their work, Vallée et al (*op. cit.).* showed that boscalid and tebuconazole had highest desorption capacity among tested pesticides, resulting in lowest non-desorbable amounts of PPP. Thus, significant decrease of boscalid concentration in the sediment

may be explained by desorption followed by dissipation in the water column (Fig. 4), and induced by sediment resuspension.

Metazachlor also presented significantly lower concentrations during output phase (Fig. 4). It has low stability in the water-sediment phase (DT_{50} of 20.6 days, Lewis et al., 2016), and even lower stability in sediment according to EFSA, reporting DT_{50} between 3 to 6.8 days (Report, 2008) and therefore its decrease over the year can be expected. This rapid decrease may be explained by the oxygenation of sediments during bioturbation, (Oliveira Junior et al., 2019), possibly leading to better degradation of compounds by bacterial consortia (Tournebize et al., 2017b), as it was recently presented in surface water (Bighiu and Goedkoop, 2021).

Metolachlor, which we observed to decrease over the production cycle, is a moderately sorbable compound that is mostly transported in the dissolved phase (Fig. 2 and 3). Yet, the impact of sediment on its concentrations in water has been studied (Rice et al., 2004). In their study, Rice (*op. cit.*). demonstrated the degradation of metolachlor in sediments leading to the appearance of TP, and potentially of metolachlor-ESA. Moreover, they also reported a better degradation of metolachlor in non-sterile environments, suggesting a consequent impact of biotic degradations, notably microbial occurring in the environment (accounts for more than 32%). To a lesser extent, they also observed abiotic degradation (18% of observed degradation), suggesting biotic and abiotic degradation of metolachlor in the environment. In our study, the decrease in metolachlor concentrations in the sediment is thus probably due to microbial degradation, but which potentially led to the formation of metolachlor-ESA, which has a stable concentration over the year in the sediment (Fig. 4b). Thus, sedimentary compartment can have consequent degradation impact on PPP, leading to a buffer effect of the pond.

Imidacloprid-desnitro was highly detected in sediments. It represents the major TP of imidacloprid in the environment, induced by aqueous photolysis, microbial degradation and plant uptake, and that will sorb rapidly, within 60 days, in sediments (Koshlukova, 2006). However, information concerning its fate in sediments has not been reported, but our study seems to show a possible degradation of this compound.

Finally, concerning prosulfocarb and as explained before, three fish species were contaminated by this herbicide during study period, which are pelagic and benthivorous (Slaby et al., submitted). Thus, the decrease of prosulfocarb in sediments could be explained not only by the contamination of benthivorous fish (*C. carpio* and *T. tinca*) during foraging, but also of pelagic fish (*S. erythrophthalmus*). Indeed, the resuspension of prosulfocarb contaminated sediments make them potentially impactful for fish in the water column. Indeed, high lipophylia of prosulfocarb makes it likely to contaminate fish, through gill uptake, tegument or via dietary route (Ernst et al., 2018; Rossi et al., 2020).

Our results indicate that fishpond sediment is not only a trapping device for PPP, which will be released later as it may be the case in constructed wetlands (Tournebize et al., 2017b), but also as a compartment

where degradation may happen, leading to a decrease in contaminant concentrations. Presence and activity of produced fish may represent not negligible potential in creating effective PPP mitigation conditions. TP appear to be less affected by such processes.

It is important to consider aquaculture production as particularly impacting the sedimentary compartment in fishpond. Indeed, produced fish like carps and tench (*C. carpio* and *T. tinca*) are likely to cause a significant resuspension of superficial sediment layer during food foraging. As it has been shown regarding phosphorous remobilization from sediment, carps may dig as far as 16 cm into the sedimentary compartment (Huser et al., 2016) leading to an increase in phosphorous available for release. Regarding PPP and TP, sorption/desorption phenomena are therefore likely to occur, with significant spatial and temporal heterogeneity. Depending on the present compounds, remobilization may result during sediment resuspension.

5.3.4 Conclusion

In the studied intensively managed watershed, transport of contaminants mainly occurred *via* the dissolved phase, resulting in 124.6 g of PPP and TP at the inlet of the pond, over the 10 months of the study period. Particulate fluxes represent less than 4% of PPP and TP amounts at the inlet of the pond (0.5 g). Regarding these fluxes, TP account for 86% of overall dissolved fluxes and 67% of particulate fluxes at the inlet location. Consequent reduction rates were observed regarding overall contaminants fluxes, leading to a decrease in 75% of PPP and TP quantities between upstream and downstream locations. Except for flufenacet and prosulfocarb, quantities of PPP (N = 15) at the outlet of the pond are reduced. Regarding TP, the results are more nuanced, as several compounds showed greater quantities downstream from the pond (CGA-50267, terbuthylazine-desethyl, fipronil-sulfone). Nonetheless, TP representing major fluxes (metazachlor, metolachlor and flufenacet TP) are reduced at downstream location.

Sampling of the intra-pond matrices revealed significant differences for some pollutants between the input phase and the output phase. In the water column, TP are highly present, and are likely to be degraded over time, especially due to a high HRT (on average 7.7 months). Only one compound showed an increase in concentration between the beginning and the end of the study (atrazine-2-hydroxy) resulting in higher quantities downstream from the pond. In the sediment, 17 compounds are frequently quantified, of which more than 50% are PPP. Some compounds (N = 6) presented significantly lower average concentrations at the end of the cycle such as prosulfocarb or tebuconazole. Due to the presence of benthivorous fish in the pond, the sediment is likely to be resuspended, potentially favoring the desorption of certain compounds such as prosulfocarb and tebuconazole. It is also likely to lead to the oxygenation of the sediment by the carp's foraging activities, inducing aerobic conditions potentially beneficial to the development of microorganisms capable of degrading the compounds in presence.

Intra-pond transfers, and in particular vertical transfers between the sediment and the water column, seem to have great impact on the fate of pesticides within the pond. The consequent HRT of these lentic systems, as well as fish densities, seem to catalyze the reduction of PPP and TP quantities between upstream and downstream, resulting in a buffer effect. Further studies would allow a better understanding of the most impacting processes, depending on the contaminants considered, knowing that these are generally present in mixtures within intensively managed agricultural watersheds.

Funding

This research was carried out within the REPONSE project, funded by the Rhin-Meuse Water Agency and the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES).

Declaration of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgement

The authors are sincerely grateful to A. and H. L'huillier who provided a significant help during sampling campaigns, and access to the studied pond. We also thank Mr. Nicolai Miguel of the Rhin-Meuse Water Agency, for his help and reflection in the choice of relevant pesticides and transformation products to follow. Finally, we would like to thank A. Iuretig, P. Hartemeyer, A. Bouchard, C. Hollard and M-C. Clavos for their work during sampling phases and analysis.

References

Boithias, L., Sauvage, S., Srinivasan, R., Leccia, O., Sánchez-Pérez, J.M., 2014. Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. Catena 119, 97–103. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.03.013

Brauns, B., Jakobsen, R., Song, X., Bjerg, P.L., 2018. Pesticide use in the wheat-maize double cropping systems of the North China Plain: Assessment, field study, and implications. Sci. Total Environ. 616–617, 1307–1316. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.187

Carvalho, F.P., 2017. Pesticides, environment, and food safety. Food Energy Secur. 6, 48–60. https://doi.org/10.1002/fes3.108

Chen, Z., Chen, Y., Vymazal, J., Kule, L., Koželuh, M., 2017. Dynamics of chloroacetanilide herbicides in various types of mesocosm wetlands. Sci. Total Environ. 577, 386–394. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.216

Chiaia-Hernandez, A.C., Keller, A., Wächter, D., Steinlin, C., Camenzuli, L., Hollender, J., Krauss, M., 2017. Long-term persistence of pesticides and TPs in archived agricultural soil samples and comparison with pesticide application. Environ. Sci. Technol. 51,

10642–10651.

Chow, R., Scheidegger, R., Doppler, T., Dietzel, A., Fenicia, F., Stamm, C., 2020. A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends. Water Res. X 9, 100064. https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100064

Climent, M.J., Herrero-Hernández, E., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Pedreros, P., Urrutia, R., 2019. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. Environ. Pollut. 251, 90–101. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.117

de Souza, R.M., Seibert, D., Quesada, H.B., de Jesus Bassetti, F., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R., 2020. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review, Process Safety and Environmental Protection. https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035

Dhananjayan, V., Jayakumar, S., Ravichandran, B., 2020. Conventional Methods of Pesticide Application in Agricultural Field and Fate of the Pesticides in the Environment and Human Health, in: K. R. R., Thomas S., Volova T., K.J. (Ed.), Controlled Release of Pesticides for Sustainable Agriculture. Springer, Cham, pp. 1–39. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23396-9_1

Drożdżyński, D., 2008. Studies on residues of pesticides used in rape plants protection in surface waters of intensively exploited arable lands in Wielkopolska province of Poland. Ann Agric Env. Med 231–235.

Elias, D., Wang, L., Jacinthe, P.A., 2018. A meta-analysis of pesticide loss in runoff under conventional tillage and no-till management. Environ. Monit. Assess. 190. https://doi.org/10.1007/s10661-017-6441-1

EPA, 2008. Fate , Transport and Transformation Test Guidelines Terrestrial Field Dissipation.

Ernst, F., Alonso, B., Colazzo, M., Pareja, L., Cesio, V., Pereira, A., Márquez, A., Errico, E., Segura, A.M., Heinzen, H., Pérez-Parada, A., 2018. Occurrence of pesticide residues in fish from south American rainfed agroecosystems. Sci. Total Environ. 631–632, 169–179. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.320

Escher, B.I., Fenner, K., 2011. Recent advances in environmental risk assessment of transformation products. Environ. Sci. Technol. 45, 3835–3847. https://doi.org/10.1021/es1030799

FAO, 2020. FAOSTAT [WWW Document]. Agri-environmental Indic. / Pestic. URL http://www.fao.org/faostat/en/#data/EP (accessed 11.10.20).

Fonseca, E., Renau-Pruñonosa, A., Ibáñez, M., Gracia-Lor, E., Estrela, T., Jiménez, S., Pérez-Martín, M.Á., González, F., Hernández, F., Morell, I., 2019. Investigation of pesticides and their transformation products in the Júcar River Hydrographical Basin (Spain) by wide-scope high-resolution mass spectrometry screening. Environ. Res. 177, 108570. https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108570

Freitas, L.G., Singer, H., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Stamm, C., 2008. Source area effects on herbicide losses to surface waters—a case study in the Swiss Plateau. Agric. Ecosyst. Environ. 128, 177–184.

Gabriele, W., Welti, N., Hein, T., 2013. Limitations of stream restoration for nitrogen retention in agricultural headwater streams. Ecol. Eng. 60, 224–234.

Gaillard, J., Thomas, M., Iuretig, A., Pallez, C., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2016a. Barrage fishponds: Reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in headwater streams. J. Environ. Manage. 169, 261–271. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.035

Gaillard, J., Thomas, M., Lazartigues, A., 2015. Potential of barrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams. Env. Sci Pollut Res. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5378-6

Gaillard, J., Thomas, M., Lazartigues, A., Bonnefille, B., Pallez, C., Dauchy, X., Feidt, C., Banas, D., 2016b. Potential of barrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 23–35. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5378-6

Gavrilescu, M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. Eng. Life Sci. 5, 497–526. https://doi.org/10.1002/elsc.200520098

Gregoire, C., Elsaesser, D., Huguenot, D., Lange, J., Lebeau, T., Merli, A., Mose, R., Passeport, E., Payraudeau, S., Schütz, T., Schulz, R., Tapia-Padilla, G., Tournebize, J., Trevisan, M., Wanko, A., 2009. Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems. Environ. Chem. Lett. 7, 205–231. https://doi.org/10.1007/s10311-008-0167-9

Huser, B.J., Bajer, P.G., Chizinski, C.J., Sorensen, P.W., 2016. Effects of common carp (Cyprinus carpio) on sediment mixing depth and mobile phosphorus mass in the active sediment layer of a shallow lake. Hydrobiologia 763, 23–33.

Infoclimat [WWW Document], 2020. URL https://www.infoclimat.fr/climatologie/annee/2019/buhl-lorraine/valeurs/000C0.html (accessed 11.11.20).

Jayaraj, R., Megha, P., Sreedev, P., 2016. Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. Interdiscip. Toxicol. 9, 90–100. https://doi.org/10.1515/intox-2016-0012

Ji, C., Song, Q., Chen, Y., Zhou, Z., Wang, P., Liu, J., Sun, Z., Zhao, M., 2020. The potential endocrine disruption of pesticide transformation products (TPs): The blind spot of pesticide risk assessment. Environ. Int. 137, 105490. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105490

Kaur, H., Garg, H., 2014. Pesticides: Environmental Impacts and Management Strategies. Pestic. - Toxic Asp. https://doi.org/10.5772/57399

King, K.W., Smiley, P.C., Fausey, N.R., 2009. Hydrology of channelized and natural headwater streams. Hydrol. Sci. J. 54, 929–948. https://doi.org/10.1623/hysj.54.5.929

Kreuger, J., Nilsson, E., 2001. Catchment scale risk-mitigation experiences- key issues for reducing pesticide transport to surface waters, in: British Crop Protection Council Symposium Proceedings. pp. 319–324.

Lazartigues, A., Banas, D., Feidt, C., Brun-Bellut, J., Thomas, M., 2012. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France Part I:

Site characterization and water quality. Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 2802–2812. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0784-5

Lazartigues, A., Thomas, M., Cren-Olivé, C., Brun-Bellut, J., Le Roux, Y., Banas, D., Feidt, C., 2013. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France. Part II: Residues of 13 pesticides in water, sediments, edible fish and their relationships. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 117–125. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1167-7

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. Hum. Ecol. Risk Assess. 22, 1050–1064. https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242

Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.-P., 2015. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. Sci. Total Environ. 518, 562–573.

Lorenz, S., Rasmussen, J.J., Süß, A., Kalettka, T., Golla, B., Horney, P., Stähler, M., Hommel, B., Schäfer, R.B., 2017. Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. Hydrobiologia 793, 213–224. https://doi.org/10.1007/s10750-016-2973-6

Lowe, W., Likens, G., 2005. Moving headwater streams to the head of the class. Bioscience 55, 196–197. https://doi.org/10.1097/00025572-200002000-00003

Lushchak, V.I., Matviishyn, T.M., Husak, V. V, Storey, J.M., Storey, K.B., 2018. Pesticide toxicity: a mechanistic approach. EXCLI J. 17, 1101.

Mantzos, N., Hela, D., Karakitsou, A., Antonopoulou, M., Konstantinou, I., 2016. Dissipation and runoff transport of metazachlor herbicide in rapeseed cultivated and uncultivated plots in field conditions. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 20517–20527. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7233-9

Meyer, J.L., Strayer, D.L., Wallace, J.B., Eggert, S.L., Helfman, G.S., Leonard, N.E., Judy, L., Strayer, D.L., Wallace, J.B., Eggert, S.L., Helfman, G.S., Leonard, N.E., 2007. The contribution of headwater streams to biodiversity in river networks 43. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00008.x

Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C., Hollender, J., 2014. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. Environ. Sci. Technol. 48, 5423–5432.

Notarnicola, B., Tassielli, G., Renzulli, P.A., Castellani, V., Sala, S., 2017. Environmental impacts of food consumption in Europe. J. Clean. Prod. 140, 753–765. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.080

Oliveira Junior, E.S., Temmink, R.J.M., Buhler, B.F., Souza, R.M., Resende, N., Spanings, T., Muniz, C.C., Lamers, L.P.M., Kosten, S., 2019. Benthivorous fish bioturbation reduces methane emissions, but increases total greenhouse gas emissions. Freshw. Biol. 64, 197–207. https://doi.org/10.1111/fwb.13209

Oliver, D.P., Kookana, R.S., Anderson, J.S., Cox, J.W., Waller, N., 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. Agric. Water Manag. 106, 78–85.

https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.11.001

Pereira de Albuquerque, F., de Oliveira, J.L., Moschini-Carlos, V., Fraceto, L.F., 2020. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. Sci. Total Environ. 700. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134868

Pérez, D.J., Iturburu, F.G., Calderon, G., Oyesqui, L.A.E., De Gerónimo, E., Aparicio, V.C., 2021. Ecological risk assessment of current-use pesticides and biocides in soils, sediments and surface water of a mixed land-use basin of the Pampas region, Argentina. Chemosphere 263, 128061. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128061

Rasmussen, J.J., McKnight, U.S., Loinaz, M.C., Thomsen, N.I., Olsson, M.E., Bjerg, P.L., Binning, P.J., Kronvang, B., 2013. A catchment scale evaluation of multiple stressor effects in headwater streams. Sci. Total Environ. 442, 420–431. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.076

Reemtsma, T., Alder, L., Banasiak, U., 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. Water Res. 47, 5535–5545. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.031

Regional Soil Reference System for the GrandEast [WWW Document], 2016. . Chamb. régionale d'agriculture Gd. Est. URL https://grandest.nosterritoires.fr/ (accessed 12.18.20).

Report, E.S., 2008. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metazachlor. EFSA J. 6. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.145r

Rossi, A.S., Fantón, N., Michlig, M.P., Repetti, M.R., Cazenave, J., 2020. Fish inhabiting rice fields: Bioaccumulation, oxidative stress and neurotoxic effects after pesticides application. Ecol. Indic. 113, 106186. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106186

Rügner, H., Schwientek, M., Beckingham, B., Kuch, B., Grathwohl, P., 2013. Turbidity as a proxy for total suspended solids (TSS) and particle facilitated pollutant transport in catchments. Environ. Earth Sci. 69, 373–380. https://doi.org/10.1007/s12665-013-2307-1

Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., Sidhu, G.P.S., Handa, N., Kohli, S.K., Yadav, P., Bali, A.S., Parihar, R.D., Dar, O.I., Singh, K., Jasrotia, S., Bakshi, P., Ramakrishnan, M., Kumar, S., Bhardwaj, R., Thukral, A.K., 2019. Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. SN Appl. Sci. 1, 1446. https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1

Sinclair, C.J., Boxall, A.B.A., 2003. Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. Environ. Sci. Technol. 37, 4617–4625. https://doi.org/10.1021/es030038m

Singh, S., Kumar, V., Chauhan, A., Datta, S., Wani, A.B., Singh, N., Singh, J., 2018. Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. Environ. Chem. Lett. 16, 211–237. https://doi.org/10.1007/s10311-017-0665-8

Smiley Jr, P.C., King, K.W., Fausey, N.R., 2014. Agriculture , Ecosystems and

Environment Annual and seasonal differences in pesticide mixtures within channelized agricultural headwater streams in central Ohio. "Agriculture, Ecosyst. Environ. 193, 83–95. https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.04.022

Stehle, S., Elsaesser, D., Gregoire, C., Imfeld, G., Niehaus, E., Passeport, E., Payraudeau, S., Schäfer, R.B., Tournebize, J., Schulz, R., 2011. Pesticide Risk Mitigation by Vegetated Treatment Systems: A Meta-Analysis. J. Environ. Qual. 40, 1068–1080. https://doi.org/10.2134/jeq2010.0510

Strahler, A., 1952. Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. Bull. Geol. Soc. Am. 63, 1117–1142. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1952)63

Szöcs, E., Brinke, M., Karaoglan, B., Schäfer, R.B., 2017. Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. Environ. Sci. Technol. 51, 7378–7385. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00933

Tournebize, J., Chaumont, C., Mander, Ü., 2017a. Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. Ecol. Eng. 103, 415–425. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.02.014

Tournebize, J., Chaumont, C., Mander, Ü., 2017b. Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. Ecol. Eng. 103, 415–425. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.02.014

Ulrich, U., Dietrich, A., Fohrer, N., 2013. Herbicide transport via surface runoff during intermittent artificial rainfall: A laboratory plot scale study. CATENA 101, 38–49. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catena.2012.09.010

Ulrich, U., Hörmann, G., Unger, M., Pfannerstill, M., Steinmann, F., Fohrer, N., 2018. Lentic small water bodies: Variability of pesticide transport and transformation patterns. Sci. Total Environ. 618, 26–38. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.032

Vallée, R., Dousset, S., Billet, D., Benoit, M., 2014. Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 4895–4905. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1840-5

Vryzas, Z., 2018. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. Curr. Opin. Environ. Sci. Heal. 4, 5–9. https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.001

Vymazal, J., Březinová, T., 2015. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review. Environ. Int. 75, 11–20. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.026

Weber, G., Christmann, N., Thiery, A., Martens, D., Kubiniok, J., 2018. Pesticides in agricultural headwater streams in southwestern Germany and effects on macroinvertebrate populations. Sci. Total Environ. 619–620, 638–648. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.155

Willkommen, S., Pfannerstill, M., Ulrich, U., Guse, B., Fohrer, N., 2019. How

weather conditions and physico-chemical properties control the leaching of flufenacet, diflufenican, and pendimethalin in a tile-drained landscape. Agric. Ecosyst. Environ. 278, 107–116.

Wood, T.J., Goulson, D., Wood, T.J., 2017. The environmental risks of neonicotinoid pesticides : a review of the evidence post 2013. Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 17285–17325. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9240-x

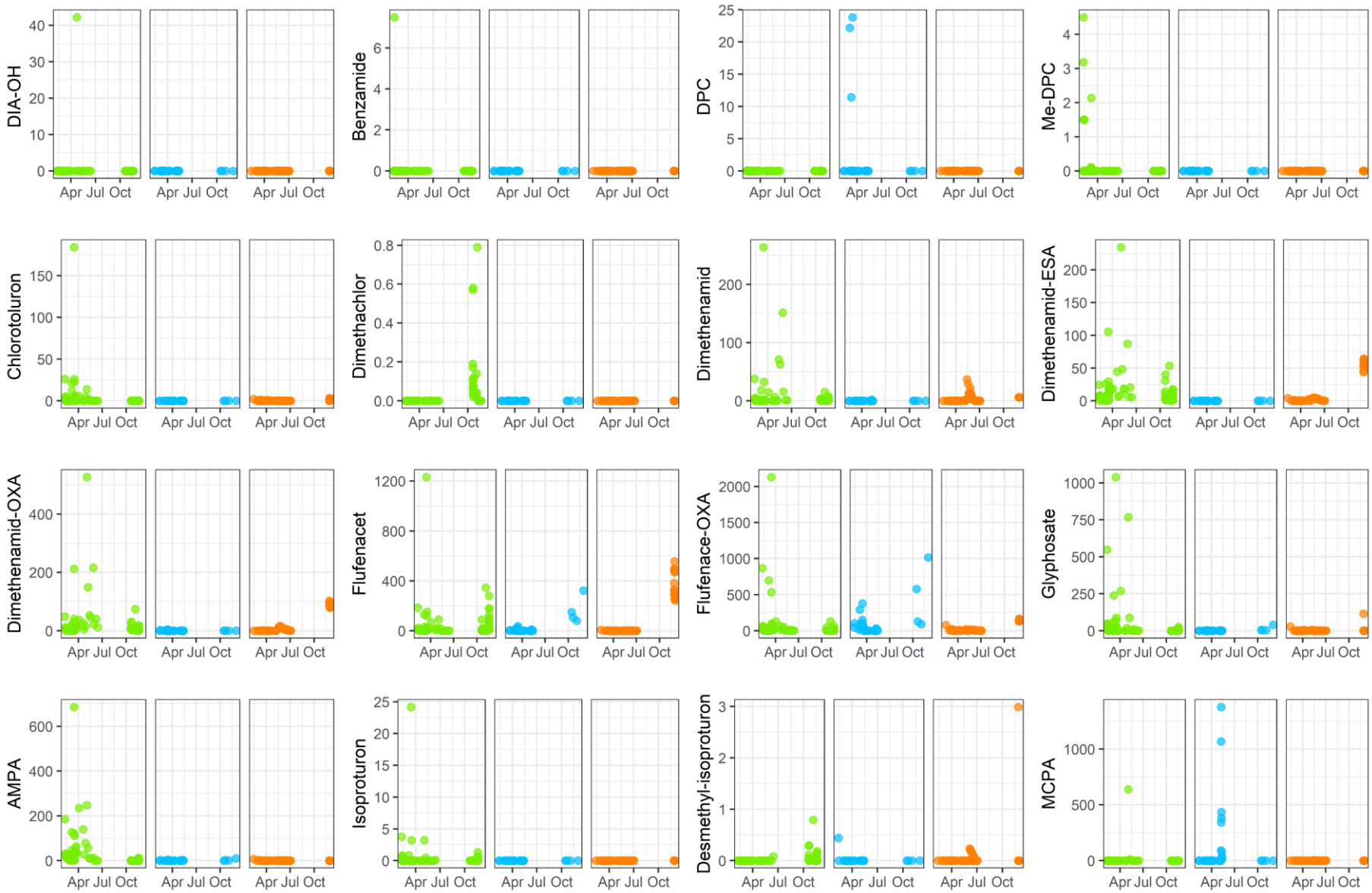
5.4 Résultats complémentaires

Dans l'article intitulé *Dissolved and particulate fluxes of pesticides and their transformation products in headwater streams: Pond reduction and storage capacities in agricultural watershed* présenté en partie 5.3, certains composés non analysés dans la fraction particulaire (*i.e.* alachlor, chloridazon, DPC, chlorthiamid, flufenacet-OXA, glyphosate, AMPA, IM-1-4, carbofuran-3-OH, chlorpyrifos, clothianidin, fenthion sulfone) ont été retirés de l'analyse pour des raisons de cohérence dans la publication. De même, quand ces composés étaient des PPP, les TP associés ont été extraits. Parmi eux, seul le TCP a été détecté dans les échantillons. Les données complémentaires concernant les flux dissous et particulaires sont présentées dans le Tableau 10 ci-dessous, ainsi que dans la Figure 50 et la Figure 51 ci-après. En prenant en compte l'ensemble des molécules analysées, les flux globaux en entrée d'étang atteignent 135,4 g et 34,9 g en sortie, soit un abattement global de 74,2 % des quantités de PPP et TP calculées. Les flux dissous représentent 99,7 % des flux de contaminants en entrée d'étang et 99,9 % en sortie d'étang.

Tableau 10. Flux de PPP et de TP dans les deux ruisseaux amont (i. e. UP1 et UP2) ainsi qu'à l'aval de l'étang (DO) dans la fraction dissoute et particulaire, ainsi que les taux de réduction associés.

	Dissout			Particulaire			Total
	$Q_{in}d$[a]	**$Q_{out}d$[b]**	**Rrd[c]**	**$Q_{in}p$[d]**	**$Q_{out}p$[e]**	**Rrp[f]**	**Rrt[g]**
Herbicides et TP							
Alachlor	-	-	-	NA	NA	NA	-
Alachlor-OXA*	-	-	-	0.0004	-	100	100
Chloridazon*	-	-	-	NA	NA	NA	-
DPC*	57.4	-	100	NA	NA	-	100
Me-DPC*	16.23	-	100	1.13	-	100	100
Flufenacet	5006.9	5165.3	-3.2	46.2	1.2	97.4	-2
Flufenacet-OXA*	9942.9	2408.4	75.8	NA	NA	-	76
Glyphosate*	3894.3	158.7	95.9	NA	NA	-	96
AMPA*	3077.2	16.03	99.5	NA	NA	-	99.5
Metolachlor	3799	89.2	97.7	-	-	-	98
CGA-357704*	353.1	178.8	49.4	NA	NA	-	49
CGA-50720*	1.31	-	100	NA	NA	-	100
S-Metolachlor-NOA*	1004.1	504.3	49.8	NA	NA	-	50
Insecticides et TP							
Chlorpyrifos	-	-	-	NA	NA	-	-
TCP*	5.5	5.4	0.7	3.1	0.7	77	28

* Composés non présentés dans la partie 6.3.1, [a] $Q_{in}d$: Quantités de contaminants arrivant à l'étang via la fraction dissoute (mg), [b] $Q_{out}d$: Quantités de contaminants quittant l'étang via la fraction dissoute (mg), [c] Rrd: Taux de réduction dissous (%), [d] Q_{outp} : Quantités de contaminants arrivant à l'étang via la fraction particulaire (mg), [e] Q_{outp} : Quantités de contaminants quittant l'étang via la fraction particulaire (mg), [f] Rrp : Taux de réduction particulaire(%), [g] Rrt : Taux de réduction globaux (%), NA: Non analysé


DIA-OH
Benzamide
DPC
Me-DPC
Chlorotoluron
Dimethachlor
Dimethenamid
Dimethenamid-ESA
Dimethenamid-OXA
Flufenacet
Flufenace-OXA
Glyphosate
AMPA
Isoproturon
Desmethyl-isoproturon
MCPA
Apr Jul Oct

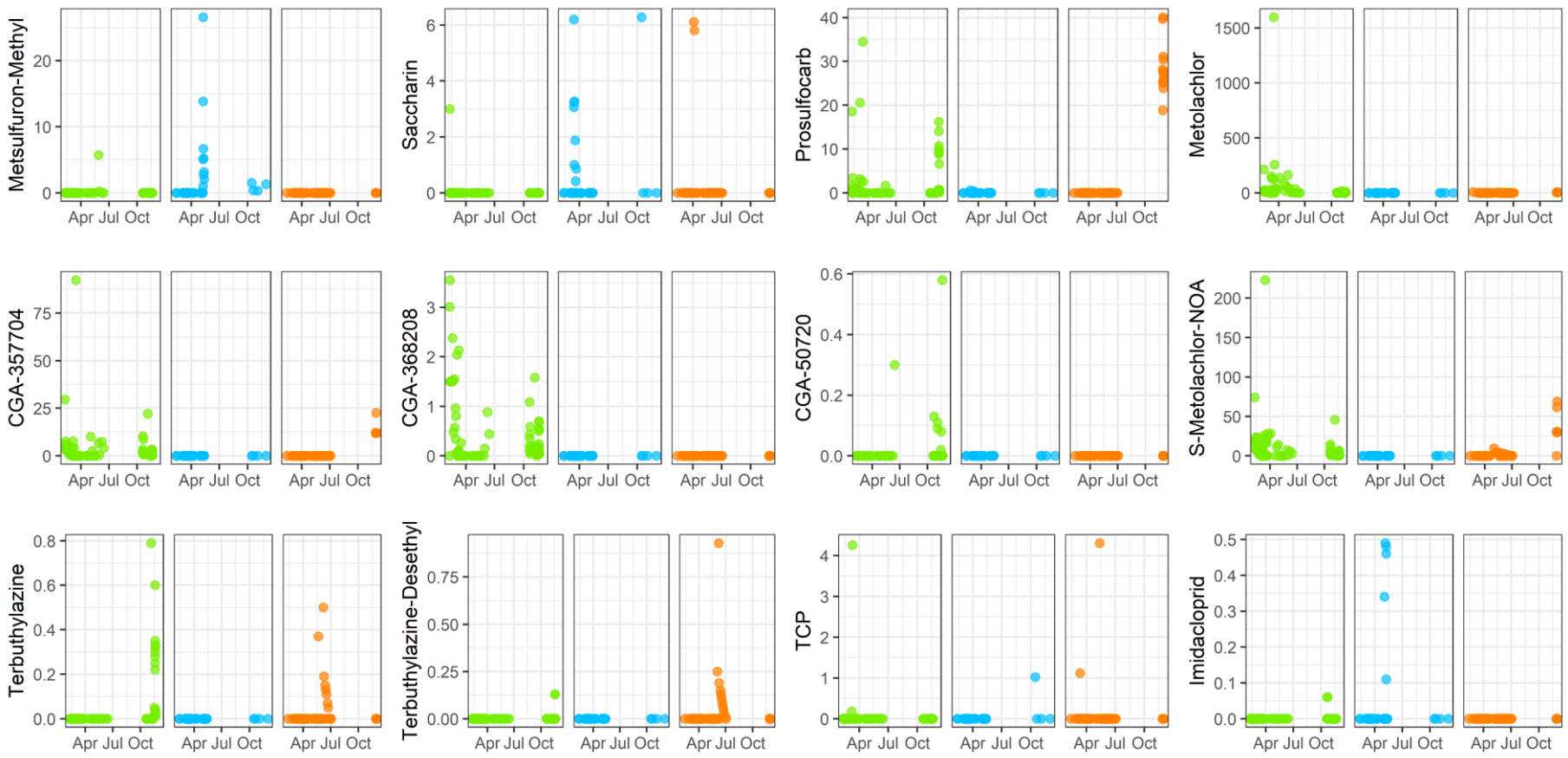
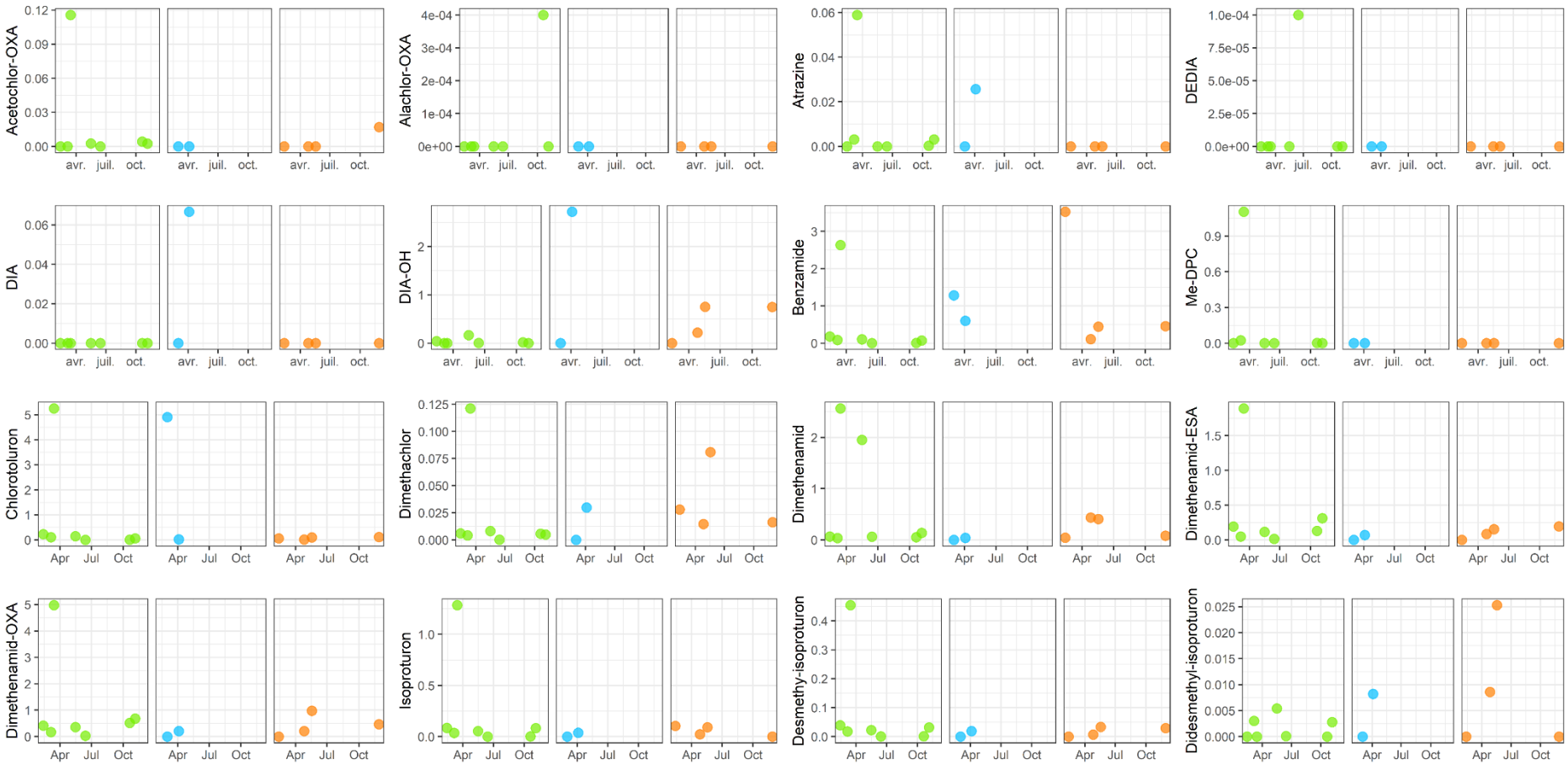


Figure 50. Flux dissous des molécules détectées dans l'eau au cours de l'année. Les quantités représentées sont en mg, en vert les flux de la station UP1, en bleu UP2 et en orange DO


Acetochlor-OXA
Alachlor-OXA
Atrazine
DEDIA
DIA
DIA-OH
Benzamide
Me-DPC
Chlorotoluron
Dimethachlor
Dimethenamid
Dimethenamid-ESA
Dimethenamid-OXA
Isoproturon
Desmethy-isoproturon
Didesmethyl-isoproturon
avr.
juil.
oct.
Apr
Jul
Oct

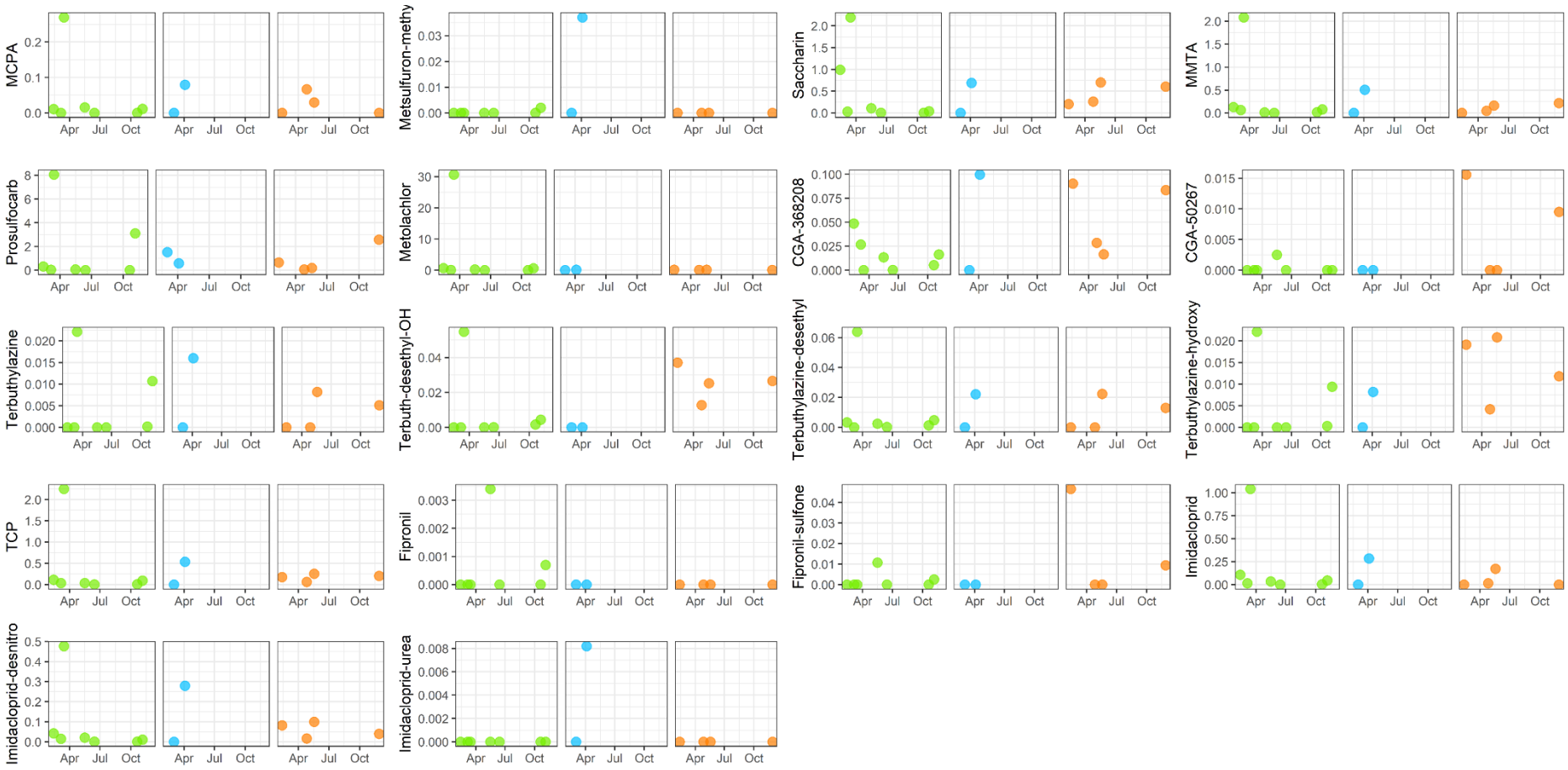


Figure 51. Flux particulaires complémentaires au cours de l'année àUP1, UP2 et DO

Concernant les compartiments intra-étang, seul le flufénacet-OXA présentait une FQ > 80 % dans la conlonne d'eau. Ses concentrations au cours de l'année sont représentées dans la Figure 52. En début de cycle, les concentrations moyennes en flufénacet-OXA dans la colonne d'eau étaient de 181,1 ± 17 ng/L, et de 118,6 ± 8 ng/L en fin de cycle (significativement plus faibles). Les flux conséquents de flufénacet-OXA mesurés en début de cycle, en amont, permettent d'expliquer la concentration au sein de l'étang durant la phase de remplissage. Ensuite, le TRH élevé dans l'étang peut être responsable de la dissipation du composé dans la colonne d'eau. La différence de taux de réduction entre le flufénacet-ESA (60 %) et OXA (76 %) est potentiellement liée à la stabilité plus importante du TP ESA (Ulrich et al., 2018), mise en évidence dans les petites masses d'eau adjacentes aux terres agricoles traitées avec du flufénacet. Pour les étangs également, il semblerait que l'abattement des flux de contaminants soit plus conséquent pour le type OXA du flufénacet.

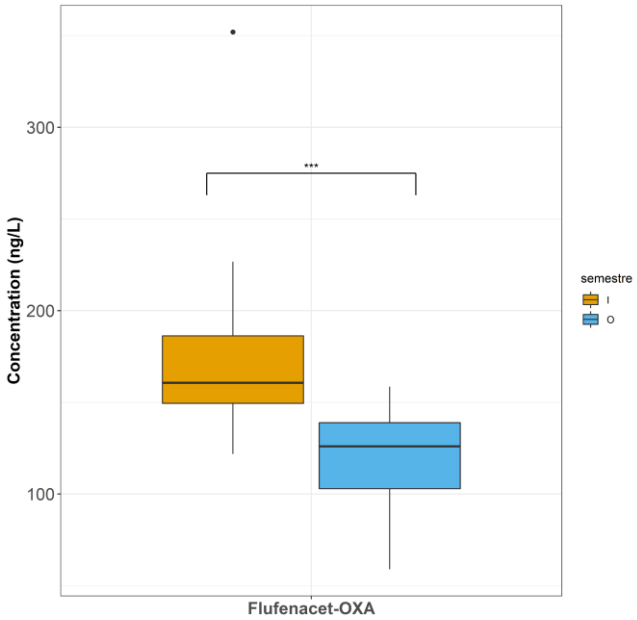


Figure 52. Concentrations en flufénacet-OXA (ng/L), dans l'eau de l'étang au début (I) et à la fin (O) de l'année

Enfin, les prélèvements en MES au sein de l'étang représentaient un nombre d'échantillons relativement faible, qui n'ont pas été inclus dans la publication précédente (*cf.* 5.3). Cependant, les analyses réalisées sur les échantillons récoltés présentent des points de similitudes avec les résultats obtenus pour la matrice sédimentaire. La Figure 53 présente les concentrations, par composé, dans les MES de l'étang. Au cours de l'année, 37 composés différents ont été quantifiés dans les échantillons récoltés. Le benzamide est le composé qui présente la concentration la plus importante dans les MES de l'étang, à l'instar des sédiments. Une forte corrélation (R^2 = 0,97) apparaît entre les concentrations des PPP et TP dans les sédiments et les MES échantillonnées. Un transfert vertical du sédiment vers la colonne d'eau peut donc être supposé, entraînant par la même occasion la désorption de certaines molécules comme le

tébuconazole. De même, les concentrations observées en prosulfocarbe laissent supposer une exposition des poissons pélagiques par les MES remises en suspension des sédiments et pouvant expliquer leur contamination (voie branchiale, tégumentaire, trophique).

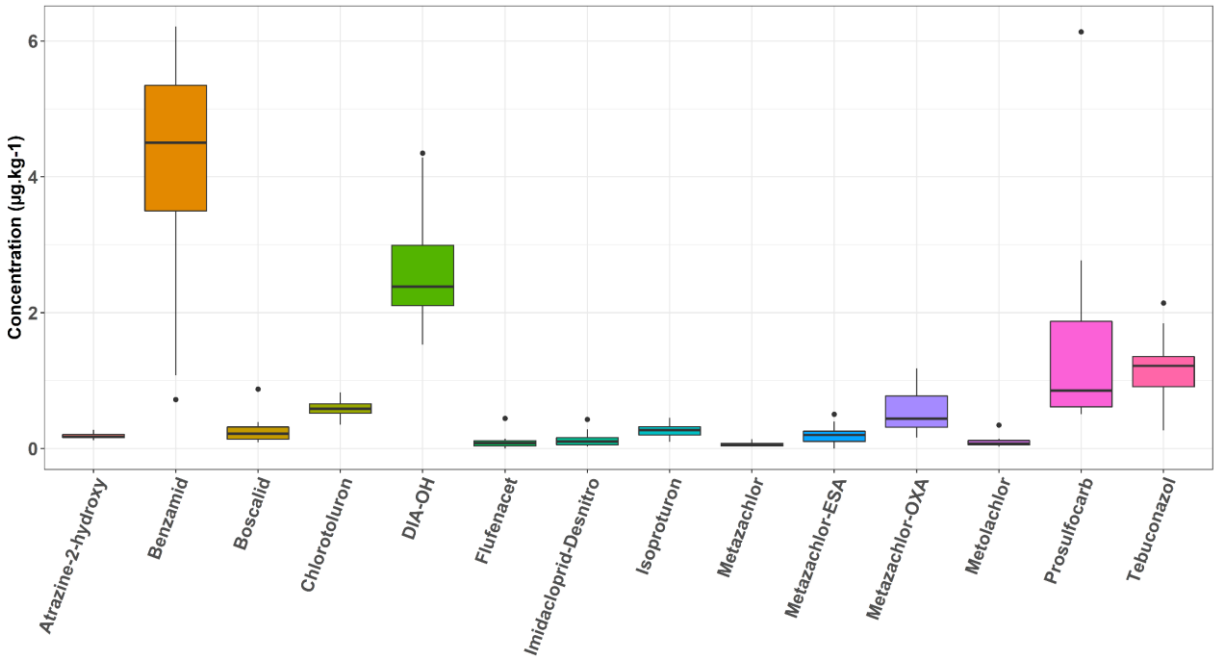


Figure 53. Concentrations des composés quantifiés (FQ > 80 %) dans les MES intra étang au cours de l'année

Cependant les résultats obtenus pour les MES au niveau intra étang sont à mitiger étant donné le faible nombre de réplicats obtenus sur la période de suivi. Un échantillonnage tout au long de l'année serait nécessaire à la mise en évidence des transferts susceptibles de se produire entre les sédiments et la colonne d'eau.

Pour certains composés dont les concentrations dans la colonne d'eau diminuent au cours de l'année (TP du flufénacet, diméthachlore-ESA, métolachlore-ESA), leur absence dans les MES semble confirmer une faible interaction entre compartiment sédimentaire et masse d'eau. Pour le métazachlore-ESA, une remobilisation vers l'eau apparait comme peu probable, étant donnée sa concentration stable dans les sédiments mais sa diminution dans la colonne d'eau et sa présence dans les MES. Pour le prosulfocarbe et le tébuconazole, leur présence dans les MES laisse supposer l'occurrence d'échanges verticaux entre les sédiments et la colonne d'eau, pouvant pour le prosulfocarbe induire une contamination du poisson (benthique et pélagique). Une hypothèse pouvant expliquer les quantités plus importantes de prosulfocarbe à l'aval, dans le dissous, est sa remobilisation continue durant la phase de vidange par bioturbation et son relargage en aval avant dégradation.

6 DISCUSSION GENERALE

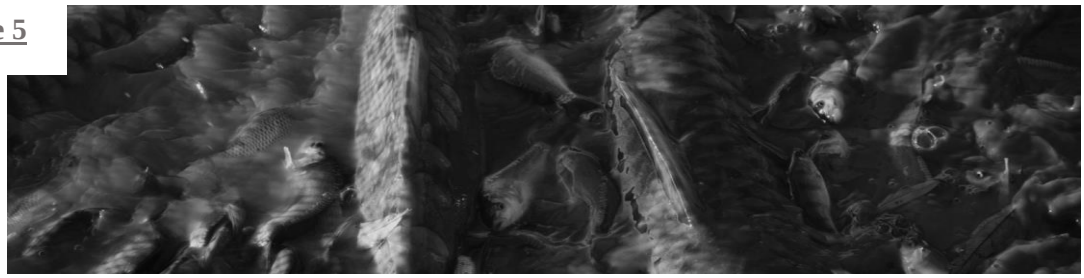
Chapitre 1

Chapitre 2

Chapitre 3

Chapitre 4

Chapitre 5



Chapitre 6

Ce chapitre de discussion permet de revenir sur les résultats majeurs obtenus durant les travaux de thèse, tout en apportant des éléments de discussion nécessaires à une approche plus **générale**. Cette étude apporte non seulement de nouvelles **données environnementales** novatrices sur la présence qualitative et quantitative de différents **PPP/TP** dans les parties amont des réseaux hydrographiques, mais elle permet également de préciser le **rôle** de l'étang sur la dynamique de ces contaminants **anthropiques** au sein du BV.

Afin d'examiner l'occurrence des PPP/TP dans les cours d'eau de têtes de BV agricoles, deux approches ont été considérées. Premièrement, un raisonnement selon les **concentrations** quantifiées dans l'eau a été fait. Cette approche permet une comparaison avec des valeurs de programmes de **surveillance** (NQE, VGE), rendant ainsi compte de l'état de la **contamination** des milieux mais également avec des seuils écotoxicologiques (NOEC, LC_{50}) qui traduisent les **risques** pour les organismes inféodés à ces milieux. En présentant des réductions de concentrations en PPP et TP entre l'amont et l'aval de l'étang, cette approche permet de souligner son rôle dans **l'atténuation** de la contamination permettant de réduire les risques de **toxicité aiguë** en aval.

Dans un second temps, la pondération des données de concentrations (dissous et particulaire) par les volumes d'eau ainsi que les quantités en MES, permet de raisonner en termes de **flux**. Cette approche rend compte des abattements de contaminants de l'amont à l'aval en termes de masse et est complémentaire de la première approche. Elle permet de valider le rôle de l'étang de manière plus **intégrative** et s'affranchit d'un effet de dilution de l'étang.

L'abattement des PPP dans les structures de réduction des transferts (zones tampons humides artificielles) est généralement démontré par une différence entrée/sortie (approche de type boîte noire). Cependant, la **répartition** des contaminants au sein des structures reste inexplorée. Dans les travaux réalisés, apporter des éléments d'information sur les **principaux processus** susceptibles d'induire une modification des concentrations ou flux de contaminants au sein d'une zone lentique était visé. Nous avons alors apporté des données novatrices sur la répartition des PPP/TP entre la **colonne d'eau**, le compartiment **sédimentaire** et la **production piscicole** de l'étang. La recherche des PPP/TP dans ces matrices d'intérêt a notamment mis en avant leur présence continue au cours de l'année, mais également l'évolution de leurs concentrations, pouvant dans certains cas expliquer les abattements ou à l'inverse les relargages observés en aval.

6.1 Pesticides et produits de transformation en tête de bassin versant

L'échantillonnage réalisé a permis un suivi exhaustif de trois cours d'eau de tête de BV. Leur contamination en PPP et en TP dissous est conséquente, avec au minimum 5 composés différents par échantillon et jusqu'à 30 pour les échantillons d'eau les plus contaminés. En amont de l'étang, la concentration individuelle maximale a atteint 23,9 µg/L pour un PPP, 13,4 µg/L pour un TP et les

concentrations moyennes cumulées (cumul PPP/TP) se sont échelonnées de 3,5 ± 0,3 µg/L à 5,3 ± 0,5 µg/L aux stations UP1 et UP2, respectivement (concentration maximale de 27,2 µg/L à UP2).

La présence en mélange des PPP et TP en tête de BV agricole est reconnue dans plusieurs études récentes à travers de nombreux pays et notamment en Allemagne (Szöcs et al., 2017; Weber et al., 2018a), en Amérique du Nord et du Sud (Climent et al., 2019), en France, aux Pays-Bas ou en Suisse (Moschet et al., 2014; Rousis et al., 2017; Schreiner et al., 2016). Dans ces différents travaux, les contaminations des cours d'eau présentent une forte variabilité entre les BV échantillonnés. Par exemple, Szöcs et al. (2017) ont mis en évidence des échantillons d'eau en tête de BV pouvant comporter au maximum 54 composés différents par échantillon en se basant sur plus de 1 766 104 mesures et 478 PPP/TP. Schreiner et al. (2016) ont montré, avec une étude prenant en compte 56 084 échantillons, 4 532 sites et 4 pays différents (Allemagne, France, Pays-Bas et Etats-Unis), que les cours d'eau adjacents aux terres agricoles attestaient en général de la présence de 2 à 5 composés (majoritairement des herbicides) et que les mélanges étaient en général de moins de 10 composés par échantillon en France. Enfin, Weber et al. (2018), sur 23 sites de prélèvements, en têtes de BV agricoles, ont détecté 41 substances dans les eaux de surface (23 PPP et 14 TP) et, pour 50 % des sites, des concentrations importantes en TP ont été observées, notamment en métazachlore-ESA (> 4000 µg/L) et OXA (0,9 µg/L).

Si le nombre de composés suivis dans notre étude (N = 88 dans le dissous) est potentiellement moins important que dans d'autres travaux (Schreiner et al., 2016; Szöcs et al., 2017), il semble pourtant que l'état de la contamination en PPP/TP que nous mettons en avant est comparable aux résultats que les auteurs précédemment cités obtiennent, et cela avec une recherche plus large de composés et sur de nombreux sites d'échantillonnage à travers différents pays. Le **ciblage** des composés d'intérêts ainsi que le site d'étude apparaissent donc comme **pertinents** pour notre **approche**. Nos résultats semblent en effet être représentatifs des cours d'eau de têtes de BV agricoles, malgré le caractère localisé de l'étude. Par rapport à certains travaux nos travaux semblent même traduire des contaminations plus importantes en nombre de substances (Schreiner et al., 2016) ainsi qu'en concentrations retrouvées (Weber et al., 2018a). En termes de nombres de substances, il est cependant important de considérer les différences de LOQ/LOD des composés recherchés. Cet aspect a été souligné par l'étude de Schreiner (*op. cit.*) qui se base sur des analyses dont les LOQ sont hétérogènes entre les pays et les composés. Par exemple, pour un fongicide (propiconazole), la LOQ de 1 ng/L dans un land allemand a permis son analyse dans 98 % des échantillons, alors que dans les autres pays (Etats-Unis, France), ce composé a été quantifié dans 36 à 66 % des échantillons et avec une LOQ plus importante (80 ng/L en France). Cet aspect a également été souligné par l'étude de Moschet *et al.* (*op. cit.*) qui a mis en évidence une augmentation de potentiellement 68 % des fréquences de détection des composés par le biais d'une diminution des LOQ. Le travail que nous avons réalisé se base, pour l'eau, sur des LOQ moyennes de 17 ± 3 ng/L (sur 88 molécules au total), ce qui représente une haute précision d'analyse compte tenu de la sensibilité effective, notamment pour les TP, en comparaison avec des études récentes de screening large des PPP

dans l'eau (Casado et al., 2019). Une contamination plus importante en termes de diversité de substances peut donc être attendue et représente une perspective intéressante pour de futures études de toxicité des mélanges en apportant des données environnementales pertinentes.

Dans nos échantillons d'eau, les TP représentent généralement **50 %** des composés, à des concentrations pouvant **dépasser** celles des composés parents. C'est le cas par exemple pour les TP du métazachlore ou du métolachlore dont les concentrations (moyennes et maximales) atteignent des niveaux dix fois plus élevés que ceux des substances actives. Les analyses suivant à la fois l'évolution des concentrations en PPP et leurs TP associés sont peu nombreuses, pourtant certaines études mettent en avant des tendances similaires. Pour le flufénacet et le métazachlore ainsi que leurs TP, Ulrich et al. (2018), montraient des concentrations nettement plus élevées en TP par rapport au PPP (métazachlore-ESA quantifié à 1,9 µg/L contre 0,13 µg/L au maximum pour le métazachlore). Ils expliqueraient en partie ces différences de concentrations par une dissipation plus rapide des PPP et une plus grande persistance des TP. Cette relation est cependant dépendante du composé considéré ainsi que des conditions environnementales.

A l'instar de différentes études internationales, nous avons mis en avant la présence des PPP et TP dès les têtes de BV. Cette occurrence de divers composés agricoles traduit non seulement une faible qualité de ces masses d'eau mais également des risques écologiques dès la base des réseaux hydrographiques. En amont, les services écosystémiques rendus par les têtes de BV sont susceptibles d'être remis en question et, en aval, la faible qualité de l'eau peut également présenter un risque sanitaire. Pourtant, ces têtes de BV ne sont pas prises en compte au niveau de la DCE (taille du BV < 10 km²) et les contaminations observées sont donc susceptibles de rester indétectées, tout en altérant potentiellement l'état chimique des systèmes en aval, voire le réseau hydrographique dans son ensemble.

En effet, les traitements en PPP sur le BV de la Moselle et de la Sarre ont par exemple été reconnus comme ayant un impact sur les masses d'eau transfrontalières et détectés au niveau des pays riverains, notamment en Allemagne. En 2015, l'utilisation de traitements à base d'isoproturon dans certaines exploitations agricoles de Moselle a notamment induit des dépassements du seuil environnemental réglementaire (>1,5 µg/L) dans le Rhin, en amont de la Rhénanie-Palatinat et détectés à Coblence (AERM, 2015). Le transport de ce composé, depuis les zones de traitement vers l'aval, peut représenter un exemple de contamination susceptible de se produire pour d'autres composés persistants comme certains TP.

Concernant les problématiques sanitaires, les résultats obtenus permettent également de soulever certains risques. Sur la Seille, effluent de la zone d'étude, il existe plusieurs points de captage d'eau destinée à la consommation humaine (EDCH). Pour ces EDCH, l'ANSES a réalisé une étude sur la pertinence des TP à suivre. Ainsi, le métolachlore-ESA et OXA ont été, dans cet avis, classés parmi les TP pertinents, notamment du fait du peu de connaissances disponibles sur les risques toxicologiques de

ces substances. Il est important de noter qu'au niveau Européen, aucun critère ou modalité de détermination de la pertinence n'est donné. Durant notre étude, certaines concentrations ont dépassé les seuils admis pour les TP pertinents (de 0,1 µg/L par substance et 0,5 µg/L pour les substances sommées) et notamment pour le métolachlore-ESA et OXA ayant atteint des concentrations maximales individuelles de 0,6 et 1,1 µg/L, respectivement. Une définition des TP pertinents pourrait se faire par une approche basée à la fois sur des valeurs écotoxicologiques mais également sur des données environnementales comme celles apportées par ces travaux de thèse.

Ainsi, la présence des PPP ainsi que de certains de leurs TP peut être observée de l'amont à l'aval des réseaux hydrographiques (Climent et al., 2019; Fonseca et al., 2019). Et si c'est généralement leur détection dans les systèmes situés en aval qui révèle leur présence (*e.g.,* isoproturon détecté en Allemagne), leur atténuation devrait se faire dès l'amont. Nous avons montré que l'étang, selon les molécules présentes à l'échelle du BV, pouvait tamponner les concentrations en PPP/TP entre l'amont et l'aval et représentait donc un outil de remédiation potentiel ponctuant les têtes BV agricoles.

En termes de réduction des concentrations maximales/moyennes, ou en nombre de composés, l'étang étudié engendre des diminutions de la contamination en aval. En effet, en aval de l'étang, les concentrations maximales cumulées en PPP et TP étaient de 0,5 µg/L et 1,9 µg/L, respectivement et, les concentrations moyennes cumulées étaient de 1,1 ± 0,01 µg/L (concentration maximale cumulée de 2,2 µg/L).

Si les études concernant ces masses d'eau lentiques sont peu communes, l'effet tampon de certains étangs a néanmoins été récemment mis en évidence (Gaillard et al., 2015). Les résultats de ces travaux ayant conclu à un abattement des concentrations et quantités de PPP lors de la traversée de ces zones lentiques, il était légitime de s'interroger sur la possible formation de TP au sein de l'étang, puis de leur rejet vers l'aval. Dans leur étude, Gaillard et al (*op. cit.*). ont quantifié des concentrations maximales en amont de l'étang atteignant 26,5 µg/L pour le MCPA (23,9 µg/L dans notre étude) ainsi que des capacités de réduction des concentrations (moyennes et maximales) entre l'amont et l'aval variables selon les PPP considérés. Pour un composé (isoproturon), les concentrations retrouvées étaient plus fortes en aval, alors que pour les 11 autres PPP recherchés, les taux de réductions se situaient entre 48 % pour l'abattement des concentrations moyennes (prosulfocarbe) et 99 % pour l'abattement des concentrations maximales (diméthachlore). Notre étude présente des abattements des concentrations pour l'ensemble des PPP détectés entre l'amont et l'aval (potentiellement jusqu'à 100 % selon les composés) et est également en accord avec certaines structures de remédiation comme les zones tampons humides artificielles dont l'efficacité moyenne de réduction des PPP est généralement entre 20 et 40 % (Tournebize et al., 2017). Cependant, le constat est légèrement à **pondérer** pour les TP. En effet, sur les **36 TP** détectés, **29 sont réduits** en aval, soit une diminution des quantités de contaminants de **81,5 g** par rapport à l'amont de l'étang (les abattements s'échelonnent de 34 à 100 % des quantités). Cependant,

pour **7 composés**, un relargage est observable en aval, représentant **0,75 g** de contaminants, dont 99 % proviennent de deux composés qui ne sont plus autorisés actuellement : l'atrazine et l'isoproturon.

Le cas de l'atrazine-2-hydroxy est intéressant car il semble traduire des apports non échantillonnés dans notre étude. En effet, la dégradation de l'atrazine dans les sols, par certains consortia bactériens amenant à la formation d'atrazine-2-hydroxy a été étudiée et met en évidence une production plus rapide de ce TP par les enzymes microbiennes que par les enzymes le consommant, amenant à une accumulation dans l'environnement (Fenner et al., 2013). De plus, comme cela a été mis en évidence au niveau de zones humides tampons artificielles pour les composés présentant de faibles concentrations, proches des limites analytiques, certains processus ponctuels (désorption, détachement de biofilms ayant accumulé des PPP/TP) sont susceptibles d'induire des concentrations supérieures en aval, amenant à estimer un relargage (Tournebize et al., 2017).

Dans notre étude, des abattements plus importants ont été observés pour les PPP, comparés à ceux de Gaillard *et al*. (2016). De telles disparités peuvent être expliquées par des méthodes d'échantillonnage différentes. L'asservissement au volume effectué dans le cadre de cette thèse permet un suivi plus exhaustif comparé à des prélèvements asservis au temps. Cette différence peut également être due à un TRH nettement supérieur dans notre étude (>7 mois) comparé à Gaillard *et al*. (*op. cit.* ; de l'ordre de 3 mois) et, qui est reconnue comme l'une des caractéristiques majeures dans la réduction des PPP au sein des zones humides (Vymazal and Březinová, 2015).

6.2 Flux de contaminants en tête de bassin versant

6.2.1 Abattement de l'étang et répartition dans les matrices environnementales

En entrée d'étang, 69 % des flux dissous sont dus au flufénacet (5,0 g) et à ses TP (30,8 g) ainsi qu'aux TP du métazachlore (57,7 g), soit 93,5 g, pour des quantités globales atteignant 135,4 g (Tableau 11 et Figure 54). Le dissous représente 99,6 % des flux en entrée d'étang. En sortie d'étang, le rejet de PPP et TP a été estimé à 34,9 g, dont 5,2 g de flufénacet et 10,8 g pour ses TP ainsi que 10,7 g pour les deux TP du métazachlore. Le flufénacet et ses TP, associés aux TP du métazachlore, représentent 77 % des masses totales de contaminants rejetés en aval de l'étang. Les abattements dans les phases dissoutes et particulaires sont hautement variables selon les composés considérés.

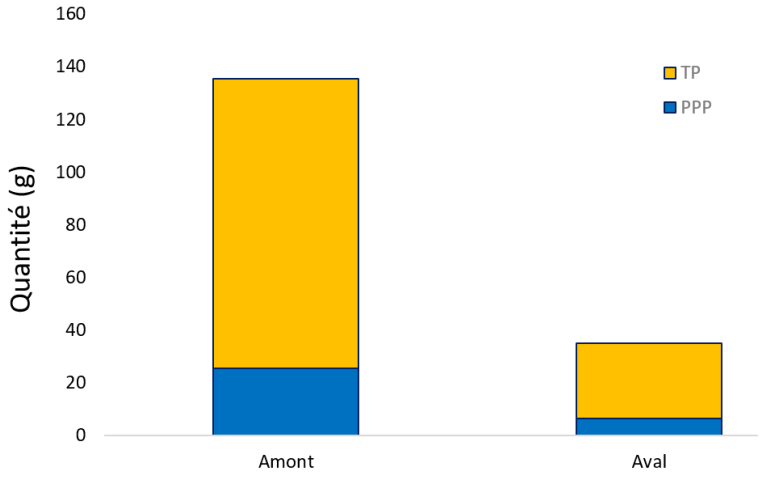


Figure 54. Quantités globales (dissous et particulaire) de contaminants (PPP/TP) estimées en amont (UP1+UP2) et en aval (DO) de l'étang sur le cycle 2019

Sur les 54 composés détectés (dans l'eau et les MES), 45 présentent un abattement de leurs quantités en aval, avec des réductions allant de 34 à 100 % (soit 101 g au total). Les seuls PPP rejetés en aval de l'étang sont le flufénacet (-2 %, soit 0,1 g) et le prosulfocarbe (-90 %, soit 0,2 g) (Tableau 11). Dans l'eau de l'étang, 9 composés sont quantifiés dans au moins 80 % des échantillons. Parmi ces composés, 8 sont des TP, le seul PPP étant le tébuconazole. Pour le diméthachlore-ESA, le flufénacet-ESA, le métazachlore-ESA et le métolachlore-ESA, les concentrations moyennes sont plus faibles en fin de cycle piscicole par rapport au début du cycle. Pour l'atrazine-2-hydroxy, la concentration moyenne en fin de cycle est supérieure à celle en début du cycle. Concernant la matrice sédimentaire de l'étang, 17 composés présentent des FQ > 80 % tout au long de la période d'échantillonnage. Pour le boscalid, l'imidaclopride-desnitro, le métazachlore, le métolachlore, le prosulfocarbe et le tébuconazole, les concentrations moyennes sont plus faibles en fin de cycle.

Tableau 11. Quantités (mg) en contaminants en amont/aval de l'étang, de février à décembre 2019 et réductions (%) associées. Les réductions positives présentent un abattement et les réductions négatives indiquent un rejet, en aval de l'étang.

	Dissous			Particulaire			Global
	Q amont	**Q aval**	**Réduction**	**Q amont**	**Q aval**	**Réduction**	**Réduction**
Herbicides et TP							
Acétochlore	-	-	-	-	-	-	-
Acétochlore-OXA	-	-	-	0,12	0,02	86	86
Alachlore	-	-	-	-	-	-	-
Alachlore-OXA	-	-	-	0,0004	-	100	100
Atrazine	-	-	-	0,09	-	100	100
Atrazine-2-hydroxy	550,7	746,5	-36	7,6	0,5	93	-34
DIA	-	-	-	0,07	-	100	100
DIA-OH	42,2	-	100	2,9	1,7	42	96
DEDIA	-	-	-	0,0001	-	100	100
Bentazone	326,9	0,6	99	1,5	0,06	96	99
Chloridazon	-	-	-	NA	NA	NA	-
DPC	57,4	-	100	NA	NA	NA	100
Me-DPC	16,23	-	100	1,13	-	100	100
Chlorotoluron	371,6	21,2	94	10,7	0,3	97	94
Diméthachlore	3,3	-	100	0,2	0,1	22	96
Diméthachlore-ESA	2570,2	442,9	83	9,5	0,3	96	83
Diméthachlore-OXA	1408	-	100	17	1,5	91	99
Diméthénamide	799,5	251,9	69	4,9	0,9	80	69
Diméthénamide-ESA	1294,7	850,8	34	2,8	0,4	84	34
Diméthénamide-OXA	2090,6	1383,8	34	7,4	1,6	77	34
Flufénacet	5006,9	5165,3	-3	46,2	1,2	97	-2
Flufénacet-ESA	20868,4	8422,5	60	63	3	95	60
Flufénacet-OXA	9942,9	2408,4	76	NA	NA	NA	76
Folpet	NA	NA	-	NA	NA	NA	-
Benzamide	7,5	-	100	4,9	4,5	92	64
Glyphosate	3894,3	158,7	96	NA	NA	NA	96
AMPA	3077,2	16,03	99	NA	NA	NA	99
Isoproturon	42,6	-	100	1,6	0,2	86	99
Desmethyl-Isoproturon	7,5	4	46	0,6	0,07	88	49
Didesmethyl-Isoproturon	-	-	-	0,02	0,03	-73	-73
MCPA	4486,3	5,9	99	0,4	0,1	75	99
Métazachlore	3117	16,8	99	20,9	0,2	99	99
Métazachlore-ESA	26434	3837,9	85	65,5	3,7	94	85
Métazachlore-OXA	31234,3	6855,7	78	114,2	6,7	94	78
Metsulfuron-Méthyl	75,9	-	100	0,04	-	100	100
Saccharin	29,2	11,9	59	4	1,8	56	59
MMTA	-	-	-	2,9	0,4	85	85
Prosulfocarbe	196,2	397,7	-103	13,7	3,5	75	-91
Métolachlore	3799	89,2	98	-	-	-	98
Métolachlore-ESA	4483,5	1266,5	72	16,6	0,9	94	72
Métolachlore-OXA	3853	1472,6	62	17,8	0,9	95	62
CGA-357704	353,1	178,8	49	NA	NA	NA	-
CGA-368208	55,6	-	100	0,21	0,22	-4	99
CGA-50267	-	-	-	0,003	0,03	-905	-905
CGA-50720	1,31	-	100	NA	NA	NA	100
S-Métolachlore-NOA	1004,1	504,3	50	NA	NA	NA	50
Terbuthylazine	3,7	1,6	57	0,05	0,01	73	58
Terbuth-Desethyl-OH	-	-	-	0,06	0,1	-67	-67
Terbuthylazine-Desethyl	0,26	2	-681	0,1	0,04	64	-477
Terbuthylazine-Hydroxy	-	-	-	0,04	0,06	-39	-39
Fongicides et TP							
Boscalid	867,4	46,4	95	6,5	0,6	91	95
Tébuconazole	2513	294,3	88	14,5	1,7	88	88
Insecticides et TP							
Chlorpyrifos	-	-	-	NA	NA	NA	-
TCP	5,5	5,4	1	3,1	0,7	77	28
Fipronil	-	-	-	0,004	-	100	100
Fipronil-Sulfone	-	-	-	0,01	0,06	-324	-324
Imidaclopride	2	-	100	1,5	0,2	88	95
Imidaclopride-Urea	-	-	-	0,01	-	100	100
Imidaclopride-Desnitro	-	-	-	0,8	0,2	72	72

Les flux calculés confirment la présence majeure des TP en amont de l'étang, suggérant des processus de dégradation des PPP avant même leur entrée dans l'étang, voire même au niveau de la parcelle avant d'atteindre les cours d'eau. Pour le cycle étudié (février-décembre 2019), l'étang ne peut donc pas être considéré comme un système où la dégradation des PPP entrainerait une présence exacerbée de TP en aval. Cependant, afin d'obtenir une vision plus exhaustive des dynamiques en PPP/TP au sein de BV agricoles et en considérant que des processus de dégradation des PPP sont susceptibles de se produire en amont des cours d'eau, il apparait nécessaire d'explorer le devenir des contaminants entre les terres arables et les masses d'eau. L'installation de lysimètres entre les zones de traitement et les masses d'eau pourrait permettre de combler cette vision lacunaire.

Etant donné les flux calculés en amont et en aval, ainsi que les concentrations déterminées dans la phase dissoute et la matrice sédimentaire dans l'étang, ce dernier semble entraîner une dégradation des PPP mais aussi des TP. Pour certaines molécules, les processus intra-étang expliquent en partie les différences amont/aval observées. Trois situations peuvent être observées au sein de l'étang (Figure 55) : (1) l'étang permet la dégradation des PPP et des TP provenant du BV, au niveau de la colonne d'eau (flufénacet-ESA, métazachlore-ESA) mais également dans la matrice sédimentaire (DIA-OH, bentazone, chlorotoluron), potentiellement en lien avec le TRH. Des échanges sont susceptibles de se produire entre les deux matrices, pouvant amener à la contamination de l'ichtyofaune (prosulfocarbe); (2) l'étang capte certains composés dont la stabilité ne permet pas de dégradation mais une accumulation au cours du cycle, entrainant des quantités et des concentrations plus importantes en aval (atrazine-2-hydroxy) ; (3) l'étang reçoit un composé au moment de la période de traitement et, du fait de la vidange temporellement proche, la molécule contourne l'effet de l'étang et est relâchée en aval (flufénacet). Un faible TRH permet de confirmer cette situation. Le flufénacet est l'un des composés majeurs dans les flux calculés (épandus en fin de cycle en octobre) mais aussi celui dont le temps entre l'entrée dans l'étang et la sortie a été le plus court (36 jours entre le début des pics de concentration des traitements d'octobre et le début de la vidange en novembre).

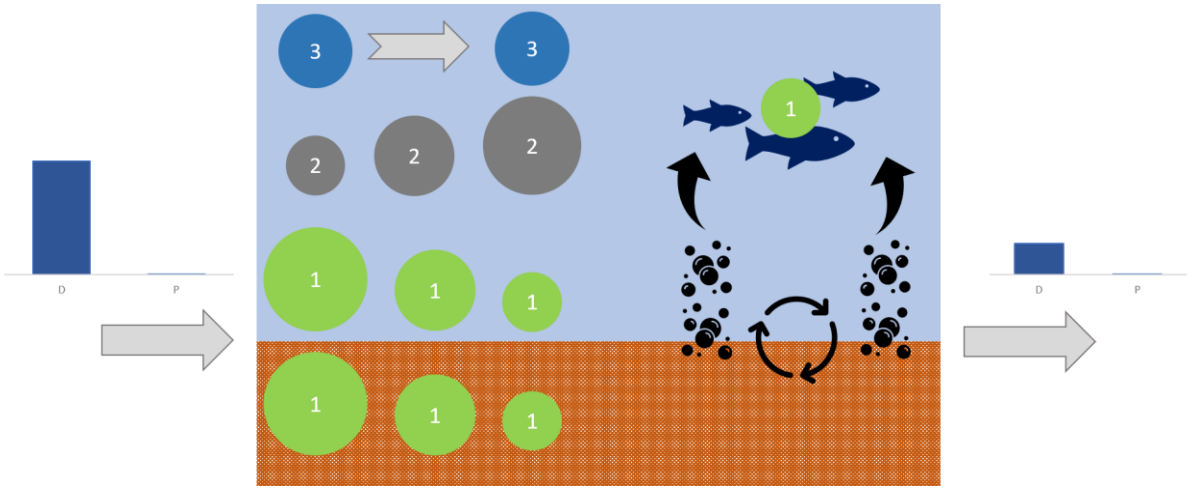


Figure 55. Scénarios intra étang sur les contaminants arrivant depuis le BV : (1) Dégradation intra étang, (2) accumulation et (3) contournement des processus de dégradation

Le TRH de l'étang durant l'étude a été particulièrement élevé (>7 mois) comparé à un cycle typique (3 mois ; Gaillard et al., 2016). Si les travaux réalisés restent pertinents car ils mettent en évidence une situation de déficit hydrique (susceptible de se produire dans d'autres régions piscicoles tel que c'est le cas en Dombes), une étude à plus large échelle temporelle apparaît nécessaire afin de rendre compte des différentes situations observables.

Pour les composés dont les concentrations ne présentent pas de variations au cours de l'année dans les matrices intra-étang échantillonnées, d'autres processus sont susceptibles d'engendrer leur diminution en aval de l'étang.

6.2.2 Les processus à explorer

Les études environnementales représentent souvent un défi en termes d'interprétation des processus, du fait de la multitude de facteurs susceptibles d'intervenir. Dans les travaux présentés, le choix a été fait de se focaliser sur certains compartiments. L'exploration des trois compartiments majeurs de l'étang (eau, sédiments, poissons) a permis d'apprécier en partie le rôle de ces matrices dans l'abattement des contaminants. Cependant, d'autres processus sont également susceptibles d'impacter les PPP/TP au sein de la masse d'eau et restent à déterminer.

La vidange de 2019 a mis en évidence un faible volume d'eau en fin de cycle piscicole : 16 000 m^3 enregistrés au déversoir, entre le début et la fin de vidange. Cependant, plus de 38 000 m^3 ont été calculés en entrée d'étang, soit une perte de 40 % du volume d'eau au cours de l'année. Certains travaux ont récemment montré l'importance de prendre en compte l'évaporation dans les bilans hydrologiques des étangs (Aldomany, 2017). Pour les étangs de Brenne et du Limousin, l'évaporation représenterait entre 965 et 1 000 mm/an de perte en eau et, potentiellement plus pour les étangs végétalisés. Si ces données sont appliquées à notre site d'étude, soit sur une surface de 45 000 m^2, les pertes en eau *via* évaporation peuvent s'élever à 45 000 m^3. A ces pertes en eau, il faut cependant soustraire les arrivées d'eau liées

aux précipitations directes (qui représentent également une source potentielle de contamination) entre février et décembre (Figure 37) s'élevant à 577 mm (soit 25 965 m^3), aboutissant à une perte par évaporation de 19 035 m^3. Si ces pertes sont appliquées au volume d'entrée de l'étang (38 000 m^3), alors nous pouvons arriver à un volume en fin de cycle d'approximativement 18 965 m^3. Le bilan reste cependant incomplet et d'autres pertes sont susceptibles de se produire (Figure 56). Il apparait néanmoins que l'évaporation, et potentiellement l'évapotranspiration, représentent des processus de perte en eau majeurs à l'échelle de l'étang, également susceptibles d'affecter le devenir des contaminants dans la masse d'eau. Si nous considérons les constantes de Henry des composés, certains d'entre eux (Tableau 8) peuvent théoriquement se volatiliser ($H \geq 10^{-3}$ Pa/m^3/mol) comme le prosulfocarbe, le diméthénamide ou encore le fenthion et ses TP. Une expérimentation en conditions contrôlées permettant de quantifier les pertes par volatilisation, notamment pour les composés volatiles, serait pertinente afin de prendre en compte ce processus dans les flux au niveau de l'étang.

Comme évoqué précédemment, la végétation est susceptible d'influer sur le bilan hydrologique de l'étang (Figure 56). La ripisylve est caractérisée par la présence de saules et de chênes, qui représentent généralement des arbres hygrophiles. Selon l'Office National des Forêts (ONF, 2021), un chêne à maturité est susceptible de capter jusqu'à de 200 L d'eau par jour. Si l'on estime à environ 50 le nombre de chênes et de saules dans la ripisylve de l'étang, nous pouvons donc supposer (avec un volume minoré de 100 L/arbre/j) que la quantité d'eau susceptible d'être captée quotidiennement est approximativement de 10 m^3, soit 1 490 m^3 sur la période d'échantillonnage. Ce résultat approximatif permet cependant de rendre compte d'un effet potentiel de la ripisylve, non seulement sur les volumes d'eau (correspond en partie aux volumes manquants en sortie) mais également potentiellement sur les flux de PPP et TP par rhizodégradation par exemple (Karthikeyan et al., 2004). Des essais d'extractions des PPP/TP ont été réalisés durant la thèse sur une plante aquatique présente pendant la période estivale (*Najas marina*). Cependant, aucun composé n'a pu être détecté durant l'analyse. Si l'effet de la végétation sur les PPP n'est pas toujours reconnu, il semblerait que certaines espèces de plantes aquatiques (*e.g.*, *Ceratophyllum sp*, *Nymphea lotus*) aient néanmoins la capacité d'accumuler certains PPP tels que les pyréthrinoïdes ou certains organophosphorés comme le chlorpyrifos (Koranteng et al., 2018). De plus, il est également possible que les biofilms ou périphyton qui se développent à la surface de cette végétation puissent induire une adsorption voire une métabolisation de ces derniers (Beecraft and Rooney, 2021; Rooney et al., 2020).

Deux autres processus sont susceptibles de faire varier les volumes d'eau ainsi que les flux de contaminants. Les pertes en eau par percolation ainsi que la consommation des animaux d'élevage sur le BV (Figure 56). La percolation de l'étang correspond à un mouvement d'eau vers les horizons profonds du substrat de l'étang. Elle est difficile à estimer, bien que les taux d'infiltration de l'eau vers les aquifères profonds soient généralement reconnues comme faibles dans les régions d'étangs (Aldomany, 2017). Les pertes en eau liées aux animaux d'élevage sont quant à elles quantifiables mais

de manière approximative. Un cheptel de 50 vaches a été présent d'avril à mi-novembre (soit 228 jours) sur les prairies permanentes autour de l'étang, avec un accès à l'eau via des pompes de prairie. Etant donné que les besoins en eau d'une vache sont en moyenne de 83,6 ± 17 L/j/vache (Cardot et al., 2008), nous estimons alors à plus de 900 m^3 les pertes en eau liées à l'élevage bovin. Etant donné la contamination de la masse d'eau, et particulièrement en début d'année, il pourrait être pertinent d'estimer l'exposition de l'élevage aux différents contaminants durant l'année et notamment à ceux susceptibles de s'accumuler dans les organismes comme le prosulfocarbe (BCF = 700).

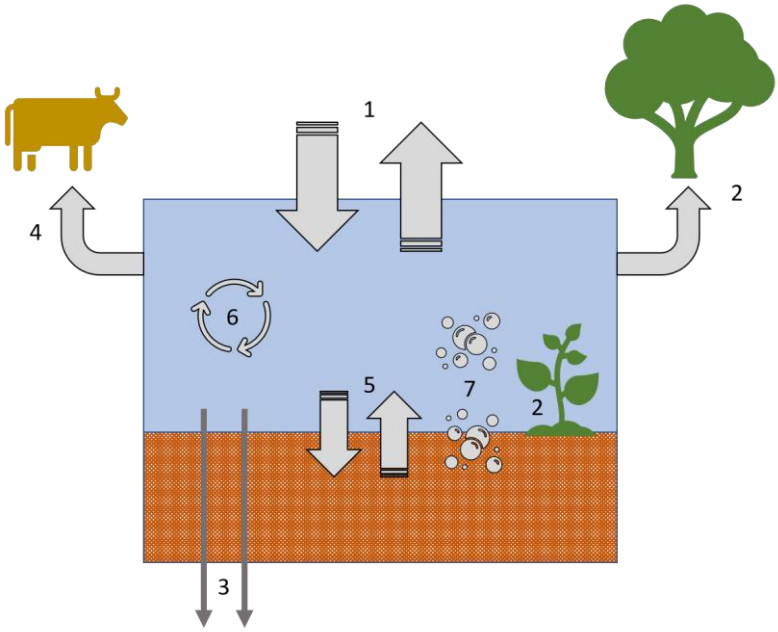


Figure 56. Les processus susceptibles d'affecter le bilan hydrologique global de l'étang ainsi que le devenir des PPP/TP. (1) Evaporation et précipitations, (2) impact de la végétation intra étang et rivulaire, (3) percolation, (4) prélèvements par les animaux d'élevage, (5) interactions sédiments/colonne d'eau, (6) impact du plancton et (7) des communautés microbiennes

Il serait également intéressant, dans des systèmes tels que les étangs où de fortes concentrations planctoniques (zoo et phytoplancton) peuvent être observées, d'étudier le rôle des communautés planctoniques. Ces dernières sont reconnues comme pouvant jouer un rôle sur la métabolisation des PPP (Zablotowicz et al., 2004). Par exemple, certaines espèces de phytoplancton (*e.g.*, *Pseudokirchneriella subcapitatum*) sont capables d'accumuler, concentrer et dégrader l'endosulfan, pouvant potentiellement amener à la formation de TP (DeLorenzo 2002). Le plancton est également susceptible de fournir de la nécromasse au compartiment sédimentaire et donc d'influer potentiellement sur sa composition et le stockage des PPP/TP.

Enfin, nous avons mis en avant la contamination des MES dans l'étang par la mise en place d'une méthode d'échantillonnage novatrice. Le faible nombre de réplicats n'a cependant pas permis un suivi continu durant l'année nous permettant d'observer par exemple une dynamique similaire à celle des sédiments. Il apparait pourtant que les MES puissent affecter les dynamiques des PPP/TP au sein de la

masse d'eau, amenant potentiellement à une contamination des poissons pélagiques. L'étang est un système de faible profondeur et soumis aux forçages externes (*e.g.*, vent, pluie) ainsi qu'aux activités de recherche alimentaire des poissons induisant de la bioturbation, le rendant enclin à une forte remise en suspension de ses sédiments. Des échanges verticaux sédiments/colonne d'eau, ainsi que des phénomènes de remobilisation de certains polluants peuvent se produire. Afin de mieux définir et caractériser ces échanges, des expérimentations en mésocosme pourraient représenter une bonne opportunité d'explorer les mécanismes de remobilisation des sédiments et des polluants stockés, déjà décrits pour le phosphore (Huser et al., 2016). De même, cela permettrait de rendre compte des processus de dégradation/stockage au niveau des sédiments, en déterminant l'impact des poissons sur l'oxygénation du sédiment, amenant à des conditions aérobiques favorables à certains processus de dégradations microbiennes.

6.3 L'étude de cas, atouts et limites

6.3.1 Atouts de l'étude localisée

L'un des points fort du travail réalisé concerne l'échantillonnage mis en place. Le matériel débitmétrique utilisé a permis de suivre la dynamique des cours d'eau durant le remplissage et la vidange de l'étang tout en contrôlant efficacement l'échantillonnage des écoulements au cours de l'année.

A titre de comparaison, les efforts de prélèvement mis en place par la DCE sont plus épars, avec une fréquence d'échantillonnage dans les cours d'eau variant selon les réseaux considérés entre 4 et 12 prélèvements annuels minimum (voire inférieur à 1 prélèvement/an pour les masses d'eau lentiques). Etant donné la forte variabilité temporelle des concentrations que nous avons pu observer, avec par exemple le MCPA, dont les concentrations en amont sont passées, en moins de 24 heures, d'une valeur inférieure à la LQ (*i.e.* 10 ng/L) à une concentration de 23,7 µg/L (et une concentration moyenne sur 3 jours de 9,2 ± 2,9 µg/L), il est probable que des évènements aussi occasionnels ne soient pas détectables par des échantillonnages ponctuels, induisant potentiellement des situations comme celle de la non détection de la contamination de la Moselle en isoproturon. Les analyses mensuelles réalisées en France, à Sierck-les-Bains (nord-ouest de Thionville), n'avaient alors pas détecté un pic d'isoproturon (sur 2 jours), alors que les analyses journalières de Coblence l'avaient mis en évidence plus en aval (AERM, 2015). Sur cette période de prélèvement, la NQE du MCPA (0,5 µg/L) a par exemple été dépassée d'un facteur 50. De même, 151 évènements de dépassement de seuils ont été détectés entre février et décembre pour 6 autres composés. La démonstration d'une telle variabilité à l'échelle de la tête de BV devrait permettre de considérer des méthodes plus intégratives concernant l'évaluation de la qualité des masses d'eau de surface, afin d'éviter une sous-estimation des impacts anthropiques et notamment des transferts de PPP.

Parallèlement à cet effort d'échantillonnage, les analyses réalisées par HPLC-MS/MS ont permis le suivi d'une large gamme de composés (88 substances dans l'eau) à des niveaux de sensibilité très bas (ng/L). Même si la présence du flufénacet, du métazachlore, ainsi que leurs TP expliquent à elle seule une part conséquente de la contamination observée, la diversité des polluants détectables à l'échelle de la tête de BV agricole n'est pas limitée aux substances utilisées au cours de l'année ou des années précédentes. Certaines molécules dont l'utilisation est proscrite (pour certaines depuis plus de depuis 10 ans) sont encore détectables dans les matrices échantillonnées. Dans les MES notamment, la détection de l'isoproturon ou encore de l'atrazine, ainsi que de leurs TP dans la fraction dissoute, rend compte de la persistance de certains polluants, pouvant aller au-delà des temps de dissipation généralement admis dans la littérature. Pour les pays dans lesquels ces PPP sont encore d'actualité au niveau des traitements agricoles, comme c'est le cas pour les Etats-Unis, la Chine ou encore l'Inde où l'atrazine reste un des pesticides les plus utilisés, la persistance mise en évidence devrait représenter un signal d'alarme concernant la contamination des écosystèmes et les impacts sanitaires potentiels.

L'étang piscicole de barrage représente également un point fort de l'étude. Travailler sur ces systèmes de production historiques représente une réelle opportunité, notamment quand ils sont situés en tête de BV. Premièrement, ils représentent des systèmes avec un fonctionnement entrée/sortie simplifié, les rendant particulièrement pertinents en termes d'étude de flux amont/aval. La majorité des apports en eau est identifiable au niveau des différents tributaires et l'exutoire permet en un point d'évaluer le résultat des processus intra-étang ayant eu lieu durant le cycle de production. De plus, ils représentent des systèmes lentiques dont le cycle vidange/remplissage est contrôlé. En effet, si le remplissage de l'étang est dépendant des conditions environnementales, la vidange (quand elle n'intervient pas dans des périodes de restriction) est entièrement gérée par le pisciculteur. Durant le cycle de production 2019, l'étang n'ayant pas atteint la surverse, la phase de vidange a représenté un point critique de l'étude. Afin de réaliser un échantillonnage exhaustif optimisé, la coordination avec le pisciculteur a été particulièrement profitable. Il a notamment permis une vidange respectant les limitations du matériel situé en aval tout en communiquant en continu les variations d'ouverture de vanne, nous permettant par la même occasion le contrôle de l'efficacité du matériel de mesure.

Les relations avec le pisciculteur sont également un autre atout de l'étude. Tout d'abord, il a permis un échantillonnage efficace des masses d'eau durant le remplissage et la vidange en nous renseignant sur les volumes d'eau s'écoulant au niveau des tributaires. De plus, en nous fournissant des poissons au moment de l'empoissonnement et de la pêche, il nous a permis d'étudier l'évolution de la contamination de l'ichtyofaune au cours du cycle piscicole. Les pratiques de gestion traditionnelle, ainsi que les connaissances du milieu du gestionnaire de l'étang, nous ont toujours permis d'optimiser le travail de terrain durant la durée des travaux de recherche.

6.3.2 Limitations

Des travaux annexes réalisés durant la thèse et, notamment l'analyse de la contamination en éléments traces métalliques (ETM ; cuivre, plomb, cadmium et zinc) de 3 étangs piscicoles lorrains, ont également montré les limites d'abattement pour ces composés (Annexe 6). Si l'étang, de par ses conditions hydrauliques, permet de maximiser les processus de dégradation des PPP organiques/TP, nous avons montré que pour d'autres polluants, comme les ETM, leur impact est différent. Nous avons observé qu'en captant les pollutions résiduelles du BV (composés utilisés en agriculture biologique, métallurgie, dégradation de munitions militaires ou de chasse), l'étang permet leur concentration à l'exutoire agissant alors comme un « entonnoir ». De plus, une remobilisation intra étang au niveau du compartiment sédimentaire est également suspectée, probablement liée à la production piscicole. Le travail réalisé a permis de mettre en évidence, non seulement des évènements de dépassement de seuils (PNEC) pour le cuivre ou encore le zinc, mais également des flux plus importants en aval qu'en amont des étangs. L'effet tampon de l'étang, sur une diversité conséquente de polluants agricoles, est donc à pondérer par la nature de la contamination.

Ensuite, le matériel utilisé, bien qu'ayant permis un échantillonnage le plus exhaustif et précis possible, représente à lui seul une charge de travail et un coût conséquent. La mise en place des différentes stations de prélèvement ainsi que l'optimisation de leur fonctionnement représentent une charge conséquente de travail sur site. De plus, l'éloignement (2 h de route A/R) du site d'étude, ainsi que son accessibilité parfois limitée suivant les conditions météorologiques hivernales, ont non seulement représenté des temps de déplacement conséquents, mais ont également restreint le matériel mis en place, du fait de ressources électriques limitées (absence de raccordement au réseau électrique).

Concernant les résultats obtenus sur les PPP/TP, il est nécessaire d'avoir un regard critique en termes de détection des composés, en considérant les résultats des tests préliminaires dans les flacons de prélèvement. Pour les substances non détectées durant l'année et présentant une stabilité réduite dans les flacons des préleveurs (*e.g.*, fenthion, chlorpyrifos), aucune conclusion ne peut être faite qu'en à leur présence/absence des cours d'eau suivis. Pour les molécules détectées et quantifiées durant l'année, comme le prosulfocarbe, et qui présentent également des variations de concentrations à la suite d'un stockage dans les flacons des préleveurs, les concentrations calculées sont a priori sous-estimées. Sur les 88 composés recherchés dans l'eau, il est cependant important de noter que 87 % d'entre eux présentent une stabilité satisfaisante sur 14 jours à 10 °C (moins de 25 % de variations sur les concentrations initiales). Les échantillons étant récupérés, *a minima*, de manière hebdomadaire, nous pouvons supposer une fiabilité conséquente des résultats. Enfin, étant donné le nombre d'échantillons analysés et les contraintes liées à l'utilisation des systèmes analytiques, les échantillons ont été conservés à l'obscurité et à -18 °C. Cependant, ces conditions n'ont fait l'objet d'aucun test de stabilité. Afin de limiter l'impact d'une telle conservation, les échantillons ont été analysés au maximum 15 jours après

leur récupération et la décongélation a été effectuée en chambre froide à 5 °C sur une nuit afin de limiter l'exposition des composés à des températures susceptibles d'entraîner leur dégradation.

La réalisation de l'étude a également été ponctuellement entravée par certaines difficultés relationnelles avec les différents acteurs rencontrés sur le BV. L'étang d'étude représente une zone de chasse au gibier d'eau. Les activités cynégétiques réalisées sur la masse d'eau ont parfois remis en cause certains échantillonnages durant l'étude. Les prélèvements de MES, réalisés au niveau intra étang, ont notamment été entravés par les déplacements sur l'étang lors des activités de chasse, diminuant le nombre de réplicats. De même, nous avons été contraints de limiter les déplacements sur site du fait des activités hebdomadaires de chasse, ce qui a eu pour conséquence d'influer directement sur les fréquences de relevés d'échantillons.

6.4 Perspectives de recherche : l'impact des étangs à l'échelle globale

Notre étude met en avant certaines limites de la DCE comme le non suivi des TP dans les masses d'eau, ou encore les modalités de suivis des plans d'eau. Actuellement, seules les masses d'eau lentiques de plus de 50 ha font l'objet d'un suivi. Si leur évaluation indirecte est parfois avancée (surveillance des masses d'eau auxquelles elles sont connectées), concernant les étangs de tête de BV, elle ne peut être que partiellement représentative de la contamination réelle. La densité conséquente à l'échelle nationale et mondiale des petites masses d'eau (<50 ha) rend toutefois leur suivi exhaustif presque irréalisable à mettre en œuvre. Un échantillonnage intégratif passif *via* des outils de type POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative System*) pour les composés polaires ou SPMD (*Semi-Permeable Membrane Device*) pour les composés hydrophobes pourrait représenter un compromis intéressant présentant peu de contraintes de mise en place ainsi que des coûts modérés.

En effet, les POCIS sont peu encombrants, avec un coût relativement faible (60 €/outil), aisément mis en place et intégratifs dans le temps (semaines/mois). Le principe de cet outil repose sur l'accumulation de composés organiques polaires dans une phase solide adsorbante, placée entre deux membranes semi-perméables. Cependant, ces dispositifs ne sont encore majoritairement utilisés que dans les hydrosystèmes lotiques, par exemple au niveau du suivi des eaux usées (Dufour, 2018) et leur efficacité dans les systèmes stagnants n'est pas encore démontrée. En 2020, nous avons réalisé une expérimentation dont le but était d'explorer la capacité de ces échantillonneurs à rendre compte de la contamination de plusieurs étangs de tête de BV dans l'est mosellan (Figure 57). Des triplicatas de POCIS ont été exposés dans 13 étangs (partie amont et aval) afin de déterminer, non seulement la capacité de ces outils à capter les contaminants agricoles, mais également la précision des résultats générés en les comparant avec les données obtenues avec des prélèvements classiques. Si l'aspect qualitatif (composés détectés sur la période d'exposition) s'avère satisfaisant, la quantification des contaminants représente tout de même une limite, notamment en lien avec les cinétiques d'accumulation qui restent peu disponibles dans la littérature, d'autant plus concernant les molécules polaires et les TP.

L'utilisation de tels outils pourrait permettre le suivi de nombreux étangs en parallèle dont les caractéristiques (occupation du BV, gestion des exploitation, nature des traitements) sont variables, permettant ainsi une exploration plus étendue de l'impact de l'étang.

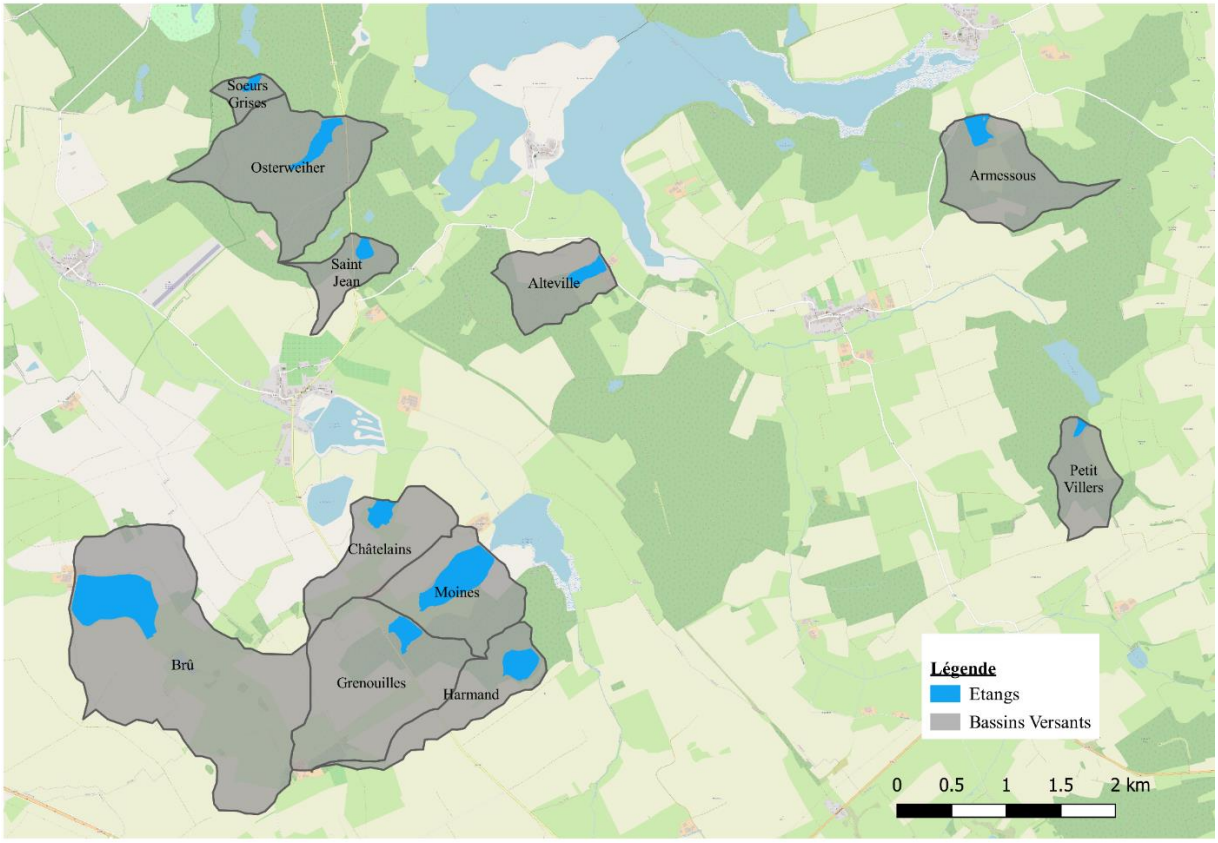


Figure 57. Répartition des étangs lorrains sélectionnés dans le cadre de l'étude par POCIS et bassins versants associés. Au total, 13 étangs ont fait l'objet d'un suivi (11 dans la zone représentée), caractérisés par des BV avec des occupations des sols diverses (forestier, agricole) et des gestions différentes (conventionnelle, biologique). Pour chaque étang, un triplicat a été exposé en amont et un en aval

Enfin, une approche par biomarqueur peut également représenter un moyen intégratif d'aborder les problématiques liées aux étangs et aux PPP/TP, telles que la biodisponibilité des contaminants, tout en ne nécessitant pas de liste de composés *a priori*, qui sont susceptibles d'être variés à l'échelle de la tête de BV. Cette approche, classiquement utilisée en écotoxicologie, représente une alternative pertinente dans l'évaluation de la qualité des masses d'eau et complémentaire au bio-monitoring ou au relevé de paramètres physico chimiques, ce qui a notamment amené plusieurs pays, comme les Pays-Bas (programme LOES) à les adopter dans leurs programmes de surveillance des eaux (Kumari and Khare, 2018). Une expérimentation sur des espèces sentinelles telles que certains mollusques ou espèces planctoniques dans les cours d'eau (amont/aval) ainsi que dans les étangs pourrait être envisageable afin de déterminer les risques des expositions aux contaminants pour les organismes présents en tête de BV. Cet axe de recherche, intégratif, peut représenter un complément intéressant aux analyses chimiques. D'ailleurs, les études sur le terrain proposant un axe analytique et un axe toxicologique sont encore rares dans la littérature scientifique. Une expérimentation d'exposition d'un organisme modèle (épinoche à

trois épines, *Gasterosteus aculeatus*) couplée à des analyses chimiques des compartiments abiotiques a été réalisée sur deux étangs lorrains, avec des BV présentant des modes de gestion différents (conventionnel et biologique) en collaboration avec l'INERIS. Des groupes d'épinoches encagés ont été exposés aux eaux des deux étangs durant 21 jours et des échantillonnages actifs et passifs de l'eau et des MES ont été réalisés en parallèle dans l'optique d'établir une relation entre présence des PPP/TP et effets observés sur les poissons. La caractérisation de biomarqueurs représente une approche plus large et exhaustive en ce qui concerne l'exposition des organismes aux polluants anthropiques. Cependant, les données générées doivent être interprétées avec précaution. L'identification formelle d'un lien de causalité entre présence d'un ou plusieurs contaminants et la variation des biomarqueurs peut s'avérer difficile à mettre en évidence (Kumari and Khare, 2018), notamment dans les environnements stressant pour les organismes exposés, à l'instar des étangs (turbidité, faune inféodée aux étangs). De plus, d'autres limitations sont à prendre en compte comme la préservation des activités enzymatiques entre le moment de la récupération des échantillons et leur traitement (Solé et al., 2018).

Un étang piscicole de barrage positionné en tête de BV agricole a fait l'objet d'un suivi continu sur l'ensemble de son cycle de production piscicole, de son remplissage à sa vidange. Ses deux tributaires ainsi que son exutoire ont été équipés de stations de prélèvements débitmétriques afin de réaliser un échantillonnage exhaustif des masses d'eau, en considérant à la fois la fraction dissoute et la fraction particulaire. Les prélèvements réalisés ainsi que la méthodologie analytique appliquée ont permis de quantifier l'occurrence de plusieurs pesticides ainsi que certains de leurs TP, pour un total de 88 molécules. Le travail réalisé met en évidence la présence systématique de 5 composés, *a minima*, par échantillon, pouvant atteindre jusqu'à 30 contaminants différents. Les TP représentent 50 % des composés détectés dans les cours d'eau de tête de BV suivis. En amont de l'étang, les concentrations cumulées en pesticides et TP peuvent atteindre plus de 27 µg/L, alors que les relevés réalisés en aval attestent de concentrations maximales dix fois moins élevées (2,2 µg/L).

La fréquence importante de prélèvements et les faibles limites de quantification des méthodes appliquées dans le cadre de notre étude a permis de mettre en évidence que la réduction des concentrations ne résulte pas uniquement d'un processus de dilution dans la masse d'eau mais que l'étang permet également un abattement des quantités de contaminants apportées au niveau des écosystèmes avals. Le rapprochement des données hydrologiques avec les valeurs de concentrations dans les différents cours d'eau, que ce soit dans la fraction dissoute ou particulaire, a permis d'effectuer un bilan de matière des différents composés détectés. Les flux dissous représentent la quasi-totalité (99,6 %) des apports de contaminants à l'étang. Cependant, la fraction particulaire est également susceptible de présenter une contamination en pesticides et TP (47 contaminants différents détectés). De l'amont à l'aval, une réduction de 74 % des quantités totales de contaminants est observée du fait de la présence de l'étang.

Afin de chercher à expliquer les processus sous-jacents, quatre matrices intra-étang ont été échantillonnées et analysées au cours de l'année. Les sédiments, l'eau, les MES et la production piscicole présentent toutes des concentrations quantifiables en pesticides et TP. Les poissons produits représentent en revanche la matrice la moins contaminée, bien qu'une accumulation en prosulfocarbe ait été mise en avant au cours du cycle entre l'empoissonnement et la pêche de l'étang. Ces résultats devraient donc représenter une indication sur les potentiels risques d'accumulation dans les réseaux trophiques de cet herbicide. Pour les trois matrices abiotiques, certaines tendances ont été mises en avant, telles que la présence majoritaire de TP dans la colonne d'eau, et leur diminution entre le début et la fin de l'année et la forte représentation des molécules mères au niveau des sédiments. Si le TRH représente un facteur majeur dans l'atténuation des pesticides dans les masses d'eau lentiques que sont les étangs, il apparait comme nécessaire d'explorer spécifiquement les processus de dégradation ayant lieu au niveau des différents compartiments.

Au regard des résultats obtenus, et dans l'optique d'orienter vers un étang adapté à rendre un service d'atténuation, il s'avère nécessaire de déterminer les divers processus internes impliqués. Suite au travail réalisé, les perspectives pourraient s'orienter vers différents compartiments. L'exploration des processus de phytoremédiation ou encore le rôle des biofilms et des communautés microbiennes au sein de l'étang représentent des axes de recherche pertinents. La biodégradation des pesticides organiques est, selon certaines études récentes et au vu de l'importante diversité des communautés microbiennes, susceptible de s'avérer comme majeure dans les phénomènes d'atténuation. L'exploration des processus microbiens intra-étang, ainsi que leur variabilité saisonnière, pourrait apporter des résultats novateurs en milieu lentique.

Les étangs piscicoles représentent aujourd'hui encore une richesse patrimoniale pour de nombreux pays et, notamment en France. Ces outils de production piscicole extensifs sont cependant les objets de débats en termes de protection des masses d'eau, notamment du fait de leur impact négatif évident sur la continuité écologique. Pour autant, ils présentent souvent une biodiversité non négligeable et permettent le maintien de la connectivité des habitats à l'échelle du paysage en ponctuant les bases des réseaux hydrographiques. De plus, ils semblent également représenter des outils non négligeables de remédiation contre les pollutions agricoles anthropiques, qu'il est essentiel de prendre en compte avant de remettre en question leur existence. L'étang de barrage, quand il est positionné en tête de BV agricole, permet de réduire de l'amont vers l'aval les concentrations et les quantités en pesticides mais également en TP. Cet impact se traduit par une réduction de l'occurrence d'évènements de toxicité aigüe pour les organismes en présence et une limitation des risques de dépassement des seuils de qualité induit par la présence de pesticides et/ou de TP. Etant donné la haute valeur écosystémique de ces zones encore peu étudiées, la remédiation induite par les étangs apparait constituer un service remarquable, aussi bien à l'échelle du BV que du réseau hydrographique dans sa globalité. L'étude de l'ensemble de ces éléments semble donc nécessaire et devrait amener à une prise de décision raisonnée quant au devenir de ces structures remarquables, en fonction des enjeux environnementaux prioritaires.

Abubakar, Y., Tijjani, H., Egbuna, C., Adetunji, C.O., Kala, S., Kryeziu, T.L., Patrick-Iwuanyanwu, K.C., 2019. Pesticides, history, and classification. Nat. Remedies Pest, Dis. Weed Control 29–42. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8

Accinelli, C., Dinelli, G., Vicari, A., Catizone, P., 2001. Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. Biol. Fertil. Soils 33, 495–500.

AERM, 2015. Journée d'échanges "Eau et Pesticides" Isoproturon et métazachlor, deux substances qui témoignent des difficultés de surveillance des pesticides et de la nécessité de développer les échanges d'informations entre bassins à l'échelle internationale.

Agritox data base, 2021. https://doi.org/5f0441516a5266a92518e261

Agüera, A., Martínez Bueno, M.J., Fernández-Alba, A.R., 2013. New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 3496–3515. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1586-0

Aldomany, M., 2017. L'évaporation dans le bilan hydrologique des étangs du Centre-Ouest de la France (Brenne et Limousin). École Homme, Sciences D E L La, E T D E.

Alexander, R.B., Boyer, E.W., Smith, R.A., Schwarz, G.E., Moore, R.B., 2007. The role of headwater streams in downstream water quality. JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc. 43, 41–59.

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. J. AOAC Int. 86, 412–431.

Andreu, V., Picó, Y., 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: Critical review and comparison of methods. TrAC - Trends Anal. Chem. 23, 772–789. https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.07.008

Asman, W.A.H., Jørgensen, A., Bossi, R., Vejrup, K. V., Bügel Mogensen, B., Glasius, M., 2005. Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: Measurements and contributions from regional sources. Chemosphere 59, 1023–1031. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.048

Asman, W.A.H., Jørgensen, A., Jensen, P.K., 2003. Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies. Danish Environmental Protection Agency Copenhagen, Denmark.

Atkinson, B.L., Blackman, A.J., Faber, H., 2004. The Degradation of the Natural Pyrethrins in Crop

Storage. J. Agric. Food Chem. 52, 280–287. https://doi.org/10.1021/jf0304425

Baattrup-Pedersen, A., Larsen, S.E., Andersen, D.K., Jepsen, N., Nielsen, J., Rasmussen, J.J., 2018. Headwater streams in the EU Water Framework Directive: Evidence-based decision support to select streams for river basin management plans. Sci. Total Environ. 613–614, 1048–1054. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.199

Balon, E.K., 1995. Origin and domestication of the wild carp, Cyprinus carpio: from Roman gourmets to the swimming flowers. Aquaculture 129, 3–48. https://doi.org/10.1016/0044-8486(94)00227-F

Banas, D., 2001. Flux de matière en étangs piscicoles extensifs : Rétention, sédimentation, exportation. Biologie végétale. Université Paul Verlaine - Metz.

Banas, D., Masson, G., Leglize, L., Pihan, J.C., 2002. Discharge of sediments, nitrogen (N) and phosphorus (P) during the emptying of extensive fishponds: Effect of rain-fall and management practices. Hydrobiologia 472, 29–38. https://doi.org/10.1023/A:1016360915185

Banas, D., Masson, G., Leglize, L., Usseglio-Polatera, P., Boyd, C.E., 2008. Assessment of sediment concentration and nutrient loads in effluents drained from extensively managed fishponds in France. Environ. Pollut. 152, 679–685. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.058

Barbier, E.B., 2004. Explaining agricultural land expansion and deforestation in developing countries. Am. J. Agric. Econ. 86, 1347–1353. https://doi.org/10.1111/j.0002-9092.2004.00688.x

Baris, D., Zahm, S.H., Cantor, K.P., Blair, A., 1998. Agricultural use of DDT and risk of non-Hodgkin's lymphoma: pooled analysis of three case-control studies in the United States. Occup. Environ. Med. 55, 522–527.

Barnaud, A., Bonnemaire, J., Clément, O., Forraz, M., Fostier, A., Gérard, A., Girard, S., Jouan, Y., Lazard, J., Le Bail, P.-Y., 2007. 5 Scénarios pour la pisciculture française en 2021.

Bartout, P., 2015. Un potentiel lentique méconnu: la France aux 250 000 étangs, in: Mieux Comprendre Les Étangs. Expériences Nationales et Internationales Du Berry Limousin à l'Europe Orientale. Les Monédières, pp. 27–49.

Bartout, P., Touchart, L., 2013. L'inventaire des plans d'eau français: Outil d'une meilleure gestion des eaux de surface. Ann. Georgr. 123, 266–289. https://doi.org/10.3917/ag.691.0266

Beard, J., 2006. DDT and human health. Sci. Total Environ. 355, 78–89. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.022

Beaufort, A., Lamouroux, N., Pella, H., Datry, T., Sauquet, E., 2018. Extrapolating regional probability of drying of headwater streams using discrete observations and gauging networks. Hydrol. Earth Syst. Sci. 22, 3033–3051.

Beecraft, L., Rooney, R., 2021. Bioconcentration of glyphosate in wetland biofilms. Sci. Total Environ. 756, 143993.

Benbrook, C.M., 2016. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. Environ. Sci. Eur. 28, 1–15.

Benda, L., Hassan, M.A., Church, M., May, C.L., 2005. Geomorphology of steepland headwaters: The transition from hillslopes to channels. J. Am. water Resour. Assoc. 4767, 835–851.

Bennett, D.H., McKone, T.E., Matthies, M., Kastenberg, W.E., 1998. Evaluating the spatial range of persistent organic pollutants in a multi-media environment. Environ. Sci. Technol. 32, 4023–4030.

Beyer, A., Mackay, D., Matthies, M., Wania, F., Webster, E., 2000. Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. Environ. Sci. Technol. 34, 699–703. https://doi.org/10.1021/es990207w

Bhatt, P., Huang, Y., Zhan, H., Chen, S., 2019. Insight Into Microbial Applications for the Biodegradation of Pyrethroid Insecticides. Front. Microbiol.

Bighiu, M.A., Goedkoop, W., 2021. Interactions with freshwater biofilms cause rapid removal of common herbicides through degradation–evidence from microcosm studies. Environ. Sci. Process. Impacts 23, 66–72.

Bigley, A.N., Raushel, F.M., 2019. The evolution of phosphotriesterase for decontamination and detoxification of organophosphorus chemical warfare agents. Chem. Biol. Interact. 308, 80–88.

Billard, R., 2010. Derrière chez moi, y'a un étang: les étangs, textes d'hier, regards d'aujourd'hui et de demain. Editions Quae.

Bini Dhouib, I., Annabi, A., Jallouli, M., Marzouki, S., Gharbi, N., Elfazaa, S., Lasram, M.M., 2016. Carbamates pesticides induced immunotoxicity and carcinogenicity in human: A review. J. Appl. Biomed. 14, 85–90. https://doi.org/10.1016/j.jab.2016.01.001

Bishop, K., Buffam, I., Erlandsson, M., Temnerud, J., Svartberget, K., Brook, B., 2008. Aqua Incognita : the unknown headwaters. Hydrol. Process. https://doi.org/10.1002/hyp

Blayac, T., Mathé, S., Rey-Valette, H., Fontaine, P., 2014. Perceptions of the services provided by pond fish farming in Lorraine (France). Ecol. Econ. 108, 115–123. https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2014.10.007

Boithias, L., Sauvage, S., Srinivasan, R., Leccia, O., Sánchez-Pérez, J.M., 2014. Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. Catena 119, 97–103. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.03.013

Bonanno, A., Materia, V.C., Venus, T., Wesseler, J., 2017. The Plant Protection Products (PPP) Sector in the European Union: A Special View on Herbicides. Eur. J. Dev. Res. 29, 575–595. https://doi.org/10.1057/s41287-017-0088-1

Bondarenko, S., Gan, J., 2004. Degradation and sorption of selected organophosphate and carbamate insecticides in urban stream sediments. Environ. Toxicol. Chem. An Int. J. 23, 1809–1814.

Brack, W., Escher, B.I., Müller, E., Schmitt-Jansen, M., Schulze, T., Slobodnik, J., Hollert, H., 2018. Towards a holistic and solution-oriented monitoring of chemical status of European water bodies: how to support the EU strategy for a non-toxic environment? Environ. Sci. Eur. 30, 1–11.

Brown, C.D., van Beinum, W., 2009. Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. Environ. Pollut. 157, 3314–3324. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.06.029

Brown, T.A., Jones, M.K., Powell, W., Allaby, R.G., 2009. The complex origins of domesticated crops in the Fertile Crescent. Trends Ecol. Evol. 24, 103–109. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.09.008

Broyer, J., Richier, S., Renaud, C., Riotton-Roux, B., Vade, J.-Y., 2018. Consequences of fish farming demise for bird and odonate species richness in French fishponds. Rev. d'écologie.

Calvaruso, E., Cammilleri, G., Pulvirenti, A., Lo Dico, G.M., Lo Cascio, G., Giaccone, V., Vitale Badaco, V., Ciprì, V., Alessandra, M.M., Vella, A., 2020. Residues of 165 pesticides in citrus fruits using LC-MS/MS: a study of the pesticides distribution from the peel to the pulp. Nat. Prod. Res. 34, 34–38.

Capdeville, M.J., Budzinski, H., 2011. Trace-level analysis of organic contaminants in drinking waters and groundwaters. TrAC - Trends Anal. Chem. 30, 586–606. https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.12.006

Carazo-Rojas, E., Pérez-Rojas, G., Pérez-Villanueva, M., Chinchilla-Soto, C., Chin-Pampillo, J.S., Aguilar-Mora, P., Alpízar-Marín, M., Masís-Mora, M., Rodríguez-Rodríguez, C.E., Vryzas, Z., 2018. Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. Environ. Pollut. 241, 800–809. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.020

Cardot, V., Le Roux, Y., Jurjanz, S., 2008. Drinking behavior of lactating dairy cows and prediction of their water intake. J. Dairy Sci. 91, 2257–2264. https://doi.org/10.3168/jds.2007-0204

Carré, A., 2012. Liste Rouge des Ecosystèmes de l'UICN. Exercice d'application sur quelques écosystèmes de Zones Humides de France métropolitaine 82.

Carter, A., 2000. How pesticides get into water-and proposed reduction measures. Pestic. Outlook 11,

149–156.

Carvalho, F.P., 2017. Pesticides, environment, and food safety. Food Energy Secur. 6, 48–60. https://doi.org/10.1002/fes3.108

Casado, J., Brigden, K., Santillo, D., Johnston, P., 2019. Screening of pesticides and veterinary drugs in small streams in the European Union by liquid chromatography high resolution mass spectrometry. Sci. Total Environ. 670, 1204–1225. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.207

Céréghino, R., Boix, D., Cauchie, H.M., Martens, K., Oertli, B., 2014. The ecological role of ponds in a changing world. Hydrobiologia 723, 1–6. https://doi.org/10.1007/s10750-013-1719-y

Cetin, B., Odabasi, M., Bayram, A., 2016. Wet deposition of persistent organic pollutants (POPs) in Izmir, Turkey. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 9227–9236. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6183-6

Chandran, N.N., Fojtova, D., Blahova, L., Rozmankova, E., Blaha, L., 2018. Acute and (sub) chronic toxicity of the neonicotinoid imidacloprid on Chironomus riparius. Chemosphere 209, 568–577.

Chiu, T.-C., Yen, J.-H., Liu, T.-L., Wang, Y.-S., 2004. Anaerobic degradation of the organochlorine pesticides DDT and heptachlor in river sediment of Taiwan. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 72, 821–828.

Choi, S.D., Baek, S.Y., Chang, Y.S., Wania, F., Ikonomou, M.G., Yoon, Y.J., Park, B.K., Hong, S., 2008. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides at the Korean arctic and antarctic research stations: Implications for long-range transport and local pollution. Environ. Sci. Technol. 42, 7125–7131. https://doi.org/10.1021/es801004p

Chow, R., Scheidegger, R., Doppler, T., Dietzel, A., Fenicia, F., Stamm, C., 2020. A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends. Water Res. X 9, 100064. https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100064

Clarke, A., Mac Nally, R., Bond, N., Lake, P.S., 2008. Macroinvertebrate diversity in headwater streams : a review. Freshw. Biol. 53, 1707–1721. https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2008.02041.x

Climent, M.J., Herrero-Hernández, E., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Pedreros, P., Urrutia, R., 2019. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. Environ. Pollut. 251, 90–101. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.117

Colvin, S.A.R., Sullivan, S.M.P., Shirey, P.D., Colvin, R.W., Winemiller, K.O., Hughes, R.M., Fausch, K.D., Infante, D.M., Olden, J.D., Bestgen, K.R., Danehy, R.J., Eby, L., 2019. Headwater Streams

and Wetlands are Critical for Sustaining Fish, Fisheries, and Ecosystem Services. Fisheries 44, 73–91. https://doi.org/10.1002/fsh.10229

Comission européenne, 2019. Le pacte vert pour l'Europe.

Cooper, R.J., Outram, F.N., Hiscock, K.M., 2016. Diel turbidity cycles in a headwater stream: evidence of nocturnal bioturbation? J. Soils Sediments 16, 1815–1824.

Dabrowski, J.M., Peall, S.K.C., Van Niekerk, A., Reinecke, A.J., Day, J.A., Schulz, R., 2002. Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: Linking catchment variables and contamination. Water Res. 36, 4975–4984. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00234-8

Das, S., Hageman, K.J., Taylor, M., Michelsen-Heath, S., Stewart, I., 2020. Fate of the organophosphate insecticide, chlorpyrifos, in leaves, soil, and air following application. Chemosphere 243, 125194.

Davis, A.M., Thorburn, P.J., Lewis, S.E., Bainbridge, Z.T., Attard, S.J., Milla, R., Brodie, J.E., 2013. Environmental impacts of irrigated sugarcane production: Herbicide run-off dynamics from farms and associated drainage systems. Agric. Ecosyst. Environ. 180, 123–135. https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.06.019

de Souza, R.M., Seibert, D., Quesada, H.B., de Jesus Bassetti, F., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R., 2020. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review, Process Safety and Environmental Protection. https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035

Doretto, A., Piano, E., Larson, C.E., 2020. The River Continuum Concept: lessons from the past and perspectives for the future. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 77, 1853–1864.

Downing, J.A., Duarte, C.M., 2009. Abundance and Size Distribution of Lakes, Ponds and Impoundments. Encycl. Inl. Waters 51, 469–478. https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00025-9

Drożdżyński, D., 2008. Studies on residues of pesticides used in rape plants protection in surface waters of intensively exploited arable lands in Wielkopolska province of Poland. Ann Agric Env. Med 231–235.

Dubus, I.G., Hollis, J.M., Brown, C.D., 2000. Pesticides in rainfall in Europe. Environ. Pollut. 110, 331–344. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00295-X

Dufour, V., 2018. Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d ' échantillonneurs passifs de type POCIS : application à la métropole bordelaise To cite this version : HAL Id : tel-01852570 L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX. Université de Bordeaux.

Dunlap, T., 2014. DDT: scientists, citizens, and public policy. Princeton University Press.

Echeverría-Sáenz, S., Mena, F., Pinnock, M., Ruepert, C., Solano, K., de la Cruz, E., Campos, B., Sánchez-Avila, J., Lacorte, S., Barata, C., 2012. Environmental hazards of pesticides from pineapple crop production in the Río Jiménez watershed (Caribbean Coast, Costa Rica). Sci. Total Environ. 440, 106–114. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.092

Efsa, 2007. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance prosulfocarb. EFSA J. 4, 1–81. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2006.63r

Eker, G., Tasdemir, Y., 2018. Atmospheric Deposition of Organochlorine Pesticides (OCPs): Species, Levels, Diurnal and Seasonal Fluctuations, Transfer Velocities. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 75, 625–633. https://doi.org/10.1007/s00244-018-0560-8

EPA, 2019. epa.gov [WWW Document]. URL https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients#active (accessed 1.28.20).

EPA, 2008. Fate , Transport and Transformation Test Guidelines Terrestrial Field Dissipation.

Eqani, S.A.-M.-A.-S., Malik, R.N., Mohammad, A., 2011. The level and distribution of selected organochlorine pesticides in sediments from River Chenab, Pakistan. Environ. Geochem. Health 33, 33–47.

Escher, B.I., Baumgartner, R., Lienert, J., Fenner, K., 2009. Predicting the ecotoxicological effects of transformation products. Handb. Environ. Chem. Vol. 2 React. Process. 2 P, 205–244. https://doi.org/10.1007/698_2_015

Escher, B.I., Fenner, K., 2011. Recent advances in environmental risk assessment of transformation products. Environ. Sci. Technol. 45, 3835–3847. https://doi.org/10.1021/es1030799

Facure, M.H.M., Mercante, L.A., Mattoso, L.H.C., Correa, D.S., 2017. Detection of trace levels of organophosphate pesticides using an electronic tongue based on graphene hybrid nanocomposites. Talanta 167, 59–66. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.005

FAGE, 2019. La région renforce son soutien à la filière aquacole du Grand Est.

FAO, 2020. FAO. 2020. La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture 2020. La durabilité en action. Rome.

FAO, 2005. Vue générale du secteur aquacole national.

Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L.P., Elsner, M., 2013. Evaluating pesticide degradation in the environment: Blind spots and emerging opportunities. Science (80-.). 341, 752–758. https://doi.org/10.1126/science.1236281

Feo, M.L., Ginebreda, A., Eljarrat, E., Barceló, D., 2010. Presence of pyrethroid pesticides in water and

sediments of Ebro River Delta. J. Hydrol. 393, 156–162.

Ferrari, F., Karpouzas, D.G., Trevisan, M., Capri, E., 2005. Measuring and predicting environmental concentrations of pesticides in air after application to paddy water systems. Environ. Sci. Technol. 39, 2968–2975. https://doi.org/10.1021/es048342i

Foley, J.A., DeFries, R., Asner, G.P., Barford, C., Bonan, G., Carpenter, S.R., Chapin, F.S., Coe, M.T., Daily, G.C., Gibbs, H.K., Helkowski, J.H., Holloway, T., Howard, E.A., Kucharik, C.J., Monfreda, C., Patz, J.A., Prentice, I.C., Ramankutty, N., Snyder, P.K., 2005. Global consequences of land use. Science (80-.). 309, 570–574. https://doi.org/10.1126/science.1111772

Fonseca, E., Renau-Pruñonosa, A., Ibáñez, M., Gracia-Lor, E., Estrela, T., Jiménez, S., Pérez-Martín, M.Á., González, F., Hernández, F., Morell, I., 2019. Investigation of pesticides and their transformation products in the Júcar River Hydrographical Basin (Spain) by wide-scope high-resolution mass spectrometry screening. Environ. Res. 177, 108570. https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108570

Freeman, M.C., Pringle, C.M., Jackson, C.R., 2007. Hydrologic connectivity and the contribution of stream headwaters to ecological integrity at regional scales. J. Am. Water Resour. Assoc. 43, 5–14. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00002.x

Gabriele, W., Welti, N., Hein, T., 2013. Limitations of stream restoration for nitrogen retention in agricultural headwater streams. Ecol. Eng. 60, 224–234.

Gaillard, J., Thomas, M., Iuretig, A., Pallez, C., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2016. Barrage fishponds: Reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in headwater streams. J. Environ. Manage. 169, 261–271. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.035

Gaillard, J., Thomas, M., Lazartigues, A., Bonnefille, B., Pallez, C., Dauchy, X., Feidt, C., Banas, D., 2015. Potential of barrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 23–35. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5378-6

Gavrilescu, M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. Eng. Life Sci. 5, 497–526. https://doi.org/10.1002/elsc.200520098

Gennari, M., Ambrosoli, R., Nègre, M., Minati, J.L., 2002. Bioavailability and biodegradation of prosulfocarb in soil. J. Environ. Sci. Heal. Part B 37, 297–305.

Gil, Y., Sinfort, C., 2005. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. Atmos. Environ. 39, 5183–5193. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.019

Globevnik, L., 2007. Briefing small water bodies. Rep. Eur. Environ. Agency (No. EEA/ADS/06/001–

Water).

Gouin, T., Mackay, D., Jones, K.C., Harner, T., Meijer, S.N., 2004. Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. Environ. Pollut. 128, 139–148. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.025

Gramlich, A., Stoll, S., Stamm, C., Walter, T., Prasuhn, V., 2018. Effects of artificial land drainage on hydrology, nutrient and pesticide fluxes from agricultural fields–A review. Agric. Ecosyst. Environ. 266, 84–99.

Guan, A.-Y., Liu, C.-L., Sun, X.-F., Xie, Y., Wang, M.-A., 2016. Discovery of pyridine-based agrochemicals by using intermediate derivatization methods. Bioorg. Med. Chem. 24, 342–353.

Guichard, L., Dedieu, F., Jeuffroy, M.H., Meynard, J.M., Reau, R., Savini, I., 2017a. Le plan Ecophyto de réduction d’usage des pesticides en France: décryptage d’un échec et raisons d’espérer. Cah. Agric. 26, 0–12. https://doi.org/10.1051/cagri/2017004

Guichard, L., Mignolet, C., Schott, C., 2017b. Utilisation des produits phytosanitaires en France : bilan synthétique des pratiques et de leurs évolutions.

Gunasekara, A.S., Truong, T., Goh, K.S., Spurlock, F., Tjeerdema, R.S., 2007. Environmental fate and toxicology of fipronil. J. Pestic. Sci. 706180001.

Harman-Fetcho, J.A., Mcconnell, L.L., Rice, C.P., Baker, J.E., 2000. Wet deposition and air-water gas exchange of currently used pesticides to a subestuary of the Chesapeake Bay. Environ. Sci. Technol. 34, 1462–1468. https://doi.org/10.1021/es990955l

Hayes, W.J., Laws, E.R., 1991. Handbook of pesticide toxicology.

Helou, K., Harmouche-Karaki, M., Karake, S., Narbonne, J.-F., 2019. A review of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Lebanon: Environmental and human contaminants. Chemosphere 231, 357–368. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.109

Hernández, F., Ibáñez, M., Portolés, T., Cervera, M.I., Sancho, J. V, López, F.J., 2015. Advancing towards universal screening for organic pollutants in waters. J. Hazard. Mater. 282, 86–95.

Hirano, M., 1989. Characteristics of pyrethroids for insect pest control in agriculture. Pestic. Sci. 27, 353–360. https://doi.org/10.1002/ps.2780270404

Huber, A., Bach, M., Frede, H.G., 2000. Pollution of surface waters with pesticides in Germany: Modeling non-point source inputs. Agric. Ecosyst. Environ. 80, 191–204. https://doi.org/10.1016/S0167-8809(00)00145-6

Huser, B.J., Bajer, P.G., Chizinski, C.J., Sorensen, P.W., 2016. Effects of common carp (Cyprinus

carpio) on sediment mixing depth and mobile phosphorus mass in the active sediment layer of a shallow lake. Hydrobiologia 763, 23–33.

Infoclimat [WWW Document], 2020. URL https://www.infoclimat.fr/climatologie/annee/2019/buhl-lorraine/valeurs/000C0.html (accessed 11.11.20).

Isaltino, A.B., Ricardo, S.S.A., Eliana, F.G.C.D., 2016. Losses of pesticides in runoff from cotton crops under different management systems. African J. Agric. Res. 11, 3991–3999. https://doi.org/10.5897/ajar2013.6786

J. Blus, L., 2003. Handbook of ecotoxicology, Handbook of ecotoxicology.

Jablonowski, N.D., Schäffer, A., Burauel, P., 2011. Still present after all these years: persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. Environ. Sci. Pollut. Res. 18, 328–331.

Jaradat, A.A., 1998. Biodiversity and Sustainable Agriculture in the Fertile Crescent. Yale F&ES Bull. 103, 31–57.

Jarvie, H.P., Smith, D.R., Norton, L.R., Edwards, F.K., Bowes, M.J., King, S.M., Scarlett, P., Davies, S., Dils, R.M., Bachiller-Jareno, N., 2018. Phosphorus and nitrogen limitation and impairment of headwater streams relative to rivers in Great Britain: A national perspective on eutrophication. Sci. Total Environ. 621, 849–862.

Jayaraj, R., Megha, P., Sreedev, P., 2016. Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. Interdiscip. Toxicol. 9, 90–100. https://doi.org/10.1515/intox-2016-0012

Jeschke, P., Nauen, R., 2008. Review Neonicotinoids – from zero to hero in insecticide chemistry. Pest Manag. Sci. 64, 1084–1098. https://doi.org/10.1002/ps.1631

Ji, C., Song, Q., Chen, Y., Zhou, Z., Wang, P., Liu, J., Sun, Z., Zhao, M., 2020. The potential endocrine disruption of pesticide transformation products (TPs): The blind spot of pesticide risk assessment. Environ. Int. 137, 105490. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105490

Juliette Gaillard, 2013. Rôle des étangs de barrage à vocation piscicole dans la dynamique des micropolluants en têtes de bassins versants. J. Chem. Inf. Model. 53, 1689–1699. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Kanissery, R., Gairhe, B., Kadyampakeni, D., Batuman, O., Alferez, F., 2019. Glyphosate: Its environmental persistence and impact on crop health and nutrition. Plants 8, 1–11. https://doi.org/10.3390/plants8110499

Karthikeyan, R., Davis, L.C., Erickson, L.E., Al-Khatib, K., Kulakow, P.A., Barnes, P.L., Hutchinson, S.L., Nurzhanova, A.A., 2004. Potential for plant-based remediation of pesticide-contaminated soil

and water using nontarget plants such as trees, shrubs, and grasses. CRC. Crit. Rev. Plant Sci. 23, 91–101.

Kellogg, R.L., Nehring, R.F., Grube, A., Goss, D.W., Plotkin, S., 2002. Environmental Indicators of Pesticide Leaching and Runoff from Farm Fields. Agric. Product. 213–256. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0851-9_9

Kim, K.H., Kabir, E., Jahan, S.A., 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. Sci. Total Environ. 575, 525–535. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009

King, K.W., Smiley, P.C., Fausey, N.R., 2009. Hydrology of channelized and natural headwater streams. Hydrol. Sci. J. 54, 929–948. https://doi.org/10.1623/hysj.54.5.929

Kloske, M., Witkiewicz, Z., 2019. Novichoks–The A group of organophosphorus chemical warfare agents. Chemosphere 221, 672–682.

Koranteng, S.S., Darko, D.A., Nukpezah, D., Ameka, G.K., 2018. Pesticides bioconcentration potential of aquatic plants in the volta lake. West African J. Appl. Ecol. 26, 193–202.

Kristensen, P., Whalley, C., Néry Nihat Zal, Fernanda, Christiansen, T., 2018. European waters Assessment of status and pressures 2018, European Environment Agency. https://doi.org/10.2800/303664

Kroon, F.J., Hook, S.E., Jones, D., Metcalfe, S., Osborn, H.L., 2014. Effects of atrazine on endocrinology and physiology in juvenile barramundi, Lates calcarifer (Bloch). Environ. Toxicol. Chem. 33, 1607–1614. https://doi.org/10.1002/etc.2594

Kuglerová, L., Sponseller, R.A., 2017. Management perspectives on Aqua incognita : Connectivity and cumulative effects of small natural and artificial streams in boreal forests Management perspectives on Aqua incognita : Connectivity and cumulative effects of small natural and artificial strea. https://doi.org/10.1002/hyp.11281

Kuhnlein, H. V, Receveur, O., Muir, D.C.G., Chan, H.M., Soueida, R., 1995. Arctic indigenous women consume greater than acceptable levels of organochlorines. J. Nutr. 125, 2501–2510.

Kumar, D., Pannu, R., 2018. Perspectives of lindane (γ-hexachlorocyclohexane) biodegradation from the environment: a review. Bioresour. Bioprocess. 5, 29. https://doi.org/10.1186/s40643-018-0213-9

Kumar, S., Kaushik, G., Dar, M.A., Nimesh, S., Lopez-Chuken, U.J., Villarreal-Chiu, J.F., 2018. Microbial degradation of organophosphate pesticides: a review. Pedosphere 28, 190–208.

Kumari, K., Khare, A., 2018. Integration of Biomarker approach in pollution monitoring programme of aquatic ecosystem, in: Biosynthetic Technology and Environmental Challenges. Springer, pp.

331–354.

Lavin, K.S., Hageman, K.J., 2013. Contributions of long-range and regional atmospheric transport on pesticide concentrations along a transect crossing a mountain divide. Environ. Sci. Technol. 47, 1390–1398. https://doi.org/10.1021/es304497e

Lazartigues, A., 2010. Pesticides et polyculture d'étang : de l'épandage sur le bassin versant aux résidus dans la chair de poisson. Manuscrit de thèse. Université de Nancy.

Lazartigues, A., Banas, D., Feidt, C., Brun-Bellut, J., Thomas, M., 2012. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France Part I: Site characterization and water quality. Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 2802–2812. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0784-5

Lazartigues, A., Thomas, M., Banas, D., Brun-Bellut, J., Cren-Olivé, C., Feidt, C., 2013. Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure. Chemosphere 91, 530–535. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.032

Le Quéré G. et Marcel J., 1999. La pisciculture d'étangs française, Service économique Cellule Technique Aquacole,.

Leclerc, D., Angelibert, S., Rosset, V., Oertli, B., 2011. Les Libellules (Odonates) des étangs piscicoles de la Dombes. Martinia 26, 98–108.

Lefrancq, M., Jadas-Hécart, A., La Jeunesse, I., Landry, D., Payraudeau, S., 2017. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. Sci. Total Environ. 587–588, 75–86. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.022

Lefrancq, M., Payraudeau, S., Verdú, A.J.G., Maillard, E., Millet, M., Imfeld, G., 2014. Fungicides transport in runoff from vineyard plot and catchment: contribution of non-target areas. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 4871–4882.

Lev-Yadun, S., Gopher, A., Abbo, S., 2000. The Cradle of Agriculture. Science (80-.). 288.

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. Hum. Ecol. Risk Assess. 22, 1050–1064. https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242

Liess, M., Schulz, R., Liess, M.H.D., Rother, B., Kreuzig, R., 1999. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. Water Res. 33, 239–247. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00174-2

Lipnick, R.L., 1990. Practical applications of quantitative structure-activity relationships (QSAR). Environ. Chem. Toxicol.

Liu, Z., Qi, P., Wang, J., Wang, Z., Di, S., Xu, H., Zhao, H., Wang, Q., Wang, Xinquan, Wang, Xinhong, 2020. Development, validation, comparison, and implementation of a highly efficient and effective method using magnetic solid-phase extraction with hydrophilic-lipophilic-balanced materials for LC-MS/MS analysis of pesticides in seawater. Sci. Total Environ. 708, 135221.

Lorenz, S., Rasmussen, J.J., Süß, A., Kalettka, T., Golla, B., Horney, P., Stähler, M., Hommel, B., Schäfer, R.B., 2017. Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. Hydrobiologia 793, 213–224. https://doi.org/10.1007/s10750-016-2973-6

Lowe, W., Likens, G., 2005. Moving headwater streams to the head of the class. Bioscience 55, 196–197. https://doi.org/10.1097/00025572-200002000-00003

Maier, R.M., Gentry, T.J., 2014. Microorganisms and Organic Pollutants, in: Environmental Microbiology: Third Edition. Elsevier Inc., pp. 415–439. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394626-3.00017-X

Malet, L., 2020. État Des Lieux En 2017 De La Conduite Et Du Raisonnement Phytosanitaires En Grandes Cultures. Agreste Bourgogne-Franche-Comté. Etudes 2, 6.

Mandaric, L., Celic, M., Marcé, R., Petrovic, M., 2016. Introduction on emerging contaminants in rivers and their environmental risk, in: Handbook of Environmental Chemistry. pp. 3–25. https://doi.org/10.1007/698_2015_5012

Mas, L.I., Aparicio, V.C., Gerónimo, E. De, Costa, J.L., 2020. Pesticides in water sources used for human consumption in the semiarid region of Argentina. SN Appl. Sci. 14. https://doi.org/10.1007/s42452-020-2513-x

Md Meftaul, I., Venkateswarlu, K., Dharmarajan, R., Annamalai, P., Megharaj, M., 2020. Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door. Sci. Total Environ. 711, 134612. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134612

Meire, R.O., Khairy, M., Targino, A.C., Galvão, P.M.A., Torres, J.P.M., Malm, O., Lohmann, R., 2016. Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil). Chemosphere 144, 2175–2182. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.133

Melin, J., Guillon, A., Enault, J., Esperanza, M., Dauchy, X., Bouchonnet, S., 2020. How to select relevant metabolites based on available data for parent molecules: Case of neonicotinoids, carbamates, phenylpyrazoles and organophosphorus compounds in French water resources. Environ. Pollut. 265, 114992. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114992

Mercurio, P., Eaglesham, G., Parks, S., Kenway, M., Beltran, V., Mueller, J.F., Negri, A.P., 2018. Contribution of transformation products towards the total herbicide toxicity to tropical marine

organisms, Nature scientific repors. Springer US. https://doi.org/10.1038/s41598-018-23153-4

Mesnage, R., Antoniou, M.N., 2018. Ignoring adjuvant toxicity falsifies the safety profile of commercial pesticides. Front. public Heal. 5, 361.

Mesnage, R., Séralini, G.-E., 2014. The need for a closer look at Pesticide Toxicity during GMO Assessment. Pract. Food Saf. Contemp. Issues Futur. Dir. 1, 167–189.

Meyer, J.L., Strayer, D.L., Wallace, J.B., Eggert, S.L., Helfman, G.S., Leonard, N.E., Judy, L., Strayer, D.L., Wallace, J.B., Eggert, S.L., Helfman, G.S., Leonard, N.E., 2007. The contribution of headwater streams to biodiversity in river networks 43. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00008.x

Millet, M., Bedos, C., 2016. La contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires: protéger les végétaux des attaques de pesticides nuisibles. Pollut. atmosphérique 166–176. https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.5655

Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, 2020. Note de suivi Ecophyto 2018-2019 52.

Minshall, G.W., Petersen Jr, R.C., Nimz, C.F., 1985. Species richness in streams of different size from the same drainage basin. Am. Nat. 125, 16–38. https://doi.org/10.1086/284326

Mitchell, E.A.D., Mulhauser, B., Mulot, M., Mutabazi, A., Glauser, G., Aebi, A., 2017. A worldwide survey of neonicotinoids in honey. Science (80-.). 358, 109–111. https://doi.org/10.1126/science.aan3684

Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C., Hollender, J., 2014. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. Environ. Sci. Technol. 48, 5423–5432.

Nadeau, T.L., Rains, M.C., 2007. Hydrological connectivity between headwater streams and downstream waters: How science can inform policy. J. Am. Water Resour. Assoc. 43, 118–133. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00010.x

Nagy, K., Duca, R.C., Lovas, S., Creta, M., Scheepers, P.T.J., Godderis, L., Ádám, B., 2020. Systematic review of comparative studies assessing the toxicity of pesticide active ingredients and their product formulations, Environmental Research. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108926

Nawab, A., Aleem, A., Malik, A., 2003. Determination of organochlorine pesticides in agricultural soil with special reference to γ-HCH degradation by Pseudomonas strains. Bioresour. Technol. 88, 41–46.

Neumann, M., Schulz, R., Schäfer, K., Müller, W., Mannheller, W., Liess, M., 2002. The significance

of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. Water Res. 36, 835–842. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00310-4

Notarnicola, B., Tassielli, G., Renzulli, P.A., Castellani, V., Sala, S., 2017. Environmental impacts of food consumption in Europe. J. Clean. Prod. 140, 753–765. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.080

Nriagu, J.O., 2002. Arsenic poisoning through the ages. Environ. Chem. Arsen. 1, 1–26.

Observatoire de l'environnement en Bretagne, 2019. Bretagne-environnement [WWW Document].

Oertli, B., Parris, K.M., 2019. Review: Toward management of urban ponds for freshwater biodiversity. Ecosphere 10. https://doi.org/10.1002/ecs2.2810

OMS, 2019. The WHO recommended clasification of pesticides by hazard, World Health Organization.

ONF, 2021. Forêts et espaces naturels [WWW Document]. URL https://www.onf.fr/onf/forets-et-espaces-naturels.fr (accessed 2.2.21).

Outram, F.N., Cooper, R.J., Sünnenberg, G., Hiscock, K.M., Lovett, A.A., 2016. Antecedent conditions, hydrological connectivity and anthropogenic inputs: Factors affecting nitrate and phosphorus transfers to agricultural headwater streams. Sci. Total Environ. 545, 184–199.

Özkara, A., Akyil, D., Konuk, M., 2016. Pesticides, Environmental Pollution, and Health. Environ. Heal. Risk - Hazard. Factors to Living Species 3–28. https://doi.org/10.5772/63094

Pang, S., Lin, Z., Zhang, W., Mishra, S., Bhatt, P., Chen, S., 2020. Insights into the microbial degradation and biochemical mechanisms of neonicotinoids. Front. Microbiol. 11, 868.

Passeport, E., Tournebize, J., Chaumont, C., Guenne, A., Coquet, Y., 2013. Pesticide contamination interception strategy and removal efficiency in forest buffer and artificial wetland in a tile-drained agricultural watershed. Chemosphere 91, 1289–1296.

Pereira de Albuquerque, F., de Oliveira, J.L., Moschini-Carlos, V., Fraceto, L.F., 2020. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. Sci. Total Environ. 700. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134868

Peterson, B.J., Wollheim, W.M., Mulholland, P.J., Webster, J.R., Meyer, J.L., Tank, J.L., Martí, E., Bowden, W.B., Valett, H.M., Hershey, A.E., 2001. Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams. Science (80-.). 292, 86–90.

Pierson, S.M., Rosenbaum, B.J., McKay, L.D., Dewald, T.G., 2008. Strahler stream order and strahler calculator values in NHDPlus. SOSC Tech. Pap. 11.

Porto, A.L.M., Melgar, G.Z., Kasemodel, M.C., Nitschke, M., 2011. Biodegradation of pesticides.

Pestic. Mod. World–Pesticides Use Manag. Stoytcheva M.(Ed.)//Tech 1, 407–438.

Power, G., Brown, R.S., Imhof, J.G., 1999. Groundwater and fish—insights from northern North America. Hydrol. Process. 13, 401–422. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990228)13:3<401::AID-HYP746>3.0.CO;2-A

Rader, R.B., 1997. A functional classification of the drift: traits that influence invertebrate availability to salmonids. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 54, 1211–1234.

Ralebitso, T.K., Senior, E., Van Verseveld, H.W., 2002. Microbial aspects of atrazine degradation in natural environments. Biodegradation 13, 11–19.

Ramsar Convention Secretariat, 2016. An Introduction to the Convention on Wetlands, 7th ed. (previously The Ramsar Convention Manual). Gland. Switz. 107.

Rasmussen, J.J., McKnight, U.S., Loinaz, M.C., Thomsen, N.I., Olsson, M.E., Bjerg, P.L., Binning, P.J., Kronvang, B., 2013. A catchment scale evaluation of multiple stressor effects in headwater streams. Sci. Total Environ. 442, 420–431. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.076

Reemtsma, T., Berger, U., Arp, H.P.H., Gallard, H., Knepper, T.P., Neumann, M., Quintana, J.B., Voogt, P. De, 2016. Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds - Water Contaminants That Slip Through. Environ. Sci. Technol. 50, 10308–10315. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03338

Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.G., 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. Sci. Total Environ. 384, 1–35. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.046

Riaz, G., Tabinda, A.B., Kashif, M., Yasar, A., Mahmood, A., Rasheed, R., Khan, M.I., Iqbal, J., Siddique, S., Mahfooz, Y., 2018. Monitoring and spatiotemporal variations of pyrethroid insecticides in surface water, sediment, and fish of the river Chenab Pakistan. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 22584–22597.

Rice, P.J., McConnell, L.L., Heighton, L.P., Sadeghi, A.M., Isensee, A.R., Teasdale, J.R., Abdul-Baki, A.A., Harman-Fetcho, J.A., Hapeman, C.J., 2001. Runoff Loss of Pesticides and Soil: A Comparison between Vegetative Mulch and Plastic Mulch in Vegetable Production Systems. J. Environ. Qual. 30, 1808–1821. https://doi.org/10.2134/jeq2001.3051808x

Richardson, J.S., 2019. Biological diversity in headwater streams. Water (Switzerland) 11, 1–19. https://doi.org/10.3390/w11020366

Riise, G., Lundekvam, H., Wu, Q.L., Haugen, L.E., Mulder, J., 2004. Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway–runoff through surface and drainage water. Environ. Geochem.

Health 26, 269–276.

Rivard, L., 2003. Environmental Fate of Metolachlor.

Rooney, R.C., Davy, C., Gilbert, J., Prosser, R., Robichaud, C., Sheedy, C., 2020. Periphyton bioconcentrates pesticides downstream of catchment dominated by agricultural land use. Sci. Total Environ. 702, 134472. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134472

Rosa, F., Bloesch, J., Rathke, D.E., 1994. Sampling the settling and suspended particulate matter (SPM). Handb. Tech. Aquat. sediments sampling. CRC 97–129.

Rose, C.E., Coupe, R.H., Capel, P.D., Webb, R.M.T., 2018. Holistic assessment of occurrence and fate of metolachlor within environmental compartments of agricultural watersheds. Sci. Total Environ. 612, 708–719.

Rousis, N.I., Bade, R., Bijlsma, L., Zuccato, E., Sancho, J. V, 2017. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy. Environ. Res. 156, 31–38. https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.013

Rügner, H., Schwientek, M., Beckingham, B., Kuch, B., Grathwohl, P., 2013. Turbidity as a proxy for total suspended solids (TSS) and particle facilitated pollutant transport in catchments. Environ. Earth Sci. 69, 373–380. https://doi.org/10.1007/s12665-013-2307-1

Ruiu, L., 2018. Microbial biopesticides in agroecosystems. Agronomy 8, 1–12. https://doi.org/10.3390/agronomy8110235

Saint-hilaire, M., 2018. Toxicocinétique de la chlordécone chez la brebis. Université de Lorraine.

Sandin, M., 2017. Surface and subsurface transport pathways of pesticides to surface waters.

Sandin, M., Piikki, K., Jarvis, N., Larsbo, M., Bishop, K., Kreuger, J., 2018. Spatial and temporal patterns of pesticide concentrations in streamflow, drainage and runoff in a small Swedish agricultural catchment. Sci. Total Environ. 610, 623–634.

Santana-Mayor, Á., Socas-Rodríguez, B., Herrera-Herrera, A. V, Rodríguez-Delgado, M.Á., 2019. Current trends in QuEChERS method. A versatile procedure for food, environmental and biological analysis. TrAC Trends Anal. Chem. 116, 214–235. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.018

Sauret, N., Wortham, H., Strekowski, R., Herckès, P., Nieto, L.I., 2009. Comparison of annual dry and wet deposition fluxes of selected pesticides in Strasbourg, France. Environ. Pollut. 157, 303–312. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.06.034

Savary, S., Willocquet, L., Pethybridge, S.J., Esker, P., McRoberts, N., Nelson, A., 2019. The global

burden of pathogens and pests on major food crops. Nat. Ecol. Evol. 3, 430–439.

Scheffer, M., Van Geest, G.J., Zimmer, K., Jeppesen, E., Søndergaard, M., Butler, M.G., Hanson, M.A., Declerck, S., De Meester, L., 2006. Small habitat size and isolation can promote species richness: second-order effects on biodiversity in shallow lakes and ponds. Oikos 112, 227–231.

Schlenk, D., 2005. Chapter 6 Pesticide biotransformation in fish, in: Mommsen, T.P., Moon, T.W.B.T.-B. and M.B. of F. (Eds.), Environmental Toxicology. Elsevier, pp. 171–190. https://doi.org/10.1016/S1873-0140(05)80009-8

Schlumberger, O., Girard, P., 2020. Mémento de pisciculture d'étang: 5e édition mise à jour. Quae.

Schlumberger, O., Girard, P., 2013. Mémento de pisciculture d'étang.

Schreiner, V.C., Szöcs, E., Bhowmik, A.K., Vijver, M.G., Schäfer, R.B., 2016. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. Sci. Total Environ. 573, 680–689. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.163

Schulz, R., 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: A review. J. Environ. Qual. 33, 419–448.

Seybold, C.A., Mersie, W., McNamee, C., 2001. Anaerobic Degradation of Atrazine and Metolachlor and Metabolite Formation in Wetland Soil and Water Microcosms. J. Environ. Qual. 30, 1271–1277. https://doi.org/10.2134/jeq2001.3041271x

Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., Sidhu, G.P.S., Handa, N., Kohli, S.K., Yadav, P., Bali, A.S., Parihar, R.D., Dar, O.I., Singh, K., Jasrotia, S., Bakshi, P., Ramakrishnan, M., Kumar, S., Bhardwaj, R., Thukral, A.K., 2019. Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. SN Appl. Sci. 1. https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1

Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2005. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. Environ. Sci. Technol. 39, 409–420. https://doi.org/10.1021/es049489c

SIE, 2021. EauFrance [WWW Document].

Simaika, J.P., Samways, M.J., Frenzel, P.P., 2016. Artificial ponds increase local dragonfly diversity in a global biodiversity hotspot. Biodivers. Conserv. 25, 1921–1935.

Sinclair, C.J., Boxall, A.B.A., 2003. Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. Environ. Sci. Technol. 37, 4617–4625. https://doi.org/10.1021/es030038m

Skanes, B., Warriner, K., Prosser, R.S., 2021. Hazard assessment using an in-silico toxicity assessment of the transformation products of boscalid, pyraclostrobin, fenbuconazole and glyphosate

generated by exposure to an advanced oxidative process. Toxicol. Vitr. 70, 105049. https://doi.org/10.1016/j.tiv.2020.105049

Smiley Jr, P.C., King, K.W., Fausey, N.R., 2014. Agriculture , Ecosystems and Environment Annual and seasonal differences in pesticide mixtures within channelized agricultural headwater streams in central Ohio. "Agriculture, Ecosyst. Environ. 193, 83–95. https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.04.022

Smiley, P.C., Dibble, E.D., Schoenholtz, S.H., 2005. Fishes of first-order streams in North-Central Mississippi. Southeast. Nat. 4, 219–236. https://doi.org/10.1656/1528-7092(2005)004[0219:FOFSIN]2.0.CO;2

Solé, M., Rivera-Ingraham, G., Freitas, R., 2018. The use of carboxylesterases as biomarkers of pesticide exposure in bivalves: a methodological approach. Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol. 212, 18–24.

Solomon, K.R., Giesy, J.P., LaPoint, T.W., Giddings, J.M., Richards, R.P., 1996. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. Environ. Toxicol. Chem. 15, 10–11. https://doi.org/10.1002/etc.2050

Soltaninejad, K., Abdollahi, M., 2009. Current opinion on the science of organophosphate pesticides and toxic stress: A systematic review. Med. Sci. Monit. 15, 153–158.

Steffens, W., 2010. Great Cormorant–substantial danger to fish populations and fishery in Europe. Bulg. J. Agric. Sci. 16, 322–331.

Štěpán, R., Ticha, J., Hajšlová, J., Kovalczuk, T., Kocourek, V., 2005. Baby food production chain: pesticide residues in fresh apples and products. Food Addit. Contam. 22, 1231–1242.

Strahler, A.N., 1957. Quantitative Analysis of Watershed Geomorphology. Union, Am. Geophys. 38.

Strom, S.A., 2018. Preemergence activity of chloroacetamide herbicides on a multiple herbicide-resistant population of waterhemp (amaranthus tuberculatus). Univ. Illinois Urbana-Champaign.

Svingen, T., Vinggaard, A.M., 2016. The risk of chemical cocktail effects and how to deal with the issue. J Epidemiol Community Heal. 70, 322–323. https://doi.org/http://orcid.org/0000-0002-6822-3572

Szöcs, E., Brinke, M., Karaoglan, B., Schäfer, R.B., 2017. Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. Environ. Sci. Technol. 51, 7378–7385. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00933

Tacon, A.G.J., 2020. Trends in global aquaculture and aquafeed production: 2000–2017. Rev. Fish. Sci. Aquac. 28, 43–56.

Tang, W., Wang, D., Wang, J., Wu, Z., Li, L., Huang, M., Xu, S., Yan, D., 2018. Pyrethroid pesticide residues in the global environment: An overview. Chemosphere 191, 990–1007. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.115

Tauger, M.B., 2020. Agriculture in world history. Routledge.

Tebes-Stevens, C., Patel, J.M., Jones, W.J., Weber, E.J., 2017. Prediction of hydrolysis products of organic chemicals under environmental pH conditions. Environ. Sci. Technol. 51, 5008–5016.

Terasmaa, J., Bartout, P., Marzecova, A., Touchart, L., Vandel, E., Koff, T., Choffel, Q., Kapanen, G., Maleval, V., Vainu, M., Millot, C., Qsair, Z., Al Domany, M., 2019. A quantitative assessment of the contribution of small standing water bodies to the European waterscapes – case of Estonia and France. Heliyon 5. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02482

Tiryaki, O., Temur, C., 2010. The fate of pesticide in the environment. J. Biol. Environ. scicences 4, 29–38.

Topping, C.J., Aldrich, A., Berny, P., 2020. Overhaul environmental risk assessment for pesticides. Science (80-.). 367, 360–363.

Tournebize, J., Chaumont, C., Fesneau, C., Guenne, A., Vincent, B., Garnier, J., Mander, Ü., 2015. Long-term nitrate removal in a buffering pond-reservoir system receiving water from an agricultural drained catchment. Ecol. Eng. 80, 32–45. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.11.051

Tournebize, J., Chaumont, C., Mander, Ü., 2017. Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. Ecol. Eng. 103, 415–425. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.02.014

Ulrich, U., Hörmann, G., Unger, M., Pfannerstill, M., Steinmann, F., Fohrer, N., 2018. Lentic small water bodies: Variability of pesticide transport and transformation patterns. Sci. Total Environ. 618, 26–38. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.032

Vallée, R., Dousset, S., Schott, F.X., Pallez, C., Ortar, A., Cherrier, R., Munoz, J.F., Benoît, M., 2015. Do constructed wetlands in grass strips reduce water contamination from drained fields? Environ. Pollut. 207, 365–373. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.027

Vallod, D., Flandin, M., Chavallard, P., Fourrie, L., Sarrazin, B., 2008. Etude des facteurs de transfert des produits phytosanitaires vers des étangs piscicoles en Dombes, zone humide continentale associant prairies et cultures : Prairies, fourrages et impacts sur la qualité de l'eau (2ème partie). Fourrag. 51–63.

Van Der Werf, H.M.G., 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. Agric. Ecosyst.

Environ. 60, 81–96. https://doi.org/10.1016/S0167-8809(96)01096-1

Van Dijk, T.C., Van Staalduinen, M.A., Van der Sluijs, J.P., 2013. Macro-invertebrate decline in surface water polluted with imidacloprid. PLoS One 8, e62374.

Van Eerd, L.L., Hoagland, R.E., Zablotowicz, R.M., Hall, J.C., 2003. Pesticide metabolism in plants and microorganisms. Weed Sci. 472–495.

Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E., 1980. The river continuum concept. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37, 130–137.

Velisek, J., Stara, A., Zuskova, E., Kubec, J., Buric, M., Kouba, A., 2019. Effects of s-metolachlor on early life stages of marbled crayfish. Pestic. Biochem. Physiol. 153, 87–94. https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2018.11.007

Vilizzi, L., 2012. The common carp, Cyprinus carpio, in the Mediterranean region: Origin, distribution, economic benefits, impacts and management. Fish. Manag. Ecol. 19, 93–110. https://doi.org/10.1111/j.1365-2400.2011.00823.x

Vladimir, T., Valery, R., Lorenzo, T., 2002. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): ubiquity, persistence, and risks. Environ. Health Perspect. 110, 125–128. https://doi.org/10.1289/ehp.02110125

Voulvoulis, N., Arpon, K.D., Giakoumis, T., 2017. The EU Water Framework Directive: From great expectations to problems with implementation. Sci. Total Environ. 575, 358–366. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.228

Vymazal, J., Březinová, T., 2015. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review. Environ. Int. 75, 11–20. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.026

Wackett, L., Sadowsky, M., Martinez, B., Shapir, N., 2002. Biodegradation of atrazine and related s-triazine compounds: from enzymes to field studies. Appl. Microbiol. Biotechnol. 58, 39–45.

Wang, D., Zhang, Q., Zheng, Y., Lin, D., Yu, Y., 2016. Estimating the combined toxicity of flufenacet and imazaquin to sorghum with pore water herbicide concentration. J. Environ. Sci. 41, 154–161.

Wauchope, R.D., 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields—a review. J. Environ. Qual. 7, 459–472.

Weber, G., Christmann, N., Thiery, A., Martens, D., Kubiniok, J., 2018a. Pesticides in agricultural headwater streams in southwestern Germany and effects on macroinvertebrate populations. Sci. Total Environ. 619–620, 638–648. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.155

Weber, G., Christmann, N., Thiery, A.C., Martens, D., Kubiniok, J., 2018b. Pesticides in agricultural headwater streams in southwestern Germany and effects on macroinvertebrate populations. Sci. Total Environ. 619–620, 638–648. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.155

Wezel, A., Oertli, B., Rosset, V., Arthaud, F., Leroy, B., Smith, R., Angélibert, S., Bornette, G., Vallod, D., Robin, J., 2014. Biodiversity patterns of nutrient-rich fish ponds and implications for conservation. Limnology 15, 213–223.

Williams, P., Whitfield, M., Biggs, J., Bray, S., Fox, G., Nicolet, P., Sear, D., 2004. Comparative biodiversity of rivers, streams, ditches and ponds in an agricultural landscape in Southern England. Biol. Conserv. 115, 329–341.

Wintermantel, D., Odoux, J.-F., Decourtye, A., Henry, M., Allier, F., Bretagnolle, V., 2020. Neonicotinoid-induced mortality risk for bees foraging on oilseed rape nectar persists despite EU moratorium. Sci. Total Environ. 704, 135400. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135400

Wittich, K.P., Siebers, J., 2002. Aerial short-range dispersion of volatilized pesticides from an area source. Int. J. Biometeorol. 46, 126–135. https://doi.org/10.1007/s00484-002-0125-3

Wittmer, I.K., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H., Stamm, C., 2011. Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. Sci. Total Environ. 409, 920–932. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.031

Wood, T.J., Goulson, D., Wood, T.J., 2017. The environmental risks of neonicotinoid pesticides : a review of the evidence post 2013. Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 17285–17325. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9240-x

Xiao, Y., Mignolet, C., Mari, J.-F., Benoît, M., 2014. Modeling the spatial distribution of crop sequences at a large regional scale using land-cover survey data: A case from France. Comput. Electron. Agric. 102, 51–63.

Yang, C., Lim, W., Song, G., 2020. Mediation of oxidative stress toxicity induced by pyrethroid pesticides in fish. Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol. 234, 108758. https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108758

Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., Lerch, R.N., Knight, S.S., 2004. Dynamics of Herbicide Concentrations in Mississippi Delta Oxbow Lakes and the Role of Planktonic Microorganisms in Herbicide Metabolism 134–149. https://doi.org/10.1021/bk-2004-0877.ch010

Zacharia, J.T., 2011. Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides, in: Stoytcheva, M. (Ed.), Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis. InTech, Rijeka, pp. 3–20.

Zheng, T., Hoar Zahm, S., P Cantor, K., D Weisenburger, D., Zhang, Y., Blair, A., 2001. Agricultural Exposure to Carbamate Pesticides and Risk of Non-Hodgkin Lymphoma. J. Occup. Environ. Med. 43.

Zivan, O., Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2016. Airborne organophosphate pesticides drift in Mediterranean climate: The importance of secondary drift. Atmos. Environ. 127, 155–162. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.003

Sommaire

Annexe 1. Paramétrages des composés selon leur mode d'ionisation. Table 1 en mode positif (MRM+), table 2 en mode négatif (MRM -) et table 3 pour le glyphosate et l'AMPA. **p. 292**

Annexe 2. Réglages machine de la ligne chromatographique et de la spectrométrie de masse pour les analyses sur la liste générale (88 molécules) ainsi que pour le glyphosate et l'AMPA. **p. 300**

Annexe 3. Fréquences de détection et fréquences de quantification des pesticides et des produits de transformations associés dans les deux ruisseaux amont (*i.e.* UP1 and UP2) ainsi que dans le canal aval (*i.e.* DO) dans la fraction dissoute et particulaire. **p. 302**

Annexe 4. Limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ) dans l'eau et les sédiments pour les composés recherchés (N= 86) **p. 305**

Annexe 5. Stabilités des composés, en jours, dans les bouteilles en polyéthylène des échantillonneurs automatiques à 10 °C, 20 °C et 40 °C. En considérant des rendements de 80 à 120 % des concentrations initiales (entre 50 et 500 ng/L). **p. 307**

Annexe 6. Barrage fishponds, a funnel effect for metal contaminants on headwater streams. **p. 309**

Annexe 7. Données de concentration brutes dans les différentes matrices (dissous, particulaire, MES, sédiments) et aux différents points de prélèvement (cours d'eau amont/aval, intra étang). **p. 320**

Annexe 8. Mise au point d'un protocole d'extraction pour le monitoring de produits phytosanitaires et de produits de transformation polaires dans des matrices biotiques complexes. **p. 349**

Annexe 1. Paramétrages des composés selon leur mode d'ionisation. Table 1 en mode positif (MRM+), table 2 en mode négatif (MRM -) et table 3 pour le glyphosate et l'AMPA.

Tableau 1. Paramétrage des composés en mode positif. Analytes et paramètres analytiques associés, (T: transition; Tr: temps de rétention (min); Q1: utilisé pour la quantification; Q3: utilisé pour la confirmation; DP: potentiel de declustering (V); EP: Potentiel d'entrée (V); CE: énergie de collision (V); CXP: potentiel de sortie des cellules de collision (V); EI: étalons internes, Rdt: rendements moyens (%)).

Composé	CAS	T	Tr	Q1	Q3	DP	EP	CE	CXP	Rendement
2,6-dichlorobenzamide[1]	2008-58-4	1	5,08	190,1	172,9	50	10	25	13	94
		2	5,08	190,1	145,0	50	10	40	13	-
3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) [6]	6515-38-4	1	7,07	197,9	107,0	56	10	43	8	93
		2	7,07	197,9	134,0	56	10	31	10	-
6-Chloronicotinic acid[1]	5326-23-8	1	5,2	157,9	122,1	81	10	25	8	92
		2	5,2	157,9	78,0	81	10	33	8	-
Acetamiprid[5]	135410-20-7	1	5,47	222,9	126,0	51	10	29	14	96
		2	5,47	222,9	98,9	51	10	53	10	-
Acetochlor[12]	34256-82-1	1	8,44	270,1	223,9	61	10	13	16	106
		2	8,44	270,1	148,1	61	10	27	10	-
Alachlor[12]	15972-60-8	1	8,44	270,0	238,0	20	10	15	12	92
		2	8,44	270,0	162,0	20	10	28	12	-
Atrazine[6]	1912-24-9	1	6,9	216,1	174,0	86	4,5	23	4	107
		2	6,9	216,1	104,1	86	4,5	39	4	-
Atrazine-2-hydroxy[15]	2163-68-0	1	4,35	198,1	156,0	71	10	25	12	102
		2	4,35	198,1	114,0	71	10	31	20	-
Bentazone-methyl[11]	61592-45-8	1	7,77	254,9	213,0	61	10	17	14	93
		2	7,77	254,9	149,1	61	10	29	14	-
Benzamide[7]	55-21-0	1	4,5	122,0	77,0	95	10	33	13	93
		2	4,5	122,0	79,0	95	10	19	13	-
Boscalid[4]	188425-85-6	1	7,93	343,0	307,0	111	10	29	20	99
		2	7,93	343,0	140,0	111	10	29	12	-

Composé	CAS	T	Tr	Q1	Q3	DP	EP	CE	CXP	Rendement
Carbofuran[15]	1563-66-2	1	6,64	222,1	165,2	56	9,5	17	6,5	109
		2	6,64	222,1	123,0	7	10	29	2	-
Carbofuran-3-OH[3]	16655-82-6	1	5,21	237,9	181,1	41	10	15	10	100
		2	5,21	237,9	163,0	41	10	21	16	-
CGA 37735[15]	1217465-10-5	1	5,43	194,0	136,1	61	10	21	12	100
		2	5,43	194,0	148,0	61	10	21	12	-
CGA 50267[3]	82508-03-0	1	6,41	208,0	135,0	61	10	22	13	114
		2	6,41	208,0	120,0	61	10	41	13	-
Chloridazon[15]	1698-60-8	1	5,32	222,0	104,0	91	10	31	8	104
		2	5,32	222,0	92,0	91	10	33	10	-
Chloridazon-desphenyl (DPC) [2]	6339-19-1	1	2,2	146,0	117,0	290	10	30	8	103
Chloridazon-methyl-desphenyl (Me-DPC) [2]	17254-80-7	1	3,68	160,0	87,9	61	10	39	10	92
		2	3,68	160,0	130,0	61	10	33	12	-
Chlorotoluron[11]	15545-48-9	1	6,7	213,1	72,0	74	6	33	4	102
		2	6,7	213,1	46,2	74	6	27	4	-
Chlorpyrifos[8]	2921-88-2	1	9,9	350,3	96,9	151	10	37	12	92
		2	9,9	350,3	198,0	151	10	25	14	-
Chlorpyrifos-oxon (CPO)[14]	5598-15-2	1	8,15	335,9	279,8	61	10	25	20	100
		2	8,15	335,9	199,9	61	10	43	14	-
Chlorthiamid[6]	1918-13-4	1	6,37	205,9	118,9	76	10	55	6,5	99
		2	6,37	205,9	154,0	76	10	45	7	-
Clothianidin[1]	210880-92-5	1	5,21	250,0	169,0	71	10	19	14	104
		2	5,21	250,0	131,9	71	10	23	12	-
DEA[9]	6190-65-4	1	5,33	188,1	145,9	100	10	25	15	94
		2	5,33	188,1	104,0	100	10	33	6,5	-
DEA-OH[3]	19988-24-0	1	2,57	170,0	128,0	60	10	31	13	90
		2	2,57	170,0	86,0	60	10	23	13	-
DEDIA[16]	3397-62-4	1	2,8	146,0	78,9	106	10	25	10	101
		2	2,8	148,1	81,0	106	10	25	10	-
DIA[7]	1007-28-9	1	4,7	174,0	103,9	106	10	31	12	94

Composé	CAS	T	Tr	Q1	Q3	DP	EP	CE	CXP	Rendement
		2	4,7	174,0	68,0	106	10	37	8	-
DIA-OH[7]	7313-54-4	1	2,1	156,1	69,0	61	10	35	32	100
		2	2,1	156,1	86,1	61	10	21	8	-
Dimetachlor[12]	50563-36-5	1	7,34	256,0	224,2	64	10,5	19	6,5	101
		2	7,34	256,0	148,0	64	10	33	6	-
Dimethenamid[11]	87674-68-8	1	7,87	275,9	244,1	16	10	19	16	93
		2	7,87	275,9	168,0	16	10	35	20	-
Dimethoate[10]	60-51-5	1	5,46	230,0	198,9	51	10	13	14	100
		2	5,46	230,0	124,9	51	10	29	16	-
Fenthion[8]	55-38-9	1	8,77	278,9	246,9	71	10	17	18	99
		2	8,77	278,9	169,1	71	10	23	12	-
Fenthion-oxon[11]	1699445	1	7,02	262,9	231,0	116	10	23	18	96
		2	7,02	262,9	216,0	116	10	33	14	-
Fenthion-oxon-sulfone[11]	14086-35-2	1	5,55	295,0	217,1	101	10	27	14	97
		2	5,55	295,0	78,0	101	10	53	10	-
Fenthion-oxon-sulfoxide[11]	6552-13-2	1	4,92	279,0	264,0	76	10	25	20	100
		2	4,92	279,0	104,0	76	10	37	10	-
Fenthion-sulfone[11]	3761-42-0	1	7,2	310,9	125,0	101	10	27	10	95
		2	7,2	310,9	139,0	101	10	37	10	-
Fenthion-sulfoxide[11]	3761-41-9	1	6,42	295,0	280,0	111	10	25	20	104
		2	6,42	295,0	109,0	96	10	41	14	-
Flufenacet[14]	142459-58-3	1	8,3	364,0	152,0	91	10	27	14	93
		2	8,3	364,0	194,1	91	10	15	16	-
IM-1-4[7]	120739-62-0	1	2,7	156,9	126,0	71	10	21	10	89
		2	2,7	156,9	90,1	71	10	35	8	-
Imidacloprid[5]	138261-41-3	1	5,36	255,9	175,1	66	10	29	14	105
		2	5,36	255,9	209,1	66	10	23	14	-
Imidacloprid desnitro[7]	115970-17-7	1	4,01	210,9	126,0	161	10	33	10	108
		2	4,01	210,9	99,0	161	10	55	12	-
Imidacloprid olefin[5]	115086-54-9	1	4,79	254,0	205,1	56	10	21	18	98

Composé	CAS	T	Tr	Q1	Q3	DP	EP	CE	CXP	Rendement
		2	4,79	254,0	171,0	56	10	27	18	-
Imidacloprid-urea[7]	120868-66-8	1	4,82	211,9	127,9	101	10	27	10	104
		2	4,82	211,9	125,9	101	10	35	14	-
Isoproturon[11]	34123-59-6	1	6,86	207,2	72,1	86	4	29	4	103
		2	6,86	207,2	165,2	86	10,5	19	6,5	-
Isoproturon desmethyl[11]	34123-57-4	1	6,5	193,0	136,0	40	10	22	13	102
		2	6,5	193,0	94,0	40	10	32	13	-
Isoproturon didesmethyl[11]	56046-17-4	1	6,1	179,0	137,1	106	10	19	10	103
		2	6,1	179,0	94,1	106	10	31	8	-
Metazachlor[11]	67129-08-2	1	7,25	278,1	210,1	58	3,5	15	4	99
		2	7,25	278,1	134,2	58	3,5	27	4	-
Metazachlor OXA[1]	1231244-60-2	1	5,06	274,0	134,3	71	10	27	8	95
		2	5,06	274,0	162,0	71	10	11	10	-
Metsulfuron Methyl[15]	74223-64-6	1	6,38	382,0	167,0	86	10	23	14	94
		2	6,38	382,0	141,0	86	10	21	10	-
MMTA[16]	1668-54-8	1	2,3	140,9	57,0	66	10	25	10	89
		2	2,3	140,9	85,0	66	10	23	10	-
Omethoate[13]	1113-02-6	1	3,69	213,9	183,0	66	10	15	16	95
		2	3,69	213,9	108,9	66	10	37	14	-
Prosulfocarb[13]	52888-80-9	1	9,45	252,3	91,1	71	10	35	14	99
		2	9,45	252,3	128,1	71	10	17	14	-
Metolachlor[12]	87392-12-9	1	8,45	284,1	252,1	101	10	21	18	98
		2	8,45	284,1	176,2	101	10	35	14	-
Tebuconazole[14]	107534-96-3	1	7,99	308,1	70,1	61	10	39	4	104
		2	7,99	308,1	125,0	61	10	51	4	-
Terbumeton[15]	33693-04-8	1	5,74	226,0	170,2	56	11,5	23	6,5	92
		2	5,74	226,0	114,0	56	10	35	6	-
Terbumeton desethyl[15]	30125-64-5	1	4,81	198,1	142,1	36	10	23	10	109
		2	4,81	198,1	86,0	36	10	33	10	-
Terbuthylazine[11]	5915-41-3	1	7,68	230,1	174,1	81	11,5	23	6,5	107

Composé	CAS	T	Tr	Q1	Q3	DP	EP	CE	CXP	Rendement
		2	7,68	230,1	104,1	86	7,5	41	4	-
Terbuthylazine desethyl[15]	30125-63-4	1	6,33	202,0	146,0	46	10	23	16	109
		2	6,33	202,0	103,9	46	10	37	12	-
Terbuthylazine desethyl hydroxy[15]	66753-06-8	1	3,8	184,0	128,1	81	10	21	10	105
		2	3,8	184,0	86,1	81	10	35	10	-
Terbuthylazine hydroxy[15]	66753-07-9	1	4,72	212,1	156,1	51	10	21	12	109
		2	4,72	212,1	69,0	51	10	49	8	-
Terbutryn[11]	886-50-0	1	7,05	242,0	186,1	41	10	27	14	94
		2	7,05	242,0	68,0	41	10	61	8	-
Thiamethoxam[3]	153719-23-4	1	4,88	292,0	211,1	66	10	17	16	89
		2	4,88	292,0	180,9	66	10	31	22	-
TZMU[15]	634192-72-6	1	4,53	205,9	131,9	61	10	23	16	91
		2	4,53	205,9	174,9	61	10	25	18	-
D3-chlothianidin	-	1	5,21	252,9	131,9	116	10	23	10	-
D3-Me-DPC	-	1	3,68	162,9	88,0	96	10	41	8	-
D3-thiamethoxam	-	1	4,88	295,0	214,1	81	10	19	18	-
D4-Boscalid	-	1	7,9	347,0	311,1	116	10	31	22	-
D4-imidacloprid	-	1	5,36	260,0	213,1	61	10	23	14	-
D5-Atrazine	-	1	6,9	221,1	179,1	121	10	25	16	-
D5-DIA	-	1	4,7	179,0	100,9	101	10	27	10	-
D6-chlorpyrifos-Me	-	1	9,07	327,9	130,9	76	10	31	10	-
D6-DEA	-	1	5,33	194,1	147,1	66	10	27	10	-
D6-Dimethoate	-	1	5,41	235,9	205,0	61	10	15	22	-
D6-Isoproturon	-	1	6,86	213,1	78,1	86	10	25	10	-
D6-Metolachlor	-	1	8,45	290,1	258,2	171	10	21	20	-
D6-Omethoate	-	1	3,69	219,9	189,0	46	10	15	10	-
D6-Tebuconazole	-	1	7,99	314,1	72,1	101	10	53	10	-
D10-Simazine	-	1	6,19	212,0	137,1	66	10	29	10	-
13C-DEDIA	-	1	2,8	149,0	105,8	16	10	27	14	-

Etalon interne utilisé pour la quantification : [1] D3-chlothianidin, [2] D3-Me-DPC, [3] D3-thiamethoxam, [4] D4-Boscalid, [5] D4-imidacloprid, [6] D5-Atrazine, [7] D5-DIA, [8] D6-chlorpyrifos-Me, [9] D6-DEA, [10] D6-Dimethoate, [11] D6-Isoproturon, [12] D6-Metolachlor, [13] D6-Omethoate, [14] D6-Tebuconazole, [15] D10-Simazine, [16] 13C-DEDIA

Tableau 2. Paramétrage des composés en mode négatif. Analytes et paramètres analytiques associés, (T : transition ; Tr : temps de rétention (min) ; Q1 : utilisé pour la quantification ; Q3 : utilisé pour la confirmation ; DP : potentiel de declustering (V) ; EP : Potentiel d'entrée (V) ; CE : énergie de collision (V) ; CXP : potentiel de sortie des cellules de collision (V); EI: étalons internes, Rdt: rendements moyens (%)).

Composé	CAS	T	Tr	Q1	Q3	DP	EP	CE	CXP	Rdt
Acetochlor ESA[21]	947601-84-5	1	5,37	314,0	143,8	-160	-10	-46	-19	101
		2	5,37	314,0	162,0	-160	-10	-34	-13	-
Acetochlor OXA[22]	194992-44-4	1	5,61	264,0	146,2	-30	-10	-14	-15	108
		2	5,61	264,0	144,3	-30	-10	-34	-15	-
Alachlor ESA[21]	140939-15-7	1	5,37	314,0	160,1	-135	-10	-32	-11	101
		2	5,37	314,0	176,0	-135	-10	-32	-11	-
Alachlor OXA[18]	171262-17-2	1	5,64	264,0	159,9	-15	-10	-16	-15	96
		2	5,64	264,0	158,1	-15	-10	-36	-13	-
Bentazone[23]	25057-89-0	1	6,8	239,0	132,0	-100	-10	-38	-4	110
		2	6,8	239,0	175,0	-100	-10	-28	-6	-
CGA 357704[17]	1217465-10-5	1	5,53	278,0	206,0	-45	-10	-18	-15	94
		2	5,53	278,0	162,0	-45	-10	-26	-15	-
CGA 368208[17]	1173021-76-5	1	4,73	256,0	79,8	-145	-10	-58	-11	109
		2	4,73	256,0	120,8	-145	-10	-28	-11	-
CGA 50720[17]	152019-74-4	1	5,36	206,0	134,1	-60	-10	-14	-11	92
Dimethachlor ESA[17]	-	1	4,81	300,0	80,0	-25	-10	-66	-13	103
		2	4,81	300,0	120,9	-25	-10	-30	-15	-
Dimethachlor OXA[18]	-	1	5,47	250,0	178,0	-50	-10	-26	-19	92
		2	5,47	250,0	146,0	-50	-10	-22	-15	-
Dimethenamid ESA[21]	205939-58-8	1	5	319,9	80,0	-50	-10	-66	-9	95
		2	5	319,9	120,7	-50	-10	-30	-17	-
Dimethenamid OXA[22]	1231244-60-2	1	5,87	269,9	198,0	-50	-10	-16	-7	93
		2	5,87	269,9	166,0	-50	-10	-24	-11	-
Fipronil[25]	120068-37-3	1	8,48	434,9	329,9	-110	-10	-22	-21	103
		2	8,48	434,9	249,9	-110	-10	-38	-17	-
Fipronil-desulfinyl[25]	205650-65-3	1	8,62	386,9	350,9	-110	-10	-20	-23	105
		2	8,62	386,9	281,9	-110	-10	-44	-19	-
Fipronil-sulfide[25]	120067-83-6	1	8,86	418,8	261,9	-120	-10	-40	-17	105

Composé	CAS	T	Tr	Q1	Q3	DP	EP	CE	CXP	Rdt
		2	8,86	418,8	382,8	-120	-10	-18	-27	-
Fipronil-sulfone[25]	120068-36-2	1	8,82	450,8	414,9	-65	-10	-24	-21	107
		2	8,82	450,8	281,9	-65	-10	-38	-19	-
Flufenacet ESA[17]	947601-87-8	1	4,89	274,1	121,0	-25	-10	-28	-11	104
		2	4,89	274,1	79,9	-25	-10	-54	-29	-
Flufenacet OXA[18]	201668-31-7	1	5,1	224,0	152,0	-20	-10	-15	-10	103
		2	5,1	152,0	136,0	-90	-8	-17	-10	-
MCPA[20]	94-74-6	1	6,91	199,0	141,0	-65	-10	-20	-12	97
		2	6,91	201,0	143,0	-65	-10	-20	-12	-
Metazachlor ESA[21]	172960-62-2	1	4,78	322,0	77,0	-65	-10	-52	-11	103
		2	4,78	322,0	79,6	-65	-10	-76	-19	-
Metolachlor ESA[21]	172960-62-2	1	5,32	328,1	79,8	-135	-10	-72	-11	100
		2	5,32	328,1	121,0	-135	-10	-30	-13	-
Metolachlor OXA[22]	152019-73-3	1	6,66	278,1	206,1	-65	-10	-14	-13	90
		2	6,66	278,1	174,1	-65	-10	-22	-15	-
Saccharin[24]	81-07-2	1	4,06	181,9	41,9	-150	-10	-58	-19	100
		2	4,06	181,9	105,9	-150	-10	-26	-13	-
S-metolachlor NOA[17]	1418095-19-8	1	5,05	327,9	205,9	-30	-10	-22	-17	107
		2	5,05	327,9	256,0	-30	-10	-28	-21	-
D3-alachlor ESA	-	1	5,37	316,9	79,8	-55	-10	-66	-11	-
D3-alachlor OA	-	1	5,61	266,9	160,0	-45	-10	-16	-13	-
D3-Mecoprop	-	1	7,3	216,0	144,0	-60	-10	-18	-11	-
D3-2,4 D	-	1	6,86	221,9	163,8	-25	-10	-20	-17	-
D5-acetochlor ESA	-	1	5,37	319,0	79,9	-135	-10	-66	-11	-
D5-acetochlor OA	-	1	5,61	269,0	146,0	-50	-10	-16	-11	-
D6-Bentazone	-	1	6,8	245,0	131,9	-40	-10	-36	-15	-
13C6-Saccharin	-	1	4,06	187,9	42,0	-130	-10	-54	-15	-
13C-15N-Fipronil	-	1	8,48	441,0	336,0	-30	-10	-24	-17	-

Etalon interne utilisé pour la quantification : [17] D3-alachlor ESA, [18] D3-alachlor OA, [19] D3-Mecoprop, [20] D3-2,4 D, [21] D5-acetochlor ESA, [22] D5-acetochlor OA, [23] D6-Bentazone, [24] 13C-Saccharin, [25] 13C-15N-Fipronil

Tableau 3. Paramétrages glyphosate et AMPA et association avec les étalons internes, (T : transition ; Tr : temps de rétention (min), Nt : numéro de transition ; Q1 : transition de quantification ; Q3 : transition de confirmation ; EC : énergie de collision ; Ei : étalon interne).

Composé	CAS	Tr	T	Q1	Q3	EC	S-Lens
AMPA[26]	1066-51-9	5.2	1	332	110	20	40
			2	332	136	13	40
Glyphosate	1071-83-6	4.3	1	390	168	14	78
			2	390	150	25	78
13C15N AMPA-FMOC	IS	5.2	1	334	112	20	41
			2	334	138	52	41
			3	334	79	14	41

Quantifié en utilisant :[26] 13C15N AMPA-FMOC

Annexe 2. Réglages machine de la ligne chromatographique et de la spectrométrie de masse pour les analyses sur la liste générale (88 molécules) ainsi que pour le glyphosate et l'AMPA.

Ligne HPLC	**HPLC-LC20AD (Shimadzu)**
Solvant d'élution canal A	solution mix d'eau acidifiée (0.1 % acide formique)
Solvant d'élution canal B	acétonitrile acidifié (0.1 % acide formique)
Pré-colonne	XSelect HSS T3, 2.1 mm* 5 mm, 2.5 µm pré-colonne
Colonne	XSelect HSS T3, Waters 150*2.1, 2.5 µm colonne
T° de colonne	30°C
Flux	300 µl/min
Volume d'injection	100 µl
Acquisition	MultiQuant (version 3.0.1)
Spectrométrie de masse	**Système QTRAP® 5500 (Sciex)**
Mode ionisation	Ionisation électrospray +/- (switch)
MRM+	
Source d'ion	Turbo Spray
Gaz rideau (CUR)	35
Gaz de collision (CAD)	Haut
Tension du spray ionique (IS)	5500 V
Température (TEM)	400°C
Source de gaz ionique 1 (GS1)	40
Source de gaz ionique 2 (GS2)	50
MRM-	
Source d'ion	Turbo Spray
Gaz rideau (CUR)	35
Gaz de collision (CAD)	Haut
Tension du spray ionique (IS)	-4500 V
Température (TEM)	400°C
Source de gaz ionique 1 (GS1)	40
Source de gaz ionique 2 (GS2)	50

Réglages de la chaîne analytique pour le glyphosate et l'AMPA.

SPE en ligne	**Accela 600**
Solvent d'élution SPE canal A	solution mix d'eau acidifiée (0.1 % acide formique)
Solvent d'élution SPE canal B	acétonitrile
Cartouche SPE	WATERS Oasis® HLB 2.1 mm* 20 mm, 25 µm
FLux	1000 µl/min
Volume d'injection	1000 µl

Ligne HPLC	**Accela 1250**
Solvent d'élution SPE canal A	2.5 mM acétate d'ammonium dans eau ultrapure
Solvent d'élution SPE canal B	acétonitrile
Colonne	ThermoFisher HYPERSIL GOLD 2.1 mm* 150 mm, 3 µm
T° de colonne	35°C
Flux	500 µl/min
Acquisition	Xcalibur (version 2.2 SP1.48)

Spectromètre de masse	**TSQ Vantage**
Mode d'ionisation	Ionisation négative en électrospray
T° du capillaire	350°C
Température de vaporisation	350°C
Pression du gaz de gaine	40 mTorr
Pression de balayage ionique	1 mTorr
Débit de vanne auxiliaire	15
Tension de pulvérisation	- 2200V
Pression du gaz de collision	1.5 mTorr

Annexe 3. Fréquences de détection et fréquences de quantification des pesticides et des produits de transformations associés dans les deux ruisseaux amont (*i.e.* UP1 and UP2) ainsi que dans le canal aval (*i.e.* DO) dans la fraction dissoute et particulaire.

	Dissous							Particulaire						
	LD/LQ[a]	FD UP1[b]	FD UP2	FD DO	FQ UP1[c]	FQ UP2	FQ DO	LD/LQ[a]	FD[b] UP1	FD UP2	FD DO	FQ[c] UP1	FQ UP2	FQ DO
Herbicides et TP														
Acetochlor	1	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
Acetochlor-OXA	2	0	0	0	0	0	0	7	57.1	0	25	42.9	0	25
Alachlor	1	0	0	0	0	0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Alachlor-OXA	2	0	0	0	0	0	0	7	14.3	0	0	14.3	0	0
Alachlor-Acetochlor-ES	2	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0
Atrazine	3	0	0	0	0	0	0	8	71.4	50	0	71.4	50	0
Atrazine-2-hydroxy	2	87.6	100	100	60.3	94.2	85.9	7	100	100	100	100	50	100
Desethylatrazine (DEA)	2	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0
Deisopropylatrazine (DIA)	2	0	0	0	0	0	0	7	0	50	0	0	50	0
DIA-OH	1	0.008	0	0	0.008	0	0	6	57.1	50	75	57.1	50	75
Desethyldeisopropylatrazine (DEDIA)	1	0	0	0	0	0	0	6	14.3	0	0	0	0	0
Bentazone	3	99.2	0	3.13	85.1	0	0	8	100	0	75	100	0	75
Bentazone-methyl	2	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0
Benzamide	4	0.8	0	0	0	0	0	9	100	100	100	100	50	100
Chloridazon	3	0	0	0	0	0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DPC (desphenyl chloridazon)	13	10	5.8	0	0	1.9	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Me DPC	2	9.99	0	0	1.7	0	0	7	57.1	0	0	57.1	0	0
Chlorotoluron	3	51.2	0	39.06	41.3	0	9.4	8	100	100	100	100	100	100
Chlorthiamid	4	0	0	0	0	0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2-6-Dichlorobenzamide	1	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
Dimethachlor	3	16.5	0	0	13.2	0	0	8	100	50	100	100	50	100
Dimethachlor-ESA	3	100	96.2	100	100	82.7	100	8	100	50	100	100	50	100
Dimethachlor-OXA	4	69.4	61.5	0	53.7	42.3	0	9	85.7	50	75	85.7	50	75
Dimethenamid	2	62	13.5	51.6	47.1	5.8	23.4	7	100	50	100	100	50	100
Dimethenamid-ESA	3	99.2	0	85.9	99.2	0	70.3	8	100	50	75	100	50	75
Dimethenamid-OXA[1]	1	97.5	9.6	57.8	66.1	0	57.8	6	100	50	75	100	50	75
Flufenacet	3	92.6	69.2	37.5	91.7	67.3	31.3	8	100	50	100	100	50	100
Flufenacet-ESA	3	100	100	100	100	100	100	8	100	100	100	100	100	100
Flufenacet-OXA	2	100	80.8	93.8	100	78.8	89.1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Glyphosate	11	69.4	13.5	9.4	28.9	5.8	1.6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

	Dissous							Particulaire						
	LD/LQ[a]	FD UP1[b]	FD UP2	FD DO	FQ UP1[c]	FQ UP2	FQ DO	LD/LQ[a]	FD[b] UP1	FD UP2	FD DO	FQ[c] UP1	FQ UP2	FQ DO
AMPA	12	96.7	40.4	21.9	81.8	5.8	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Isoproturon	3	23.1	0	0	18.2	0	0	8	100	50	75	100	50	75
Desmethyl-Isoproturon	3	29.8	1.9	12.5	0	0	0	8	100	50	75	100	50	75
Didesmethyl-Isoproturon	3	0	0	0	0	0	0	8	57.1	50	50	57.1	0.0	50
MCPA	2	4.1	21.2	4.7	2.5	17.3	3.1	7	100	50	50	100	50	50
Metazachlor	3	99.2	0	21.9	98.3	0	14.1	8	100	50	100	100	50	100
Metazachlor-ESA	1	100	100	100	100	100	100	6	100	50	100	100	50	100
Metazachlor-OXA	1	100	100	100	100	100	100	6	100	50	100	100	50	100
Metsulfuron-Methyl	3	3.3	25	0	1.7	25	0	8	14.3	50	0	14.3	50	0
Saccharin	1	0.8	17.3	3.1	0	11.5	3.1	6	100	50	100	100	50	100
MMTA	4	0	0	0	0	0	0	9	100	50	75	85.7	50	75
Prosulfocarb	3	55.4	9.6	21.9	34.7	1.9	21.9	8	100	100	100	100	100	100
Metolachlor	3	100	15.4	62.5	100	11.5	39.1	8	100	50	100	100	50	100
Metolachlor-ESA	3	100	75	100	100	69.2	100	8	100	50	100	100	50	100
Metolachlor-OXA	1	97.5	17.3	98.4	97.5	0	82.8	6	100	50	100	100	50	75
CGA-357704	1	71.1	0	21.9	47.1	0	1.6							
CGA-368208	2	65.3	0	0	28.9	0	0	7	85.7	50	100	85.7	50	75
CGA-37735	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
CGA-50267	3	0	0	0	0	0	0	8	14.3	0	50	14.3	0	50
CGA-50720	1	5.8	0	0	0	0	0							
S-Metolachlor-NOA	4	81	0	45.3	52.1	0	3.1							
Terbumeton	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Terbumeton-Desethyl	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Terbuthylazine	3	17.4	0	12.5	13.2	0	1.6	8	57.1	50	50	42.9	50	0
Terbuth-Desethyl-OH	3	0	0	0	0	0	0	8	57.1	0	100	57.1	0	100
Terbuthylazine-Desethyl	3	1.7	0	17.2	0	0	1.6	8	85.7	50	50	85.7	50	50
Terbuthylazine-Hydroxy	3	0	0	0	0	0	0	8	57.1	50	100	28.6	0	100
Terbutryn	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Fungicides et TP														
Boscalid	3	100	100	65.6	99.2	100	9.4	8	100	100	100	100	50	100
Tebuconazol	3	100	61.5	96.9	100	25	78.1	8	100	100	100	100	100	100
Insecticides et TP														
Acetamiprid	2	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0
IM-1-4	2	0	0	0	0	0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Carbofuran	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0

	Dissous							Particulaire						
	LD/LQ[a]	FD UP1[b]	FD UP2	FD DO	FQ UP1[c]	FQ UP2	FQ DO	LD/LQ[a]	FD[b] UP1	FD UP2	FD DO	FQ[c] UP1	FQ UP2	FQ DO
Carbofuran-3-OH	2	0	0	0	0	0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Chlorpyrifos	4	0	0	0	0	0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TCP (3,5,6-trichloro-2-pyridinol)	1	1.7	1.9	3.1	0	0	1.6	6	100	50	100	100	50	100
CPO (Chlorpyrifos oxon)	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Clothianidin	2	0	0	0	0	0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TZMU (Thiazolyl methylurea)	4	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0
Dimethoate	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Fenthion	1	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
Fenthion oxon	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Fenthion sulfone	1	0	0	0	0	0	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fenthion sulfoxide	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Fenthion-Oxon-Sulfon	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Fipronil	3	0	0	0	0	0	0	8	28.6	0	0	14.3	0	0
Fipronil-Desulfinyl	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Fipronil-Sulfide	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Fipronil-Sulfone	3	0	0	0	0	0	0	8	28.6	0	50	28.6	0	50
Imidacloprid	2	1.7	9.6	0	0	5.8	0	7	100	50	50	100	50	50
Imidacloprid-Urea	3	0	0	0	0	0	0	8	0	50	0	0	0	0
Imida-Olefin	5	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
Imidacloprid-Desnitro	3	0	0	0	0	0	0	8	100	50	100	100	50	100
6-Chloronicotinic-Acid	1	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
Omethoate	3	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0
Thiamethoxam	2	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0

[a]Limites de détection et limites de quantification sont, respectivement et en µg/L: [1] 0.01 et 0.02, [2] 0.005 et 0.01, [3] 0.0025 et 0.005, [4] 0.0025 et 0.05, [5] 0.05 et 0.1, [6] 0.06 et 0.03, [7] 0.03 et 0.015, [8] 0.015 et 0.0075, [9] 0.15 et 0.075, [10] 0.15 et 0.3, [11] 0.033 et 0.1, [12] 0.0083 et 0.025, [13] 0.1 et 0.2

[b]FD: Fréquences de détection (>LOQ) des 88 molécules analysées (%)

[c]FQ: Fréquences de quantification (>LOD) des 88 molécules analysées (%)

Pour les produits de transformation, OXA pour acide oxo acétique, ESA pour acide éthane sulfonique et NOA pour acide anilino propanoïque

Annexe 4. Limites de quantification (LOQ) et limites de détection (LOD) dans l'eau ainsi que les sédiments/matières en suspension.

	Eau		Sédiments			
Composé	**LQ (ng/L)**	**LD (ng/L)**	**LD (ng/L)**	**LQ (ng/L)**	**LQ (pg/g)**	**Rendements**
2-6 dichlorobenzamide	20	10	30	60	120	66%
6 chloronicotinic acid	20	10	30	60	120	87%
Acetamiprid	10	5	15	30	60	49%
Acetochlor OXA	10	5	15	30	60	93%
Acetochlore	20	10	30	60	120	60%
Alachlor OXA	10	5	15	30	60	75%
Alachlor	20	10	30	60	120	0%*
Alachlor-acetochlor ESA	10	5	15	30	60	164%
Atrazine	5	2,5	7,5	15	30	66%
Atrazine-2-hydroxy	10	5	15	30	60	210%
Bentazon	5	2,5	7,5	15	30	98%
Bentazone-methyl	10	5	15	30	60	41%
Benzamide	50	25	75	150	300	134%
Boscalid	5	2,5	7,5	15	30	64%
Carbofuran	5	2,5	7,5	15	30	62%
Carbofuran-3-OH	10	5	15	30	60	0%*
CGA 357704	20	10	30	60	120	0%*
CGA 368208	10	5	15	30	60	138%
CGA 37735	5	2,5	7,5	15	30	76%
CGA 50267	5	2,5	7,5	15	30	51%
CGA 50720	20	10	30	60	120	0%*
Chloridazon	5	2,5	7,5	15	30	0%*
Chlorotoluron	5	2,5	7,5	15	30	81%
Chlorpyrifos	50	25	75	150	300	0%*
Chlorthiamid	50	25	75	150	300	0%*
Clothianidine	10	5	15	30	60	0%*
CPO	5	2,5	7,5	15	30	88%
DEA	10	5	15	30	60	134%
DEA-OH	10	5	15	30	60	0%*
DEDIA	20	10	30	60	120	80%
desmethyl isoproturon	5	2,5	7,5	15	30	54%
DIA	10	5	15	30	60	78%
DIA-OH	20	10	30	60	120	29%
Didesmethyl isoproturon	5	2,5	7,5	15	30	77%
Dimethachlor ESA	5	2,5	7,5	15	30	118%
Dimethachlor OXA	50	25	75	150	300	47%
Dimethachlor	5	2,5	7,5	15	30	111%
Dimethenamide ESA	5	2,5	7,5	15	30	98%
Dimethenamide OXA	20	10	30	60	120	48%
Dimethenamide	10	5	15	30	60	88%
Dimethoate	5	2,5	7,5	15	30	74%
DPC	200	100	300	600	1200	0%*
Fenthion oxon sulfone	5	2,5	7,5	15	30	206%
Fenthion oxon sulfoxide	5	2,5	7,5	15	30	228%
Fenthion oxon	5	2,5	7,5	15	30	97%
Fenthion sulfone	20	10	30	60	120	0%*

	Eau		Sédiments			
Composé	**LQ (ng/L)**	**LD (ng/L)**	**LD (ng/L)**	**LQ (ng/L)**	**LQ (pg/g)**	**Rendements**
Fenthion sulfoxide	5	2,5	7,5	15	30	136%
Fenthion	20	10	30	60	120	86%
Fip desulfinyl	5	2,5	7,5	15	30	47%
Fipronil side	5	2,5	7,5	15	30	28%
Fipronil sone	5	2,5	7,5	15	30	22%
Fipronil	5	2,5	7,5	15	30	86%
Flufenacet ESA	5	2,5	7,5	15	30	129%
Flufenacet OXA	10	5	15	30	60	0%*
Flufenacet	5	2,5	7,5	15	30	118%
IM-4	10	5	15	30	60	0%*
Imida olefin	100	50	150	300	600	64%
Imidacloprid desnitro	5	2,5	7,5	15	30	47%
Imidacloprid urea	5	2,5	7,5	15	30	181%
Imidacloprid	10	5	15	30	60	62%
Isoproturon	5	2,5	7,5	15	30	76%
MCPA	10	5	15	30	60	75%
Me-DPC	10	5	15	30	60	71%
Metazachlor ESA	20	10	30	60	120	106%
Metazachlor	5	2,5	7,5	15	30	99%
Metazachlore OXA	20	10	30	60	120	80%
Metolachlore ESA	5	2,5	7,5	15	30	72%
Metolachlore OXA	20	10	30	60	120	79%
Metsulfuron-methyl	5	2,5	7,5	15	30	150%
MMTA	50	25	75	150	300	38%
Omethoate	5	2,5	7,5	15	30	97%
Prosulfocarb	5	2,5	7,5	15	30	25%
Saccharin	20	10	30	60	120	38%
S-metolachlor	5	2,5	7,5	15	30	110%
S-metolachlore NOA	50	25	75	150	300	0%*
TCP	20	10	30	60	120	55%
Tebuconazole	5	2,5	7,5	15	30	60%
Terbumeton Desethyl	5	2,5	7,5	15	30	92%
Terbumeton	5	2,5	7,5	15	30	70%
Terbuth-desethyl-OH	5	2,5	7,5	15	30	98%
Terbuthylazine desethyl	5	2,5	7,5	15	30	92%
Terbuthylazine hydroxy	5	2,5	7,5	15	30	221%
Terbuthylazine	5	2,5	7,5	15	30	284%
Terbutryn	5	2,5	7,5	15	30	56%
Thiamethoxam	10	5	15	30	60	153%
TZMU	50	25	75	150	300	93%

* Composés (N=14) non analysés dans le sédiment et la matière en suspension

Annexe 5. Stabilités des composés, en jours, dans les bouteilles en polyéthylène des échantillonneurs automatiques à 10 °C, 20 °C et 40 °C. En considérant des rendements de 80 à 120 % des concentrations initiales (entre 50 et 500 ng/L).

Composé	**10°C**	**20°C**	**40°C**
2,6 dichlorobenzamide	20	20	20
6 chloronicotinic acid	20	20	20
Acetamiprid	20	20	13
Acetochlor OXA	20	20	20
Acetochlore	20	3	0
Alachlor	20	20	1
Alachlor OXA	20	20	20
Alachlor.acetochlor ESA	20	20	20
Atrazine	20	20	13
Atrazine.2.hydroxy	14	20	20
Bentazon	20	20	13
Bentazone.methyl	14	2	1
Benzamide	20	8	3
Boscalid	20	3	6
Carbofuran	20	20	1
Carbofuran.3.OH	3	3	0
CGA 357704	20	20	20
CGA 368208	14	20	13
CGA 37735	20	20	20
CGA 50267	NA	20	1
CGA 50720	20	20	20
Chloridazon	20	20	8
Chlorotoluron	20	20	20
Chlorpyrifos	0	0	0
Chlorthiamid	3	1	0
Clothianidine	20	20	20
CPO	2	8	0
DEA	20	20	20
DEA.OH	20	20	8
DEDIA	20	6	14
Desmethyl isoproturon	20	20	20
DIA	20	20	20
DIA.OH	20	20	20
Didesmethyl isoproturon	20	20	20
Dimethachlor	20	20	20
Dimethachlor ESA	20	20	20
Dimethachlor OXA	20	20	20
Dimethenamide	20	20	1
Dimethenamide ESA	20	20	20
Dimethenamide OXA	20	20	20
Dimethoate	20	20	2
DPC	20	20	20
Fenthion	0	0	0
Fenthion oxon	20	1	1
Fenthion oxon sulfone	20	20	1
Fenthion oxon sulfoxide	20	8	0

Composé	10°C	20°C	40°C
Fenthion sulfone	20	20	6
Fenthion sulfoxide	0	0	0
Fip desulfinyl	20	20	0
Fipronil	20	3	0
Fipronil side	20	1	0
Fipronil sone	20	1	0
Flufenacet	20	8	2
Flufenacet ESA	14	20	20
Flufenacet OXA	14	20	20
IM.1.4	20	20	3
Imida olefin	20	20	20
Imidacloprid	20	20	20
Imidacloprid desnitro	1	6	6
Imidacloprid urea	20	6	6
Isoproturon	20	20	6
MCPA	20	20	20
Me.DPC	20	20	20
Metazachlor	20	20	20
Metazachlor ESA	20	20	20
Metazachlore OXA	8	20	20
Metolachlor	14	20	2
Metolachlore ESA	20	20	20
Metolachlore OXA	20	20	20
Metsulfuron.methyl	20	20	20
MMTA	14	0	0
Omethoate	4	2	0
Prosulfocarb	0	0	0
S.metolachlore NOA	14	20	13
Saccharin	20	20	20
TCP	20	20	8
Tebuconazole	20	1	1
Terbumeton	20	13	0
Terbumeton Desethyl	20	20	20
Terbuth.desethyl.OH	20	6	6
Terbuthylazine	20	3	1
Terbuthylazine desethyl	20	20	20
Terbuthylazine hydroxy	20	20	20
Terbutryn	3	1	0
Thiamethoxam	20	13	20
TZMU	20	20	20

Annexe 6. Barrage fishponds, a funnel effect for metal contaminants on headwater streams.

Environmental Science and Pollution Research
https://doi.org/10.1007/s11356-019-07195-3

RESEARCH ARTICLE

Barrage fishponds, a funnel effect for metal contaminants on headwater streams

François Le Cor [1,2] · Sylvain Slaby [1] · Juliette Gaillard [1,3] · Xavier Dauchy [1,2] · Cyril Feidt [1] · Damien Banas [1]

Received: 30 September 2019 / Accepted: 27 November 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Fishponds are man-made shallow water bodies that are still little studied because of their small size. They represent high value ecosystems, both environmentally (biodiversity hotspot) and economically (fish production). They can have a high place on the hydrographic network, so their influence on water quality is of first importance for rivers and water bodies located downstream and monitored under the Water Framework Directive. These small water bodies can be a source of contaminants during draining period or an efficient buffer for pesticides. We wanted to evaluate whether these ponds could also be a remediation tool against metals by following the annual evolution of upstream/downstream flows. Cadmium, copper, lead and zinc concentrations were quantified in the dissolved phase upstream and downstream of three ponds, each one having a specific agricultural environment (traditional or organic). Metal concentration was quantified in sediments and water. For the dissolved phase, the predictive non-effect concentration was often exceeded, suggesting an environmental risk. Results highlighted also greater quantity of metals at the downstream of the pond compared to the upstream, suggesting remobilization into the ponds or direct cross-sectional contributions from the watershed (e.g. runoff from crops) or even remobilization. Regarding sediments, minimal contamination was shown but a high mineralogical variability. No buffer effect of ponds, which could reduce the risk of acute or chronic toxicity, was detected.

Keywords Shallow lakes · Dissolved phase · Fishponds · Sediments · Environmental contaminations · Flux

Introduction

Historically, France has been exposed to metal contamination from various anthropogenic activities, such as metallurgy (Sterckeman et al. 2000; Douay et al. 2008), mining (Audry et al. 2004; Escarré et al. 2011), intensive agriculture (Chopin et al. 2008; Banas et al. 2010) and livestock production (L'Herroux et al. 1997), hunting activities (Pain and Amiard-Triquet 1993) and also world wars (Bausinger et al. 2007; Gorecki et al. 2017). Concerning agriculture, the Lorraine region (North-eastern France) is largely occupied by agricultural lands, which represent 48.6% of the total region's surface (Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation 2015). However, it is well known that this activity is a source of metal pollution induced by the use of mineral fertilizers, such as phosphate fertilizers (Nziguheba and Smolders 2008). Then, world wars are also significant sources of metal contaminants in the Lorraine region. The two world wars have sustainably transformed landscapes and ecosystems. If we only consider the First World War, 1 billion shells and ammunitions were fired in Europe (Gorecki et al. 2017), and about 1.7 billion tons of unfired ammunitions were left at the Armistice (Hubé 2017). These amounts represent an important source of metal pollution. Yet, one of the main sources remains industrial activities since the industrial revolution (beginning of the nineteenth century). According to the INERIS (French National Institute for Industrial Environment and Risks), there is a

François Le Cor and Sylvain Slaby contributed equally to this work.

Responsible editor: Stuart Simpson

✉ Sylvain Slaby
sylvain.slaby@univ-lorraine.fr

[1] URAFPA, Unité de Recherche Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux, Université de Lorraine, INRA, 2 Avenue de la Forêt de Haye, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54500 Nancy, France

[2] LHN, Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, ANSES, 40 Rue Lionnois, 54000 Nancy, France

[3] Present address: EPOC, Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux, Université de Bordeaux, UMR CNRS 5805, Allée Geoffroy Saint-Hilaire, 33615 Pessac, France

Published online: 21 December 2019

300% increase in metal requirements in the last 50 years and a threefold increase in the environmental contaminations by metal such as cadmium, copper, lead or zinc since the industrial era (INERIS 2006). However, the metal contamination began largely before the industrial revolution. In Lorraine, the coal mining basin was exploited between the 18th and 20th centuries but there are evidences of steel activities dating from the Middle Age during the fourth century (Leroy et al. 1990). From this period and until the Steel Crisis in the 1970s, this region was the place of a high production of steel (Sinou 1977).

The toxicity of Cd, Cu, Pb and Zn, their high productions (extraction/production volume) and uses, their occurrence in the aquatic environment and resulting human exposure led to their mention in substance priority lists established by environmental or public health agencies such as the US Environmental Protection Agency (2014) or the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2017). The European Water Framework Directive (WFD) was set to coordinate actions of the European Union members to preserve and improve the good status of surface waters and groundwaters. It also considers Cd, Pb and their associated compounds as priority substances presenting a real risk to, or through, the aquatic environment (The European Parliament and the Council 2008). Both metals are non-essential. They do not have a known biological role and their toxicity increases with their concentration. On the contrary, Cu and Zn have biological functions at certain concentrations. They are, for example, involved in numerous biological activities and process such as proteins or enzymes functioning (Ruel and Bouis 1998; Grotz and Guerinot 2006; Osredkar and Sustar 2011). For this kind of metals, biological impairments can be observed when an organism suffers from a lack of these elements or is exposed to high concentrations. Numerous toxic effects of Cd, Cu, Pb and Zn have been reported on aquatic organisms. For example, review articles described that they are all recognized to cause deformities (Sfakianakis et al. 2015), disturbances in haematology and glycogen reserves (Javed and Usmani 2014) in fishes or to alter reproductive or developmental parameters in amphibians (Slaby et al. 2019).

The Lorraine region is characterized by a high density of barrage ponds (Le Queré and Marcel 1999). These man-made water bodies support an economic activity through fish production. Unlike intensive aquaculture systems, as trout farming, which engender large amount of waste and influence ecosystem quality (Sidoruk and Cymes 2018; Sidoruk 2019), fish production in the studied site is performed in an extensive way. This traditional fishery is characterized by the absence of supplementary food and a lower fish density. By preventing the landscape closure, maintenance of these shallow waters contributes to wetland conservation (Blayac et al. 2014). At the landscape level, they constitute privileged habitats with a wide species diversity (Scheffer et al. 2006; Broyer and Calenge 2009). For example, a comparison between river, stream, ditch and pond diversity, in an agricultural landscape in Britain, showed that ponds supported higher plant and macroinvertebrate diversities and more uncommon species compared to other waterbodies types at a regional level (Williams et al. 2004). Concerning bird diversity, there is a positive impact in agricultural area of the Lublin region in Poland regarding fishpond complexes (Nieoczym 2010). However, fishponds have negative effects on the environment and are considered as disruptors of the ecological continuum and responsible for greater water evaporation (Blayac et al. 2014). Also, fish management practices consisting to discharge the whole pond water volume, in order to catch fish, can be a source of nitrogen and phosphorus for downstream systems (Banas et al. 2002a, 2008).

Shallow lakes and small impounded waterbodies (i.e. surface area lower than 0.5 km^2) are not taken into account by the WFD, and few studies were interested in their ecological role or their environmental quality. Nevertheless, in France, small water bodies represent the majority of the lacustrine area surface (Bartout et al. 2015). At the national scale, among the estimated 4,239,003 km^2 covered by lakes, up to 1,818,100 km^2 correspond to waterbodies smaller than 1 km^2 (Downing et al. 2006). In this context, the study was conducted not only to better understand pond impacts on the global environment but also to assess the quality of these aquatic habitats located at the very beginning of the hydrographic network (1st-order streams; Strahler 1952). Previous results obtained in our laboratory showed the potential of fishponds to decrease pesticide peak concentrations between the upstream station (UP) and the downstream station (DO) of the ponds (Gaillard et al. 2014). The aims of the present work were to assess UP and DO metal flows. For this purpose, Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in water and sediment matrices, obtained from the sampling campaign realized in the previous study, were analysed in the same three ponds located in the Lorraine region (Gaillard et al. 2014). This work could bring us insights about potential beneficial buffer effect of ponds, as observed in our previous study on organic pollutants, and information about water quality in headwater streams.

Materials and methods

Sampling sites

Study sites were located in the Lorraine region (FR) on the Seille river watershed (Fig. 1). These shallow lakes are a part of the landscape since the thirteenth century, when they were built by monks to produce fish (Billard 2010). Today, they provide around 130 kg of fish per hectare (Banas et al. 2008). This region is characterized by an annual air temperature of

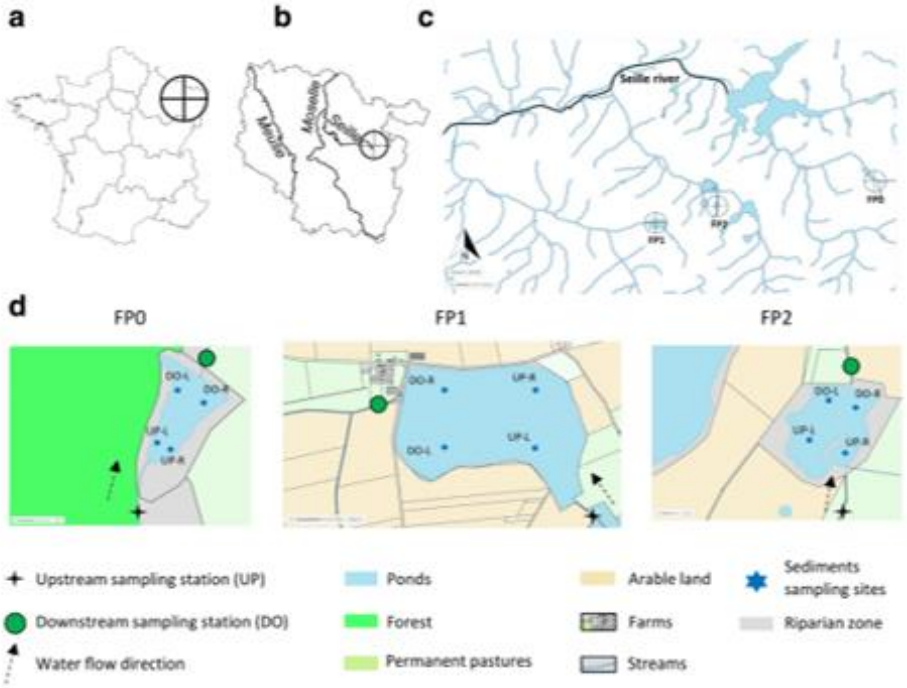


Fig. 1 Location of the studied ponds (**a** France, **b** Lorraine, **c** ponds positions on the Seille river catchment) and land use, water flows direction and sampling sites around the three dam ponds (**d**)

10.7 °C, with an average minimum of 2.2 °C in January and an average maximum of 19.7 °C in July. Regarding precipitation, the zone is in the average (775 mm/year) of France (800 mm/year), but it increased during the studied period (2013–14) with 946 mm and 29 heavy rainfall events (above 10 mm; 30-year average, meteorological station of Château-Salins, Météo-France).

Three fishponds were selected following these main criteria: (a) a single tributary is identified to be the main water source of each pond, (b) water sampled during the whole year characterizes the catchment and (c) different kinds of land use are identified (forests and agricultural fields). Table 1 sums up the study site characteristics. Watershed areas were 0.64 km^2 for FP0, 3.45 km^2 for FP1 and 0.86 km^2 for FP2. Catchments of FP1 and FP2 were mainly agricultural (respectively 82 and 88% of pastures and arable lands), whereas FP0 was characterized by a forest type catchment (64%) with few arable lands (34%). The biggest pond was FP1 with 0.316 km^2, followed by FP2 with 0.044 km^2 and FP0 with 0.011 km^2. Due to their locations, the sub-catchments drained to UP were estimated to 81, 51 and 50% of the total catchment for FP0, FP1 and FP2, respectively (Billiard 2010). Concerning the outflow rates, the annual averages were 494 ± 44 m^3/day in FP0, 3191 ± 313 m^3/day in FP1 and 419 ± 54 m^3/day in FP2. Nominal water residence time estimations, calculated as the pond's volume divided by the mean outflow, were 37, 178 and 95 days for FP0, FP1 and FP2, respectively (Gaillard et al. 2014). Physicochemical parameters (temperature, pH, dissolved oxygen and conductivity) measured at UP and DO of each pond are given in Table 1. Regarding the functioning of the ponds, according to the fishery practices or the season, the flow at DO was greatly reduced. Indeed, after the fish harvest, resulting from the opening gate located on the dam to discharge the entire water volume into the downstream river, the gate was closed and the flows decreased drastically at DO (Nov. 2013 in FP0 and FP1 and Dec. 2013 in FP2). The persistence of a slight flow was due to low leaks through the dams. Then, the ponds were filled with inlet water carried by upstream rivers, which a large part was recorded at UP. We also observed a large decrease of the flows due to summer weather which could bring this value to 0 m^3/day (for example at the DO of FP0).

In the Lorraine region, shallow water bodies are still used for fish production, mainly in an extensive way (no additional feed given). During the experimentation time, FP0, FP1 and FP2 were filled with four main species: common carp (*Cyprinus carpio*), tench (*Tinca tinca*), roach (*Rutilus rutilus*) and rudd (*Scardinius erythrophthalmus*). Carps and tench will feed on macroinvertebrates of the sediment while roach and rudd will feed on pelagic macroinvertebrates.

Sampling design and quantification of metals in water

UP and DO of each pond were equipped with automatic water samplers (SD-900 Sigma) (Fig. 1). At DO, water samplers exclusively took water coming out of the ponds. Water was sampled approximately every 15 days at UP and DO from

Table 1 Study site characteristics

	FP0		FP1		FP2	
Watershed						
Area (km^2)	0.64		3.45		0.86	
Land use	Forest (64%)		Arable land (82%)		Arable land (84%)	
Pond						
Area (km^2)	0.011		0.316		0.044	
Outflow rate (m^3/day)[a]	494 ± 44		3191 ± 313		419 ± 54	
Nominal residence time (day)	37		178		95	
GPS position	48° 45' 42.808" N 6° 49' 31.7643" E		48° 44' 52.152" N 6° 42' 19.534" E		48° 45' 17.543" N 6° 44' 17.974" E	
	UP	**DO**	**UP**	**DO**	**UP**	**DO**
Streams						
Temperature (°C)[a]	10.8 ± 2.2	12.4 ± 2.8	11.9 ± 2.4	13.7 ± 2.9	11.6 ± 2.3	12.5 ± 2.5
pH[a]	7.8 ± 1.6	8 ± 1.6	7.8 ± 1.5	8.2 ± 1.7	7.8 ± 1.5	7.7 ± 1.5
Dissolved oxygen (mg/L)[a]	8.7 ± 1.7	8.6 ± 1.7	8.3 ± 1.6	8.7 ± 1.8	8.5 ± 1.7	7.4 ± 1.4

[a] Expressed as mean ± SEM

March 25, 2013 to March 14, 2014 (this period is rounded to 1 year in the manuscript). For each pond, two automatic water samplers were used (one at the UP and one at DO) to collect 24 h composite samples (each sample is a mix of 24 aliquots). The 1-year sampling campaign leads to the collection of 150 samples, regardless of weather conditions and water flows (time based sampling strategy). All samples were filtered (GF/A filters; 0.45 µm) on site and stored in 50-mL polypropylene Falcon tubes at 4 °C quickly to avoid the sorption of metals. Within 24 h, samples were acidified with HNO_3 (3%) at the laboratory. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations were determined in dissolved phase by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) performed by the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, FR). Cd, Pb, Cu and Zn were detected in all samples. Limits of quantification of Cd, Cu, Pb and Zn were 0.006, 0.017, 0.04 and 1 µg/L, respectively. UP and DO flows were intermittent, so sample numbers could be different between the sampling locations. Samplers collected 19, 17 and 19 water samples at UP and 19, 18 and 19 at DO for FP0, FP1 and FP2, respectively. In the same time, the water flow was continuously monitored with recording every 15 min over the studied period at each sampling point.

Sampling design and quantification of metals in sediment

Sediment samplings were performed with a standard Eckman grab at four sites in each pond in May 2014. Sampling sites were all located in high sedimentation zones (Banas et al. 2001, 2002b) and equally distributed between the right and left banks of the main channel in UP (UP-R and UP-L) and DO (DO-R and DO-L) (Fig. 1). UP-R and UP-L were located at 3 m of the helophytic vegetation while DO-R and DO-L were in open water at equal distance from the main channel and the banks of the pond (riparian zone). At each point, the sampling was made twice. Homogenized mixtures were washed off the biggest particles (rocks, leaves, branches …) using a sieve with a 2-mm mesh before being ground, freeze dried and stocked at room temperature. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations were assessed by inductively coupled plasma optic emission spectroscopy (ICP-OES) according to the method described by Carignan and collaborators (Carignan et al. 2001) at the CRPG (Nancy, FR). For each fishpond, metal concentrations at the four sampling points (UP-R, UP-L, DO-R and DO-L) were averaged to obtain a representative metal concentration in the sediment and compared to sediment Predicted No Effect Concentration (PNEC) values of each metal (INERIS 2005a, b, 2011, 2016).

Enrichment factors (EF) of sediment were obtained using average metal contamination in the same geographic area and aluminium concentration as reference. EF were assessed using the following equation:

$$EF = ([M]/[Al])_{sediment}/([M]/[Al])_{reference\,area}$$

where [M] referred to metal concentration (Cd, Cu, Pb or Zn; µg/g) and [Al] referred to Al concentration (g/100 g) both measured either in the sediment of each fishpond and in the soil (30–50 cm depth layer) of reference area. A significant enrichment from anthropogenic activities was considered when the value was higher than 2; otherwise, a natural variability of the mineralogical composition of the sample was admitted (Sutherland 2000; Hernandez et al. 2003).

Al is often used to normalize metal data because it is the major component of fine-grained aluminosilicates to which an important part of trace metals is associated (Loring 1991;

Sutherland 2000). Metal concentration references were measured in soils at 30–50 cm deep in the closest areas to the drainage basin of each pond by a French soil quality monitoringnetwork (INRA, Unité INFOSOL 2014). We expected low anthropogenic perturbations at this depth, thus representing natural pedo-geochemical background. For FP0, soil surrounding the pond is a silty soil type occupied by deciduous forest. Regarding FP1 and FP2, a Keuper marl soil surrounds both ponds and it was occupied by a 3-year crop rotation (mainly rape, corn, barley).

Statistical analysis

Differences between annual average concentrations of each metal in water at UP and DO of FP0, FP1 and FP2 were determined using paired samples *t* tests. Student's *t* tests for one sample were performed to compare the average concentrations contained in freshwater to the PNEC of each metal (INERIS 2005a, b, 2011, 2016). From metal concentrations in water assessed along the year approximately every 2 weeks and daily averaged water flows, we estimated a daily flux for each metal. For that purpose, we assumed that concentrations were constant during a period around the measure. One period corresponded to the half time between the concentration assessment moment from the preceding and the following measures. For each sampling stations, 355 daily fluxes were estimated for Cd, Cu, Pb and Zn from March 25, 2013 to March 14, 2014. Paired samples *t* tests were used to assess differences between UP and DO in FP0, FP1 and FP2 concerning metal flux. All over the document, results are expressed as mean ± standard error of the mean (SEM). All statistical analysis and graphical representations were obtained with R software (version 3.5.1—The R Foundation for Statistical Computing, 2018).

Results

Metal concentrations

Statistical analysis did not reveal significant differences between UP and DO metal concentrations in dissolved phase of all fishponds (Fig. 2). For Cd, concentrations were approximately similar at UP and DO (for UP and DO, respectively: 0.02 ± 0.001 and 0.02 ± 0.003 μg/L for FP0; 0.01 ± 0.002 and 0.01 ± 0.002 μg/L for FP1; 0.01 ± 0.001 and 0.01 ± 0.002 μg/L for FP2). These values, as well as the maximum concentrations observed during the whole study period, never reached the PNEC of Cd (0.19 μg/L; Fig. 2a). Cu concentrations were 2 ± 0.3 and 2.3 ± 0.2 μg/L, 0.8 ± 0.1 and 0.9 ± 0.2 μg/L for FP1 and 1.4 ± 0.2 and 1.5 ± 0.3 μg/L for FP2, at UP and DO, respectively. The maximum concentration measured at UP and DO in FP0 (UP 4.4 μg/L, DO 4.3 μg/L), FP1 (UP 2.4 μg/L, DO 3.3 μg/L) and FP2 (UP 3.5 μg/L, DO 5.9 μg/L) always exceeded the PNEC (1.6 μg/L). These values were recorded during the spring of 2013, except in DO of FP0 where the highest Cu concentration was recorded in November 2013. In addition, for FP0, the average Cu concentrations also exceeded the PNEC at UP and DO (only in a significant way at DO; $p < 0.01$; Fig. 2b). Pb was assessed at concentrations of 0.3 ± 0.1 and 0.3 ± 0.1 μg/L for FP0, 0.1 ± 0.02 and 0.1 ± 0.03 μg/L for FP1 and 0.1 ± 0.02 and 0.3 ± 0.1 μg/L for FP2, at UP and DO, respectively. The mean concentrations of Pb never reached the PNEC (0.41 μg/L). The Pb maximum concentrations at UP (0.8 μg/L) and DO (1 μg/L) from FP0, as well as DO (2.4 μg/L) from FP2, were above this threshold during the spring of 2013 (Fig. 2c). At last, concerning Zn, concentrations were 6.7 ± 0.8 and 9.6 ± 2.6 μg/L for FP0, 6.2 ± 1.6 and 6.2 ± 0.7 μg/L for FP1 and 6.3 ± 1 and 7 ± 1 μg/L for FP2 for UP and DO, respectively. All the Zn maximal concentrations measured exceeded the PNEC estimated at 7.8 μg/L during spring 2013 (FP0, UP 14.8 μg/L, DO 53.1 μg/L; FP1, UP 29.1 μg/L, DO 10.2 μg/L; FP2, UP 18 μg/L, DO 18.4 μg/L). Average concentration assessed in DO of FP0 also reached the PNEC but not significantly (Fig. 2d).

Metal flux

Comparisons between UP and DO of each fishpond highlighted a significant greater amount of metal assessed in dissolved phase at DO than at UP, except for FP1 concerning Cd ($p = 0.067$; Fig. 3). In that case, Cd fluxes were 0.02 ± 0.001 g/day at UP and 0.02 ± 0.001 g/day at DO. In other ponds, Cd fluxes were 0.004 ± 0.0004 and 0.01 ± 0.001 g/day for FP0 ($p < 0.01$) and 0.003 ± 0.0002 and 0.01 ± 0.001 g/day in FP2 ($p < 0.01$), at UP and DO, respectively (Fig. 3a). Cu fluxes were 0.6 ± 0.04 and 1.1 ± 0.1 g/day for FP0 ($p < 0.001$), 1.7 ± 0.1 and 2 ± 0.1 g/day for FP1 ($p < 0.05$) and 0.4 ± 0.04 and 0.7 ± 0.1 g/day for FP2 ($p < 0.01$), at UP and DO, respectively (Fig. 3b). Then, Pb fluxes calculated were 0.1 ± 0.01 and 0.2 ± 0.03 g/day in FP0 ($p < 0.001$), 0.1 ± 0.01 and 0.4 ± 0.03 g/day in FP1 ($p < 0.001$) and 0.03 ± 0.003 and 0.2 ± 0.03 g/day in FP2 ($p < 0.001$), at UP and DO, respectively (Fig. 3c). At last, Zn fluxes were 1.6 ± 0.1 and 3.2 ± 0.3 g/day in FP0 ($p < 0.001$), 11.4 ± 0.6 and 16.9 ± 1.3 g/day in FP1 ($p < 0.001$) and 1.6 ± 0.1 and 2.9 ± 0.4 g/day in FP2 ($p < 0.001$), at UP and DO, respectively (Fig. 3d). The highest flux was always assessed during spring 2013 for all metals, except in FP2 for Cd in UP (Nov. 13) and Zn in UP and DO (Dec. 13/Jan. 14).

Enrichment factor and metal concentrations in sediment

Enrichment factors, calculated from average concentrations in pond sediments and in surrounding soils for Cd, Cu, Pb and

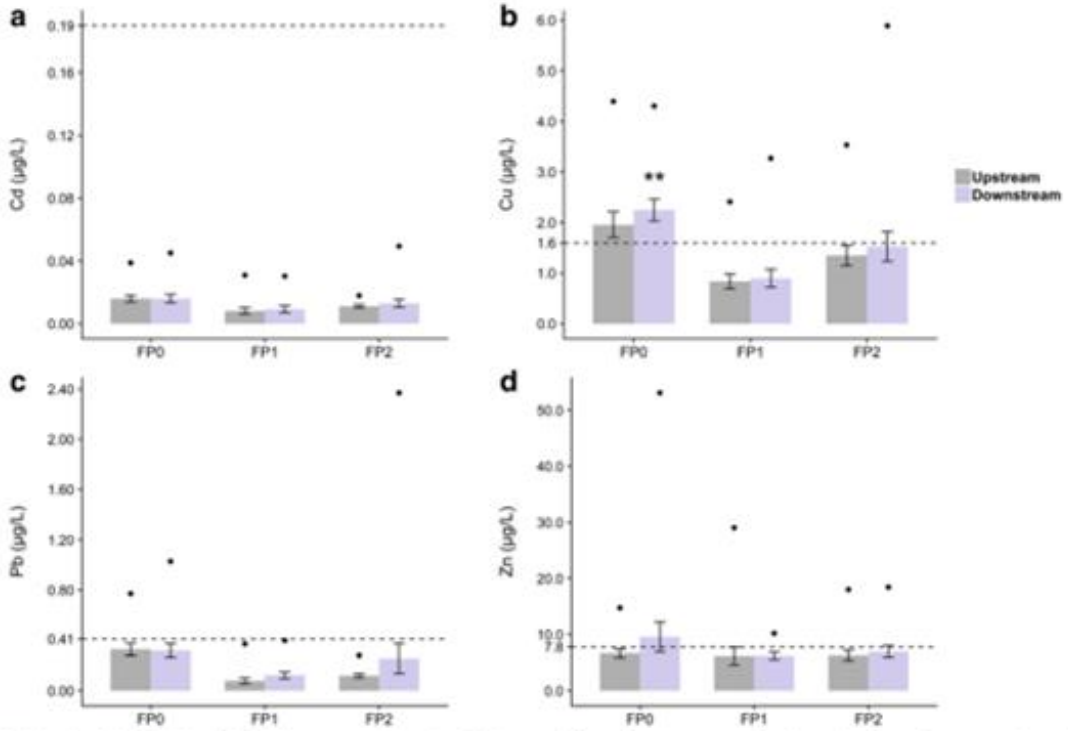


Fig. 2 Cd (**a**), Cu (**b**), Pb (**c**) and Zn (**d**) concentrations (µg/L) in dissolved water at UP and DO in FP0, FP1 and FP2. Results are expressed as mean ± SEM. Maximum concentrations per station are represented by black dots and PNEC of metal by dotted line. Differences between metal concentrations of UP and DO of each fishpond were assessed using paired samples *t* tests (no significant difference found). Comparisons of the average concentrations of metals contained in freshwater to the PNEC were realized by performing Student's *t* tests for one sample (** $p < 0.01$)

Zn for each fishpond, are given in Table 2. A significant enrichment from anthropogenic activities of Cd in FP0, FP1 and FP2 was highlighted. Regarding Cu, Pb and Zn enrichment factors, values suggested no or minimal contamination but a natural variability of the mineralogical composition. The estimated PNEC for Cu (0.8 mg/kg) and Zn (37 mg/kg; INERIS 2005a, b) were exceeded by the determined concentrations in the sediment of all fishponds (Table 2). Conversely, the PNEC of Cd (2.3 mg/kg) and Pb (53.4 mg/kg; INERIS 2011, 2016) were not reached.

Discussion

The aim of this work was to better understand the impacts of lentic aquatic systems on the quality of running water. We determined if an improvement of water quality between UP and DO occurred regarding metals. Our previous study highlighted a buffer role of barrage fishponds resulting in a reduction of pesticide peak concentrations (Gaillard et al. 2014). In this former study, based on the same sampling campaign, despite the fact that only the main entry was considered, because of logistical limitations, we could still observe a significant buffer effect. The results were totally different for metals, and the buffer effect was not shown (Fig. 2). A greater quantity of metal was observed at DO compared to UP, regardless of the kind of element or the studied fishpond. The samplers at UP were located to avoid ebb of the pond while optimizing the sampled catchment area. On the contrary, at DO, the entire catchment was monitored as lateral waters were collected too. It could explain partially the higher quantity of dissolved metals in the output flows (Fig. 3). Metals can also reach DO from all around the ponds by runoff from agricultural fields. This limitation might as well influence the difference between UP and DO in metal concentrations (Fig. 2). In addition, the sampling strategy, which was fitted to follow 3 different ponds simultaneously during a complete year, may be lacking of accuracy to reflect the variability of concentrations between UP and DO. Nevertheless, former studies demonstrated that fishponds could also be reservoirs for different components, such as nitrogen and phosphorus which are released during the emptying of the pond (Banas et al. 2002b, 2008). In the present work, maximum concentrations of metals were observed mainly during spring season while draining of the ponds for fish production happens during late winter. We can explain the decreasing concentrations of nutrients and pesticides at DO because these compounds can be partly assimilated or metabolized through physical processes

(e.g. photodegradation) or biological processes (e.g. bacterial activity). Since metals are conservative contaminants, these processes cannot induce degradation of the compound. Only a modification of the metal speciation could be induced by the pond and would require a specific study.

In our study, atmospheric inputs were not estimated, but it is well known that metals can be transported over very long distances and impact environment far from their emission points (Steinnes and Friedland 2006). Another study, which took place 200 km from our study sites, showed that particles (< 10 μm) from the atmosphere could be contaminated to Cd and Pb (Malherbe et al. 2017). Globally, in the 1990s, the Pb concentrations were higher than the quality threshold (0.25 μg/m^3) but decreased until the end of the study in 2012. Concerning Cd, concentrations never reached the quality threshold (5 ng/m^3) and decreased until 2012. Yet, regarding watershed sizes compared to fishpond areas, it seems unlikely that direct atmospheric depositions explained alone the observed difference between UP and DO. Indeed, even for the largest pond (FP1, area of 0.316 km^2) and with significant annual precipitation (i.e. 946 mm recorded during the study), assuming that Pb and Cd reached these thresholds (i.e. 0.25 μg/m^3 and 5 ng/m^3, respectively), the direct contribution of the rain on the pond would be at most 0.07 g of Pb and 0.0015 g of Cd. These maximum annual contributions are lower than intakes recorded during a single day at UP.

It is well known that pH influences the release and the bioavailability of metals release from particulate phase in waters or from sediments (Bourg and Loch 1995). It has been proved that adsorption of Cd, Cu and Zn increases in alkaline conditions due to binding to suspended particles as hydroxides (Serpaud et al. 1994; Cappuyns and Swennen 2008). In the studied ponds, during the sampling campaign, no pH variation was observed (or detected) between UP and DO (Table 1). Thus, in that case, we cannot conclude that the bioavailability of metal increased at DO due to pH. In the same way, no high variation in dissolved oxygen explaining metal desorption was observed during the study period. However, as previously mentioned, the largest downstream releases of metals were measured mainly during spring season which corresponds to the phytoplankton bloom period. During this period, decomposition of organic matter settling on the sediment results in a large depletion in dissolved oxygen in the deepest water layers and in the sediment which are likely to induce desorption of metals from sediments (Banas et al. 2002b, 2010). This hypothesis and the processes involved in the release of metals from the sediments in the ponds would need to be studied in further works. Globally, during the entire study period, our pH conditions might account for the low Cd concentrations in spite of many sources of contamination in the Lorraine region (i.e. metallurgic and agricultural activities). However, in contrary to Cd, Pb and Zn, the Cu mobility can also increase (Cappuyns and Swennen 2008) and could explain the quantified concentrations in our water samples.

Comparison of metal concentrations in water to PNEC values also suggested a high contamination of certain elements and significant environmental risks. In fact, in dissolved concentrations in water, not only all maximum Pb and Zn concentrations, but also the average Pb concentration in DO of FP0, exceeded the PNEC. This suggests that at least once a year, a potential environmental risk could have occurred (Fig. 3). In the same way, Cu maximum concentrations were higher than the PNEC in FP0 and at DO of FP2. Fishponds are often recognized as biodiversity hotspots at the landscape scale (Williams et al. 2004; Scheffer et al. 2006; Nieoczym 2010). Nevertheless, it is necessary that environmental management applied to these small water bodies is in accordance with potential ecological services. The studied sites showed a high metal contamination from anthropogenic activities, leading to poor ecological status. Located in the same region but closer from industrial activity, the Fensch river in the Lorraine region (FR) was considered in the 1980s as the most contaminated French river due to urbanization, high steel industry and mining activities (Montarges-Pelletier et al. 2007). However, concentrations encountered in the studied ponds could be higher than the concentrations measured in the Fensch river (Cu 3.4 μg/L, 02/2005; Pb 0.36 μg/L and Zn 41.51 μg/L, 06/2005; Montarges-Pelletier et al. 2007). Figure 3 shows that the maximum concentrations determined in our study often exceeded these values.

The estimation of the EF is often used to determine if trace metals come from anthropogenic activities or natural sources (Sutherland 2000; Hernandez et al. 2003). Our results showed a significant anthropogenic influence for Cd (Table 2). EF values oscillated between 2.87 and 4.92 depending on the fishpond, suggesting a moderate enrichment according to literature (Sutherland 2000). Phosphorus fertilizers, frequently spread on agricultural fields, were sources of contamination by Cd. Cd contents in mineral fertilizers remain unaddressed across the European Union (Ulrich 2019). Former practices in fishpond exploitation consisting to apply slag, a by-product obtained from metallurgic activity, could also be a source of contamination to metals including Cd. A few decades ago, slag treatment was common in fishponds and, even if we do not have evidence, it might occur in our study sites and could explain the Cd enrichments. Concerning other metals, a natural variability of the mineralogical composition could be admitted. However, we can notice that Cu concentrations in sediments were higher than the PNEC in all the studied sites, as Zn concentration in FP0 and FP1 (Table 2). Nevertheless, EF values for Cu did not reveal any anthropogenic input. So, we could not explain this result by past Cu treatments which were common to limit cyanobacterial blooms in fishponds (Sevrin-Reyssac and Pletikosic 1990).

Despite the importance of headwater streams, few studies provided baseline data on contamination by assessing their quality status. Most of the time, they focused on downstream

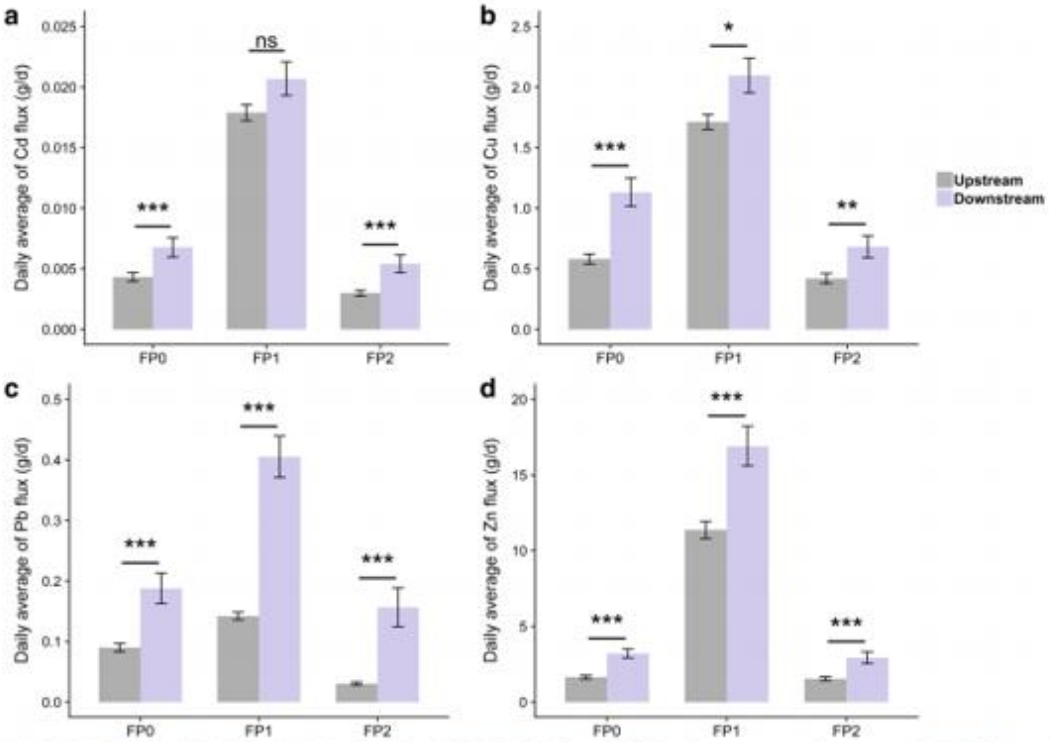


Fig. 3 Cd (**a**), Cu (**b**), Pb (**c**) and Zn (**d**) flux (g/day) at the UP and DO in FP0, FP1 and FP2. Results are expressed as mean ± SEM. Differences between metal fluxes of UP and DO of each fishpond were assessed using paired samples *t* tests (*$p<0.05$, **$p<0.01$, ***$p<0.001$, ns: non-significant)

systems (Kreuger 1998; Meybeck et al. 2007). There is no reference value concerning contamination of headwater stream regarding metals. Only particular ecosystems were considered such as mountains (Claveri et al. 1995; Zaharescu et al. 2009). However, headwater streams remain an important part of the hydrographic system by influencing the downstream water quality (Alexander et al. 2007) and thus should be more considered. This work is in continuity of Gaillard and collaborators' work showing the high contamination of the beginning of hydrographic networks by phytopharmaceutical products (Gaillard et al. 2016). The present results bring novel data on the status of agricultural headwater streams, aiming to understand ecosystem services or disservices provided by ponds. They should help improving

Table 2 Concentrations of Cd, Cu, Pb, Zn (mg/kg) and Al (g/100 g) measured in sediment ($N=4$) of FP0, FP1 and FP2 and associated enrichment factors

	Cd	Cu	Pb	Zn	Al
PNEC	2.3	0.8	53.4	37	NA
FP0					
Mean ± SEM	0.3 ± 0.01	29.4[a] ± 0.2	20.6 ± 0.4	107.1[a] ± 3.9	8.5 ± 0.2
EF	2.87	1.39	0.51	1.05	1
FP1					
Mean ± SEM	0.4 ± 0.04	16.3[a] ± 3	17.6 ± 2	64.6[a] ± 12.3	4.8 ± 0.05
EF	4.92	1.01	0.78	0.98	1
FP2					
Mean ± SEM	0.4 ± 0.01	24[a] ± 1.3	31.5 ± 1.8	94.8[a] ± 5.3	6.7 ± 0.3
EF	3.44	1.06	1.64	1.02	1

EF enrichment factor

[a] Mean concentration higher to PNEC (INERIS, 2005a, b, 2011, 2016)

management practices to avoid downstream metal contaminations. As example, previous work proved the ability of stormwater basin to avoid downstream Cu contamination by runoff water from vineyards, inducing sequestration (Banas et al. 2010). The system could also be improved with protections all around it to prevent meteorological disturbance (such as wind) leading to metal contaminant remobilization.

Conclusion

It has been previously showed that barrage fishponds are singular ecosystems. They are considered as biodiversity hotspots, buffer zones for organic pollutants and also an important part of economic activity of many regions. The present work has shown that headwater streams located in agricultural plain are contaminated not only by pesticides but also by metals. However, and keeping in mind that particulate phase was not taken into account, this study highlighted that ponds located on these streams might not be a remediation tool to improve water quality regarding metals but as an accumulation reservoir, as well as a funnel, releasing past or present metal contamination.

Acknowledgments This research was carried out within the REPONSE project, funded by the Rhin-Meuse Water Agency and the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES), and the SERVIPOND project, funded by the EcoServ metaprogramme of INRA. The authors are sincerely grateful to A. Iurétig who provided a significant help during the sampling campaign. They also thank the owners of the ponds: the Conservatory of natural areas of Lorraine, A. and H. L'Huillier and the Domaine de Lindre (CD57) for allowing us to access study sites. Then, they would like to show their gratitude to the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, FR) for the analytical expertise, the Réseau de Mesures de la Qualité des Sols (RMQS, INRA, Unité INFOSOL, Orléans, FR) for sharing metal concentrations in soil and C. Sirguey for providing her knowledge on soil contamination.

Author contributions JG and DB contributed to the study conception and design. Material preparation and data collection were performed by JG. Analysis and interpretation of data were realized by FLC, SS, XD, CF and DB. The first draft of the manuscript was written by FLC, SS and DB, and all authors participated to the critical revision. All authors read and approved the final manuscript.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2017) The ATSDR 2017 substance priority list. https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html. Accessed 1 Jun 2019

Alexander RB, Boyer EW, Smith RA, Schwarz GE, Moore RB (2007) The role of headwater streams in downstream water quality. JAWRA J Am Water Resour Assoc 43:41–59. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00005.x

Audry S, Schäfer J, Blanc G, Jouanneau J-M (2004) Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). Environ Pollut 132:413–426. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.025

Banas D, Masson G, Leglize L, Pihan J-C (2001) Sedimentation in fish ponds: estimation of total flux with new sediment traps. SIL Proceedings, 1922-2010 28:944–947. https://doi.org/10.1080/03680770.2001.11901855

Banas D, Masson G, Leglize L, Pihan J-C (2002a) Discharge of sediments, nitrogen (N) and phosphorus (P) during the emptying of extensive fishponds: effect of rain-fall and management practices. Hydrobiologia 472:29–38. https://doi.org/10.1023/A:1016360915185

Banas D, Masson G, Leglize L, Pihan J-C (2002b) Temporal variations of sedimentation in shallow freshwater systems. Arch für Hydrobiol 153:623–634. https://doi.org/10.1127/archiv-hydrobiol/153/2002/623

Banas D, Masson G, Leglize L, Usseglio-Polatera P, Boyd CE (2008) Assessment of sediment concentration and nutrient loads in effluents drained from extensively managed fishponds in France. Environ Pollut 152:679–685. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.058

Banas D, Marin B, Skraber S, Chopin EI, Zanella A (2010) Copper mobilization affected by weather conditions in a stormwater detention system receiving runoff waters from vineyard soils (Champagne, France). Environ Pollut 158:476–482. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.034

Bartout P, Touchart L, Terasmaa J et al (2015) A new approach to inventorying bodies of water, from local to global scale. DIE ERDE–Journal Geogr Soc Berlin 146:245–258. https://doi.org/10.12854/erde-146-20

Bausinger T, Bonnaire E, Preuß J (2007) Exposure assessment of a burning ground for chemical ammunition on the Great War battlefields of Verdun. Sci Total Environ 382:259–271. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.029

Billard R (2010) Derrière chez moi, y'a un étang - Les étangs, textes d'hier, regards d'aujourd'hui et de demain. Editions Quae, 304 p

Blayac T, Mathé S, Rey-Valette H, Fontaine P (2014) Perceptions of the services provided by pond fish farming in Lorraine (France). Ecol Econ 108:115–123. https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2014.10.007

Bourg ACM, Loch JPG (1995) Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In: Salomons W, Stigliani WM (eds) Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses. Springer, Berlin, pp 87–102

Broyer J, Calenge C (2009) Influence of fish-farming management on duck breeding in French fish pond systems. Hydrobiologia 637:173–185. https://doi.org/10.1007/s10750-009-9994-3

Cappuyns V, Swennen R (2008) The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. J Hazard Mater 158:185–195. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.058

Carignan J, Hild P, Mevelle G et al (2001) Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. Geostand Newslett 25:187–198. https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x

Chopin EIB, Marin B, Mkoungafoko R, Rigaux A, Hopgood MJ, Delannoy E, Cancès B, Laurain M (2008) Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (Vitis vinifera L.) in the Champagne region of France.

Environ Pollut 156:1092–1098. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.04.015

Claveri B, Guérold F, Pihan JC (1995) Use of transplanted mosses and autochthonous liverworts to monitor trace metals in acidic and non-acidic headwater streams (Vosges mountains, France). Sci Total Environ 175:235–244. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04849-9

Douay F, Pruvot C, Roussel H et al (2008) Contamination of urban soils in an area of Northern France polluted by dust emissions of two smelters. Water Air Soil Pollut 188:247–260. https://doi.org/10.1007/s11270-007-9541-7

Downing JA, Prairie YT, Cole JJ et al (2006) The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. Limnol Oceanogr 51:2388–2397. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.5.2388

Escarré J, Lefèbvre C, Raboyeau S et al (2011) Heavy metal concentration survey in soils and plants of the Les Malines mining district (Southern France): implications for soil restoration. Water Air Soil Pollut 216:485–504. https://doi.org/10.1007/s11270-010-0547-1

Gaillard J (2014) Rôle des étangs de barrage à vocation piscicole dans la dynamique des micropolluants en têtes de bassins versants. Université de Lorraine"

Gaillard J, Thomas M, Lazartigues A, Bonnefille B, Pallez C, Dauchy X, Feidt C, Banas D (2016) Potential ofbarrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams. Environ Sci Pollut Res 23:23–35. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5378-6

Gorecki S, Nesslany F, Hubé D, Mullot JU, Vasseur P, Marchioni E, Camel V, Noël L, le Bizec B, Guérin T, Feidt C, Archer X, Mahe A, Rivière G (2017) Human health risks related to the consumption of foodstuffs of plant and animal origin produced on a site polluted by chemical munitions of the First World War. Sci Total Environ 599–600:314–323. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.213

Grotz N, Guerinot ML (2006) Molecular aspects of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants. Biochim Biophys Acta Mol Cell Res 1763:595–608. https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2006.05.014

Hernandez L, Probst A, Probst J-L, Ulrich E (2003) Heavy metal distribution in some French forest soils. Sci Total Environ 312:195–219. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00223-7

Hubé D (2017) Industrial-scale destruction of old chemical ammunition near Verdun: a forgotten chapter of the Great War. First World War Stud 8:205–234. https://doi.org/10.1080/19475020.2017.1393347

INERIS (2005a) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Cuivre et ses dérivés

INERIS (2005b) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Zinc et ses dérivés

INERIS (2006) Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines

INERIS (2011) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Cadmium et ses dérivés

INERIS (2016) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Plomb et ses dérivés

©INRA, Unité INFOSOL, Orléans (2014) Données du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (RMQS) : teneurs totales en Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al de la couche 30-50 cm, As pour la couche 0-30 cm. Coordonnées théoriques, occupation, matériau parental

Javed M, Usmani N (2014) Impact of heavy metal toxicity on hematology and glycogen status of fish: a review. Proc Natl Acad Sci India Sect B Biol Sci 85:889–900. https://doi.org/10.1007/s40011-014-0404-x

Kreuger J (1998) Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990–1996. Sci Total Environ 216:227–251. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00155-7

L'Herroux L, Le Roux S, Appriou P, Martinez J (1997) Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). Environ Pollut 97:119–130. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00072-9

Le Queré G, Marcel J (1999) La pisciculture d'étangs française. Rapport de l'iInstitut Technique de l'Aviculture, Paris

Leroy M, Forrières C, Ploquin A (1990) Un site de production sidérurgique du haut Moyen Âge en Lorraine (Ludres, Meurthe-et-Moselle). Étude des conditions de réduction du minerai lorrain. Archéologie médiévale 20:141–179. https://doi.org/10.3406/arcme.1990.973

Loring DH (1991) Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. ICES J Mar Sci 48:101–115. https://doi.org/10.1093/icesjms/48.1.101

Malherbe L, Beauchamp M, Bourin A, Sauvage S (2017) Analyse de tendances nationales en matière de qualité de l'air

Meybeck M, Lestel L, Bonté P, Moilleron R, Colin JL, Rousselot O, Hervé D, de Pontevès C, Grosbois C, Thévenot DR (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). Sci Total Environ 375:204–231. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017

Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation (2015) Utilisation du territoire (anciennes régions). In: AGRESTE. https://stats.agriculture.gouv.fr/disar-web/disaron/SAAAR_1/detail.disar. Accessed 15 Nov 2019

Montarges-Pelletier E, Jeanneau L, Faure P, Bihannic I, Barres O, Lartiges BS (2007) The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials. Environ Geol 53:85–102. https://doi.org/10.1007/s00254-006-0621-6

Nieoczym M (2010) The importance of fishponds to the preservation of avian biodiversity in agricultural landscape. Teka Kom Ochr i Kształtowania Środowiska Przyr OL PAN 7:290–296

Nziguheba G, Smolders E (2008) Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. Sci Total Environ 390:53–57. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.031

Osredkar J, Sustar N (2011) Copper and zinc, biological role and significance of copper/zinc imbalance. J Clin Toxicol s3:1–18. https://doi.org/10.4172/2161-0495.S3-001

Pain DJ, Amiard-Triquet C (1993) Lead poisoning of raptors in France and elsewhere. Ecotoxicol Environ Saf 25:183–192. https://doi.org/10.1006/eesa.1993.1017

Ruel MT, Bouis HE (1998) Plant breeding: a long-term strategy for the control of zinc deficiency in vulnerable populations. Am J Clin Nutr 68:488S–494S. https://doi.org/10.1093/ajcn/68.2.488S

Scheffer M, Van Geest GJ, Zimmer K et al (2006) Small habitat size and isolation can promote species richness: second-order effects on biodiversity in shallow lakes and ponds. Oikos 112:227–231. https://doi.org/10.1111/j.0030-1299.2006.14145.x

Serpaud B, Al-Shukry R, Casteignau M, Matejka M (1994) Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Rev des Sci l'eau / J Water Sci 7:343–365. https://doi.org/10.7202/705205ar

Sevrin-Reyssac J, Pletikosic M (1990) Cyanobacteria in fish ponds. Aquaculture 88:1–20. https://doi.org/10.1016/0044-8486(90)90315-E

Sfakianakis D, Renieri E, Kentouri M, Tsatsakis A (2015) Effect of heavy metals on fish larvae deformities: a review. Environ Res 137:246–255. https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.12.014

Sidoruk M (2019) Effect of rainbow trout production in a two-stage cascade system on water quality. J Elem 24:739–753. https://doi.org/10.5601/jelem.2018.23.4.1749

Sidoruk M, Cymes I (2018) Effect of water management technology used in trout culture on water quality in fish ponds. Water 10:1264. https://doi.org/10.3390/w10091264

Sinou B (1977) La Lorraine face à la crise sidérurgique. Econ Stat 92:29–36. https://doi.org/10.3406/estat.1977.3115

Slaby S, Marin M, Marchand G, Lemiere S (2019) Exposures to chemical contaminants: What can we learn from reproduction and

development endpoints in the amphibian toxicology literature? Environ Pollut 248:478–495. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.014

Steinnes E, Friedland A (2006) Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: existing and missing knowledge. Environ Rev 14:169–186. https://doi.org/10.1139/A06-002

Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H (2000) Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. Environ Pollut 107:377–389. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00165-7

Strahler AN (1952) Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. GSA Bull 63:1117–1142. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1952)63[1117:HAAOET]2.0.CO;2

Sutherland RA (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environ Geol 39:611–627. https://doi.org/10.1007/s002540050473

The European Parliament and the Council (2008) Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy

Ulrich AE (2019) Cadmium governance in Europe's phosphate fertilizers: not so fast? Sci Total Environ 650:541–545. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.014

United States Environmental Protection Agency (2014) Priority pollutant list, Washington, DC

Williams P, Whitfield M, Biggs J et al (2004) Comparative biodiversity of rivers, streams, ditches and ponds in an agricultural landscape in Southern England. Biol Conserv 115:329–341. https://doi.org/10.1016/S0006-3207(03)00153-8

Zaharescu DG, Hooda PS, Soler AP, Fernandez J, Burghelea CI (2009) Trace metals and their source in the catchment of the high altitude Lake Respomuso, Central Pyrenees. Sci Total Environ 407:3546–3553. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.026

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Annexe 7. Données de concentration brutes dans les différentes matrices (dissous, particulaire, MES, sédiments) et aux différents points de prélèvement (cours d'eau amont/aval, intra étang).

UP1 dissous (ng/L) **p.320**

UP2 dissous (ng/L) **p.331**

DO dessous (ng/L) **p.336**

UP1, UP2, DO particulaire (pg/g) **p.341**

Eau mensuel (ng/L) **p.343**

Sédiments mensuel (pg/g) **p.345**

MES intra étang (pg/g) **p.347**

Date prelev	**8/2/19**	**9/2/19**	**10/2/19**	**10/2/19**	**11/2/19**	**11/2/19**	**12/2/19**	**12/2/19**	**12/2/19**	**13/2/19**	**13/2/19**	**14/2/19**	**14/2/19**	**15/2/19**	**15/2/19**	**15/2/19**	**16/2/19**	**16/2/19**	**17/2/19**	**18/2/19**	**20/2/19**	**21/2/19**	**24/2/19**	**25/2/19**	**27/2/19**	**28/2/19**	**28/2/19**	**1/3/19**	**4/3/19**	**6/3/19**	**6/3/19**	**6/3/19**	**6/3/19**	**6/3/19**
Code	**E20**	**E21**	**E22**	**E23**	**E24**	**E25**	**E26**	**E27**	**E51**	**E52**	**E53**	**E54**	**E55**	**E56**	**E57**	**E58**	**E59**	**E60**	**E61**	**E62**	**E63**	**E64**	**E65**	**E66**	**E67**	**E68**	**E69**	**E70**	**E71**	**E143**	**E144**	**E145**	**E146**	**E147**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m³)	**1500**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**475**	**304**	**94**	**309**	**114**	**192**	**68**	**9**	**160**	**409**	**2185**	**40**	**25**	**18**	**15**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	13,16	5	15,26	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	24,87	21,25	20,42	21,5	18,46
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	16,17	9,23	16,63	11,2	10,61	12,96	7,85	11,43	6,81	7,9	8,93	8,15	6,45	7,97	7,11	6,63	11,01	10,42	9,99	8,14	8,2	8,29	6,87	8,02	6,84	8,27	7,72	7,33	7,01	2,5	2,5	4,73	7,02	4,95
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	15,01	10,59	5	5	5	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	17,43	7,38	16,66	8,9	8,18	7,55	5,39	6,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10,96	10,12	9,43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9,71	9,33	7,21	10	7,2
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor-ESA	80,06	48,99	76,3	74,27	64,82	66,92	47,58	59,02	13,51	38,45	39,91	43,23	32,5	33,14	33,42	28,82	30,29	31,5	31,64	34,02	31,43	34,1	32,13	27,57	31,21	34,96	32,57	30,23	31,96	78,1	92,04	78,51	80,7	85,82

Date prelev	8/2/19	9/2/19	10/2/19	10/2/19	11/2/19	11/2/19	12/2/19	12/2/19	12/2/19	13/2/19	13/2/19	14/2/19	14/2/19	15/2/19	15/2/19	15/2/19	16/2/19	16/2/19	17/2/19	18/2/19	20/2/19	21/2/19	24/2/19	25/2/19	27/2/19	28/2/19	28/2/19	1/3/19	4/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19
Code	**E20**	**E21**	**E22**	**E23**	**E24**	**E25**	**E26**	**E27**	**E51**	**E52**	**E53**	**E54**	**E55**	**E56**	**E57**	**E58**	**E59**	**E60**	**E61**	**E62**	**E63**	**E64**	**E65**	**E66**	**E67**	**E68**	**E69**	**E70**	**E71**	**E143**	**E144**	**E145**	**E146**	**E147**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m^3)	**1500**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**475**	**304**	**94**	**309**	**114**	**192**	**68**	**9**	**160**	**409**	**2185**	**40**	**25**	**18**	**15**
Dimethachlor-OXA	102,61	46,29	97,56	54,43	53,2	52,61	25	25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	71,66	71,35	81,76	57,79	59,79
Dimethenamid	25,24	9,35	15,22	5	5	5	5	5	ND	5	ND	5	ND	ND	ND	ND	11,79	5	10,26	5	5	5	5	5	5	5	5	ND	5	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid-ESA	16,25	18,83	24,82	16,71	23,56	27,43	21,88	17,09	ND	17,37	14,45	15,34	12,81	13,84	14,74	11,24	15,7	13,87	13,25	14,42	16,16	15,35	15,05	14,96	15,44	19,01	16,15	12,69	14,01	11,81	13,23	13,1	10,95	16,45
Dimethenamid-OXA	31,8	25	36,79	25,95	24,27	24,55	20,15	23,56	ND	18,95	21,18	10	10	10	10	10	22,01	21,78	23,72	18,12	19,08	20,84	10	10	18,06	19,99	19,26	10	10	10	10	ND	10	10
Flufenacet	122,6	31,97	70,71	29,61	22,66	22,19	16,5	16,46	11,94	14,6	12,57	12,04	12,01	12,44	12,31	14,57	43,34	36,43	37,44	16,83	15,09	14,52	14,63	13,8	15,1	15,44	13,38	13,07	12,55	59,1	50,67	45,79	53,92	48,46
Flufenacet-ESA	1114,1	305,9	884,3	672,7	500	419	268,6	178,8	72,9	65,76	63,53	58,98	38,97	39,57	40,23	45,99	48,3	42	47,88	35,12	36,19	36,81	33,66	32,8	35,94	39,33	34,22	35,99	34,15	1355,1	1045,6	1062,6	476,9	546,9
Flufenacet-OXA	578	95,47	213,6	163	120,88	131,69	67,66	69,06	26,68	26,34	26,99	19,12	22,59	22,92	19,12	25,04	32,66	28,95	31,17	20,66	20,68	21,5	18,81	21,64	21,8	21,13	16,53	15,98	22,62	318,5	230,1	232,5	106,1	112,6
Glyphosate	365,57	119,9	137,24	163,61	139,33	132,1	134,61	113,87	33,33	ND	ND	ND	ND	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	109,28	33,33	33,33	119,19	131,14
AMPA	123,26	74,19	105,42	80,85	53,59	62,79	65,42	86,16	56,72	43,86	46,77	49,51	52,05	62,83	61,71	57,95	93,54	90,81	88,25	52,82	62,7	57,9	68,27	65,37	54,83	54,41	57,65	54,44	64,84	58,26	58,6	47,26	57,36	48,06
Isoproturon	2,5	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Desmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor	129,1	50,81	70,72	42,01	32,91	31,78	25,22	26,45	18,11	19,94	19,73	19,67	17,3	18,8	15,91	18,28	60,72	43,73	54,35	21,79	23,41	22,19	22,83	21,33	20,6	23,24	18,51	18,46	18,57	46,82	45,88	41,19	40,59	41,79
Metazachlor-ESA	972,4	658	1461,4	594	541,7	579,1	513,9	463,3	331,91	442,8	352,28	460,64	298,55	285,95	300,33	287,26	273,9	247,58	246,31	287,06	319,08	304,68	242,84	293,39	289,38	328,62	293,22	281,06	291,66	980,5	714,4	859,7	326,4	342,6
Metazachlor-OXA	1705,7	908	853	562,4	587,2	660,7	766,9	477	632,97	438,2	341,34	366,52	344,8	355,7	258,92	293,44	317,08	229,54	606	332,96	449	237,79	341,05	325,29	240,94	288,59	206,65	235,46	626,33	1231,8	1187,8	1012,2	342,7	480,3
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	12,36	5,14	11,41	2,5	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	9,41	8,22	7,25	7,8	7,75
Metolachlor	141,43	46,71	80,47	50,4	49,71	43,97	39,69	41,01	29,26	36,45	34,7	33,44	30,17	31,41	34,12	30,2	78,16	60,68	65,92	37,99	36,86	38,18	31,84	38,38	39,5	38,6	36,05	36,15	35,77	69,41	66,64	64,69	63,53	62,75
Metolachlor-ESA	107,1	146,4	197	86,6	96,7	125	132,2	125,7	132,53	146,89	144,89	194,64	101,23	94,3	98,23	80,64	85,57	94,58	121,1	133,46	103,8	118,23	96,63	94,35	93,39	99,88	91,73	115,36	77,06	82,74	86,48	80,45	83,19	86,47
Metolachlor-OXA	ND	ND	ND	91,77	85,84	110,31	75,32	84,75	74,71	79,6	92,83	71,15	74,7	73,62	74,93	65,16	96,84	84,61	97,28	89,61	81,8	81,74	73,02	80,4	73,67	78,81	83,5	78,41	72,37	82,91	90,68	83,72	79,47	88,52
CGA-357704	19,74	10	25,14	18,69	19,29	20,38	10	18,37	10	10	10	18,26	10	10	10	10	20,04	10	10	10	18,28	10	10	10	10	10	10	10	10	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-368208	ND	10,02	11,82	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S-Metolachlor-NOA	49,32	51,02	64,4	64,92	64,09	59,01	54,81	78,8	25	48,72	25	61,08	25	25	25	25	25	25	25	48,8	25	25	25	25	25	45,79	25	49,83	25	ND	ND	ND	25	ND
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	8/2/19	9/2/19	10/2/19	10/2/19	11/2/19	11/2/19	12/2/19	12/2/19	12/2/19	13/2/19	13/2/19	14/2/19	14/2/19	15/2/19	15/2/19	15/2/19	16/2/19	16/2/19	17/2/19	18/2/19	20/2/19	21/2/19	24/2/19	25/2/19	27/2/19	28/2/19	28/2/19	1/3/19	4/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19
Code	**E20**	**E21**	**E22**	**E23**	**E24**	**E25**	**E26**	**E27**	**E51**	**E52**	**E53**	**E54**	**E55**	**E56**	**E57**	**E58**	**E59**	**E60**	**E61**	**E62**	**E63**	**E64**	**E65**	**E66**	**E67**	**E68**	**E69**	**E70**	**E71**	**E143**	**E144**	**E145**	**E146**	**E147**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m^3)	**1500**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**300**	**475**	**304**	**94**	**309**	**114**	**192**	**68**	**9**	**160**	**409**	**2185**	**40**	**25**	**18**	**15**
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	20,89	10,82	23,51	13,78	8,14	10,39	7,46	8,36	6,51	8,18	9,26	7,61	7,91	9,38	8,83	8,65	9,31	8,61	10,68	9,39	8,24	7,7	8,18	8,31	8,18	9,76	7,25	7,92	9,56	28,68	28,89	26,66	25,47	27,19
Tebuconazol	58,54	42,16	50,72	36,2	32,42	29,06	30,08	34,07	29,67	36,79	36,28	35,32	39,03	39,81	39,73	42,41	52,32	49,46	55,5	43,99	41,65	43,98	41,86	41,39	41,64	44,32	40,36	39,52	41,95	63,56	54,51	52,77	59,26	55,5
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Dateprelev	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	9/3/19	10/3/19	15/3/19	16/3/19	16/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	18/3/19	19/3/19	20/3/19	21/3/19	22/3/19	23/3/19
Code	E148	E149	E150	E151	E152	E153	E154	E155	E156	E157	E158	E159	E160	E161	E162	E163	E164	E165	E166	E120	E121	E122	E123	E124	E125	E126	E127	E128	E129	E130	E131	E132	E133
Station	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1
Vasser (m³)	17	30	18	20	22	19	17	16	17	58	332	502	81	18	18	13	11	22	426	4302,2	2014,4	398,8	57,1	52,7	39,0	45,3	402,3	475,3	651,1	651,1	880,9	1116,5	1115,9
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	16,45	17,56	16,49	16,55	14,02	14,39	14,69	13,74	11,48	13,21	12,4	5	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	38,94	24,24	14,67	13,42	12,97	13,89	17,02	16,11	10,69	10,47	5	ND	ND	ND
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	4,83	2,5	2,5	2,5	5,01	5,08	2,5	2,5	5,09	2,5	37,4	7,32	5,86	7,29	6,33	6,15	5,5	5,24	2,5	24,77	5,63	4,63	2,5	5,42	5,04	5,16	50,83	8,44	4,85	2,5	ND	4,65	2,5
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	5	5	5	5	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	6,35	6,09	7,38	4,67	6,87	9,84	5,94	2,5	6,58	7,51	36,26	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	42,79	12,87	7,69	9,2	10,06	9,73	9,81	56,06	11,99	9,12	5,77	ND	ND	ND
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor-ESA	84,67	76,68	79,96	72,85	77,52	81,63	77,86	81,4	77,83	74,4	62,91	62,3	58,28	43,32	39,02	38,27	41,38	43,69	30,47	120,6	112,4	98	113,2	147,3	144	130,9	85,46	68,23	102,6	71,34	59,87	40,27	44,86
Dimethachlor-OXA	25	66,42	45,65	64,67	60,66	53,13	59,82	60,53	65,9	25	57,86	25	ND	25	59,86	47,69	25	55,07	25	73,11	53,29	25	25	49,52	46,15	87,37	63,89	25	25	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	53,97	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	61,36	ND	ND	ND	ND	ND	ND	80,52	5	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid-ESA	14	7,72	16,42	14,31	16,91	14,05	14,06	14,11	12,61	23,35	23,42	11,17	18,16	16,44	21,13	21,18	20,89	16,18	17,46	24,56	14,58	13,38	19,5	19,98	19,57	16,58	42,11	17,01	25,28	18,79	24,7	15,39	16,78
Dimethenamid-OXA	10	10	10	10	10	10	10	ND	10	10	41,8	10	10	10	10	10	10	10	10	49,3	20,18	18,89	10	20,23	20,92	26,3	75,55	18,69	10	10	10	10	18,29
Flufenacet	46,96	46,12	47,4	42,81	48,1	41,54	40,73	44,89	46,39	39,81	93,85	31,71	27,72	28,28	23,27	25,57	27,59	19,54	22,67	286,5	59,11	35,46	37,48	41,34	32,88	44,87	376,8	46,18	38,53	22,82	18,61	13,69	11,54
Flufenacet-ESA	314,4	653,2	360,5	876,4	1043,9	785,5	289,7	594,7	313,2	265,7	740	422,5	287,8	948,4	328,72	461,8	213,7	383	201,8	845,4	874,6	731,7	670,1	663,9	701,8	482,4	521,9	633,7	562,9	375	218,8	142,4	66,63
Flufenacet-OXA	69,2	157,3	100,8	230,3	206,2	179,6	60,3	154,75	69,1	136,04	148,27	101,23	87,28	76,27	70,26	69,05	74,66	67,42	50,63	494,9	264,7	166,1	152,75	266,3	141,51	112,5	246,3	131,52	133,67	73,94	45,58	19,61	17,99
Glyphosate	33,33	106,11	98,12	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	94,74	190,4	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	241,6	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	219,81	33,33	33,33	ND	ND	ND	ND
AMPA	55,42	46,41	49,31	47,18	46,02	56,62	46,74	45,23	47,7	45,39	144,83	43,06	47,56	40,06	46,19	42,54	45,89	35,76	39,87	159,65	60,32	53,89	64,66	51,32	66,31	47,44	274,81	72,82	50,64	46,23	39,25	49,97	57,18
Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,62	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Desmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor	41,54	40,04	41,96	38,83	38,07	38,33	41,54	36,25	42,49	36,81	261,2	38,48	34,92	28,25	37,4	33,54	29,73	26,14	30,01	342,2	42,13	27,31	32,29	30,59	31,69	35,51	575,6	47,86	39,76	26,55	22,12	18,91	19,13
Metazachlor-ESA	156,9	457,1	236,1	683,6	762,8	581,7	214,5	372,1	217,8	216,8	695,2	567,4	335,9	1291,5	660,356	536,6	286,3	515,2	438,8	1217,2	1169,9	1080,6	786,5	857,8	961,5	711,3	689,1	822	687	834,3	577,6	345,47	315,9
Metazachlor-OXA	150,5	745,2	377	882	1016,6	735,8	322,1	512,8	255,7	199,6	1064,7	864,3	589,8	1793,8	868,63	854,9	281,1	670	632,3	1167,8	1081,4	865,5	708,4	980,6	868,3	656,8	1141,9	918	868,6	825,4	500,7	434,2	401,8

Dateprelev	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	9/3/19	10/3/19	15/3/19	16/3/19	16/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	18/3/19	19/3/19	20/3/19	21/3/19	22/3/19	23/3/19
Code	E148	E149	E150	E151	E152	E153	E154	E155	E156	E157	E158	E159	E160	E161	E162	E163	E164	E165	E166	E120	E121	E122	E123	E124	E125	E126	E127	E128	E129	E130	E131	E132	E133
Station	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1	UP1
Vasser (m³)	17	30	18	20	22	19	17	16	17	58	332	502	81	18	18	13	11	22	426	4302,2	2014,4	398,8	57,1	52,7	39,0	45,3	402,3	475,3	651,1	651,1	880,9	1116,5	1115,9
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	6,64	6,42	5,12	6,85	6,27	6,91	6,25	5,62	6,47	6,28	9,64	5,16	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,41	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metolachlor	59,51	61,69	66,84	61,06	56,58	60,37	58,94	59,34	61,93	57,95	395,8	58,71	53,28	42,64	40,04	41,59	41,52	36,06	35,58	371,4	61,14	49,48	47,84	51,24	53,53	58,51	639,4	66,02	60,1	44,13	38,35	35,01	33,14
Metolachlor-ESA	83,84	84,61	86,6	86,1	86,7	96,6	31,3	60,2	80,14	33,8	188,8	115,4	89,4	240,1	132,155	117,7	55,6	126	121,1	166,1	125	117,7	119	148,3	76,3	120,1	317,5	180,2	106,3	168,2	152,9	123,6	97
Metolachlor-OXA	88,43	68,83	88,49	88,5	86,43	98,41	83,79	87,95	85,77	82,78	182,43	91,19	109,93	82,07	92,54	79,01	79,34	74,67	74,84	209,12	93,36	85,78	84,11	96,76	98,22	130,33	337,59	92,53	85,47	77,15	72,44	94,07	85,02
CGA-357704	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23,25	ND	10	10	10	10	10	10	10	21,47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-368208	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	5	5	5	5	5	ND	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S-Metolachlor-NOA	ND	ND	ND	ND	ND	25	ND	ND	ND	ND	25	25	25	50,66	25	52,79	54,28	57,5	59,35	51,79	ND	ND	ND	25	25	25	52,65	ND	25	25	25	ND	25
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	24,85	23,13	24,59	26,71	25,24	22,71	25,06	24,22	21,92	20,31	21,38	16,7	15,65	12,8	12,43	11,98	12,01	7,7	13,14	51,83	27,15	18,97	19,05	18,45	20,83	21,86	30,79	17,95	18,4	10,59	10,28	9,18	5,93
Tebuconazol	56,44	54,17	52,69	53,67	57,04	51,56	54,41	56,07	55,8	49,26	117,6	53,4	52,43	37,28	36,59	35,91	36,47	34,92	33,92	162,5	54,86	44,48	45,17	48,82	45,86	52,34	310,7	58,09	54,73	44,07	38,88	42,2	47,96
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Dateprelev	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	6/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	7/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	8/3/19	9/3/19	10/3/19	15/3/19	16/3/19	16/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	17/3/19	18/3/19	19/3/19	20/3/19	21/3/19	22/3/19	23/3/19
Code	**E148**	**E149**	**E150**	**E151**	**E152**	**E153**	**E154**	**E155**	**E156**	**E157**	**E158**	**E159**	**E160**	**E161**	**E162**	**E163**	**E164**	**E165**	**E166**	**E120**	**E121**	**E122**	**E123**	**E124**	**E125**	**E126**	**E127**	**E128**	**E129**	**E130**	**E131**	**E132**	**E133**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m^3)	**17**	**30**	**18**	**20**	**22**	**19**	**17**	**16**	**17**	**58**	**332**	**502**	**81**	**18**	**18**	**13**	**11**	**22**	**426**	**4302,2**	**2014,4**	**398,8**	**57,1**	**52,7**	**39,0**	**45,3**	**402,3**	**475,3**	**651,1**	**651,1**	**880,9**	**1116,5**	**1115,9**
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Dateprelev	25/3/19	3/4/19	19/4/19	23/4/19	28/4/19	3/5/19	19/5/19	23/5/19	27/5/19	28/5/19	31/5/19	8/6/19	14/6/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	22/10/19	22/10/19	22/10/19	23/10/19	3/11/19	3/11/19	3/11/19	3/11/19	5/11/19
Code	**E134**	**E135**	**E136**	**E137**	**E138**	**E139**	**E140**	**E141**	**E142**	**E303**	**E241**	**E242**	**E243**	**E248**	**E249**	**E250**	**E251**	**E252**	**E253**	**E254**	**E255**	**E256**	**E257**	**E258**	**E259**	**E260**	**E261**	**E262**	**E244**	**E245**	**E246**	**E247**	**E263**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m³)	**1075,3**	**1129,6**	**2582,9**	**450,3**	**561,1**	**459,5**	**100**	**100**	**100**	**294**	**29**	**66**	**30**	**115**	**43**	**35**	**22**	**21**	**117**	**9**	**13**	**15**	**12**	**11**	**13**	**12**	**9**	**21**	**8**	**8**	**9**	**11**	**317**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	ND	5	ND	ND	ND	5	5	ND	ND	15,7	12,84	29,22	29,5	34,66	39,18	39,4	35,65	42,89	38,78	39,98	44,87	35,64	38,86	34,6	32,27	39,45	37,82	36,83	38,39	37,34	41,99	34,48	31,86
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	93,69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	2,5	8,89	2,5	2,5	7,44	23,48	20,32	2,5	2,5	6,9	6,43	8,82	10,23	5,49	5,27	6,96	6,95	6,43	8,02	7,5	6,81	7,68	8,03	10,64	9,37	12,07	9,32	12,77	18,38	15,14	13,93	23,99	8
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ND	5,23	ND	ND	8,28	30,16	23,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,19	ND	3,43	4,93	ND
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,92	4,52	4,92	4,56	5,1	4,92	4,94	5,15	5,01	4,81	2,5	4,82	5,71	2,5	5,62	5,3	2,5	4,83	12,98	2,5
Dimethachlor-ESA	33,44	39,25	24,53	28,17	19,68	17,09	23,1	17,44	16,47	8,5	14,02	32,36	32,56	35,99	38,77	31,62	32,79	32,74	37,28	32,16	32,03	34,84	36,61	31,23	35,34	33,77	38,71	32,34	41,67	37,79	40,72	44,75	26,7
Dimethachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99,15	64,84	25	25	25	25	45,29	71,14	45,61	53,1	54,91	54,06	49,38	25	59,03	54,97	51,11	65,23	73,79	64,13	80,43	25
Dimethenamid	ND	13,04	ND	ND	11,62	ND	ND	710,3	624	515,1	540	16,71	32,56	28,23	28,38	31,75	27,41	33,55	31,01	32,64	32,27	32,93	31,25	34,77	37,62	33,34	34,65	40,83	43,04	23	41,36	87,45	48,42
Dimethenamid-ESA	15,7	16,09	17,19	14,13	14,53	510,7	483,3	183,5	170,2	296,5	209,9	312,5	174,7	267,8	335	320	136,3	178,9	342,7	254,7	151,6	216,8	183,4	318,1	239,1	77,6	268,7	153,2	163,6	1003,6	415	371,7	168,4
Dimethenamid-OXA	10	32,6	10	10	27,82	1146,8	1488,1	526,8	468,6	735,3	763,5	607,7	372,8	234,87	248,92	221,6	227,3	258,97	259,84	268,44	301,37	324,72	278,98	332,36	355,44	311,7	335,83	338,69	307,7	1225,2	644,2	686,3	232,33
Flufenacet	11,02	58,74	5,31	6,77	34,81	197,2	182,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,1	41,01	170,8	100,3	175,2	761,1	584,8	473,2	604,8	634,6	1056,4	853,2	529,8	1130,5	854,6	ND	ND	ND	2,5	1089,9
Flufenacet-ESA	50,38	146	27,47	22,86	35,07	61,41	68,88	20,14	22,38	23,2	23,56	31,74	34,64	36,36	68,48	83,9	89,5	124,3	315,9	229,2	165,5	181,5	201,8	327	275,9	71,2	390,8	161,3	30,29	29,45	35,72	38,45	1483,4
Flufenacet-OXA	11,26	113,79	25,24	26,58	37,79	116,33	97,41	25,92	19,25	42,5	39,71	20,98	42,82	18,83	36,3	84,28	129,04	163,85	386,1	154,48	226,5	254,5	273,3	418,6	353,9	109,4	447,4	251,5	31,15	16,21	33,04	68,48	405,8
Glyphosate	ND	238,17	ND	ND	33,33	1671,64	873,74	33,33	ND	33,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,33	ND
AMPA	33,12	207,94	54,24	59,24	139,76	539,23	563,51	107,94	82,61	45,27	41,53	ND	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	ND	8,33	8,33	23,05	8,33	8,33	ND	8,33	8,33	27,82	ND
Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	7	4,64	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND
Desmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	2,5	ND	2,5	ND	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	1390	115,1	37,18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor	15,29	105,3	21,52	24,83	89,41	408,3	402,1	32,19	26,33	18,3	15,43	ND	4,64	14,2	15,4	14,21	14,16	16,74	16,05	16,1	15,39	20,8	17,01	18,84	20,92	17,48	16,66	22,23	10,22	2,5	10,61	30,59	19,29
Metazachlor-ESA	282,01	296,33	213,67	208,18	214,27	305,88	280,12	146,54	152,52	94,6	147,2	318,03	345,86	309,32	323,04	299,62	342,09	347,25	293,08	480,5	301	345,84	332,69	352,61	352,59	296,7	341,62	344,66	239,9	876	510,9	449,9	399,9

Dateprelev	25/3/19	3/4/19	19/4/19	23/4/19	28/4/19	3/5/19	19/5/19	23/5/19	27/5/19	28/5/19	31/5/19	8/6/19	14/6/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	22/10/19	22/10/19	22/10/19	23/10/19	3/11/19	3/11/19	3/11/19	3/11/19	5/11/19
Code	**E134**	**E135**	**E136**	**E137**	**E138**	**E139**	**E140**	**E141**	**E142**	**E303**	**E241**	**E242**	**E243**	**E248**	**E249**	**E250**	**E251**	**E252**	**E253**	**E254**	**E255**	**E256**	**E257**	**E258**	**E259**	**E260**	**E261**	**E262**	**E244**	**E245**	**E246**	**E247**	**E263**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m³)	**1075,3**	**1129,6**	**2582,9**	**450,3**	**561,1**	**459,5**	**100**	**100**	**100**	**294**	**29**	**66**	**30**	**115**	**43**	**35**	**22**	**21**	**117**	**9**	**13**	**15**	**12**	**11**	**13**	**12**	**9**	**21**	**8**	**8**	**9**	**11**	**317**
Metazachlor-OXA	487,8	498	359,6	338,61	436,9	1089,4	1416	316	316,46	285,1	310,61	1718,5	568,8	1067,3	1296,2	1441,7	562	821,2	1608,1	1013,4	812,3	972,8	740	1460,4	1360,5	127,8	1241,9	466,8	986,4	2567,9	1469,9	1293	812,7
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metolachlor	32,2	122	33,91	40,92	108,7	354,7	388,8	46,94	38,88	120,7	26,36	11,32	15,48	28,5	29,54	31,27	31,88	35,67	33,53	33,88	36,57	33,73	34,8	32,67	31,04	40,95	38,27	37,96	20,9	14,43	25,65	61,06	56,72
Metolachlor-ESA	129,3	130,9	124,1	64,5	133,8	172,1	162,4	88,39	84,25	69,3	77,48	214,2	122,8	335,5	428,1	444,4	172,6	255,2	450,5	309,7	191,1	252,8	266,9	361,8	304,7	104,3	373,3	185,1	152,4	545,9	326,1	291,6	235,9
Metolachlor-OXA	82,54	133,76	83,17	90,42	135,33	292,71	291,51	76,68	82,65	159,4	88,89	409,6	272	484,1	261,46	284,91	285,41	305,61	267,26	333,7	305,72	339,7	349,98	462,4	451,3	323,04	585,5	302,09	246,5	1090,2	543,2	571,2	296,65
CGA-357704	ND	ND	ND	ND	ND	21,93	25,86	ND	ND	22,6	10	113,41	131,26	89,31	79,97	71,09	73,63	80,7	75,06	74,72	85,72	79,89	84,36	82,64	88,25	85,65	95,33	70,55	108,4	110,83	122,91	131,73	69,93
CGA-368208	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	13,4	14,66	9,47	10,03	10,19	5	9,24	5	5	10,07	9,7	9,08	9,1	9,64	8,39	9,97	5	13,43	10,56	15,99	15,35	5
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S-Metolachlor-NOA	25	25	ND	25	25	ND	ND	ND	ND	25	25	83,32	93,28	123,96	117,71	113,28	99,52	102,59	93,49	116,07	118,29	116,73	118,31	122,57	111,01	106,31	121,57	106,26	122,57	97,61	138,32	117,79	144,39
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	5,94	14,31	2,5	5,52	11,03	23,77	25,05	9,02	8,41	10,8	7,14	8,07	6,93	8,88	7,06	7,36	5,8	8,29	5,85	8,43	5,94	6,99	7,47	5,95	7,15	5,94	7,17	6,45	7,65	5,96	6,77	8,07	4,8
Tebuconazol	39,14	65,73	24,67	38,5	242,3	485,8	469,8	87,47	70,24	53,8	30,04	6,36	7,23	9,77	8,9	8,32	11,13	12,1	8,33	11,56	10,18	10,24	11,58	8,8	9,38	7,85	9,7	9,9	10,6	7,78	11,51	13,36	9,39
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	ND	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Dateprelev	25/3/19	3/4/19	19/4/19	23/4/19	28/4/19	3/5/19	19/5/19	23/5/19	27/5/19	28/5/19	31/5/19	8/6/19	14/6/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	20/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	21/10/19	22/10/19	22/10/19	22/10/19	23/10/19	3/11/19	3/11/19	3/11/19	3/11/19	5/11/19
Code	**E134**	**E135**	**E136**	**E137**	**E138**	**E139**	**E140**	**E141**	**E142**	**E303**	**E241**	**E242**	**E243**	**E248**	**E249**	**E250**	**E251**	**E252**	**E253**	**E254**	**E255**	**E256**	**E257**	**E258**	**E259**	**E260**	**E261**	**E262**	**E244**	**E245**	**E246**	**E247**	**E263**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m^3)	**1075,3**	**1129,6**	**2582,9**	**450,3**	**561,1**	**459,5**	**100**	**100**	**100**	**294**	**29**	**66**	**30**	**115**	**43**	**35**	**22**	**21**	**117**	**9**	**13**	**15**	**12**	**11**	**13**	**12**	**9**	**21**	**8**	**8**	**9**	**11**	**317**
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Dateprelev	9/11/19	11/11/19	14/11/19	15/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19
Code	**E264**	**E265**	**E266**	**E267**	**E268**	**E269**	**E270**	**E271**	**E272**	**E273**	**E274**	**E293**	**E294**	**E295**	**E296**	**E297**	**E298**	**E299**	**E300**	**E301**	**E302**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m^3)	**22**	**0**	**2**	**8**	**58**	**52**	**35**	**33**	**51**	**50**	**47**	**72**	**8**	**7**	**4**	**9**	**6**	**5**	**4**	**4**	**4**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	32,56	29,21	24,98	26,64	20,39	26,81	21,76	16,18	20,61	21,49	23,56	19,87	24,13	21,35	21,28	22,23	22,12	21,92	22,25	20	22,8
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	9,46	6,27	16,44	20,29	12,63	15,95	16,79	7,75	9,86	7,09	7,14	7,9	6,29	8,07	6,37	7,43	7,18	6,32	6,94	6,9	6,1
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ND	ND	ND	2,96	ND	5,96	5,31	4,63	5,32	2,5	2,5	ND	2,5	2,5	2,5	2,5	ND	2,5	2,5	4,6	2,5
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor-ESA	22,64	23,36	28,99	37,5	52,03	65,45	70,04	62,47	65,28	64,55	65,69	64,2	58,41	56,52	66,71	64,66	62,33	66,16	59,63	48,3	42,2
Dimethachlor-OXA	47,43	46,07	49,4	61,65	59,23	65,25	64,75	60,08	55,67	25	57,65	47,46	55,41	55,78	54,56	60,03	58,75	50,05	52,53	61	49,3
Dimethenamid	34,61	40,36	90,47	149,57	93,48	100,9	95,6	127,26	152,47	124,77	102,01	86,23	86,26	96,68	77,55	92,48	82,19	88,14	78,47	83,2	66,6
Dimethenamid-ESA	160,5	144,5	109,3	96	301,7	189,2	251	278	284,2	202,6	181,2	238,5	245,1	244,6	266,3	230,2	227,9	273,8	233,2	294,3	203,5
Dimethenamid-OXA	214,52	186,31	345,02	201,8	290,89	152,4	287,67	251,34	247	209,65	216,31	250,25	224,39	194,65	224,05	220,79	227,68	226,96	226,1	236,6	235,2
Flufenacet	817,2	720,5	1380,6	4238,7	1649,2	5389,5	5097,39	1694,2	1885,3	2523,7	1489,8	2481	2526,9	2481,5	2472,7	2734,7	2585,1	2378,6	2581,1	2654,1	1858,5
Flufenacet-ESA	1250,4	1197,2	638,7	650,8	1082,5	478,6	469,1	585,1	347,3	163,9	358,6	559,6	597,7	599,1	642,6	586,4	635,7	581,1	614,8	675,6	518,6
Flufenacet-OXA	386,7	373,7	710,3	490,6	1156,5	438,6	510,8	445	497,7	274	214,5	376,1	330,3	349,5	355,4	329,7	318,7	326,4	319,5	309,1	256,2
Glyphosate	ND	ND	ND	94,08	136,01	499,55	370,52	288,21	234,12	136,1	144,66	179,42	144,73	33,33	101,37	122,05	33,33	126,29	117,79	101,36	33,33
AMPA	8,33	8,33	113,67	80,9	95,86	228,82	227,13	262,75	181,15	113,22	126,86	119,81	119,85	107,14	112,95	130,11	107,18	97,33	99,13	126,62	66,94
Isoproturon	ND	ND	12,38	14,27	11,54	25,4	18,78	10,54	10,83	9,7	7,58	7,24	6,5	8,2	6,75	6,22	6,37	6,46	6,36	6,8	ND
Desmethyl-Isoproturon	ND	ND	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	ND	ND
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	5	ND	ND	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor	17,02	18,83	39,88	64,28	49,53	28,2	75,11	49,65	64,06	51,11	44,22	42,29	44,96	44,13	37,76	39,92	36,72	36,66	33,37	36,3	23,2
Metazachlor-ESA	378,9	346,2	267,6	159,1	619,6	151,9	335	517,5	723,8	139	404,2	551,5	528,4	485	587,2	502,6	529,9	591,1	547,8	561,4	407,2
Metazachlor-OXA	1032,2	694,2	512,8	512,6	920,9	237,8	454,2	739,2	967,2	225,1	599,1	1013	868,5	819,4	725,6	1007,2	777,6	723,3	882,4	1021,6	648,6
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	2,5	2,5	45,79	76,5	155,2	272,1	255	329,8	315,9	186,4	208,6	92,6	81,7	88,73	57,4	81,29	86,86	68,3	62,7	81,1	41,1
Metolachlor	36,07	48,39	81,4	126	130,1	231,8	209,3	171,7	204,9	34,8	114,9	111,2	135,9	136	110,5	94,2	97,5	111,5	79,5	116,7	78,2
Metolachlor-ESA	261,9	238,7	153,3	108,8	198,3	134,5	131,5	148,9	192,8	46	117,8	198,1	182,6	151,4	162	181,6	185	205,9	169,2	210,2	190
Metolachlor-OXA	246,38	228,73	345,92	193,8	235,05	317,99	204,94	191,7	178,32	140,12	186,56	197,85	191,04	162	169,28	195,97	189,6	187,52	163,91	168,6	213
CGA-357704	67,44	74,46	89,93	79,77	55,09	61,91	45,5	40,03	41,31	41,06	45,95	43,35	38,24	35,4	42,54	38,29	43,73	37,98	43,05	34	48,5
CGA-368208	9,52	9,01	9,69	10,81	11,95	10,51	5	5	10,66	10,13	5	9,51	5	9,56	9,99	5	9,83	9,11	9,87	9,8	12,9
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S-Metolachlor-NOA	127,81	108,86	121,49	121,33	105,56	90,11	80,31	78,41	86,87	113,7	112,09	90,62	94,53	95,1	106,3	90,42	90,59	103,71	89,12	88,8	111,9
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Dateprelev	9/11/19	11/11/19	14/11/19	15/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	18/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19	19/11/19
Code	**E264**	**E265**	**E266**	**E267**	**E268**	**E269**	**E270**	**E271**	**E272**	**E273**	**E274**	**E293**	**E294**	**E295**	**E296**	**E297**	**E298**	**E299**	**E300**	**E301**	**E302**
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**
Vasser (m^3)	**22**	**0**	**2**	**8**	**58**	**52**	**35**	**33**	**51**	**50**	**47**	**72**	**8**	**7**	**4**	**9**	**6**	**5**	**4**	**4**	**4**
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	6,87	6	6,57	6,59	9,81	19,7	15,19	12,88	12,76	10,04	12,77	9,38	9,92	9,36	9,42	9,73	10,03	10,47	10,76	8,5	8
Tebuconazol	11,48	6,56	27,19	30,16	36,34	79,6	58,3	82,63	78,66	56,11	61,33	48,38	47,59	39,86	47,87	36,26	34,92	35,74	47,86	54,1	45,3
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	11/2/19	12/2/19	2/3/19	5/3/19	8/3/19	10/3/19	11/3/19	12/3/19	14/3/19	15/3/19	15/3/19	15/3/19	15/3/19	16/3/19	17/3/19	19/3/19	20/3/19	20/3/19	22/3/19	22/3/19	23/3/19	23/3/19	23/3/19	23/3/19	24/3/19	24/3/19	4/4/19	9/4/19	9/4/19	29/4/19	2/5/19	2/5/19	3/5/19
Code	**E28**	**E29**	**E72**	**E73**	**E74**	**E75**	**E76**	**E77**	**E78**	**E79**	**E80**	**E81**	**E82**	**E83**	**E84**	**E85**	**E86**	**E87**	**E88**	**E89**	**E90**	**E91**	**E92**	**E93**	**E94**	**E95**	**E213**	**E214**	**E215**	**E216**	**E217**	**E218**	**E219**
Station	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**
Vasser (m^3)	**174,0**	**167,0**	**108**	**222**	**364**	**162**	**114**	**166**	**115**	**421**	**64**	**181**	**107**	**100**	**175**	**188**	**167**	**20**	**103**	**86**	**63**	**4**	**2**	**2**	**36**	**40**	**226**	**114**	**43**	**272**	**65**	**26**	**68**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	10,2	13,07	13,72	31,72	20,43	15,51	22,33	17,95	14,4	33,39	39,42	36,56	32,99	30,55	23,46	21,91	17,18	17,78	14,48	16,45	14,86	15,35	15,36	15,84	16,89	14,67	10,28	12,04	11,06	20,65	5	10,41	12,75
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor-ESA	141,5	175,9	36,93	235,33	101,78	81,39	149,19	111,78	85,47	185,59	151,96	148,47	162,06	177,11	140,02	113,6	92,56	96,89	75,74	68,38	66,88	60,99	61,21	58,52	64,35	55,81	8,97	10,23	10,48	5	ND	ND	2,5
Dimethachlor-OXA	65,05	103,28	25	187,09	94,46	61,2	138,59	81,03	50,6	149,67	134,84	160,57	154,55	157,73	111,91	112,82	68,9	63,63	54,22	25	25	25	46,72	25	25	25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	ND	5
Dimethenamid-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid-OXA	ND	10	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	10	10	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flufenacet	ND	24,83	2,5	64,64	20,47	4,57	27,9	11,65	5,55	83,64	238,44	121,65	72,15	53,79	41,38	20,02	11,96	12,44	9,06	7,63	6,68	6,63	6,4	7,04	7,14	4,95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flufenacet-ESA	1306,3	1205,1	593,33	1385,72	684,07	919,12	932,15	762,96	727,84	1254,05	1205,44	786,14	1260,38	1125,68	882,25	831,34	572,64	688,35	845,09	679,22	692,79	686,99	590,88	667,22	690,25	518,08	60,88	45,28	40,31	14,12	7,8	4,56	8,98
Flufenacet-OXA	251,9	609,4	113,06	1304,46	277,5	174,66	335,42	174,18	134,22	894,5	846,91	827,43	925,05	629,53	330,71	280,77	171,05	149,7	156,97	114,55	100,1	108,42	99,99	103,33	102,59	89,7	13,59	5	10,73	ND	ND	ND	ND
Glyphosate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMPA	ND	8,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,33	8,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,33	ND	8,33
Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Desmethyl-Isoproturon	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	ND	ND
Metazachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor-ESA	2268	2808,6	566,85	2055,31	1316,26	1440,77	1917,29	1145,58	1713,29	1103,04	1025,47	1621,31	1414,37	1558,46	1273,56	1619,88	1073,38	1217,62	1174,34	1046,9	978,82	1064,79	921,61	1122,78	998,49	847,11	189,95	177,37	142,28	70,08	42,31	40,85	59,83
Metazachlor-OXA	1307,3	1969,6	562,31	4784,17	1459,15	2149,9	2009,32	859,36	960,24	995,37	772,38	1109,57	1795,62	1734,99	823,35	1527,21	594,02	440,22	1072,66	659,2	713,51	1366,71	798,18	670,02	1036,8	486,6	165,75	177,14	144,53	97,53	46,02	62,32	70,31

Date prelev	11/2/19	12/2/19	2/3/19	5/3/19	8/3/19	10/3/19	11/3/19	12/3/19	14/3/19	15/3/19	15/3/19	15/3/19	15/3/19	16/3/19	17/3/19	19/3/19	20/3/19	20/3/19	22/3/19	22/3/19	23/3/19	23/3/19	23/3/19	23/3/19	24/3/19	24/3/19	4/4/19	9/4/19	9/4/19	29/4/19	2/5/19	2/5/19	3/5/19
Code	**E28**	**E29**	**E72**	**E73**	**E74**	**E75**	**E76**	**E77**	**E78**	**E79**	**E80**	**E81**	**E82**	**E83**	**E84**	**E85**	**E86**	**E87**	**E88**	**E89**	**E90**	**E91**	**E92**	**E93**	**E94**	**E95**	**E213**	**E214**	**E215**	**E216**	**E217**	**E218**	**E219**
Station	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**
Vasser (m³)	**174,0**	**167,0**	**108**	**222**	**364**	**162**	**114**	**166**	**115**	**421**	**64**	**181**	**107**	**100**	**175**	**188**	**167**	**20**	**103**	**86**	**63**	**4**	**2**	**2**	**36**	**40**	**226**	**114**	**43**	**272**	**65**	**26**	**68**
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	47,98	34,3	30,37	10	18,68	10	ND	20,43	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metolachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,85	ND	20,6
Metolachlor-ESA	7,43	11,22	2,5	18,19	11,02	7,7	16,16	9,8	7,35	14,01	16,96	11,3	17,06	16,36	9,97	11,29	8,91	5,34	6,26	5,59	6,22	5,93	5,67	5,19	5,47	4,86	ND	ND	ND	ND	2,5	ND	ND
Metolachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10	ND	ND	10	10	10	10	10	10	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-357704	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-368208	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S-Metolachlor-NOA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	27,75	44,23	26,5	79,17	38,82	31,49	46,07	37,1	29,92	86,99	111,44	104,6	93,57	78,04	53,15	50,59	42,98	42,26	36,09	35,7	37,12	38,6	37,23	37,38	37,32	33,31	19,12	24,61	28,89	21,41	23,01	18,44	25,33
Tebuconazol	ND	2,5	ND	6,85	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	8,2	10,78	10,56	7,68	6,94	4,56	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	11/2/19	12/2/19	2/3/19	5/3/19	8/3/19	10/3/19	11/3/19	12/3/19	14/3/19	15/3/19	15/3/19	15/3/19	15/3/19	16/3/19	17/3/19	19/3/19	20/3/19	20/3/19	22/3/19	22/3/19	23/3/19	23/3/19	23/3/19	23/3/19	24/3/19	24/3/19	4/4/19	9/4/19	9/4/19	29/4/19	2/5/19	2/5/19	3/5/19
Code	**E28**	**E29**	**E72**	**E73**	**E74**	**E75**	**E76**	**E77**	**E78**	**E79**	**E80**	**E81**	**E82**	**E83**	**E84**	**E85**	**E86**	**E87**	**E88**	**E89**	**E90**	**E91**	**E92**	**E93**	**E94**	**E95**	**E213**	**E214**	**E215**	**E216**	**E217**	**E218**	**E219**
Station	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**
Vasser (m^3)	**174,0**	**167,0**	**108**	**222**	**364**	**162**	**114**	**166**	**115**	**421**	**64**	**181**	**107**	**100**	**175**	**188**	**167**	**20**	**103**	**86**	**63**	**4**	**2**	**2**	**36**	**40**	**226**	**114**	**43**	**272**	**65**	**26**	**68**
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	3/5/19	4/5/19	5/5/19	6/5/19	8/5/19	8/5/19	9/5/19	9/5/19	9/5/19	9/5/19	10/5/19	11/5/19	11/5/19	12/5/19	13/5/19	15/10/19	20/10/19	3/11/19	1/12/19
Code	**E220**	**E221**	**E222**	**E223**	**E224**	**E225**	**E226**	**E227**	**E228**	**E229**	**E230**	**E231**	**E232**	**E233**	**E234**	**E289**	**E290**	**E291**	**E292**
Station	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**
Vasser (m^3)	**28**	**84**	**106**	**97**	**64**	**30**	**58**	**50**	**23**	**10**	**70**	**92**	**33**	**70**	**65**	**102**	**34**	**30**	**213**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	13,38	10,94	13,19	16,96	5	5	24,44	32,89	34,21	18,46	19,82	13,63	11,51	14,73	16,62	49,52	50,83	44,16	53,69
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor-ESA	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	17,09	86,63	85,6	83,14	66,4	46,53	30,87	13,18	12,81	64,33	73,73	83,81	59,71
Dimethachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	78,5	83,06	56,94	25	25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25
Dimethenamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28,11	17,31	13,28	5	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flufenacet	ND	ND	ND	ND	ND	ND	157,6	134,5	84,73	24,47	29,69	23,32	7,75	ND	ND	1445	3104,8	2658,4	1508,6
Flufenacet-ESA	7,35	6,96	5,09	5,66	7,21	5,75	750,7	2061,3	1518,1	2011,4	804,2	736,5	390	152,6	221,5	6158	4356,1	4097,1	5620,2
Flufenacet-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	438,2	615	343,1	315,2	220,1	137,13	94,09	34,17	32	5632,8	3720,2	3099,3	4756,6
Glyphosate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,33	33,33	ND	ND	ND	ND	ND	33,33	163,87	94,21	184,07
AMPA	8,33	8,33	8,33	8,33	ND	ND	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	ND	47,05	28,96	45,06
Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Desmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23717,8	21528,5	14682,4	8931,8	6238,8	4134,7	2420,4	592	289,9	5	ND	ND	ND
Metazachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor-ESA	54,13	59,8	58,05	58,26	46,44	53,89	212,52	1128,1	1034,4	1612,9	830,2	706,9	443	197,48	194,63	679,3	683,2	756,7	458,7
Metazachlor-OXA	59,12	64,75	84,86	75,26	64,52	53,93	211,93	1095,6	820,5	1584,5	986,6	309,85	271,08	169,56	150,59	718,1	1253,8	672	344,13
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	61,33	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metolachlor	12,33	ND	ND	ND	ND	ND	15,52	9,5	7,13	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metolachlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,5	9,61	15,05	10,05	9,35	4,62	4,94	2,5	ND	10,22	12,12	14,02	9,17
Metolachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND
CGA-357704	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-368208	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S-Metolachlor-NOA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	3/5/19	4/5/19	5/5/19	6/5/19	8/5/19	8/5/19	9/5/19	9/5/19	9/5/19	9/5/19	10/5/19	11/5/19	11/5/19	12/5/19	13/5/19	15/10/19	20/10/19	3/11/19	1/12/19
Code	**E220**	**E221**	**E222**	**E223**	**E224**	**E225**	**E226**	**E227**	**E228**	**E229**	**E230**	**E231**	**E232**	**E233**	**E234**	**E289**	**E290**	**E291**	**E292**
Station	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**	**UP2**
Vasser (m^3)	**28**	**84**	**106**	**97**	**64**	**30**	**58**	**50**	**23**	**10**	**70**	**92**	**33**	**70**	**65**	**102**	**34**	**30**	**213**
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	24,62	21,61	29,8	29,19	23,07	20,52	54,02	96,13	112,52	61,61	42,8	31,55	36,9	27,48	27,06	20,34	61,27	43,73	25,94
Tebuconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,48	7,7	7,34	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	12,53	10,84	6,51
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND	9,63	19,77	11,19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	11/2/19	25/2/19	5/3/19	6/3/19	6/3/19	9/3/19	10/3/19	12/3/19	14/3/19	14/3/19	14/3/19	17/3/19	21/3/19	24/3/19	25/3/19	26/3/19	29/3/19	2/4/19	4/4/19	6/4/19	9/4/19	11/4/19	15/4/19	18/4/19	2/5/19	6/5/19	9/5/19	13/5/19	18/5/19	20/5/19	22/5/19	24/5/19	26/5/19
Code	**E96**	**E97**	**E98**	**E99**	**E100**	**E101**	**E102**	**E103**	**E104**	**E105**	**E106**	**E107**	**E108**	**E109**	**E110**	**E111**	**E112**	**E113**	**E114**	**E115**	**E116**	**E117**	**E118**	**E119**	**E167**	**E168**	**E169**	**E170**	**E191**	**E192**	**E193**	**E194**	**E195**
Station	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**
Vasser (m³)	**816**	**137**	**350**	**108**	**119**	**136**	**120**	**112**	**75**	**3**	**44**	**127**	**75**	**67**	**85**	**43**	**126**	**162**	**121**	**104**	**120**	**102**	**118**	**71**	**387**	**144**	**141**	**185**	**165**	**157**	**149**	**141**	**133**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	16,23	14,34	9,68	16,4	19,95	17,06	9,11	11,61	5	5	5	12,23	5	5	5	10,94	11,12	11,31	13,5	14,71	9,83	5	12,22	9,22	12,32	5	5	19,82	27,25	22,22	30,89	29,07	31,99
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	2,5	ND	ND	4,74	8,13	8,89	2,5	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	4,51	2,5	2,5	5,47	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor-ESA	28,41	20,12	9,91	26,1	38,66	36,39	16,58	15,09	12,57	13,83	12,31	7,93	9,35	15,07	19,68	21,25	19,32	13,25	25,52	18,06	14,81	13,86	11,54	12,51	15,03	9,35	9,07	19,15	18,99	15,42	21,17	23,83	28,24
Dimethachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11,87	ND	199,7	175,8	81,02	63,99	101,98	162,96
Dimethenamid-ESA	5,1	2,5	ND	5,1	6,58	6,29	2,5	2,5	2,5	ND	ND	2,5	ND	4,76	2,5	2,5	4,92	2,5	2,5	ND	ND	ND	2,5	ND	7,15	8,76	ND	13,22	27,38	21,61	31,38	32,6	34,17
Dimethenamid-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	29,91	75,16	46,04	106,32	112,41	95,22
Flufenacet	8,43	2,5	ND	7,67	10,52	15,74	ND	4,51	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,7	2,5	ND	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flufenacet-ESA	192,64	133,03	36,87	333,74	586,7	589,77	66,28	91,14	63,69	27,4	26,01	14,59	10,2	17,83	116,03	164,39	106,48	58,51	243,82	216,32	78,85	40,53	72,54	42,63	72	30,24	19,94	134,4	209,5	154,5	198,2	257,1	277,8
Flufenacet-OXA	96,51	61,38	5	97,4	139,42	161,79	21,08	31,31	21,37	5	5	ND	ND	ND	32,38	49,97	29,01	17,69	65,74	58,94	24,86	10,54	24,48	16,6	45,49	13,54	ND	45,4	77,39	34,84	70,02	73,53	109,93
Glyphosate	33,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,33	ND	33,33	ND	ND	ND	33,33	33,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMPA	8,33	ND	8,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,33	ND	ND	8,33	ND
Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Desmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19,41	10,26	ND	ND	ND	5
Metazachlor	9,21	5,47	ND	9,04	13,33	16,96	ND	5,64	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	4,94	2,5	ND	4,57	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,56	2,5	ND	ND	ND	ND
Metazachlor-ESA	296,33	215,57	105,53	298,38	383,5	419,98	150,41	169,8	126,73	113,32	98,64	109,87	92,43	113,94	162,6	213,41	178,82	121,73	200,02	176,1	133,15	128,91	132,37	122,53	155,78	91,61	81,82	196,43	183,44	139,82	201,36	207,79	247,91
Metazachlor-OXA	197,54	237,85	99,35	243,74	568,16	468,84	176,31	197,44	108,51	119,34	93,23	108,15	116,96	118,76	269,28	282,98	200,11	213,71	240,52	260,62	148,96	149,09	171,82	142,33	233,91	122,13	116,62	253,78	276,44	200,43	265,37	287,38	332,93

Date prelev	11/2/19	25/2/19	5/3/19	6/3/19	6/3/19	9/3/19	10/3/19	12/3/19	14/3/19	14/3/19	14/3/19	17/3/19	21/3/19	24/3/19	25/3/19	26/3/19	29/3/19	2/4/19	4/4/19	6/4/19	9/4/19	11/4/19	15/4/19	18/4/19	2/5/19	6/5/19	9/5/19	13/5/19	18/5/19	20/5/19	22/5/19	24/5/19	26/5/19
Code	**E96**	**E97**	**E98**	**E99**	**E100**	**E101**	**E102**	**E103**	**E104**	**E105**	**E106**	**E107**	**E108**	**E109**	**E110**	**E111**	**E112**	**E113**	**E114**	**E115**	**E116**	**E117**	**E118**	**E119**	**E167**	**E168**	**E169**	**E170**	**E191**	**E192**	**E193**	**E194**	**E195**
Station	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**
Vasser (m³)	**816**	**137**	**350**	**108**	**119**	**136**	**120**	**112**	**75**	**3**	**44**	**127**	**75**	**67**	**85**	**43**	**126**	**162**	**121**	**104**	**120**	**102**	**118**	**71**	**387**	**144**	**141**	**185**	**165**	**157**	**149**	**141**	**133**
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	50,58	55,96	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metolachlor	9,55	6,14	ND	10,13	13,61	21,21	2,5	6,52	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	5,47	6,29	4,74	ND	6,35	5,11	2,5	ND	ND	ND	5,1	2,5	6,6	5,67	5,58	ND	ND	ND	ND
Metolachlor-ESA	38,45	26,16	14,92	35,48	53,68	50,33	23,86	26,06	17,9	24,5	17,04	17,57	18,06	21,22	27,9	29,64	26,22	17,74	27,33	26,99	24,82	24,35	20,79	19,63	25,85	18,34	20,08	42,36	37,19	24,62	39,28	41,55	41,41
Metolachlor-OXA	43,07	25,48	ND	40,28	59,67	58,1	19,56	18,49	10	10	10	10	10	10	19,33	28,25	27,28	10	34,86	27,15	18,34	10	10	10	26,34	19,01	20,07	36,39	40,74	29,08	36,72	32,43	37,72
CGA-357704	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-368208	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S-Metolachlor-NOA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25	25	25	25	25	ND	ND	ND	25
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	2,5	2,5	ND	2,5	5,33	5,82	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	4,77
Tebuconazol	14,35	8,89	4,96	14,67	20,08	23,93	5,07	8,2	5,15	2,5	2,5	ND	ND	2,5	7,3	9,04	7,72	2,5	10,8	9,81	6,55	2,5	6,17	4,56	7,73	2,5	5,31	9,37	8,79	5,01	6,43	2,5	2,5
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23,33	ND	ND	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	11/2/19	25/2/19	5/3/19	6/3/19	6/3/19	9/3/19	10/3/19	12/3/19	14/3/19	14/3/19	14/3/19	17/3/19	21/3/19	24/3/19	25/3/19	26/3/19	29/3/19	2/4/19	4/4/19	6/4/19	9/4/19	11/4/19	15/4/19	18/4/19	2/5/19	6/5/19	9/5/19	13/5/19	18/5/19	20/5/19	22/5/19	24/5/19	26/5/19
Code	**E96**	**E97**	**E98**	**E99**	**E100**	**E101**	**E102**	**E103**	**E104**	**E105**	**E106**	**E107**	**E108**	**E109**	**E110**	**E111**	**E112**	**E113**	**E114**	**E115**	**E116**	**E117**	**E118**	**E119**	**E167**	**E168**	**E169**	**E170**	**E191**	**E192**	**E193**	**E194**	**E195**
Station	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**
Vasser (m^3)	**816**	**137**	**350**	**108**	**119**	**136**	**120**	**112**	**75**	**3**	**44**	**127**	**75**	**67**	**85**	**43**	**126**	**162**	**121**	**104**	**120**	**102**	**118**	**71**	**387**	**144**	**141**	**185**	**165**	**157**	**149**	**141**	**133**
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	28/5/19	30/5/19	1/6/19	3/6/19	5/6/19	7/6/19	9/6/19	11/6/19	13/6/19	15/6/19	17/6/19	19/6/19	21/6/19	23/6/19	25/6/19	1/7/19	3/7/19	28/11/19	28/11/19	28/11/19	28/11/19	29/11/19	29/11/19	29/11/19	29/11/19	29/11/19	30/11/19	30/11/19	30/11/19	30/11/19	2/12/19
Code	**E196**	**E197**	**E198**	**E199**	**E200**	**E201**	**E202**	**E203**	**E204**	**E205**	**E206**	**E207**	**E208**	**E209**	**E210**	**E211**	**E212**	**E275**	**E276**	**E277**	**E278**	**E279**	**E280**	**E281**	**E282**	**E283**	**E284**	**E285**	**E286**	**E287**	**E288**
Station	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**
Vasser (m³)	**125**	**117**	**109**	**101**	**93**	**85**	**77**	**69**	**61**	**53**	**45**	**37**	**29**	**21**	**13**	**5**	**0**	**1200**	**1220**	**1199**	**1196**	**1205**	**1195**	**1203**	**1201**	**1202**	**1199**	**1196**	**1201**	**1200**	**1209**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	34,53	28,24	33,7	34,12	39,23	35,68	30,58	27,69	29,11	28,49	31,63	36,01	35,32	44,49	32,15	38,59	42,57	45,02	40,27	41,66	38,02	35,79	36,34	41,52	41,41	37,11	36,55	37,67	32,6	33,54	35,11
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	6,55	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	2,5	ND	2,5	ND	ND	ND	2,5
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor-ESA	23,54	26,88	22,15	28,16	33,37	27,01	22,91	24,2	18,69	17,73	20,09	19,64	17,62	27,25	21,62	20,88	24,65	15,15	18,29	17,18	19,73	19,99	18,53	20,16	21,39	19,99	21,33	19,67	17,33	19,26	20,41
Dimethachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid	99,34	91,53	56,31	45,41	32,06	19,83	20,76	13,67	5	ND	5	ND	5	5	ND	ND	ND	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Dimethenamid-ESA	25,28	33,13	28,39	28,7	37,96	24,91	26,02	27,99	22,98	23,08	21,93	20,05	17,66	30,47	21,14	18,64	24,16	36,52	37,04	43,86	45,09	43,13	49,92	51,93	45,85	52,75	49,17	51,31	43,31	53,84	48,94
Dimethenamid-OXA	81,13	97,02	88,23	87,35	92,42	72,26	69,66	63,81	73,53	59	70,05	99,74	76,1	117,71	82,61	94,63	122,59	75	80,24	75,91	76,82	70,09	72,65	76,06	74,98	85,76	66,68	67,47	67,52	65,83	67,76
Flufenacet	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	318,9	404,8	270,6	242,9	274,9	249,7	393,1	415,4	462,5	390,1	237,2	214,9	210,5	200
Flufenacet-ESA	492,5	340,6	233,1	276,9	257,8	217,2	231	232,6	371,4	198,6	189,8	262,2	189,7	299,6	277,4	345	386,4	381,2	412,4	375,5	405,7	356,5	361,7	525,4	669,2	634,4	560,9	426	421,8	321,5	291,8
Flufenacet-OXA	93,45	101,52	76,35	91,98	90,66	64,59	71,81	66,07	49,27	58,84	67,56	69,63	76,01	104,19	121,06	120,15	119,93	125,42	105,77	120,81	113,43	122,67	128,73	136,8	137,58	128	112,44	123,37	123,52	126,15	113,01
Glyphosate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	95,94	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMPA	ND	8,33	ND	ND	8,33	ND	ND	ND	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33	ND	8,33	8,33	8,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Desmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	2,5	2,5	ND	2,5	ND	ND	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor-ESA	212,7	201,46	211,55	250,58	260,82	184,84	202,03	200,85	167,47	172,85	178,36	189,71	180,8	304,31	199,9	177,39	222,08	118,25	158,7	155,51	158,39	155,8	168,31	173,16	165,99	168,97	155,94	157,2	171,29	161,28	153,66
Metazachlor-OXA	272,87	328,58	312,43	271,58	603,4	321,65	313,17	287,68	215,95	246,76	352,3	331,72	233,11	305,43	293,43	295,79	301,61	342,13	378,9	292,04	321,36	319,48	296,65	343,92	302,82	321,79	302,08	329,67	310,23	395,8	287,41
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20,9	32,52	23,48	15,78	21,12	33,56	22,93	23,16	25,86	19,9	22,7	21,47	25,35	22,07

Date prelev	28/5/19	30/5/19	1/6/19	3/6/19	5/6/19	7/6/19	9/6/19	11/6/19	13/6/19	15/6/19	17/6/19	19/6/19	21/6/19	23/6/19	25/6/19	1/7/19	3/7/19	28/11/19	28/11/19	28/11/19	28/11/19	29/11/19	29/11/19	29/11/19	29/11/19	29/11/19	30/11/19	30/11/19	30/11/19	30/11/19	2/12/19
Code	**E196**	**E197**	**E198**	**E199**	**E200**	**E201**	**E202**	**E203**	**E204**	**E205**	**E206**	**E207**	**E208**	**E209**	**E210**	**E211**	**E212**	**E275**	**E276**	**E277**	**E278**	**E279**	**E280**	**E281**	**E282**	**E283**	**E284**	**E285**	**E286**	**E287**	**E288**
Station	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**
Vasser (m³)	**125**	**117**	**109**	**101**	**93**	**85**	**77**	**69**	**61**	**53**	**45**	**37**	**29**	**21**	**13**	**5**	**0**	**1200**	**1220**	**1199**	**1196**	**1205**	**1195**	**1203**	**1201**	**1202**	**1199**	**1196**	**1201**	**1200**	**1209**
Metolachlor	2,5	ND	ND	2,5	8,56	26,96	4,88	ND	7,47	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,5	2,5	2,5	2,5	4,58	2,5	2,5	2,5	6,2	5,6	2,5	4,96	4,91	4,54
Metolachlor-ESA	37,17	45,75	41,58	45,58	51,67	42,15	45,19	36,51	38,85	32,71	35	38,44	38,94	50,26	39,17	37,56	45,68	38,5	51,91	57,11	66,9	66,07	62,24	65,02	66,51	74,46	78,59	66,87	61,47	72,66	68,15
Metolachlor-OXA	39,96	43,36	41,99	39,12	62,2	42,88	58,2	44,71	49,1	39,57	36,48	58,09	43,29	62,14	47,07	51,66	71,94	84,12	73,74	78,79	82,97	62,78	68,43	76,69	87,27	84,45	78,63	75,81	62,1	80,28	77,11
CGA-357704	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10	10	10	10	10	10	18,73	10	10	10	10	10	10	10
CGA-368208	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S-Metolachlor-NOA	25	ND	ND	25	25	25	ND	25	ND	ND	25	25	ND	25	25	ND	25	ND	25	25	25	25	25	25	25	51,11	25	25	25	57,29	25
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	2,5	ND	10,96	2,5	ND	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	2,5	4,82	2,5	2,5	2,5	4,72	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	5,3	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	ND	ND	2,5
Tebuconazol	6,35	6,89	9,53	6,03	4,73	4,68	6,17	4,84	5,75	6,38	2,5	6,04	2,5	2,5	2,5	12,75	20,85	18,85	14,57	16,48	16,35	14,32	13,93	15,7	14,87	16,45	12,78	14,4	12,77	11,9	12,66
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	12/02/2019	06/03/2019	15/03/2019	16/05/2019	14/06/2019	20/10/2019	05/11/2019	02/03/2019	04/04/2019	11/02/2019	26/04/2019	18/05/2019	28/11/2019
	04/03/2019	10/03/2019	16/05/2019	14/06/2019	20/10/2019	03/11/2019	19/11/2019	24/03/2019	01/12/2019	18/04/2019	16/05/2019	03/07/2019	02/12/2019
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP2**	**UP2**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**
Vasser (m^3)	**5434**	**3943**	**18461,3**	**419**	**137**	**505**	**796**	**3010**	**2074**	**3340**	**856**	**1784**	**16825**
MES (g)	**101097**	**102311**	**1473068**	**85411**	**1204**	**4492**	**46150**	**513121**	**547716**	**502304**	**148751**	**549680**	**342372**
Code	**S80**	**S78**	**S76**	**S64**	**S71**	**S61**	**S69**	**S79**	**S60**	**S65**	**S62**	**S66**	**S67**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	78,56	30,00	ND	955,45	55,05	ND	ND	ND	ND	ND	49,73
Alachlor	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	250,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	29,82	40,00	ND	67,92	142,05	67,39	ND	46,85	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	1120,42	495,04	1203,34	189,43	862,63	4398,33	1102,08	8333,33	2452,71	196,05	431,68	361,18	423,48
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	121,74	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	393,57	ND	ND	1937,26	2783,16	10306,90	ND	ND	4969,86	ND	1423,36	1338,75	2142,49
DEDIA	ND	ND	ND	ND	103,45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	590,60	236,50	954,52	152,60	663,37	2421,02	426,84	ND	ND	ND	111,08	39,62	52,01
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	1778,48	856,41	1786,16	1221,78	1966,16	2758,13	1557,70	41666,67	1096,37	6885,69	701,08	791,10	1307,55
Chloridazon	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DPC	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Me-DPC	ND	235,80	750,21	ND	232,39	702,75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	2229,87	1068,75	3566,09	1729,41	2389,63	1391,10	1361,11	9555,02	38,47	125,01	107,10	184,91	346,82
Chlorthiamid	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	59,68	41,00	82,30	94,46	109,27	1237,91	106,79	ND	54,49	55,73	98,20	147,26	47,34
Dimethachlor-ESA	3323,59	2125,19	5196,60	164,13	890,53	12870,67	2774,33	ND	1969,14	96,43	823,38	195,72	200,11
Dimethachlor-OXA	7025,54	6907,40	9277,77	0,00	5148,36	47404,55	8972,42	ND	3145,37	ND	1753,50	1219,98	1554,26
Dimethenamid	642,93	335,72	1742,46	22833,94	51663,13	11645,97	2971,94	ND	69,38	80,91	2927,97	740,43	236,04
Dimethenamid-ESA	1897,23	473,73	1284,68	1338,58	10926,65	28872,35	6754,69	ND	127,68	ND	566,45	278,91	568,16
Dimethenamid-OXA	4145,19	1675,75	3380,70	4199,65	43354,76	288930,21	14712,91	ND	375,68	ND	1352,30	1744,29	1330,94
Flufenacet	1417,08	283,64	3788,19	478,80	583,98	8723,64	48131,99	ND	69668,51	71,71	69,49	45,78	3292,48
Flufenacet-ESA	3538,02	3085,76	39158,14	302,15	1507,19	12798,41	5237,20	9500,52	7662,99	356,67	3118,50	2367,70	2853,98
Flufenacet-OXA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Glyphosate	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
AMPA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Isoproturon	842,17	353,05	873,43	636,09	618,43	689,63	1816,78	ND	69,29	203,24	151,87	163,29	ND
Desmethyl-Isoproturon	385,44	174,82	308,31	260,69	530,64	659,63	685,01	ND	34,63	ND	45,16	59,04	84,58
Didesmethyl-Isoproturon	ND	29,25	ND	63,05	198,21	ND	61,44	ND	15,00	ND	56,47	45,04	ND
MCPA	108,10	ND	183,06	182,76	440,55	250,00	252,73	ND	145,45	ND	439,28	53,02	ND
Metazachlor	3757,78	281,32	13652,20	1162,68	1858,44	2698,76	3695,36	ND	273,24	128,61	90,76	89,47	164,12
Metazachlor-ESA	34149,74	3655,85	34106,95	1693,66	10865,28	31055,88	24112,96	ND	18320,44	661,93	8488,26	2449,15	2199,01
Metazachlor-OXA	63429,51	2903,98	63356,28	3140,08	36529,27	591180,31	40313,43	ND	17012,66	694,07	8413,75	7317,75	3085,05
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	44,09	ND	67,72	ND	ND	ND	ND
Saccharin	9796,10	325,76	1490,61	1278,68	5588,46	2973,99	865,64	ND	1261,96	395,34	1731,56	1250,01	1736,15
MMTA	1280,07	636,19	1413,77	150,00	3979,08	8890,72	1706,90	ND	922,95	ND	297,25	286,93	616,07
Prosulfocarb	3161,12	366,56	5474,88	749,83	1595,50	2099,82	67392,15	49396,93	1047,60	1272,04	422,43	340,76	7383,10
Metolachlor	6354,06	566,54	20817,20	2570,93	8652,82	7716,80	13556,49	ND	231,68	257,86	316,64	198,68	213,08
Metolachlor-ESA	16430,67	586,22	9764,01	756,90	3280,34	13324,83	3438,03	ND	536,39	106,89	1780,65	661,14	787,74
Metolachlor-OXA	14529,59	438,97	10334,80	431,92	15131,82	43415,25	16971,09	ND	225,15	58,82	1599,70	782,73	717,15
CGA-357704	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
CGA-368208	480,29	261,74	0,00	156,91	424,87	2881,25	355,43	ND	182,08	175,97	188,05	29,41	239,06
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	29,33	ND	ND	ND	ND	ND	30,53	ND	ND	27,30

Date prelev	12/02/2019	06/03/2019	15/03/2019	16/05/2019	14/06/2019	20/10/2019	05/11/2019	02/03/2019	04/04/2019	11/02/2019	26/04/2019	18/05/2019	28/11/2019
	04/03/2019	10/03/2019	16/05/2019	14/06/2019	20/10/2019	03/11/2019	19/11/2019	24/03/2019	01/12/2019	18/04/2019	16/05/2019	03/07/2019	02/12/2019
Station	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP1**	**UP2**	**UP2**	**DO**	**DO**	**DO**	**DO**
Vasser (m^3)	**5434**	**3943**	**18461,3**	**419**	**137**	**505**	**796**	**3010**	**2074**	**3340**	**856**	**1784**	**16825**
MES (g)	**101097**	**102311**	**1473068**	**85411**	**1204**	**4492**	**46150**	**513121**	**547716**	**502304**	**148751**	**549680**	**342372**
Code	**S80**	**S78**	**S76**	**S64**	**S71**	**S61**	**S69**	**S79**	**S60**	**S65**	**S62**	**S66**	**S67**
CGA-50720	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
S-Metolachlor-NOA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	15,00	ND	59,69	94,33	231,31	ND	29,24	ND	ND	14,71	14,71
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	37,16	ND	117,91	354,44	95,51	ND	ND	73,74	86,22	45,85	77,57
Terbuthylazine-Desethyl	33,08	ND	43,36	28,59	181,20	282,77	103,32	ND	40,34	ND	ND	40,66	37,90
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	15,00	ND	25,86	172,63	202,63	ND	15,00	37,34	27,46	37,10	33,83
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	918,78	197,65	1937,14	545,37	1217,41	2620,05	1747,36	4166,67	5923,41	545,69	194,79	451,69	155,54
Tebuconazol	4169,17	841,29	7309,55	2535,15	6100,53	4568,41	9155,94	40393,00	2373,50	1600,11	498,59	761,95	1128,68
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Chlorpyrifos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TCP	1099,73	330,12	1527,09	403,67	2997,48	4277,80	2019,15	ND	977,10	346,56	409,88	456,21	582,62
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	39,68	ND	ND	15,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	124,96	ND	ND	55,05	ND	ND	91,00	0,00	ND	26,92
Imidacloprid	1052,51	133,29	706,33	393,07	592,46	1448,22	967,78	ND	517,10	ND	97,86	307,50	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15,00	ND	ND	ND	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	414,43	146,64	323,70	243,37	377,49	488,30	224,34	ND	509,91	160,01	108,64	176,96	114,35
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	20/03/2019	20/03/2019	20/03/2019	15/04/2019	15/04/2019	15/04/2019	15/05/2019	15/05/2019	15/05/2019	17/06/2019	17/06/2019	17/06/2019	15/07/2019	15/07/2019	15/07/2019	26/08/2019	26/08/2019	26/08/2019	16/09/2019	16/09/2019	16/09/2019	16/10/2019	16/10/2019	14/11/2019	14/11/2019	14/11/2019
Code	**E307**	**E308**	**E309**	**E304**	**E305**	**E306**	**E171**	**E172**	**E173**	**E174**	**E175**	**E176**	**E177**	**E178**	**E179**	**E180**	**E181**	**E182**	**E183**	**E184**	**E185**	**E186**	**E187**	**E188**	**E189**	**E190**
Zone	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	22,4	20,4	22,5	23,8	20,9	23,3	37,07	27,61	23,77	30,42	34,37	34,64	54,92	51,92	46,18	81,09	67,64	66,52	67,82	66,02	66,75	59,4	38,65	24,83	57,47	43,09
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	4,5	4,5	4,8	3,3	3,5	3,3	3,82	3,6	2,32	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chloridazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	7,1	11,1	8,8	6,7	7,4	8,4	9,41	6,15	4,94	2,73	6,06	4,38	5,5	4,56	7,01	5,83	3,45	3,6	6,9	4,06	2,43	ND	ND	ND	2,91	3,06
Chlorthiamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor-ESA	40,7	42,4	43,7	33,8	36,3	41,4	38,42	41,29	28,33	26,55	28,41	26,44	28,62	24,55	27,16	28,84	22,48	20,21	24,33	17,53	24,35	12,78	12,41	9,61	21,21	11,36
Dimethachlor-OXA	ND	63,8	49,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1708,1	791,9	1012,5	21,02	25,27	25,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,66	ND	3,92	5,45	ND
Dimethenamid-ESA	10,3	8,2	9,7	9	7,2	6,7	23,34	24,89	16,46	20,03	20,13	22,47	22,75	19	18,62	17,72	15,06	16,11	ND	9,12	13,39	14,16	9,29	22,3	27,19	28,4
Dimethenamid-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	112,04	81,61	75,3	119,29	116,35	112,09	167,01	129,05	152,43	116,2	114,84	124,31	102,2	91,59	110,13	79,26	44,9	58,7	99,09	70,87
Flufenacet	37,1	46,9	41,4	18,6	18,5	22,6	5,51	3,06	2,85	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	122,85	152,96	135,53
Flufenacet-ESA	756,4	660,8	704,9	578	535,3	592	814,6	480,5	470,9	502,5	385,1	373	427,5	446,6	900,3	527,8	429,6	389,2	487,6	462,1	442,1	368,4	570,3	190,1	309,7	292,1
Flufenacet-OXA	169,7	214,6	226,7	149,7	157,6	139	352	176,79	152,84	121,84	148,5	163,64	158,59	144,74	119,82	135,54	146,51	123,87	128,17	140	135,36	102,62	58,92	73,59	103,67	88,74
Glyphosate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	66,94	ND	ND	48,95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13,35	13,17	26,56	17,22	17,81	36,26	29,73	41,36	51,82	38,31	32,31	42,89	22,67	30,61	11,51	13,25	13	ND	9,4
Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,87	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Desmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	4,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	79,98	56,31	59,43	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor	22,8	39,2	24,7	9,2	14,4	14,8	24	22,42	13,93	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,04	ND	ND	ND	ND
Metazachlor-ESA	441,5	472,7	510,8	335,3	345,6	343,5	548,3	373,6	278,36	204,43	238,4	207,15	231,56	228,11	224,69	226,23	204,06	175,28	187,73	170,04	185,07	176,17	89,69	88,93	155,31	125,43
Metazachlor-OXA	541	902	627,6	409,9	985,5	481,7	782,5	606,2	670,2	348,87	659,5	317,17	339,27	820,7	351,09	1063,2	334,15	740,8	665,9	337,9	350,34	331,3	202,32	235,64	376,33	278,1
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,56	5,95	7,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	12	13,3	12,6	6,6	8	8,5	2,58	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,38	2,75	6,82	6,23	14,2
Metolachlor	29,6	34,2	30,6	15,7	15,9	19,8	30,76	25,29	19,78	ND	ND	2,41	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metolachlor-ESA	62,2	54,6	61,5	63,7	56,2	51,2	73,81	65,1	46,02	40,57	43,72	43,08	52,41	41,43	49,74	49,59	45,5	40,64	37,56	28,92	36,24	34,73	22,44	41,09	50,56	50,08
Metolachlor-OXA	57,7	57,6	59,8	59,9	63,2	56,2	92,66	82,11	58,32	60,15	55,66	55,98	67,2	67,13	68,44	60,48	56,62	64,43	67,53	51,37	68,27	43,15	30,94	39,23	98,4	61,29
CGA-357704	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-368208	7,2	6,8	5,9	7,3	6,7	6,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50720	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	20/03/2019	20/03/2019	20/03/2019	15/04/2019	15/04/2019	15/04/2019	15/05/2019	15/05/2019	15/05/2019	17/06/2019	17/06/2019	17/06/2019	15/07/2019	15/07/2019	15/07/2019	26/08/2019	26/08/2019	26/08/2019	16/09/2019	16/09/2019	16/09/2019	16/10/2019	16/10/2019	14/11/2019	14/11/2019	14/11/2019
Code	**E307**	**E308**	**E309**	**E304**	**E305**	**E306**	**E171**	**E172**	**E173**	**E174**	**E175**	**E176**	**E177**	**E178**	**E179**	**E180**	**E181**	**E182**	**E183**	**E184**	**E185**	**E186**	**E187**	**E188**	**E189**	**E190**
Zone	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**
S-Metolachlor-NOA	48,9	57,6	52,4	49,1	48,9	ND	32,92	29,48	22,56	23,52	37,17	ND	ND	ND	ND	29,94	33,55	ND	ND	ND	25,48	ND	ND	25,56	25,87	34,12
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,3	2,69	2,67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,85	3,21	3,27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	10,9	12,2	12,2	6,2	8,6	9	9,32	9,56	8,15	7,54	6,37	6,47	5,69	6,04	5,7	6,01	5,65	4,38	4,56	3,23	4,15	2,59	2,54	2,6	2,43	3,77
Tebuconazol	39,9	48,4	42	39	43,4	59,8	38,16	33,1	27,93	25,76	21,06	25,45	24,53	28,3	36,28	41,82	34,93	29,48	50,12	32,82	29,25	22,67	17,17	11,09	17,11	15,47
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IM-1-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran-3-OH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlothianidine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date prelev	20/03/2019	20/03/2019	20/03/2019	15/04/2019	15/04/2019	15/04/2019	15/05/2019	15/05/2019	15/05/2019	17/06/2019	17/06/2019	17/06/2019	15/07/2019	15/07/2019	15/07/2019	26/08/2019	26/08/2019	26/08/2019	16/09/2019	16/09/2019	16/09/2019	16/10/2019	16/10/2019	14/11/2019	14/11/2019	14/11/2019
Code	**S74**	**S70**	**S75**	**S26**	**S27**	**S28**	**S29**	**S30**	**S31**	**S32**	**S33**	**S34**	**S35**	**S36**	**S37**	**S38**	**S39**	**S40**	**S41**	**S42**	**S43**	**S49**	**S50**	**S51**	**S52**	**S53**
Zone	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	162,41	153,53	202,02	91,35	76,76	91,63	104,69	103,20	83,29	126,87	81,26	94,54	131,54	84,80	105,09	115,43	86,47	111,69	119,33	149,62	100,18	96,21	95,26	125,61	116,41	101,54
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	814,13	779,24	740,10	1185,38	886,36	1068,56	871,73	1149,38	984,94	1129,07	1259,80	1250,50	1094,07	947,98	1092,79	1118,03	693,09	1165,31	948,23	1088,11	1069,40	1035,72	1293,28	994,90	873,72	1031,76
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	14,07	7,50	18,03	10,36	ND	8,88	8,98	ND	8,75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,50	ND	ND
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	2768,16	2199,97	2554,76	1928,47	1834,83	1746,22	2109,76	1796,76	2116,56	2177,08	2069,96	2289,18	2523,32	2036,66	2457,21	2608,78	1912,93	2357,28	2193,30	2131,80	2400,75	1639,20	1916,65	2240,58	1510,55	2056,05
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15,00	39,04	31,82	ND
Chlorotoluron	212,06	259,64	559,19	555,49	257,61	303,36	522,46	259,44	265,03	445,72	236,02	266,33	373,75	216,48	227,02	545,14	177,35	191,11	302,12	221,65	257,42	260,45	215,03	571,98	233,77	242,50
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	ND	ND	7,50	7,50	ND	ND	7,50	ND	7,50	7,50	ND	ND	ND	ND	ND	7,50	ND	ND	ND	ND	7,50	7,50	ND	14,86	7,50	7,50
Dimethachlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,50	73,30	7,50	7,50
Dimethachlor-OXA	ND	ND	ND	145,85	134,85	ND	75,00	75,00	237,00	75,00	213,49	214,09	75,00	75,00	182,21	75,00	149,81	0,00	168,81	199,40	239,43	75,00	ND	75,00	75,00	164,34
Dimethenamid	ND	15,00	ND	ND	ND	ND	1321,63	631,19	801,60	93,73	90,06	77,53	15,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	58,71	ND	ND
Dimethenamid-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethenamid-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	115,75	30,00	30,00	154,23	92,75	68,50	103,46	71,96	55,33	58,58	30,00	64,75	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	119,35	63,00	61,54
Flufenacet	23,13	1097,57	18,19	35,09	20,55	68,69	21,85	32,28	15,78	33,47	36,19	51,42	18,35	25,91	13,62	26,47	15,22	7,50	7,50	33,42	7,50	68,56	42,02	714,43	28,37	39,76
Flufenacet-ESA	280,39	355,03	74,19	115,18	120,78	215,84	204,42	175,86	274,64	286,47	182,32	241,89	225,06	197,44	228,47	135,61	146,71	246,76	258,29	240,62	209,57	199,69	245,19	319,91	172,04	228,27
Isoproturon	115,26	141,70	285,03	359,46	112,14	130,73	340,74	157,91	195,21	264,01	108,74	144,15	230,77	85,99	126,01	379,56	94,75	115,18	183,78	142,67	102,30	145,51	104,16	428,63	108,24	117,28
Desmethyl-Isoproturon	58,00	44,35	140,01	131,81	48,48	47,67	129,89	43,83	55,46	104,61	47,09	57,70	63,28	28,78	37,39	116,54	52,24	41,28	47,26	38,15	51,39	53,11	39,54	167,67	47,33	44,15
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15,00	ND	15,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlor	54,44	38,48	76,90	74,23	22,27	48,24	27,87	37,39	66,07	60,41	27,32	43,72	25,58	13,97	31,25	34,41	16,47	22,18	17,35	17,38	32,11	18,79	23,90	69,24	18,68	28,28
Metazachlor-ESA	307,03	360,63	330,42	128,53	116,21	170,24	184,92	83,03	207,20	203,23	123,19	213,53	128,85	129,64	140,92	69,78	92,50	139,52	133,55	151,76	117,24	117,90	163,10	186,83	76,80	175,88
Metazachlor-OXA	413,81	609,41	354,11	252,36	250,01	426,84	293,27	255,90	315,84	442,23	286,48	610,79	331,05	101,51	304,96	239,05	300,68	420,63	524,57	348,62	392,62	202,29	351,31	518,79	284,60	316,28
Metsulfuron-Methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Saccharin	900,36	923,58	349,87	549,16	474,58	190,76	700,03	528,97	611,71	593,61	668,42	1168,78	ND	ND	918,79	212,95	489,53	ND	241,03	275,26	116,97	ND	ND	ND	ND	ND
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	726,96	1620,78	1004,88	1337,90	954,22	1187,29	973,48	866,56	601,45	742,98	494,63	617,64	592,56	432,75	383,38	710,42	621,54	284,66	547,15	425,46	400,40	553,75	430,46	1342,66	725,45	748,79
Metolachlor	56,15	81,73	66,57	56,62	29,48	50,63	102,96	50,15	57,79	57,54	55,98	52,44	31,45	17,26	25,35	30,06	7,50	21,93	13,68	7,50	24,27	7,50	7,50	60,04	14,72	18,66
Metolachlor-ESA	103,70	ND	127,75	68,56	55,86	ND	ND	32,52	61,94	100,16	44,41	91,70	81,25	49,77	51,52	41,18	86,89	47,29	47,28	68,25	ND	54,87	ND	134,21	39,00	45,16
Metolachlor-OXA	30,00	30,00	30,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	30,00	ND	ND
CGA-368208	61,30	90,10	119,91	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88,91	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	7,50	ND	7,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	45,06	41,79	52,94	17,01	16,93	17,69	20,63	16,73	23,10	26,92	21,55	25,38	14,95	7,50	19,49	14,73	7,50	16,71	7,50	17,45	18,38	7,50	ND	7,50	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	ND	ND	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	14,67	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	132,89	230,24	364,68	241,34	206,33	176,59	229,30	179,01	129,78	241,37	124,84	96,18	194,68	81,75	102,50	150,10	102,61	77,95	63,75	58,95	42,59	93,30	74,95	190,34	71,55	101,35

Date prelev	20/03/2019	20/03/2019	20/03/2019	15/04/2019	15/04/2019	15/04/2019	15/05/2019	15/05/2019	15/05/2019	17/06/2019	17/06/2019	17/06/2019	15/07/2019	15/07/2019	15/07/2019	26/08/2019	26/08/2019	26/08/2019	16/09/2019	16/09/2019	16/09/2019	16/10/2019	16/10/2019	14/11/2019	14/11/2019	14/11/2019
Code	**S74**	**S70**	**S75**	**S26**	**S27**	**S28**	**S29**	**S30**	**S31**	**S32**	**S33**	**S34**	**S35**	**S36**	**S37**	**S38**	**S39**	**S40**	**S41**	**S42**	**S43**	**S49**	**S50**	**S51**	**S52**	**S53**
Zone	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**PE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**
Tebuconazol	872,04	1255,66	1462,19	962,92	1163,89	1192,58	1076,94	889,07	661,17	1454,85	818,93	768,31	1202,52	1121,39	533,60	992,11	781,86	485,05	881,97	567,67	532,79	580,10	579,33	1083,53	666,27	556,20
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	59,28	ND	179,43	209,45	61,40	30,00	73,27	60,98	139,89	ND	30,00	64,55	30,00	30,00	30,00	ND	30,00	ND	60,71	200,67	193,75	68,16	89,67	30,00	30,00	30,00
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion Oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid	ND	ND	ND	15,00	15,00	15,00	15,00	ND	15,00	15,00	15,00	12,90	15,00	ND	ND	15,00	0,00	15,00	13,84	13,55	0,00	15,00	ND	15,00	ND	15,00
Imidacloprid-Urea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,50	ND	ND	ND	ND	ND	7,50	0,00	0,00	7,50	0,00	7,50	ND	ND	7,50
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	77,19	60,87	97,83	56,62	37,30	44,34	67,74	50,06	58,91	68,36	47,83	49,13	44,02	38,57	36,77	51,23	34,28	33,83	26,23	29,94	31,91	28,06	30,68	53,47	23,74	25,00
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date de prélèvement	09/10/2019 24/10/2019	09/10/2019 24/10/2019	09/10/2019 24/10/2019	26/06/2019 10/07/2019	26/06/2019 10/07/2019	26/06/2019 10/07/2019	24/04/2019 01/05/2019	24/04/2019 01/05/2019	17/05/2019 14/06/2019	28/10/2019 18/11/2019	20/03/2019 04/04/2019
Code	**S47**	**S48**	**S56**	**S44**	**S45**	**S46**	**S57**	**S58**	**S59**	**S55**	**S77**
Zone	**PE**	**MOINE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**MOINE**	**TRIB**	**TRIB**	**MOINE**	**PE**
Mes intra étang	**Concentration en pg/g de masse sèche**										
Acetochlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetochlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlor-Acetochlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-2-hydroxy	163,07	125,45	161,04	244,23	204,97	173,00	149,24	162,30	274,76	191,48	211,21
DEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIA-OH	2634,64	2384,65	1529,10	2186,61	4348,91	4286,25	1831,17	2310,98	2779,26	2023,39	3206,08
DEDIA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bentazone-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzamid	5060,71	4019,91	3514,33	5720,73	6210,54	5632,39	3483,66	5045,50	722,61	1081,64	4502,47
Me-DPC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorotoluron	665,96	422,13	349,76	829,76	545,41	539,56	495,98	586,40	782,49	648,58	651,63
2-6-Dichlorobenzamide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethachlor	15,31	0,00	0,00	0,00	15,31	0,00	0,00	15,31	30,27	14,71	ND
Dimethachlor-ESA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	80,96	55,08	ND
Dimethachlor-OXA	400,39	ND	150,00	147,06	153,06	558,71	147,06	ND	ND	147,06	ND
Dimethenamid	30,61	ND	ND	ND	ND	ND	29,41	30,61	206,50	0,00	77,07
Dimethenamid-ESA	ND	ND	ND	ND	401,77	ND	59,47	ND	586,30	49,55	ND
Dimethenamid-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	58,82	129,90	ND
Flufenacet	15,31	86,31	82,82	110,84	ND	144,35	45,31	36,18	82,20	444,66	117,29
Flufenacet-ESA	261,91	112,52	120,17	ND	ND	ND	491,00	445,75	286,04	239,83	398,17
Isoproturon	433,74	171,84	102,51	212,07	321,15	271,78	188,04	320,85	453,93	277,21	257,94
Desmethyl-Isoproturon	92,03	47,93	ND	ND	67,69	35,90	ND	ND	ND	ND	95,20
Didesmethyl-Isoproturon	ND	ND	35,19	ND	ND	ND	66,11	102,04	117,67	62,31	ND
MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	70,95	ND	ND	ND	ND
Metazachlor	85,43	34,31	29,48	33,14	53,92	45,82	40,10	75,12	82,67	50,47	138,88
Metazachlor-ESA	159,48	23,95	243,74	ND	200,46	80,01	502,73	396,68	266,42	129,73	235,87
Metazachlor-OXA	441,71	163,71	205,66	627,84	435,10	423,25	1180,75	917,66	634,34	207,47	980,11
Metsulfuron-Methyl	15,31	14,71	15,00	82,47	50,97	39,71	ND	49,93	28,50	ND	ND
Saccharin	ND	1241,59	1379,05	1331,53	ND	997,15	ND	1672,07	ND	1336,89	2831,67
MMTA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prosulfocarb	1921,48	1821,86	2770,72	788,24	621,71	606,78	563,11	854,96	508,23	6134,67	955,71
Metolachlor	73,12	32,39	27,16	56,29	54,29	63,94	134,09	142,47	105,58	83,57	345,71
Metolachlor-ESA	56,42	64,81	15,00	ND	ND	ND	136,97	172,70	164,60	73,29	132,18
Metolachlor-OXA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	58,82	ND	ND	ND	60,00
CGA-368208	ND	ND	ND	ND	148,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-37735	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CGA-50267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Date de prélèvement	09/10/2019 24/10/2019	09/10/2019 24/10/2019	09/10/2019 24/10/2019	26/06/2019 10/07/2019	26/06/2019 10/07/2019	26/06/2019 10/07/2019	24/04/2019 01/05/2019	24/04/2019 01/05/2019	17/05/2019 14/06/2019	28/10/2019 18/11/2019	20/03/2019 04/04/2019
Code	**S47**	**S48**	**S56**	**S44**	**S45**	**S46**	**S57**	**S58**	**S59**	**S55**	**S77**
Zone	**PE**	**MOINE**	**MOINE**	**TRIB**	**PE**	**MOINE**	**MOINE**	**TRIB**	**TRIB**	**MOINE**	**PE**
Mes intra étang	**Concentration en pg/g de masse sèche**										
Terbumeton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbumeton-Desethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14,71	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	53,90	ND	ND
Terbuth-Desethyl-OH	15,31	14,71	ND	45,73	37,57	28,39	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine-Desethyl	ND	ND	ND	ND	28,86	15,31	ND	ND	77,33	3,08	ND
Terbuthylazine-Hydroxy	ND	14,71	ND	14,71	15,31	15,31	ND	ND	75,56	ND	ND
Terbutryn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	282,62	144,48	274,66	874,75	88,95	127,50	179,43	352,02	220,37	103,02	389,10
Tebuconazol	747,97	871,50	1845,55	266,34	947,88	1426,54	1079,05	1278,99	1277,74	1217,61	2140,92
Acetamiprid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCP	117,85	58,82	127,60	122,78	150,32	112,06	151,80	182,82	58,82	160,39	ND
CPO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TZMU	ND	ND	ND	147,06	ND	276,67	ND	ND	ND	ND	ND
Dimethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion	ND	252,80	177,60	ND	127,57	61,22	58,82	ND	ND	ND	ND
Fenthion Oxon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenthion-Oxon-Sulfoxid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fip-Desulfinyl	95,96	44,10	15,00	ND	ND	ND	ND	284,85	0,00	ND	ND
Fipronil-Side	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil-Sone	ND	ND	120,27	14,71	15,31	ND	ND	102,78	ND	ND	ND
Imidacloprid	30,61	ND	30,00	ND	ND	ND	29,41	66,98	29,41	29,41	ND
Imidacloprid-Urea	15,31	0,00	16,60	ND	23,59	21,89	17,41	18,38	44,36	31,34	ND
Imida-Olefin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidacloprid-Desnitro	55,49	42,76	32,72	90,99	126,70	149,33	429,07	286,32	106,68	52,23	174,54
6-Chloronicotinic-Acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Omethoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Thiamethoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Annexe 8. Mise au point d'un protocole d'extraction pour le monitoring de produits phytosanitaires et de produits de transformation polaires dans des matrices biotiques complexes

Transferability and miniaturization of an extraction protocol for the monitoring of plant protection products and polar transformation products in complex biotic solid matrices

Vincent DUFOUR[a,b,*], Laure WIEST[b], Sylvain SLABY[a], François LE COR[a,c], Lucile AUGER[a,d], Olivier CARDOSO[e], Laurence CURTET[d], Laure PASQUINI[c], Xavier DAUCHY[c], Emmanuelle VULLIET[b], Damien BANAS[a,*]

[a] Université de Lorraine, INRAE, URAFPA, F-54000 Nancy, France

[b] Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 Rue de la Doua, F-69100, Villeurbanne, France

[c] LHN, Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, ANSES, 40 Rue Lionnois, 54000 Nancy, France

[d] Office Français de la Biodiversité - Montfort, 01330 Birieux, France

[e] Office Français de la Biodiversité - 9 avenue Buffon, 45071 Orléans, France

* corresponding authors

Corresponding authors:

Vincent DUFOUR, URAFPA, Université de Lorraine, INRAE, URAFPA, F-54000 Nancy, France; vincent.dufour@univ-lorraine.fr; +33 372 744 151

Damien BANAS, Université de Lorraine, INRAE, URAFPA, F-54000 Nancy, France; damien.banas@univ-lorraine.fr; +33 372 744 151

Abstract

Performances of analytical protocols are defined for a precise application framework, but they are expected to be robust enough to endure slight variations without affecting their entire performances. The universality of an extraction protocol for the monitoring of 41 pesticides and transformation products (log P from -1.9 to 4.8) we recently developed and published was evaluated on two aspects: its transposition to other solid complex matrices, and its miniaturization to allow its application to very small organisms. The protocol initially developed for eggs monitoring was successfully miniaturized by a factor of 10 and transposed to fish and macroinvertebrates. They respectively presented 19 and 29 molecules, with limits of quantification below 10 ng g^{-1} dry weight (dw). Extraction recoveries in fish were between 70 and 120% for 35 molecules, and quantification yields for macroinvertebrates were between 70% and 120% for 37 ones. Compared to the original protocol, inter-day precision were 3 times more important on average, but still inferior to 30% for 32 molecules close to quantification limits. Analysis of fish and macroinvertebrate samples from environmental monitoring with the miniaturized extraction protocol confirmed the relevance of the method. Both were almost systematically contaminated by benzamide, imidacloprid-desnitro and prosulfocarb from 42 to 237 ng g^{-1} dw, 3 ng g^{-1} dw and from 30 to 165 ng g^{-1} dw, respectively in fish, against 62 to 438 ng g^{-1} dw, 2 to 6 ng g^{-1} dw and 15 to 29 ng g^{-1} dw, respectively in macroinvertebrate samples. This method represents a potential tool for the characterization of polar pesticides in a large panel of biotic matrix.

Keywords: polar pesticide residues; LC-MS/MS; miniaturization; method transposition; fish; macroinvertebrates

1. Introduction

Plant protection products (PPP) are wildly used across the world to increase agricultural yields. As only a portion reaches target organisms, a non-negligible part of active substances ends up in the environment, depending on the PPP considered, environmental conditions and agricultural practices [1]. Aquatic ecosystems play role of final receptacle for organic micropollutants, with concentration levels spreading from ultra-traces up to µg L^{-1} [2]. Moreover, PPP can affect health of wild organisms like macroinvertebrates (MI) [3], amphibians [4], fish [5], birds [6,7] and biodiversity in general [8,9]. Bioaccumulation and bioamplification along the trophic chain are of particular concern as it can increase the contamination level of top predators [10,11], and new generations of PPP became more polar to overcome those phenomenon. However, they can reach aquatic ecosystems and contaminate wild organisms even more easily because of their intrinsic mobility. In addition, PPP can undergo

biotic and abiotic processes in environment, leading to the generation of transformation products (TP), usually more stable, polar and mobiles than parent PPP [12], with sometimes higher impacts on organisms [13,14]. These polar, mobile organic chemicals (PMOCs) represent an actual knowledge gap as their nature and dynamic in environment are almost unknown [12] compared to historic PPP.

The QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe) method [15] is one of the most universal extraction approach for multi-residue analysis of pesticides and more generally of environmental or food organic contaminants. It usually ensures good extraction recoveries (ER) combined with low limits of quantifications (LOQ) thanks to the salting out effect [16]. This method was successfully applied to solid matrices with different levels of complexity like plants products [17,18], meat and fish [19–21], or food from animal origin [22–24]. However, most highly polar substances, and especially TP, are more soluble in the water phase saturated with buffer than in acetonitrile, inducing bad or null recoveries. In a previous work, we developed a solid-liquid extraction with low temperature partitioning that allows the extraction from freeze-dried eggs of a large range of polarity of substances, including TP [25]. This protocol was derived from QuEChERS approach but avoided the use of buffers and NaCl. It presented good ER, low matrix effects (ME) and LOQ consistent with trace analysis according to other recent studies on a similar matrices [22,26–29]. However, it would be interesting to determine whether this protocol can be used on other matrices, without inducing significant loss of performance.

Another disadvantage of most current extraction methods is the use of high sample masses, usually greater than 1 g, which can be very difficult to obtain in the case of environmental matrices. This hinders the study of PPP transfers in food webs for two reasons: (1) it may be impossible to collect enough biomass to analyze pesticides in the smallest organisms [16] or, (2) individuals have to be pooled together which can lead to less precise results [30]. This is generally the case for macroinvertebrates (e.g., insect or crustacean larvae) which have small individual masses, but play a key role in trophic chains by ingesting plant matter and then being consumed by predators [31], potentially accumulating PPPs and contaminating higher trophic levels. Developing analytical methods to quantify the contamination of this trophic level is a major challenge for modelling PPP transfers in ecosystems.

Eggs protocols previously cited required matrix masses ranging from 0.5 g [25] to 10 g [27], while individual masses of MI are commonly lesser than 100 mg [32] and often in the microgram range. It is an issue hindering the environmental monitoring of such organisms. Providing a robust, reliable, and sensitive analytical method based on low matrix masses should increase the number of studies on that research field and benefit to the understanding of global dynamic of organic micropollutants in the environment, while reducing the number of organisms needed to address those questions. Moreover, diminution of matrix masses should lead in a “greener” chemistry by limiting the use of organic solvents.

In this context, the aims of this work were to study the effect of the miniaturization of an extraction protocol on analytical performances and check its potential universality by applying it on two other biotic matrices: fish and

MI. Particular attention was paid to the validation to ensure good reliability of the method. For this purpose, the miniaturized protocol was validated on field samples.

2. Materials and methods

2.1. Standards and reagents

Ultrapure water (Fisher Chemical, Geel, BE), acetonitrile (ACN) (Honeywell, Seelze, DE) and heptane (Merck, Darmstadt, DE) were of LC-MS quality. Magnesium sulfate ($MgSO_4$) was purchased from Sigma-Aldrich (Saint Louis, USA). Formic acid (FA) and ammonium sulfate were purchased from Biosolve-chemicals (Dieuze, FR). Fifty milliliters polypropylene metal-free centrifuge tubes were purchased from VWR (Fontenay-sous-Bois, FR) and 2 mL polypropylene safe-lock centrifuge tubes were obtained from Eppendorf (Montesson, FR). The 41 analytical standards also as the 15 isotopically labeled standards (Table S1) were purchased from A2S (Martignas-sur-Jalle, FR), Honeywell (Seelze, DE), HPC standards (Cunnersdorf, DE), LGC group (Teddington, UK), Sigma-Aldrich (Saint-Louis, USA) and TCI Europe (Anvers, BE). All were high purity level (>96%) with most >99%. Individual solutions made in acetonitrile (100 mg L^{-1}) were stored at -18 °C. They were mixed to constitute a 5 µg L^{-1} solution used to develop and validate the extraction protocol. Mix solutions were regularly characterized to check their stability over time and data were compiled in a control chart. Stored at -18°C, they were stable at least for 6 months.

2.2. Sampling strategy and pre-treatment

Fish and MI were both sampled in two fishponds of the Dombes region (FR). Three fish species were selected due to their representativeness of the local production: carp (*Cyprinus carpio*, n = 6), roach (*Rutilus rutilus*, n = 6) and rudd (*Scardinius erythrophthalmus*, n = 5). In average (± SEM) they weighed 247.5 ± 11.2, 58.3 ± 3.5 and 37.6 ± 12.2 g wet weight (ww), respectively. Concerning MI, organisms were pooled to constitute 19 samples according to taxonomic classification. They were sorted into and Anisoptera (n = 2), Chironomidae (n = 5), Corixidae (n = 5), Daphniidae (n = 2), Dystiscidae (n = 1) and Physidae (n = 4) groups. All samples (whole organisms) were frozen at -20 °C in aluminum tray. Then, they were freeze-dried (Reacti-Vap, PIERCE, Bellafonte, USA), grinded and stocked at room temperature until extraction.

Matrix match approach require a clean reference matrix to perform a reliable quantification. Young tench (*Tinca tinca*) (n = 13) were provided by the experimental platform of aquaculture (URAFPA, University of Lorraine). They were pretreated as previously described and mixed all together in order to be used as reference matrix. MI analysis was based on chironomid larvae bred in laboratory conditions, kindly provided by INRAE (ECOTOX team, Centre Lyon-Villeurbanne, FR) and pretreated as previously mentioned matrix.

2.3. Initial protocol (IP)

The original protocol, described in a previous work for egg matrix [25] is presented in Fig. 1. Briefly, 500 mg of the sample in a 50 mL centrifuge tube were spiked with 50 µL of a mix solution containing all isotope labeled standards (500 µg L^{-1}). Solution solvent was evaporated under gentle nitrogen flux for 10 min and the spiked matrix was mixed with 5 mL of LC-MS water at 16 Hz for 10 min (SamplePrep 2010 Geno/Grinder from SPEX,

Costa Mesa, USA). Then, 5 mL of heptane and 10 mL of ACN (+ 0.2% FA) were added and the whole sample was mixed again at 16 Hz for 10 min before centrifugation at 9 500 RCF (Relative Centrifugal Force) at 20°C for 5 min. Six milliliters of the inferior layer (ACN/water mix) were dehydrated over 2.5 g of $MgSO_4$ in a 50 mL centrifuge tube and manually mixed before being centrifuged again for 2 min (20°C, 9 500 RCF). The final extract was diluted 10 times in ultrapure water + 0.1% FA before injection in LC-MS/MS.

2.4. Miniaturized protocol (MP)

IP was miniaturized by a factor of 10 (Fig. 1) to allow the analysis of low mass biotic matrices, like MI. A 2-mL polypropylene centrifuge tube was filled with 30 mg of matrix spiked with 50 µL of a mix solution containing all isotope labeled standards (30 µg L^{-1}). Solution solvent was evaporated under gentle nitrogen flux for 10 min, 0.5 mL of LC-MS water were added, and the whole sample was shaken 10 min at 16 Hz using Geno/Grinder. The tube was then completed with 1 mL of ACN + 0.2% FA and 0.5 mL of heptane before being shaken again 10 min at 16 Hz. It was centrifuged for 5 min at 20°C and at 9 500 RCF and 0.6 mL of the inferior layer (Water/ACN mix) was dehydrated in a new centrifuge tube containing 0.3 g of $MgSO_4$ and 3 zirconium oxide 3 mm grinding balls (Fisher Scientific, Illkirch, FR). The tube was then shaken 1 min at 16 Hz to favor the reaction and was centrifuged again at 9 500 RCF and 20°C for 2 min. As for IP, the final extract was diluted 10 times in ultrapure water + 0.1% FA before injection in LC-MS/MS.

2.5. LC-MS/MS

The development of the LC-MS/MS method was described in Dufour *et al.* [25]. Analysis of the 41 PPP residues was performed with a 1290 Infinity UPLC (Agilent Technologies, Massy, FR) coupled with 5500 QTRAP (Sciex, Villebon-sur-Yvette, FR) in both positive and negative modes using electrospray ionization. Forty microliters were injected, and separation was performed at 0.4 $mL.min^{-1}$ at 50°C over a Xselect® HSS T3 column 2.1 × 150 mm, 2.5 µm (Waters, Saint Quentin-en-Yvelines, FR). The column was protected with a KrudKatcher Ultra (Phenomenex, Le Pecq, FR) and a Xselect® HSS T3 precolumn 2.1 × 5 mm, 2.5 µm (Waters, Saint Quentin-en-Yvelines, FR). Ultrapure water + 0.1% FA (A) and ACN + 0.1% FA (B) were used as mobile phases in positive mode while 1 mM ammonium acetate in ultrapure water (A) and ACN (B) were used in negative mode. The gradient was unique for both methods: it started with 10% B for 1 min, increased to 100% B in 7 min, held 6 min, back to 10% B in 1 min and held 4 min. Temperature of the mass spectrometer source, nebulizer gas, heating gas, were respectively settled at 550°C, 40 psi and 50 psi. Ion spray voltages were optimal at 5500 eV for positive ionization and -4500 eV for negative ionization. Analytes and analytical parameters are available Table S1.

2.6. Method validation

The MP was validated for the 41 molecules (21 PPP and 20 TP) for the fish matrix, involving matrix match quantification and following the SANTE guidance recommendations [33]. Reference matrix spiked at 6 different levels (C1-C6) at 1, 2, 5, 10, 15 and 20 times the initial concentration (C1) (in Table 1), and a protocol blank (C0) were extracted to validate response linearity. The matrix was spiked at C2, C4 and C6 before the extraction and areas were compared to matrix spiked after extraction to calculate ER. Areas in matrices spiked

after extraction were also compared to ones of solutions of equivalent concentrations to calculate ME. ER and ME calculations are available in Dufour *et al.* [25]. Inter-day and inter-operator precisions were determined with the following experiments: operator n°1 extracted 1 calibration range and 1 concentration level for the determination of ER and ME by day for 3 days, while operator n°2 worked on C2 and C6 only, for 2 days.

Because of the low masses of reference matrix available concerning MI, the validation of the method for this matrix could not follow the SANTE guidance recommendations [33]. A single calibration range, 2 triplicates of matrix spiked at C4 and 2 protocol blanks were extracted to assess protocol performances on this specific matrix. In this case LOQ were estimated on C4 samples as 10 times the signal to noise. No ER estimation could have been performed but quantification yields (QY) was calculated instead for each molecule. Chromatograms of reference matrices spiked with monitored molecules at concentration C6 are available in supplementary information Fig. S1.

2.7. Method application

The developed method was applied on 17 fish from 3 different species and 19 MI samples from 6 different taxa (see section 2.2 for details) to characterize contamination in field samples. Following the European Community recommendation [33], the quantification was performed with a 6 points matrix-match calibration curve (described in section 2.6). A protocol blank as well as reference matrix spiked at C2 for fish or C4 for MI were extracted with each sample series to avoid false positive and control QY of each extraction series. When protocol blanks presented contamination LOQ were increased to 3 times their quantified concentration to avoid false positive.

2.8. Statistical analysis

PCA were performed on isotopically labeled standards area ratios, for both fish and MI sampled on field, to evaluate if clusters of matrix complexity could have been determined on the basis of species (fish) and taxonomic groups (MI). PCA were based on Pearson regression (α=0.05). All statistical analysis and graphical PCA illustrations were performed under the software R (v. 4.0.0, © The R Foundation, 2020).

3. Results and discussion

3.1. Evaluation of IP performances on fish

IP was applied to a fish matrix (n = 5) on a C4 concentration level to assess protocol performances (ER and LOQ) with another type of matrix. Results are presented Fig. 2A. ER ranged from 53% (terbutryn) to 105% (benzamide) while LOQ ranged from 0.1 ng g^{-1} dw (fipronil, fipronil sulfone, metolachlor) to 221.8 ng g^{-1} dw (metazachlor-OXA). Compared to egg [25], fish presented better ER: 3 molecules presented ER out of 70-120% range in fish against 14 for egg. Acetochlor OXA, desethylterbuthylazine-hydroxy, terbutylazine and terbutryn presented worse ER for fish than for egg, while it is the opposite for the rest of analyzed molecules (Fig. 2A). The recovery of prosulfocarb, one of the most apolar molecules, was slightly more important with the change of matrix (47% and 54%, respectively).

On the contrary, LOQ were on average higher in fish than in egg. Most of pesticide residues presented LOQ compatible with trace analysis but 14 were up to 10 ng g^{-1} dw in fish against only 7 in eggs. Molecules with higher LOQ in fish were mainly active substances (chlorotoluron, dimetachlor, dimethenamid, fenthion, isoproturon, metazachlor, metolachlor, metsulfuron-methyl, prosulfocarb,) and two TP (benzamide and isoproturon-desmethyl). It demonstrates that intrinsic complexity of the matrix affects analytical performances, as already reported by Kaczyński (2017)[34]. For exemple, improvement of ER mainly affected polar chemicals and more particularly acid TP. Fish whole bodies are usually constituted of about 20% of protein and less than 10% of lipids, while they both respectively represents 10% of eggs whole mass. It was expected to have worse performances for fish because of the most important proportion of proteins that can interact with PPP residues, in particular via their carboxylic groups [35]. It was not the case in this study as in several cases ER were better for fish than for eggs. Although it was not specifically developed for it, IP applied to a fish presented good performances, compatible with trace analysis.

3.2. Miniaturization of IP

As for IP, MP was applied on a C4 concentration level to fish (n = 5) to evaluate its potential in terms of ER and LOQ. The comparison of IP and MP on this matrix is presented Fig. 2B. ER ranged from 53% (terbutryn) to 103% (benzamide) with IP and from 50% (prosulfocarb) to 120% (methsulfuron-methyl) with MP. ER were close between both protocols, with a slight increase in favor of MP. Most noticeable improvements of ER were observed for desethylterbuthylazine-hydroxy, terbuthylazine and terbutryn which increased from 61 to 97%, 73 to 87% and 53 to 69%, respectively. The only outlier for which no improvement could be observed was prosulfocarb with ER of 54 and 50% for IP and MP, respectively. LOQ ranged from 0.1 (fipronil, fipronil sulfone, metolachlor) to 221.8 ng g^{-1} dw (metazachlor-OXA) with IP and from 0.1 (metolachlor) to 221.2 ng g^{-1} dw (metazachlor-OXA) for MP. Fourteen molecules showed LOQ up to 10 ng g^{-1} dw for IP against 18 in MP with 4 and 5 up to 50 ng g^{-1} dw, respectively. LOQ were very close between both protocols, almost following a perfect linear regression (R^2 = 0.958). However, LOQ were on average 1.4 times higher with MP than with IP. As proportions of reactants were conserved between the two protocols, it is normal to obtain close performances between IP and MP concerning LOQ and ER. The only major noticeable difference concerns the mass of sample that had to be lowered to 30 mg instead of 50 mg, to avoid filling centrifuge tubes to the brim. This factor 1.7 mostly explains the difference of observed LOQ: less matrix was used in MP for the same proportional volume of solvent inducing a reduction of the final extract concentration and of the quantities of molecules injected in the analytical systems, that resulted in a slight but systematic LOQ increase. Miniaturization of IP results in equivalent ER and LOQ and allows sensitive quantification of pesticide residues at trace levels when analysis is limited by small matrix amounts.

3.3. Performances of MP on fish

Full performance evaluation was performed on MP for fish as described section 2.6. Results are presented in Table 1. Linear regression was determined for each molecule and R^2 were always higher than 0.99. Only 6

chemicals over the 41 tested presented R^2 below 0.999: acetochlor-OXA (0.987), chlorotoluron (0.988), fenthion (0.950), flufenacet-ESA (0.987), metolachlor-ESA (0.989) and terbutryn (0.989).

Among the 41 developed molecules, 38 presented LOQ less than or equal to 60 ng g^{-1} dw, including 19 below 10 ng g^{-1} dw. Taking in account the dehydration of the matrix (82% ± 11%) these limits correspond to about 2 and 10 ng g^{-1} ww, respectively. Global performances were consistent with scientific literature [19,36–38], and differences observed for LOQ may be imputed to the low matrix masses used to perform the extraction (0.9 g to 10 g in literature against 0.03 g in our work).

Matrix effects were comprised between -77% (fenthion) to 131% (imidacloprid-desnitro). Signal extinction was observed for 11 molecules and signal enhancement concerned 8 substances (out of a -20/+20 range). This is consistent with other studies as signal extinction is the mainly observed ME in complex matrices [19,36]. It was important to monitor this parameter to validate the method even if matrix matched quantification approach used was supposed to compensate those effects.

ER at C2 ranged from 57% (prosulfocarb) to 108% (TCP), with ER between 70% and 120% (European Commission recommendation [33]) for 35 molecules, including 12 ones up to 80%. At concentration level C4, these numbers went to 31 and 25 molecules, respectively. The inter-day precision was below 30% for 32 chemicals at concentration level C2. This variability tends to decrease for higher concentrations as inter-day precision was inferior or equal to 20% for 31 molecules at concentration level C4. It was probably linked to multiple operators, heterogeneity of small samples as highlighted by Miller *et al.* [39] and matrix complexity. It must be considered when dealing with field samples. The developed analytical method was suitable for accurate quantification, except for fenthion for which inter-day precision was up to 50% for the 3 tested concentration levels.

Most molecules did not presented contamination, however signal to noise superior to 3 in protocol blanks was observed for acetochlor-alachlor-ESA, bentazon, benzamide, boscalid, CGA 50267, fipronil, fipronil sulfone, isoproturon, metolachlor, prosulfocarb and terbutryn. Contamination ranged from 0.1 to 8.8 ng depending on considered molecule. The quantification frequency in blanks was usually below 50%, but reached 60% for fipronil and prosulfocarb, while metolachlor and terbutryn were systematically quantified. LOQ were increased to 3 times the contamination levels for those molecules to ensure the reliability of the method.

3.4. Transposition of MP on macroinvertebrates

Performances of MP were good for fish and compatibles with traces analysis, so the protocol was tested on MI samples. As very low mass was available for the reference matrix (chironomid larvae), only linearity, quantification yields and LOQ were assessed (Fig. 3). Concentration domain tested, ER, LOQ and blank contamination of each molecule are available in Table S2. Quantification of most molecules followed a linear regression with R^2 higher than 0.99: only fenthion (0.986), flufenacet (0.943) and TCP (0.961) were slightly out of the range. Protocol blanks were clean (n =4) but traces (≤ 0.8 ng) of dimethenamid-ESA, MCPA and terbutryn were quantified (quantification frequency below 0.5). LOQ ranged from 0.1 (fipronil, fipronil sulfone,

metolachlor) to 356 ng g^{-1} dw (metazachlor-OXA); taking into account the dehydration (85% average for this matrix), LOQ ranged from 0.015 to 53 ng g^{-1} ww. Over the 41 tested molecules, 12 presented LOQ above 10 ng g^{-1} dw while 14 had LOQ below 1 ng g^{-1} dw. Those values were in the same order of ones found in literature [39–41]. Most molecules tested presented good quantification yields (80-120%): only bentazone (122%), boscalid (122%), desethylterbutylazine-hydroxy (121%) and metazachlor-OXA (131%) presented values above 120%; these values are close to the acceptable limits excepting for metazachlor-OXA for which a correction will be necessary for the quantification of MI field samples. It confirms that most of pesticide residues can be monitored in complex biotic matrices with low matrix masses with a sole method and with equivalent performances.

3.5. Field samples

In order to valid performances of the method, 17 fish (3 species) and 19 MI (6 orders) samples were collected and analyzed with MP. A total of 14 isotopically labeled standards were introduced in samples before extraction (D11-acetochlor, D5-acetochlor-ESA, D5-atrazine, D5-atrazine-2-hydroxy, D6-bentazone, D4-carbendazim, 13C-fipronil, D4-imidacloprid, D3-isoproturon, D5-metazachlor, D6-metazachlor-ESA, D10-simazine, D9-tebuconazole, D5-terbutryn). Areas comparison between field samples and reference matrix allowed to evaluate the reliability of the method for each matrix. Average ratio ranged between 0.9 (D5-acetochlor-ESA, D6-bentazone, D6-metazachlor-ESA, D5-atrazine-2-hydroxy, D9-tebuconazole) and 1.4 (D5-terbutryn) for fish and from 0.8 (D5-acetochlor-ESA, D6-metazachlor-ESA) to 1.5 (D11-acetochlor) for MI. Relative standard deviation (%STD) was inferior to 30% for all molecules but for D5-atrazine (34%), and 13C-fipronil (32%) in fish and D5-acetochlor-ESA (50%) in MI. Taking into account that a unique matrix was used to quantify 3 different fish species, and another one for 6 different MI groups, also as the low variations of isotopically labeled standard areas, it confirmed the potential of the protocol to be transposed to other biotic matrices.

PCA realized on area ratio illustrated 77.6% and 66.5% of total variability for fish and MI matrices, respectively (Fig. 4). Clusters could have been identified for fish, attesting that differences in matrix complexity exist between the 3 species, probably based on their physiological constitution. However, clusters overlapped a lot, indicating that they returned commune responses for internal standards and so that the matrix-matched quantification is reliable in studied cases. Same observation was made for MI which presented strong overlapping of clusters, attesting of the good choice made in the reference matrix considering the wide diversity of taxonomic group.

Concentrations monitored in field samples are presented in Table 2. Over the 40 targeted molecules (as fenthion was not reliable, see section 3.3), 7 were detected: benzamide, imidacloprid-desnitro, fipronil, imidacloprid, prosulfocarb, tebuconazole and terbutryn. Benzamide, imidacloprid-desnitro and prosulfocarb were almost systematically quantified in fishes (from 42 to 237 ng g^{-1} dw, 3 ng g^{-1} dw and from 30 to 165 ng g^{-1} dw, respectively) and in MI (from 62 to 438 ng g^{-1} dw, from 2 to 6 ng g^{-1} dw and 15 to 29 ng g^{-1} dw, respectively). Considering the dehydration ratio, the average quantified concentration of these three molecules were of 21, <LOQ and 12 ng g^{-1} ww, respectively in fish, and of 26, 0.4 and 3 ng g^{-1} ww, respectively in MI.

Prosulfocarb is an herbicide well known to be sensitive to drift, conducting to the contamination of untargeted cultures and waterbodies [42]. As it possesses log P of 4.5, it is likely to accumulate in organisms, which seemed to be the case in this study for MI and fish. On this aspect, it may be of concern for aquatic ecosystems. It has already been reported in ponds at concentrations up to 0.5 µg L^{-1} [43]. Benzamide, is a transformation product of folpet that accumulates in both fish and MI. Despite a lower log P than the one of prosulfocarb (log P = 0.6), and so less susceptible to accumulate, it presented higher concentrations in monitored matrices. Imidacloprid-desnitro has also to be mentioned: this TP of imidacloprid was quantified in 5% of fish and 42% of MI monitored while the quantification frequency of the active substance was 0 and 16%, respectively. There is a lack of data concerning TP toxicity, but a study on bees reported that imidacloprid-desnitro have a lower toxicity than imidacloprid [44]. Imidacloprid was banned of use since September 2018 while sampling campaign occurred in May 2018) and so biotic concentrations are expected to decrease with time. However, it highlighted the importance of TP monitoring as they sometimes have higher environmental concentrations than parent molecules, while there is little evidence of their safety.

No environmental data could be found in literature on those matrix for those molecules, but MP was applied to fish from a French pound in Lorraine region [46] and revealed similar contamination in both terms of profiles and levels. Only prosulfocarb presented concentrations 5 times more important, probably due to local variations in agricultural practices and treatments.

European Community defined maximum residue level (MRL) for food [47]. There were no values for fish products, but the generic threshold in meat is 10 ng g^{-1} for prosulfocarb (no MRL found for benzamide and imidacloprid-desnitro). Samples analyzed almost systematically exceeded this value, which implies a potential health risk in the context of possible human consumption. In parallel, European community defined environmental quality standards (EQS) for pesticides in biota (directive 2013/39/EU) but no value is available for benzamide, imidacloprid-desnitro or prosulfocarb. Indeed, these EQS are available for only less than 20 molecules while PPP represent a much bigger cluster, especially if TP are considered. It highlights the need of further investigation in such matrices for both PPP and TP, also as the necessity to dispose of MRL values in all kind of food for PPP. Also, there is also a need to dispose of thresholds in wild organisms to consider environmental impact for more pesticides. Moreover, it underlines the necessity to include TP in this risk assessment process. Quantification of pesticides confirmed that MP is pertinent for the monitoring of pesticide residues at trace levels in both fish and MI. This extraction protocol has a strong potential for the analysis of a wide range of biotic matrices. This technological improvement could allow the determination of threshold in biotic matrices for the most polar molecules, such as MRL or EQS. However, the assessment of the universality of our analytical method will require its transposition to other complex biotic matrices.

4. Conclusion

The extraction protocol previously developed for the monitoring of polar pesticide residues in eggs was successfully miniaturized and transposed to other matrices: fish and MI. The MP allows the investigation of complex biotic matrix even if low initial quantity is available. Decrease of the necessary matrix mass slightly

increased LOQ of the protocol in fish compared to the original one, but final LOQ were still suitable for trace levels analysis with most lower than 10 ng g^{-1} dw. Moreover, ER were comprised between 70-120% for 35 over the 41 molecules. The transposition to MI presented interesting results and good performances attesting that the IP was robust. The application to fish and MI sampled on field, confirmed the relevance of the method, and revealed low contamination. Only the herbicide prosulfocarb also as TPs benzamide and imidacloprid-desnitro were almost systematically quantified in both matrices, but the absence of thresholds in fish or more generally in biota for those molecules make it hard to statute on both their environmental and sanitary impacts. However, our method represents a potential tool for the characterization of polar pesticides in a large panel of biotic matrices which could make possible the determination of new thresholds in biota like MLR or EQS.

Acknowledgement

This project was funded by the "*Office Français pour la Biodiversité*". The authors sincerely thank the fish farmers and owners who have granted us access to their ponds, also as Alain Iurétig (sampling and pre-treatment, Univ. of Lorraine), Pamela Hartmeyer (pre-treatment, Univ. of Lorraine), Aisha Nunoo (extractions, Univ. of Lorraine/ISA) and Maud Dessein-Lepasteur (extractions and analysis, Univ. of Lorraine/ISA). The authors are also grateful to Arnaud Chaumot and Laura Garnero from the Ecotoxicology Team of the UR RIVERLY (INRAE, Centre de Lyon-Villeurbanne) for providing chironomid larvae for MI analysis.

References

[1] J. Gaillard, M. Thomas, A. Lazartigues, B. Bonnefille, C. Pallez, X. Dauchy, C. Feidt, D. Banas, Potential of barrage fish ponds for the mitigation of pesticide pollution in streams, Environ. Sci. Pollut. Res. 23 (2016) 23–35. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5378-6.

[2] L.H. Nowell, P.W. Moran, T.S. Schmidt, J.E. Norman, N. Nakagaki, M.E. Shoda, B.J. Mahler, P.C. Van Metre, W.W. Stone, M.W. Sandstrom, M.L. Hladik, Complex mixtures of dissolved pesticides show potential aquatic toxicity in a synoptic study of Midwestern U.S. streams, Sci. Total Environ. 613–614 (2018) 1469–1488. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.156.

[3] P. Macchi, R.M. Loewy, B. Lares, L. Latini, L. Monza, N. Guiñazú, C.M. Montagna, The impact of pesticides on the macroinvertebrate community in the water channels of the Río Negro and Neuquén Valley, North Patagonia (Argentina), Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (2018) 10668–10678. https://doi.org/10.1007/s11356-018-1330-x.

[4] S. Slaby, M. Marin, G. Marchand, S. Lemiere, Exposures to chemical contaminants: What can we learn from reproduction and development endpoints in the amphibian toxicology literature?, Environ. Pollut. 248 (2019) 478–495. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.014.

[5] B. Clasen, V.L. Loro, C.R. Murussi, T.L. Tiecher, B. Moraes, R. Zanella, Bioaccumulation and oxidative stress caused by pesticides in Cyprinus carpio reared in a rice-fish

system, Sci. Total Environ. 626 (2018) 737–743. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.154.

[6] R.A. Brain, J.C. Anderson, The agro-enabled urban revolution, pesticides, politics, and popular culture: a case study of land use, birds, and insecticides in the USA, Environ. Sci. Pollut. Res. 26 (2019) 21717–21735. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05305-9.

[7] R.L. Stanton, C.A. Morrissey, R.G. Clark, Analysis of trends and agricultural drivers of farmland bird declines in North America: A review, Agric. Ecosyst. Environ. 254 (2018) 244–254. https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.11.028.

[8] A. McLaughlin, P. Mineau, The impact of agricultural practices on biodiversity, Agric. Ecosyst. Environ. 55 (1995) 201–212. https://doi.org/10.1016/0167-8809(95)00609-V.

[9] F. Geiger, J. Bengtsson, F. Berendse, W.W. Weisser, M. Emmerson, M.B. Morales, P. Ceryngier, J. Liira, T. Tscharntke, C. Winqvist, S. Eggers, R. Bommarco, T. Pärt, V. Bretagnolle, M. Plantegenest, L.W. Clement, C. Dennis, C. Palmer, J.J. Oñate, I. Guerrero, V. Hawro, T. Aavik, C. Thies, A. Flohre, S. Hänke, C. Fischer, P.W. Goedhart, P. Inchausti, Persistent negative effects of pesticides on biodiversity and biological control potential on European farmland, Basic Appl. Ecol. 11 (2010) 97–105. https://doi.org/10.1016/j.baae.2009.12.001.

[10] C. Rostron, Review of Environmental Contamination and Toxicology Volume 204, Springer New York, New York, NY, 2010. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1440-8.

[11] B.J. Konwick, A.W. Garrison, M.C. Black, J.K. Avants, A.T. Fisk, Bioaccumulation, biotransformation, and metabolite formation of fipronil and chiral legacy pesticides in rainbow trout, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 2930–2936. https://doi.org/10.1021/es0600678.

[12] T. Reemtsma, U. Berger, H.P.H. Arp, H. Gallard, T.P. Knepper, M. Neumann, J.B. Quintana, P. De Voogt, Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds—Water Contaminants That Slip Through, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 10308–10315. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03338.

[13] Z. Tousova, P. Oswald, J. Slobodnik, L. Blaha, M. Muz, M. Hu, W. Brack, M. Krauss, C. Di Paolo, Z. Tarcai, T.-B. Seiler, H. Hollert, S. Koprivica, M. Ahel, J.E. Schollée, J. Hollender, M.J.F. Suter, A.O. Hidasi, K. Schirmer, M. Sonavane, S. Ait-Aissa, N. Creusot, F. Brion, J. Froment, A.C. Almeida, K. Thomas, K.E. Tollefsen, S. Tufi, X. Ouyang, P. Leonards, M. Lamoree, V.O. Torrens, A. Kolkman, M. Schriks, P. Spirhanzlova, A. Tindall, T. Schulze, European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters, Sci. Total Environ. 601–602 (2017) 1849–1868. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.032.

[14] C.J. Sinclair, A.B.A. Boxall, Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 4617–4625. https://doi.org/10.1021/es030038m.

[15] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Štajnbaher, F.J. Schenck, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce, J. AOAC Int. 86 (2003) 412–431. https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412.

[16] S. Knoll, T. Rösch, C. Huhn, Trends in sample

preparation and separation methods for the analysis of very polar and ionic compounds in environmental water and biota samples, Anal. Bioanal. Chem. 412 (2020) 6149–6165. https://doi.org/10.1007/s00216-020-02811-5.

[17] U. Koesukwiwat, S.J. Lehotay, S. Miao, N. Leepipatpiboon, High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 1217 (2010) 6692–6703. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.05.012.

[18] S.J. Lehotay, K.A. Son, H. Kwon, U. Koesukwiwat, W. Fu, K. Mastovska, E. Hoh, N. Leepipatpiboon, Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables, J. Chromatogr. A. 1217 (2010) 2548–2560. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.044.

[19] A. Lazartigues, L. Wiest, R. Baudot, M. Thomas, C. Feidt, C. Cren-Olivé, Multiresidue method to quantify pesticides in fish muscle by QuEChERS-based extraction and LC-MS/MS, Anal. Bioanal. Chem. 400 (2011) 2185–2193. https://doi.org/10.1007/s00216-011-4945-z.

[20] K. Lichtmannegger, R. Fischer, F.X. ave. Steemann, H. Unterluggauer, S. Masselter, Alternative QuEChERS-based modular approach for pesticide residue analysis in food of animal origin, Anal. Bioanal. Chem. 407 (2015) 3727–3742. https://doi.org/10.1007/s00216-015-8594-5.

[21] F.A. da S. Oliveira, E.N.C. Pereira, J.M. Gobbi, B. Soto-Blanco, M.M. Melo, Multiresidue method for detection of pesticides in beef meat using liquid chromatography coupled to mass spectrometry detection (LC-MS) after QuEChERS extraction, Food Addit. Contam. Part A. 35 (2018) 94–109. https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1395519.

[22] N.-E. Song, J.Y. Lee, A.R. Mansur, H.W. Jang, M.-C. Lim, Y. Lee, M. Yoo, T.G. Nam, Determination of 60 pesticides in hen eggs using the QuEChERS procedure followed by LC-MS/MS and GC-MS/MS, Food Chem. 298 (2019) 125050. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125050.

[23] B. Giroud, A. Vauchez, E. Vulliet, L. Wiest, A. Buleté, Trace level determination of pyrethroid and neonicotinoid insecticides in beebread using acetonitrile-based extraction followed by analysis with ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 1316 (2013) 53–61. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.09.088.

[24] O. Golge, A. Koluman, B. Kabak, Validation of a Modified QuEChERS Method for the Determination of 167 Pesticides in Milk and Milk Products by LC-MS/MS, Food Anal. Methods. 11 (2018) 1122–1148. https://doi.org/10.1007/s12161-017-1066-0.

[25] V. Dufour, L. Wiest, S. Slaby, F. Le Cor, L. Auger, O. Cardoso, L. Curtet, L. Pasquini, X. Dauchy, E. Vulliet, D. Banas, Development of a simple multiresidue extraction method for the quantification of a wide polarity range list of pesticides and transformation products in eggs by liquid chromatography and tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 1628 (2020) 461447. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461447.

[26] P. Luo, X. Liu, F. Kong, L. Tang, Q. Wang, W. Li, W. Xu, S. Wen, L. Chen, Y. Li, Multi-residue

determination of 325 pesticides in chicken eggs with EMR-Lipid clean-up by UHPLC–MS/MS and GC–MS/MS, Chromatographia. 83 (2020) 593–599. https://doi.org/10.1007/s10337-020-03876-1.

[27] E. Bro, J. Devillers, F. Millot, A. Decors, Residues of plant protection products in grey partridge eggs in French cereal ecosystems, Environ. Sci. Pollut. Res. 23 (2016) 9559–9573. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6093-7.

[28] X. Xu, X. Xu, M. Han, S. Qiu, X. Hou, Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS, Food Chem. 276 (2019) 419–426. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.051.

[29] X. Zhang, Y. Song, Q. Jia, L. Zhang, W. Zhang, P. Mu, Y. Jia, Y. Qian, J. Qiu, Simultaneous determination of 58 pesticides and relevant metabolites in eggs with a multi-functional filter by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 1593 (2019) 81–90. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.074.

[30] H. Roche, Y. Vollaire, E. Martin, C. Rouer, E. Coulet, P. Grillas, D. Banas, Rice fields regulate organochlorine pesticides and PCBs in lagoons of the Nature Reserve of Camargue, Chemosphere. 75 (2009) 526–533. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.009.

[31] B. Four, M. Thomas, M. Danger, N. Angeli, M.-E. Perga, D. Banas, Using stable isotope approach to quantify pond dam impacts on isotopic niches and assimilation of resources by invertebrates in temporary streams: a case study, Hydrobiologia. 834 (2019) 163–181. https://doi.org/10.1007/s10750-019-3920-0.

[32] A.C. Benke, A.D. Huryn, L.A. Smock, J.B. Wallace, Length-Mass Relationships for Freshwater Macroinvertebrates in North America with Particular Reference to the Southeastern United States, J. North Am. Benthol. Soc. 18 (1999) 308–343. https://doi.org/10.2307/1468447.

[33] European Commission DG-SANTE, Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, N° SANTE/12682/2019, (2019) 49.

[34] P. Kaczyński, Clean-up and matrix effect in LC-MS/MS analysis of food of plant origin for high polar herbicides, Food Chem. 230 (2017) 524–531. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.091.

[35] P.P. Vázquez, A. Lozano, S. Uclés, M.M.G. Ramos, A.R. Fernández-Alba, A sensitive and efficient method for routine pesticide multiresidue analysis in bee pollen samples using gas and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 1426 (2015) 161–173. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.11.081.

[36] M.V. Barbieri, C. Postigo, N. Guillem-Argiles, L.S. Monllor-Alcaraz, J.I. Simionato, E. Stella, D. Barceló, M. López de Alda, Analysis of 52 pesticides in fresh fish muscle by QuEChERS extraction followed by LC-MS/MS determination, Sci. Total Environ. 653 (2019) 958–967. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.289.

[37] P.A. Inostroza, R. Massei, R. Wild, M. Krauss,

W. Brack, Chemical activity and distribution of emerging pollutants: Insights from a multi-compartment analysis of a freshwater system, Environ. Pollut. 231 (2017) 339–347. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.015.

[38] P. Kaczyński, B. Łozowicka, M. Perkowski, J. Szabuńko, Multiclass pesticide residue analysis in fish muscle and liver on one-step extraction-cleanup strategy coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry, Ecotoxicol. Environ. Saf. 138 (2017) 179–189. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.040.

[39] T.H. Miller, K.T. Ng, S.T. Bury, S.E. Bury, N.R. Bury, L.P. Barron, Biomonitoring of pesticides, pharmaceuticals and illicit drugs in a freshwater invertebrate to estimate toxic or effect pressure, Environ. Int. 129 (2019) 595–606. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.038.

[40] J.T. Althakafy, C. Kulsing, M.R. Grace, P.J. Marriott, Determination of selected emerging contaminants in freshwater invertebrates using a universal extraction technique and liquid chromatography accurate mass spectrometry, J. Sep. Sci. 41 (2018) 3706–3715. https://doi.org/10.1002/jssc.201800507.

[41] L. Haroune, R. Cassoulet, M.-P. Lafontaine, M. Bélisle, D. Garant, F. Pelletier, H. Cabana, J.-P. Bellenger, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination for multiclass pesticides from insect samples by microwave-assisted solvent extraction followed by a salt-out effect and micro-dispersion purification, Anal. Chim. Acta. 891 (2015) 160–170. https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.031.

[42] D.A. Devault, J.-P. Guillemin, M. Millet, F. Eymery, M. Hulin, M. Merlo, Prosulfocarb at center stage!, Environ. Sci. Pollut. Res. (2019) 1–15. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06928-8.

[43] J. Gaillard, M. Thomas, A. Iuretig, C. Pallez, C. Feidt, X. Dauchy, D. Banas, Barrage fishponds: Reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in headwater streams, J. Environ. Manage. 169 (2016) 261–271. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.035.

[44] S. Suchail, D. Guez, L.P. Belzunces, Discrepancy between acute and chronic toxicity induced by imidacloprid and its metabolites in Apis mellifera, Environ. Toxicol. Chem. 20 (2001) 2482–2486. https://doi.org/10.1002/etc.5620201113.

[45] U. Gerbracht, H. Spielmann, The use of dogs as second species in regulatory testing of pesticides I. interspecies comparison, Arch. Toxicol. 72 (1998) 319–329. https://doi.org/10.1007/s002040050509.

[46] S. Slaby, F. Le Cor, V. Dufour, L. Auger, O. Cardoso, L. Curtet, J.-M. Baudouin, L. Wiest, E. Vulliet, C. Feidt, X. Dauchy, D. Banas, Distribution and fate of pesticides and transformation products in small lentic waterbody: Fish, water and sediment contaminations in an agricultural watershed, Revis. (n.d.).

[47] European Commission, EU - Pesticides database. Pesticide EU-MRLs Regulation (EC) No 396/2005, (2016). https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-db_en.

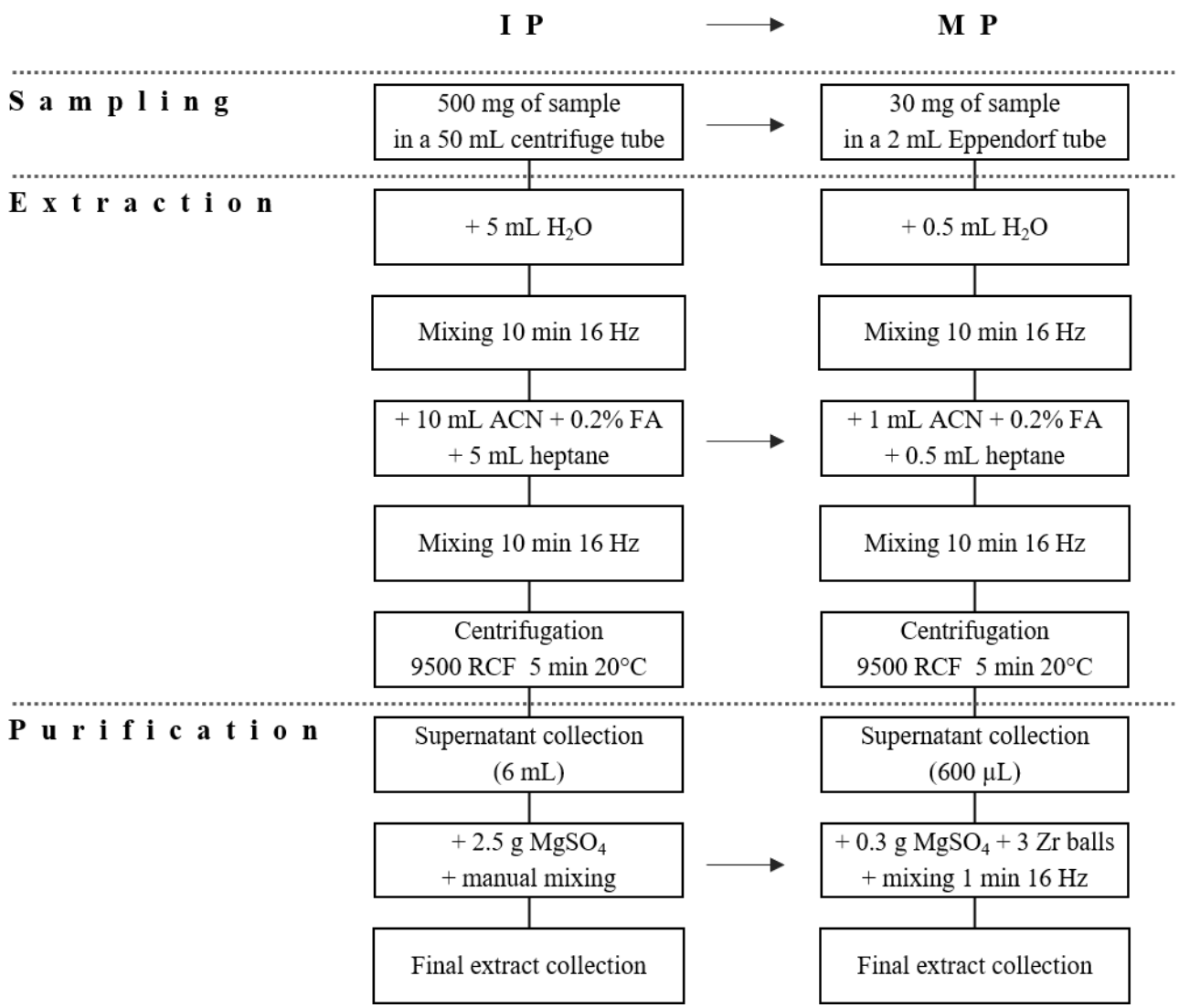


Fig. 1. Steps comparison between the initial (IP) and miniaturized protocol (MP) (ACN: acetonitrile, FA: Formic acid, modified from Dufour et al., 2020)

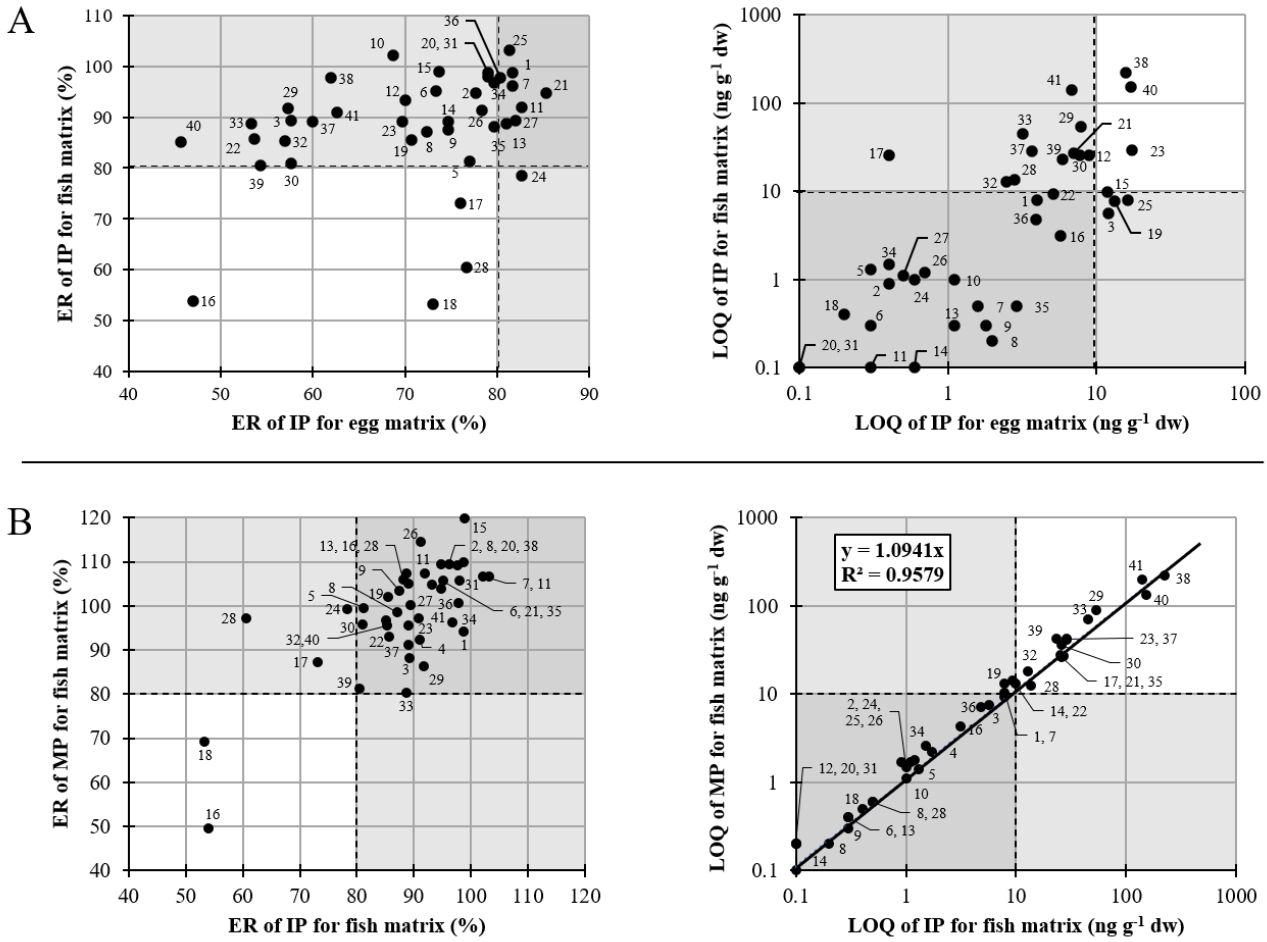


Fig. 2. Comparison between the initial (IP) and miniaturized protocol (MP) in terms of extraction recoveries (A) and limits of quantification (B) (See Table 1 for the molecules associated to numbers)

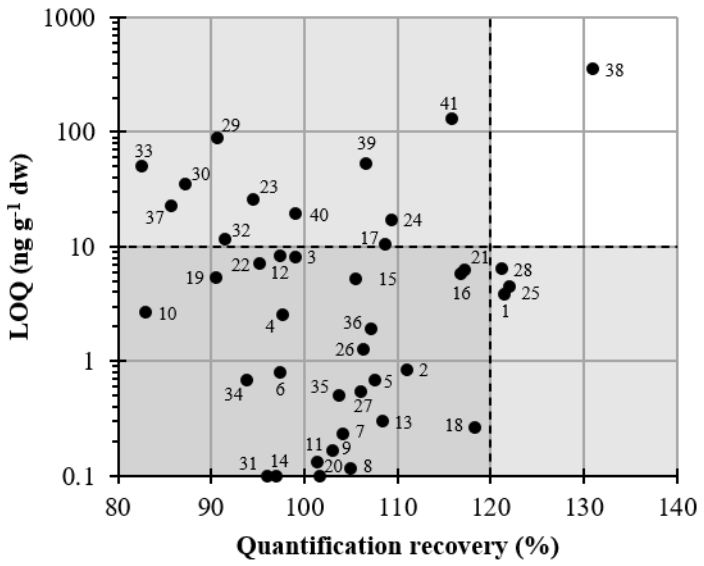


Fig. 3. Quantification Yields (%) and limits of quantification (ng g^{-1} dw) obtained for macroinvertebrates spiked at C4 (See Table 1 for the molecules associated to numbers)

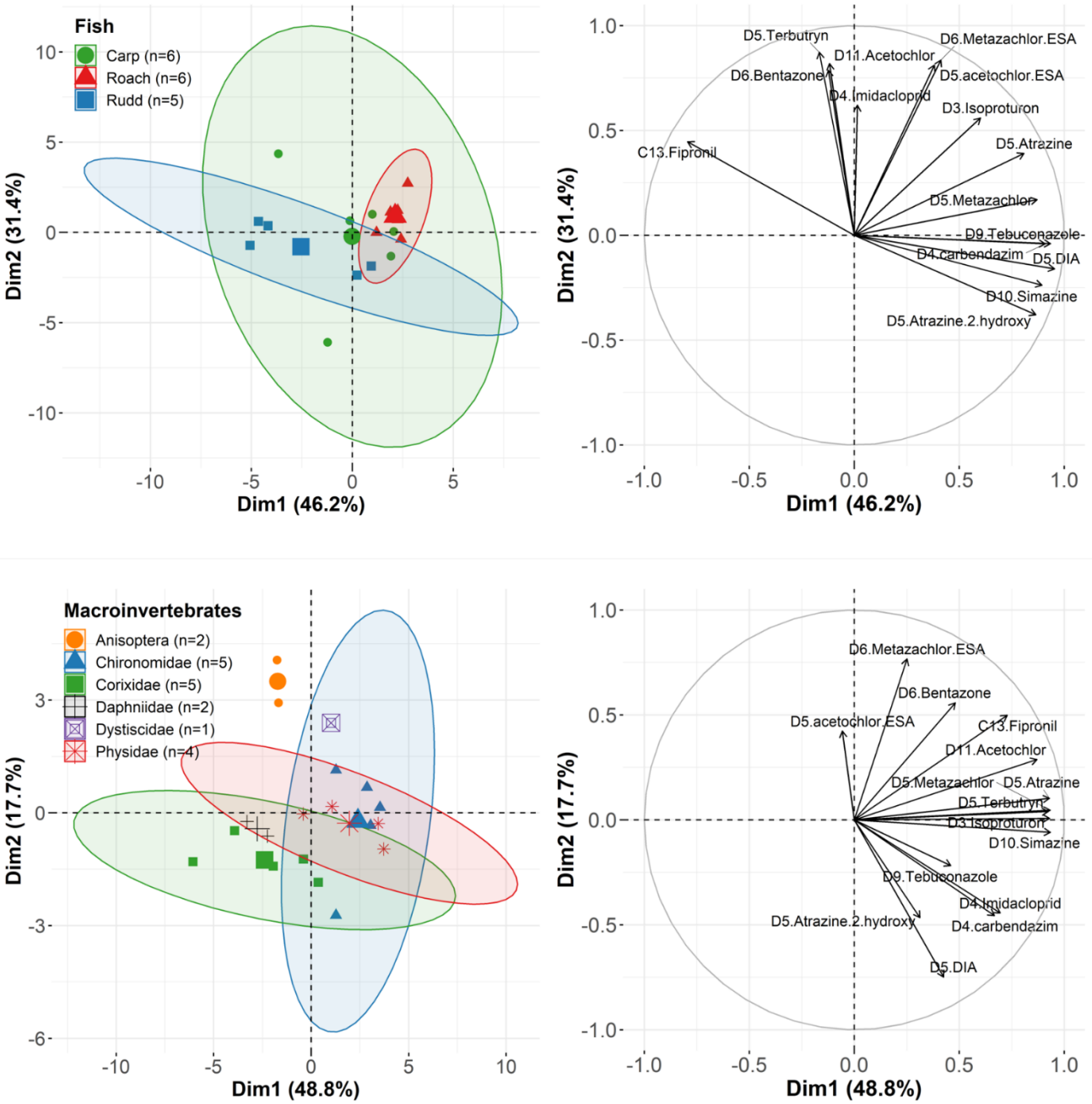


Fig. 4. Representation of isotope labeled standards area ratio between reference and field samples for Fish and Macroinvertebrates; PCA based on Pearson regression (α = 0.05)

"Figure in color"

Table 1. Analytical performances of the validated method in fish

n°	Chemicals	Domain (ng g^{-1} dw)	r^2 ± ‰RSD (n = 5)	LOQ (ng g^{-1} dw)	Matrix effect ± SD (%)	Recovery ± %RSD (%)			Inter-day precision (%RSD)			Blanks (n = 5)	
						C2 (n = 6)	C4 (n = 3)	C6 (n = 6)	C2 (n = 5)	C4 (n = 5)	C6 (n = 5)	Min - Max (ng)	QF
	Fungicides												
1	Boscalid	60 - 1200	0.996 (4)	60	-6 ± 12	80 ± 15	87 ± 4	93 ± 8	27	18	23	5.1 - 5.1	0.2
2	Tebuconazole	3 - 60	0.993 (2)	3	-18 ± 15	69 ± 20	98 ± 17	89 ± 8	26	15	24	-	-
	Herbicides												
3	Acetochlore	60 - 1200	0.995 (4)	60	-2 ± 14	76 ± 12	77 ± 2	80 ± 4	27	20	22	-	-
4	Alachlor	30 - 600	0.995 (3)	30	-10 ± 12	77 ± 9	79 ± 6	79 ± 7	24	19	22	-	-
5	Atrazine	3 - 60	0.996 (2)	3	-31 ± 12	74 ± 13	82 ± 5	86 ± 7	22	18	20	-	-
6	Bentazon	3 - 60	0.992 (8)	3	-8 ± 16	69 ± 33	88 ± 6	88 ± 3	22	17	18	0.1 - 0.1	0.2
7	Chlorotoluron	6 - 120	0.988 (14)	6	-20 ± 16	83 ± 19	86 ± 10	92 ± 7	20	21	62	-	-
8	Dimethachlor	6 - 120	0.996 (2)	6	-14 ± 17	78 ± 22	89 ± 5	89 ± 3	27	21	21	-	-
9	Dimethenamide	6 - 120	0.995 (1)	6	-20 ± 14	76 ± 25	86 ± 5	88 ± 10	22	20	22	-	-
10	Flufenacet	6 - 120	0.996 (4)	6	-6 ± 17	74 ± 18	85 ± 6	91 ± 5	27	18	21	-	-
11	Isoproturon	3 - 60	0.993 (4)	3	-23 ± 15	77 ± 18	92 ± 9	93 ± 7	22	18	19	0.1	0.2
12	MCPA	30 - 600	0.993 (4)	30	16 ± 9	72 ± 29	89 ± 1	86 ± 7	26	21	21	-	-
13	Metazachlor	3 - 60	0.992 (5)	3	-10 ± 16	83 ± 19	90 ± 10	92 ± 9	25	18	20	-	-
14	Metolachlor	3 - 60	0.997 (3)	3	-6 ± 12	88 ± 8	82 ± 12	83 ± 4	26	18	19	0.1 - 0.2	1.0
15	Metsulfuron-methyl	30 - 600	0.994 (5)	30	48 ± 29	71 ± 31	101 ± 7	106 ± 7	27	21	21	-	-
16	Prosulfocarb	30 - 600	0.99 (6)	30	-57 ± 16	102 ± 63	36 ± 11	45 ± 13	23	24	23	0 - 8.8	0.6
17	Terbuthylazine	3 - 60	0.994 (4)	3	-41 ± 23	84 ± 24	67 ± 16	74 ± 7	19	17	21	-	-
18	Terbutryn	3 - 60	0.989 (7)	3	-43 ± 7	86 ± 26	63 ± 10	66 ± 6	26	16	20	0.1 - 0.2	1.0

	Insecticides												
19	Fenthion	20 - 400	0.95 (76)	80	-77 ± 21	87 ± 33	82 ± 8	121 ± 88	62	59	60	-	-
20	Fipronil	3 - 60	0.997 (2)	3	-13 ± 8	74 ± 22	85 ± 5	90 ± 6	23	16	19	0.1	0.6
21	Imidacloprid	30 - 600	0.993 (8)	30	19 ± 11	101 ± 70	94 ± 6	94 ± 4	27	19	23	-	-
	Transformation products												
22	Acetochlor OXA	30 - 600	0.987 (10)	30	27 ± 12	70 ± 24	76 ± 10	78 ± 12	27	19	24	-	-
23	Alachlor-Acetochlor ESA	30 - 600	0.993 (5)	30	33 ± 11	77 ± 17	69 ± 5	76 ± 7	34	18	22	0.5 - 0.5	0.2
24	Atrazine-2-hydroxy	3 - 60	0.996 (2)	3	-3 ± 16	68 ± 17	83 ± 8	82 ± 6	26	18	19	-	-
25	Benzamide	30 - 600	0.991 (5)	30	61 ± 93	96 ± 16	105 ± 10	98 ± 10	16	18	22	0.2 - 0.3	0.4
26	CGA 50267	3 - 60	0.995 (4)	3	-10 ± 13	72 ± 25	92 ± 3	91 ± 10	25	19	19	0.2 - 0.2	0.2
27	Desethylterbutylazine	3 - 60	0.995 (3)	3	-18 ± 14	75 ± 18	86 ± 6	89 ± 5	23	14	20	-	-
28	Desethylterbutylazine-OH	50 - 1000	0.994 (4)	50	-4 ± 8	71 ± 20	86 ± 10	77 ± 10	24	23	62	-	-
29	Dimethachlor ESA	30 - 600	0.994 (3)	60	10 ± 12	7 ± 2444	67 ± 14	70 ± 15	29	18	22	-	-
30	Dimethenamide ESA	30 - 600	0.99 (9)	30	15 ± 12	87 ± 25	60 ± 8	69 ± 11	33	17	22	-	-
31	Fipronil sulfone	3 - 60	0.99 (10)	3	-43 ± 21	78 ± 14	82 ± 7	87 ± 11	27	15	22	0.1	0.6
32	Flufenacet ESA	6 - 120	0.987 (10)	12	11 ± 15	66 ± 34	64 ± 7	71 ± 12	42	13	24	-	-
33	Flufenacet OXA	30 - 600	0.991 (8)	30	20 ± 16	74 ± 28	76 ± 10	73 ± 8	35	18	23	-	-
34	Imidaclorpid-desnitro	3 - 60	0.994 (3)	3	131 ± 108	71 ± 28	89 ± 12	90 ± 6	20	14	20	-	-
35	Isoproturon-desmethyl	6 - 120	0.992 (4)	6	-22 ± 14	77 ± 27	87 ± 9	91 ± 8	31	20	23	-	-
36	Me-Desphenyl-Chloridazon	30 - 600	0.995 (3)	30	-20 ± 12	77 ± 21	83 ± 6	91 ± 5	18	19	21	-	-
37	Metazachlor ESA	30 - 600	0.99 (7)	30	11 ± 10	73 ± 23	68 ± 8	71 ± 15	62	21	22	-	-

38	Metazachlor OXA	30 - 600	0.993 (2)	120	35 ± 35	77 ± 35	62 ± 12	77 ± 10	33	22	28	-	-
39	Metolachlor ESA	30 - 600	0.989 (8)	30	14 ± 9	85 ± 36	88 ± 17	70 ± 12	20	13	19	-	-
40	Metolachlor OXA	30 - 600	0.993 (5)	60	30 ± 15	59 ± 15	97 ± 11	76 ± 7	29	13	20	-	-
41	Trichloropyridinol	60 - 1200	0.991 (4)	480	-7 ± 10	108 ± 30	80 ± 11	82 ± 12	31	22	21	-	-

n°: identification of molecules in fig. 2 and fig. 3, **Domain**: range of tested concentrations (ng g^{-1} dw), **dw**: Dry weight, **LOQ**: Estimated limit of quantification (ng g^{-1} dw), **ME**: Matrix effect (%), **ER**: Extraction recovery (%), **QF**: Quantification frequency, **C2 to C6**: concentrations level tested.

Table 2. Pesticide residues quantified in fishes and macroinvertebrates in ng g^{-1} dw

Molecule	Fishes (n = 17)			Macroinvertebrates (n = 19)		
	QF (%)	Min - Max	Average ± SEM	QF (%)	Min - Max	Average ± SEM
Benzamide	100	42 - 237	116 ± 12	100	62 - 438	174 ± 23
Imidacloprid-desnitro	5	3	-	42	2 - 6	3 ± 1
Fipronil	0	-	-	5	4	-
Imidacloprid	0	-	-	16	12 - 37	21 ± 8
Prosulfocarb	86	30 - 165	67 ± 8	100	15 - 29	21 ± 1
Tebuconazole	0	-	-	11	3 - 8	-
Terbutryn	5	61	-	0	-	-

QF: quantification frequency, **dw**: dry weight, **Min - Max**: minimal and maximal value quantified, **SEM**: standard error of the mean

RÉSUMÉ

L'utilisation des produits de protection des plantes (PPP) dans les systèmes agricoles conventionnels depuis les années 1960 a conduit à une large contamination des écosystèmes aquatiques. Des travaux récents ont mis en évidence un transfert de PPP depuis les parcelles agricoles vers les cours d'eau de tête de bassin versant (BV) ainsi que vers les plans d'eau qui ponctuent ces réseaux hydrographiques : les étangs. En aval de ces derniers, les concentrations en PPP dissous mesurées étaient significativement plus basses qu'en amont, traduisant un effet tampon de ces systèmes lentiques.

Dans le cadre des travaux de thèse présentés, nous nous sommes fixés pour objectif d'apprécier, d'une part, l'occurrence des PPP au sein de ces masses d'eau de tête de BV, et d'autre part, de leurs produits de transformation (TP). Ensuite, nous nous sommes attachés à déterminer l'abattement des PPP et TP par l'étang dans les fractions dissoutes et particulaires. En complément, le suivi de la contamination de différentes matrices environnementales (*i.e.* eau, sédiments, ichtyofaune) au sein de l'étang a été entrepris dans l'objectif d'apporter des éléments d'appréciation des processus susceptibles d'intervenir dans cet abattement. La mise en place de stations de prélèvement asservies au volume en entrée et en sortie d'étang de barrage a permis un échantillonnage exhaustif des masses d'eau de tête de BV durant un cycle piscicole complet. Ensuite, le suivi mensuel des compartiments sédimentaires et aquatiques, ainsi que l'échantillonnage en début et fin de cycle piscicole des poissons produits, ont permis d'apprécier les contaminations des différentes matrices sélectionnées. La méthodologie analytique mise en œuvre, basée sur la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem a permis la recherche de composés d'intérêts, en lien avec les traitements réalisés sur le bassin versant, dans les différentes matrices échantillonnées.

Ces travaux de thèse mettent en évidence l'occurrence des PPP et de certains TP dès la base du réseau hydrographique. Les échantillons d'eau récoltés attestent de la présence a minima de cinq composés différents par échantillon, à des concentrations maximales cumulées pouvant atteindre 27 µg/L en amont. Les TP représentent plus de 50 % des composés détectés. En aval de l'étang, les concentrations maximales (2,2 µg/L) ainsi que le nombre de composés détectés sont atténués. Le suivi annuel des volumes d'eau ainsi que des quantités de matières en suspension a permis de réaliser un bilan des flux amont/aval des contaminants, mettant en avant l'abattement de 74,2 % des quantités globales en PPP et TP. L'exploration des compartiments intra-étang met en évidence la présence majoritaire des TP dans la colonne d'eau et, selon les molécules, la diminution de leur concentration moyenne au cours du cycle piscicole avec des maximums observés lors des premières précipitations qui font suite aux périodes d'épandage sur les parcelles agricoles. De même, dans les sédiments, certains PPP et TP présentent des diminutions significatives de leurs concentrations moyennes au cours de ce cycle. Enfin, nous avons mis en évidence l'accumulation de prosulfocarbe chez trois espèces de poisson d'étang (*C. carpio, S. erythrophthalmus* et *T. tinca*) pendant le cycle piscicole, en lien avec la contamination constatée dans les sédiments de l'étang au cours de l'année.

Les résultats obtenus fournissent des données de référence sur l'occurrence des PPP/TP dans différentes matrices environnementales en tête de BV. Une réduction des concentrations en PPP an aval de l'étang a été confirmée. Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence que cet abattement est observable aussi bien pour les formes dissoutes que particulaires des PPP étudiés mais également pour leurs TP dont l'occurrence s'est avérée déjà conséquente en amont de l'étang.

Mots clés : Qualité de l'eau, bassin versant, pesticides, produits de transformation

ABSTRACT

The use of plant protection products (PPP) in conventional agricultural systems since the 1960s has led to widespread contamination of aquatic ecosystems. Recent studies have shown that PPP are transferred from agricultural lands to headwater streams and to the water bodies that punctuate these networks: ponds. Downstream of these ponds, dissolved PPP concentrations measured were significantly lower than upstream, reflecting a buffer effect of these lentic systems.

Within the framework of the presented thesis, we set ourselves the objective of assessing, on the one hand, the occurrence of PPP within these water bodies at the head of the watershed, but also of their transformation products (TP). Then, we set out to determine the reduction of PPP and TP by the pond in the dissolved and particulate fractions. In addition, the monitoring of the contamination of various environmental matrices (i.e. water, sediments, ichthyofauna) within the pond was undertaken in order to provide elements of appreciation of the processes likely to intervene in this reduction. The installation of sampling stations controlled by volume at the inlet and outlet of the dam pond allowed an exhaustive sampling of the water masses of the head of the watershed during a complete fishpond cycle. Then, monthly monitoring of the sedimentary and aquatic compartments, as well as sampling of the produced fish at the beginning and the end of the production cycle, allowed to assess the contamination of the selected matrices. The analytical methodology implemented, based on liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry, allowed the search for compounds of interest, in relation to treatments carried out on the watershed, in the different matrices sampled.

This thesis work highlights the occurrence of PPP and certain TP at the base of the hydrographic network. The water samples collected attest to the presence of a minimum of five different compounds per sample, at maximum cumulative concentrations that can reach 27 µg/L upstream. TPs represent more than 50 % of the detected compounds. Downstream of the pond, the maximum concentrations (2.2 µg/L) as well as the number of compounds detected are reduced. The annual monitoring of water volumes as well as the quantities of suspended solids made it possible to carry out an annual assessment of the upstream/downstream flows of contaminants, highlighting the abatement of 74,2 % of the overall quantities of PPP and TP. The exploration of the intra-pond compartments highlights the majority presence of TP in the water column, and according to the molecules, the decrease of their average concentration during the fish cycle with maximums observed during the first precipitations following the periods of spreading on the agricultural lands. Similarly, in sediments, some PPPs and TPs show significant decreases in their average concentrations during this cycle. Finally, we have highlighted the accumulation of prosulfocarb in three fish species (*C. carpio, S. erythrophthalmus* and *T. tinca*) during the fishpond cycle, in relation to the contamination observed in the pond sediments during the year.

The results obtained provide baseline data on the occurrence of PPP/TP in different environmental matrices at the head of the watershed. A reduction of PPP concentrations downstream of the pond was confirmed. This thesis work has shown that this reduction is observable for both dissolved and particulate forms of the studied PPP, but also for their TP whose occurrence was already consequent upstream of the pond.

Keywords: Water quality, watershed, pesticides, transformation products