

Annexes du rapport : Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques

Annexe 1 : Fiches descriptives pour les 23 sites : coordonnées géographiques, cartes, dates des campagnes, photographies et informations sur l'occupation des sols et les états chimique et écologique.	3
Annexe 2 : Descriptif des méthodes d'extraction et des méthodes analytiques.....	55
Annexe 3: La codification des échantillons.....	66
Annexe 4: Tableau récapitulatif des données statistiques des ratio_réplikat (sans unités) de 46 contaminants organiques. Les données statistiques présentent le 1 ^{er} quartile (Q1), la valeur minimale (Min), la médiane (Médiane), la valeur maximale (Max), le 3 ^{ème} quartile (Q3), le nombre total de données (Nb), la moyenne (Moy), l'écart type (Ecart type) et le coefficient de variation (CV en %).	67
Annexe 5 : Traitements statistiques complémentaires sur les estimateurs supportant l'évaluation de la qualité chimique des milieux.....	69
Annexe 6 : Chroniques temporelles observées par approche ponctuelle pour les paramètres illustratifs du travail sur les estimateurs supportant l'évaluation de la qualité chimique des milieux	72
Annexe 7: Tableau récapitulatif des données statistiques des Rs (L/j) de 38 contaminants organiques après application des filtres. Les données statistiques présentent le 1 ^{er} quartile (Q1), la valeur minimale (Min), la médiane (Médiane), la valeur maximale (Max), le 3 ^{ème} quartile (Q3), le nombre total de données (Nb), la moyenne (Moy), l'écart type (Ecart type) et le coefficient de variation (CV en %).	74
Annexe 8 : Aspect théorique du calcul des concentrations d'EIP en concentrations dans le dissous	76
1. L'échantillonnage passif par DGT	76
Annexe 9 : Intérêt du déploiement des POCIS PRC / influence des conditions d'exposition	84
Annexe 10: Liste des 29 publications utilisées pour la construction de la base de données compilant les valeurs de Rs des POCIS.....	88
Annexe 11: Bilan des valeurs de Rs (POCIS) compilés dans la base de données pour 49 contaminants	91
Annexe 12 : Bilan des Ratio _{Ponctuel-POCIS} pour l'ensemble des 30 contaminants	96
Annexe 13 : Illustration des concentrations mesurées avec les POCIS (converties avec Rs, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles et multisites (points bleus) ; la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration	

POCIS < Concentration ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).....	99
Annexe 14 : Illustration des concentrations mesurées avec les POCIS (converties avec $R_{\text{ponctuel/POCIS}}$, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles (points bleus) ; la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).....	108
Annexe 15 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS.....	111
Annexe 16 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS.....	120
Annexe 17 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS.....	130
Annexe 18 : Quelles informations apportent le suivi des paramètres physico-chimiques?	138
Annexe 19 : Comparaisons des mesures Ifremer et BRGM	147

Annexe 1 : Fiches descriptives pour les 23 sites : coordonnées géographiques, cartes, dates des campagnes, photographies et informations sur l'occupation des sols et les états chimique et écologique.

Tableau A1 : Codes couleurs standards des cartes CORINE Land cover selon les 3 niveaux de la nomenclature

Niveau 1

Code	Libellé français	Libellé anglais		Rouge	Vert	Bleu
1	Territoires artificialisés	Artificial surfaces		230	000	077
2	Territoires agricoles	Agricultural areas		255	255	168
3	Forêts et milieux semi-naturels	Forest and semi natural areas		128	255	000
4	Zones humides	Wetlands		166	166	255
5	Surfaces en eau	Water bodies		000	204	242

Niveau 2

Code	Libellé français	Libellé anglais		Rouge	Vert	Bleu
11	Zones urbanisées	Urban fabric		230	000	077
12	Zones industrielles ou commerciales et réseaux de communication	Industrial, commercial and transport units		204	077	242
13	Mines, décharges et chantiers	Mine, dump and construction sites		166	000	204
14	Espaces verts artificialisés, non agricoles	Artificial, non-agricultural vegetated areas		255	166	255
21	Terres arables	Arable land		255	255	168
22	Cultures permanentes	Permanent crops		230	128	000
23	Prairies	Pastures		230	230	077
24	Zones agricoles hétérogènes	Heterogeneous agricultural areas		255	230	166
31	Forêts	Forests		128	255	000
32	Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée	Scrub and/or herbaceous vegetation associations		204	242	077
33	Espaces ouverts, sans ou avec peu de végétation	Open spaces with little or no vegetation		230	230	230
41	Zones humides intérieures	Inland wetlands		166	166	255
42	Zones humides maritimes	Maritime wetlands		204	204	255
51	Eaux continentales	Inland waters		000	204	242
52	Eaux maritimes	Marine waters		000	255	166

Niveau 3

Code	Libellé français	Libellé anglais		Rouge	Vert	Bleu
111	Tissu urbain continu	Continuous urban fabric		230	000	077
112	Tissu urbain discontinu	Discontinuous urban fabric		255	000	000
121	Zones industrielles et commerciales	Industrial or commercial units		204	077	242
122	Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés	Road and rail networks and associated land		204	000	000
123	Zones portuaires	Port areas		230	204	204
124	Aéroports	Airports		230	204	230
131	Extraction de matériaux	Mineral extraction sites		166	000	204

132	Décharges	Dump sites	166	077	000
133	Chantiers	Construction sites	255	077	255
141	Espaces verts urbains	Green urban areas	255	166	255
142	Equipements sportifs et de loisirs	Sport and leisure facilities	255	230	255
211	Terres arables hors périmètres d'irrigation	Non-irrigated arable land	255	255	168
212	Périmètres irrigués en permanence	Permanently irrigated land	255	255	000
213	Rizières	Rice fields	230	230	000
221	Vignobles	Vineyards	230	128	000
222	Vergers et petits fruits	Fruit trees and berry plantations	242	166	077
223	Oliveraies	Olive groves	230	166	000
231	Prairies	Pastures	230	230	077
241	Cultures annuelles associées aux cultures permanentes	Annual crops associated with permanent crops	255	230	166
242	Systèmes culturaux et parcellaires complexes	Complex cultivation patterns	255	230	077
243	Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par des espaces naturels importants	Land principally occupied by agriculture, with significant areas of natural vegetation	230	204	077
244	Territoires agro-forestiers	Agro-forestry areas	242	204	166
311	Forêts de feuillus	Broad-leaved forest	128	255	000
312	Forêts de conifères	Coniferous forest	000	166	000
313	Forêts mélangées	Mixed forest	077	255	000
321	Pelouses et pâturages naturels	Natural grasslands	204	242	077
322	Landes et broussailles	Moors and heathland	166	255	128
323	Végétation sclérophylle	Sclerophyllous vegetation	166	230	077
324	Forêt et végétation arbustive en mutation	Transitional woodland-shrub	166	242	000
331	Plages, dunes et sable	Beaches, dunes, sands	230	230	230
332	Roches nues	Bare rocks	204	204	204
333	Végétation clairsemée	Sparsely vegetated areas	204	255	204
334	Zones incendiées	Burnt areas	000	000	000
335	Glaciers et neiges éternelles	Glaciers and perpetual snow	166	230	204
411	Marais intérieurs	Inland marshes	166	166	255
412	Tourbières	Peat bogs	077	077	255
421	Marais maritimes	Salt marshes	204	204	255
422	Marais salants	Salines	230	230	255
423	Zones intertidales	Intertidal flats	166	166	230
511	Cours et voies d'eau	Water courses	000	204	242
512	Plans d'eau	Water bodies	128	242	230
521	Lagunes littorales	Coastal lagoons	000	255	166
522	Estuaires	Estuaries	166	255	230
523	Mers et océans	Sea and ocean	230	242	255

RSP_4_Site1

Nom de la station : L'Escaut canalisé Fresnes sur Escaut

Nom du bassin : Artois-Picardie

Code National : 1016000

Code liste vigilance : CE_WL2016_M1_St0104

Coordonnées (Lambert 93) : X : 741352.88 ; Y : 7036644.60

Date campagne : Multi-site du 15/05/18 au 29/05/18

Coordonnées du site

Échelle 1 : 4 264

0 50 m

**Carte d'occupation des sols
(légende tableau 2)**

Échelle 1 : 34 110

0 500 m

RSP_4_Site1

Photo du site d'exposition



Etat écologique

	Cycle 1 de la DCE							Cycle 2 de la DCE			
Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016
Macro-invertébrés											Moy
Diatomées	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
Poissons	Med	Moy	Moy	Bon	Bon	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
Macrophytes											
Etat biologique	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
Bilan en O2	Mauv	Moy	Bon	Bon	Bon	Moy	Moy	Moy	Moy	Bon	Bon
Nutriments	Med	Med	Med	Med	Med	Med	Moy	Med	Moy	Moy	Moy
Acidification	TBon	TBon	TBon	TBon	Bon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
Température	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
Etat physico-chimique	Mauv	Med	Med	Med	Med	Med	Moy	Med	Moy	Moy	Moy
Polluants spécifiques			Mauv			Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv
Etat/Potentiel écologique	Mauv	Med	Med	Med	Med	Med	Moy	Med	Moy	Moy	Moy

Etat chimique

	Cycle 1 de la DCE		Cycle 2 de la DCE
Période d'évaluation	2007	2011	2014
Etat chimique	Mauv	Mauv	Mauv
Substances déclassantes	HAP, diuron, nonylphénols	HAP	HAP

Le site d'étude est soumis à des pressions anthropiques de par la présence d'une zone urbanisée mais également d'une zone industrielle et commerciale situés en amont. Ce site est directement entouré par une forêt et une zone agricole.

Le bilan de l'état écologique met en avant une qualité moyenne pour l'état biologique. L'état physico-chimique est compris entre médiocre et moyen, il est impacté notamment par la qualité des nutriments.

Ce site présente une mauvaise qualité pour les polluants spécifiques. Une mauvaise qualité de l'état chimique est observée chaque année avec comme paramètre déclassant les HAP et un pesticide (diuron) et d'alkylphénols (nonylphénols). Ces informations traduisent la proximité du site avec la zone urbanisée (HAP, nonylphénols) mais également la zone agricole (pesticides).

RSP_4_Site2

Photo du site d'exposition



Etat écologique

	Cycle 1 de la DCE							Cycle 2 de la DCE			
Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016
Macro-invertébrés		Med	Mauv	Med	Moy	Mauv	Med	Mauv	Med	Mauv	Mauv
Diatomées	Moy	Moy	Med	Moy	Moy	Moy		Moy	Bon	Bon	Bon
Poissons											
Macrophytes											
Etat Biologique											Mauv
Bilan en O2	Bon	Moy	Moy	Bon	Moy	Mauv	Moy	Mauv	Moy	Med	Bon
Nutriments											Mauv
Acidification	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
Température	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
Etat physico-chimique											
Polluants spécifiques	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
Etat/Potentiel écologique											

Etat chimique

	Cycle 1 de la DCE							Cycle 2 de la DCE		
Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016
Etat Chimique	Mauv	Mauv	Mauv	Bon	Mauv	Mauv	Mauv	Bon	Mauv	Bon
Substances déclassantes	Aclonifène	HAP, Isoproturon	Dichlorvos		HAP	HAP, Diuron	HAP		HCH alpha+ beta+delta + gamma	

Le site d'étude est soumis à de fortes pressions anthropiques de par la présence d'une zone urbanisée mais également d'une zone industrielle et commerciales situés en amont. Quelques zones de cultures sont situées à proximité du site.

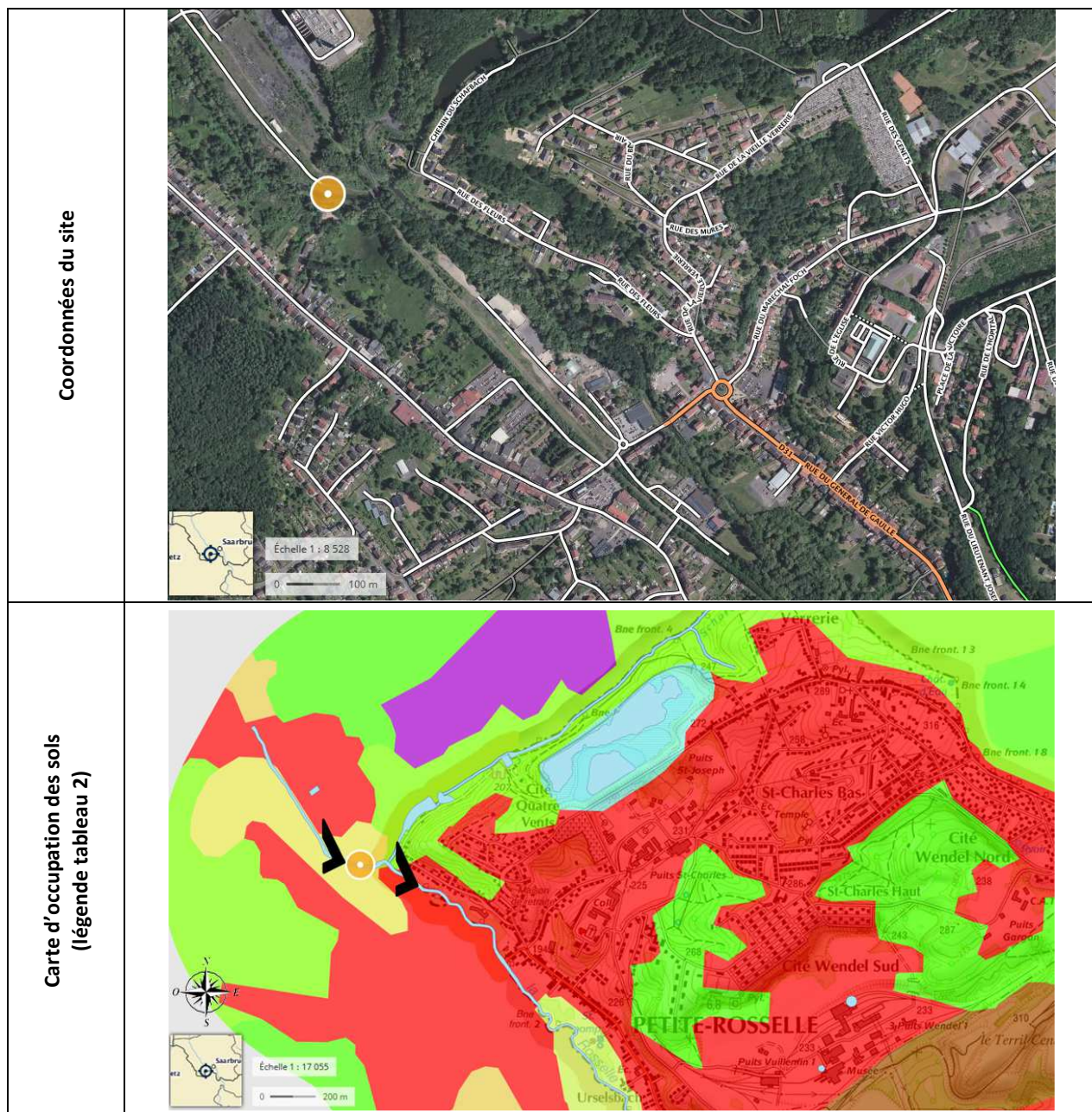
Le bilan de l'état écologique met en avant une mauvaise qualité pour l'état biologique, avec comme paramètre déclassant les macro-invertébrés. L'état physico-chimique est impacté notamment par la mauvaise qualité des nutriments.

Ce site présente une bonne qualité pour les polluants spécifiques. Une mauvaise qualité de l'état chimique est observée la plupart des années avec comme paramètre déclassant les HAP et des pesticides. Ces informations

traduisent la proximité du site avec la zone urbanisé (HAP) mais également la zone de culture (pesticides). Cependant depuis 2013 le site n'est plus déclassé par ces substances, il présente même une bonne qualité chimique en 2013-14 et 2015-16.

RSP_4_Site3

Nom de la station : La Rosselle à Petite-Rosselle
Nom du bassin : Rhin-Meuse
Code National : 2103800
Code liste vigilance : CE_WL2016_M1_St0207
Coordonnées (Lambert 93) : X : 979327.27 ; Y : 6908060.8
Date campagne : Multi-site du 26/03/18 au 10/04/18



RSP_4_Site3

Photo du site d'exposition												
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE							Cycle 2 de la DCE			
	Période d'évaluation	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2011	2012	2013	2014
		2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2013	2014	2015	2016
	Macro-invertébrés	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv
	Diatomées	Med	Med	Med	Mauv	Med	Med	Med	Med	Med	Med	Med
	Poissons											
	Macrophytes					Mauv						
	Etat Biologique											Mauv
	Bilan en O2	Med	Mauv	Mauv	Mauv	Med	Moy	Med	Med	Mauv	Mauv	Mauv
	Nutriments	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Med	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv
	Acidification	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Température	Moy	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat physico-chimique											
	Polluants spécifiques	Bon	Moy	Moy	Bon	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
Etat/Potentiel écologique												
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE							Cycle 2 de la DCE			
	Période d'évaluation	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	
		2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	
	Etat Chimique	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	
Substances déclassantes	HAP, Pb, Ni	HAP, Isoproturon, Pb, Ni	HAP, Pb, Ni, Dichlorvos	HAP, Ni	HAP, Ni	HAP, Ni	HAP, Ni	HAP, Ni	HAP, Ni, Dichlorvos	HAP, Ni		

Le site d'étude est soumis à de fortes pressions anthropiques de par la présence d'une zone urbanisée mais également d'une zone industrielle situés en amont. Quelques zones de cultures sont situées à proximité du site et également une forêt.

Le bilan de l'état écologique met en avant une mauvaise qualité pour l'état biologique, avec comme paramètre déclassant les macro-invertébrés. L'état physico-chimique est impacté notamment par la mauvaise qualité des nutriments mais également un mauvais bilan en O₂.

Ce site présente une qualité moyenne pour les polluants spécifiques. Une mauvaise qualité de l'état chimique est observée chaque année avec comme paramètre déclassant les HAP, les pesticides et certains métaux (Plomb et nickel). Ces informations traduisent la proximité du site avec la zone urbanisée et industrielle (HAP, métaux) mais également la zone de culture (pesticides).

RSP_4_Site4

Nom de la station : L'Iton à Normanville

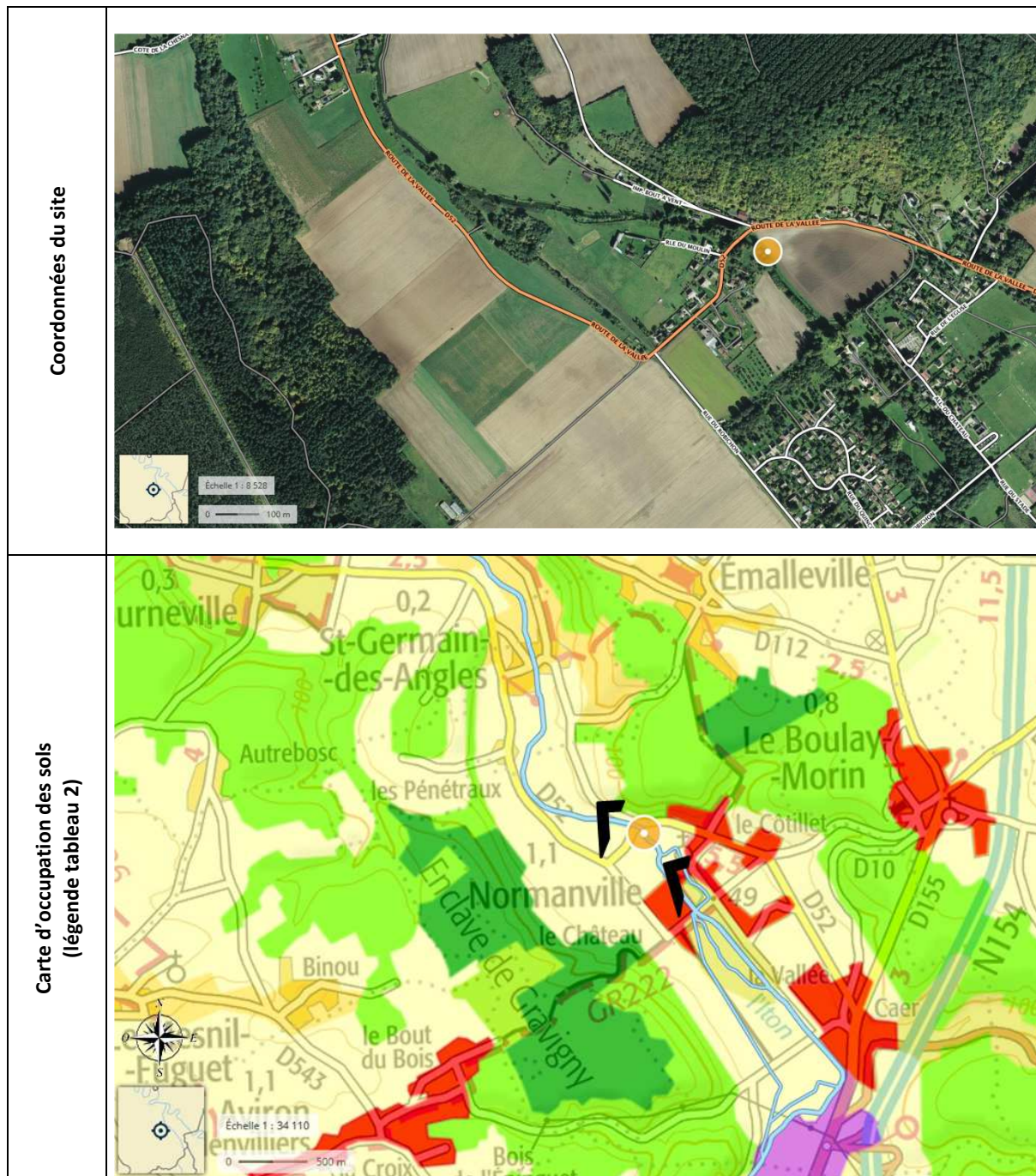
Nom du bassin : Seine-Normandie

Code National : 3199200

Code liste vigilance : CE_WL2016_M1_St0304

Coordonnées (Lambert 93) : X : 564990.00 ; Y : 6888284.00

Date campagne : Multi-site du 27/03/18 au 11/04/18



RSP_4_Site4

Photo du site d'exposition				
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE		Cycle 2 de la DCE
	Période d'évaluation	2006 2007	2010 2011	2011 2013
	Macro-invertébrés			
	Diatomées			
	Poissons			
	Macrophytes			
	Etat Biologique	Bon	Bon	Bon
	Bilan en O2	TBon		TBon
	Nutriments	Bon		Bon
	Acidification			TBon
	Température			
	Etat physico-chimique	Moy	Moy	Moy
	Polluants spécifiques	Bon	Moy	Bon
	Etat/Potentiel écologique	Moy	Moy	
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE		Cycle 2 de la DCE
	Période d'évaluation	2006 2007	2010 2011	2011 2013
	Etat Chimique	Mauv	Bon	Bon
	Substances déclassantes	(Hors HAP)	(Hors HAP)	(Hors HAP)

Le site d'étude est soumis à une faible pression anthropique de par la présence d'une petite zone urbanisée située en amont. Quelques zones de cultures sont situées à proximité du site et également une forêt.

Le bilan de l'état écologique met en avant une bonne qualité pour l'état biologique. L'état physico-chimique est de moyenne qualité.

Ce site présente une qualité moyenne pour les polluants spécifiques au cours de l'année 2010-2011 sinon elle est de bonne qualité les autres années. Une mauvaise qualité de l'état chimique est observée au cours de l'année 2006-2007 sinon l'état chimique est de bonne qualité.

RSP_4_Site5

Nom de la station : La Risle à Ambenay

Nom du bassin : Seine-Normandie

Code National : 3219780

Code liste vigilance : CE_WL2016_M1_St0305

Coordonnées (Lambert 93) : X : 532910.999 ; Y : 6862279.99

Date campagne : Multi-site du 27/03/18 au 11/04/18

Coordonnées du site

Échelle 1 : 8 528

0 100 m

Carte d'occupation des sols (légende tableau 2)

Échelle 1 : 34 110

0 500 m

RSP_4_Site5

Photo du site d'exposition			
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE	
	Période d'évaluation	2006 2007	2010 2011
	Macro-invertébrés		
	Diatomées		
	Poissons		
	Macrophytes		
	Etat Biologique	Bon	Bon
	Bilan en O2	TBon	
	Nutriments	Bon	
	Acidification		
	Température		
	Etat physico-chimique	Bon	Bon
	Polluants spécifiques	Bon	Moy
	Etat/Potentiel écologique	Moy	Moy
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE	
	Période d'évaluation	2006 2007	2010 2011
	Etat Chimique	Mauv	Bon
	Substances déclassantes	(Hors HAP)	(Hors HAP)

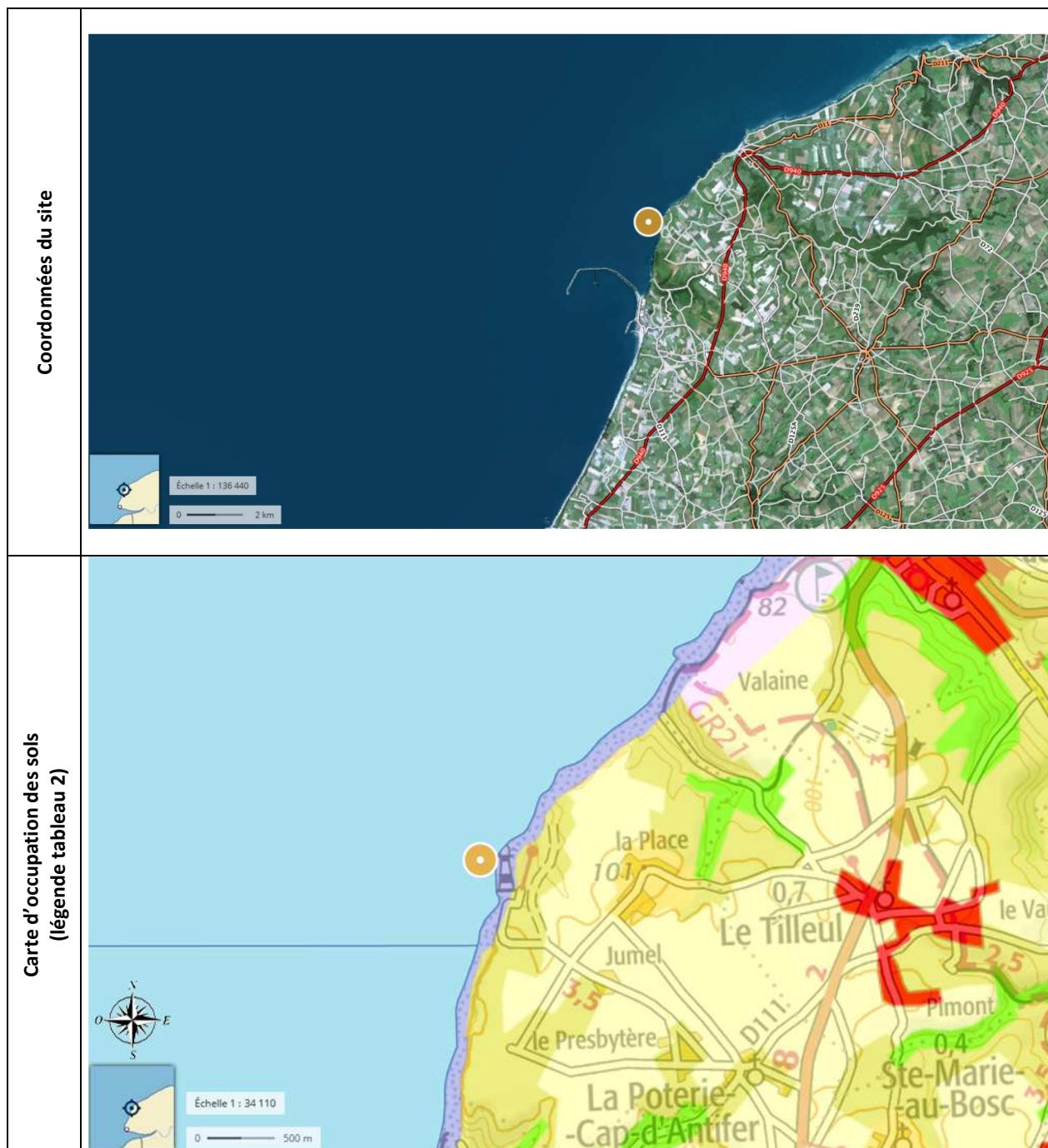
Le site d'étude est soumis à une pression anthropique de par la présence de deux zones urbanisées situées en amont. Quelques zones de cultures sont situées à proximité du site et également une forêt en aval.

Le bilan de l'état écologique met en avant une bonne qualité pour l'état biologique. L'état physico-chimique est de bonne qualité.

Ce site présente une qualité moyenne pour les polluants spécifiques au cours de l'année 2010-2011 et de bonne qualité pour l'année 2006-2007. Une mauvaise qualité de l'état chimique est observée au cours de l'année 2006-2007 et de bonne qualité pour l'année 2010-2011.

RSP_4_Site6

Nom de la station : Antifer
Nom du bassin : Seine-Normandie
Code National : 5010108
Code liste vigilance : /
Coordonnées (Lambert 93) : X : 495123,94 ; Y : 6957757,91
Date campagne : Multi-site du 24/05/18 au 7/06/18



RSP_4_Site6

Photo du site d'exposition	
Etat écologique	Non disponible
Etat chimique	Non disponible

Le site d'étude est soumis à une faible pression anthropique de par la présence d'une zone portuaire et d'une zone urbanisée éloignées. Quelques zones de cultures sont situées à proximité du site et également des zones humides.

RSP_4_Site7

Nom de la station : Le Clain en aval de Poitiers

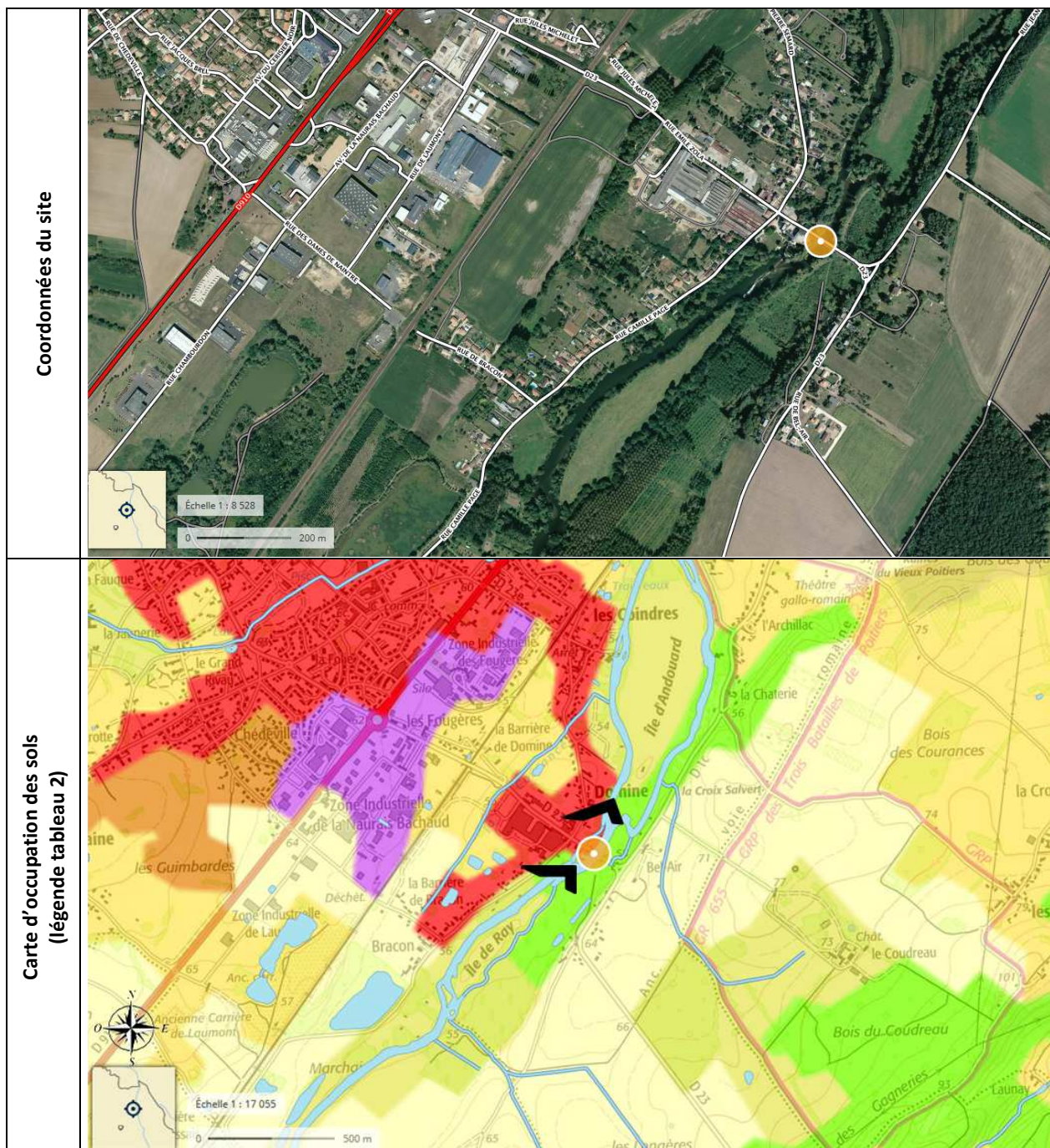
Nom du bassin : Loire-Bretagne

Code National : 4085500

Code liste vigilance : /

Coordonnées (Lambert 93) : X : 509079 ; Y : 6631019

Date campagne : Temporelle du 07/06/17 au 06/06/18 ; Multi-site du 22/11/17 au 06/12/17



RSP_4_Site7

Photo du site d'exposition											
		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE						
Etat écologique	Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016
	Macro-invertébrés	TBon	Moy		TBon			TBon			TBon
	Diatomées	Bon			Moy						
	Poissons										
	Macrophytes										
	Etat Biologique	Bon	Moy		Moy			TBon			TBon
	Bilan en O2	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	TBon	TBon
	Nutriments	Bon	Bon	Bon	Bon	Moy	Bon	Bon	Bon	Moy	Bon
	Acidification	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Température	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat physico-chimique	Bon	Bon	Bon	Bon	Moy	Bon	Bon	Bon	Moy	Bon
	Polluants spécifiques										
	Etat/Potentiel écologique	Bon	Moy		Moy			Bon			Bon
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016
	Etat Chimique										
	Substances déclassantes										

Le site d'étude est soumis à de fortes pressions anthropiques de par la présence d'une zone urbanisée mais également d'une zone industrielle et commerciale situées au niveau du site. Quelques zones de cultures sont situées à proximité du site ainsi qu'une forêt.

Le bilan de l'état écologique met en avant une très bonne qualité pour l'état biologique depuis 2012-2013. L'état physico-chimique est de bonne qualité excepté pour l'année 2010-2011 et 2014-2015 où la qualité moyenne des nutriments diminue l'évaluation de cet état.

Ce site présente une bonne qualité pour les polluants spécifiques excepté en 2007-2008 et 2009-2010 où la qualité est moyenne. Les données sur l'état chimique de ce site n'ont pas été trouvées.

RSP_4_Site8

Nom de la station : Allier lieu-dit de Chabaliere

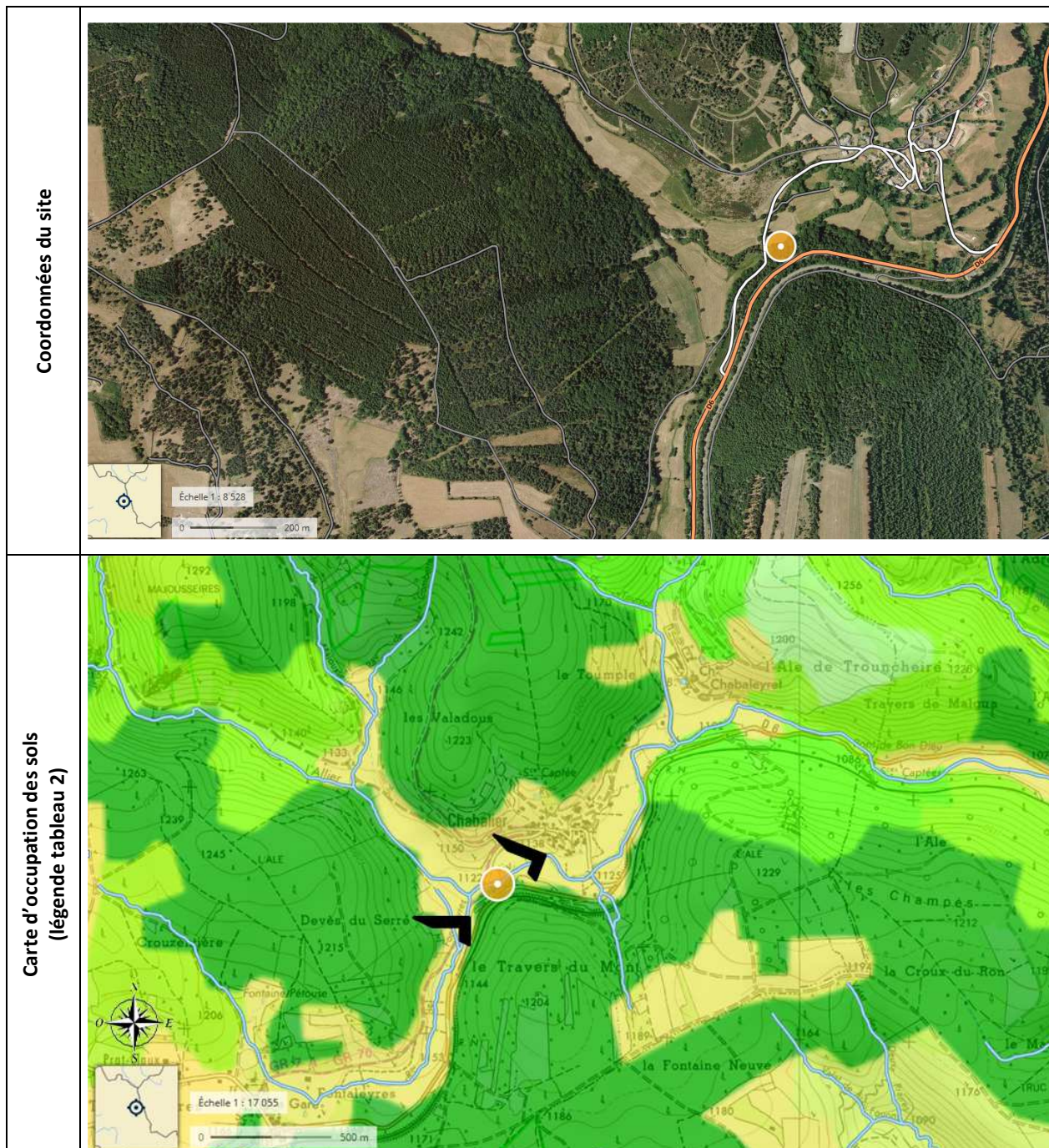
Nom du bassin : Loire-Bretagne

Code National : 4026500

Code liste vigilance : Site de référence

Coordonnées (Lambert 93) : X : 767572.94 ; Y : 6385315.49

Date campagne : Multi-site du 18/04/18 au 02/05/18



RSP_4_Site8

Photo du site d'exposition										
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE					
	Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016
	Macro-invertébrés	TBon			TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Diatomées	TBon			TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Poissons			Bon			Moy	Moy		Moy
	Macrophytes	TBon				TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat Biologique	TBon		Bon	TBon	TBon	Moy	Moy	TBon	Moy
	Bilan en O2	Bon	Bon			TBon	TBon	TBon	Bon	Bon
	Nutriments	Bon	TBon			TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Acidification	Moy	Bon			Med	Bon	Bon	Bon	Bon
	Température	TBon	TBon			Moy	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat physico-chimique	Moy	Bon			Med	Bon	Bon	Bon	Bon
	Polluants spécifiques									
	Etat/Potentiel écologique	Moy				Moy	Moy	Moy	Bon	Moy
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE					
	Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016
	Etat Chimique									
	Substances déclassantes									

Le site d'étude n'est pas soumis à des pressions anthropiques. Quelques zones de cultures sont situées à proximité du site ainsi qu'une grande surface de forêt.

Le bilan de l'état écologique met en avant une très bonne qualité pour l'état biologique depuis à l'exception des années 2012-2013, 2013-2014 et 2015-2016 où la qualité moyenne du paramètre « poissons » est déclassante. L'état physico-chimique est de bonne qualité excepté pour l'année 2011-2012 où la qualité médiocre du pH diminue l'évaluation de cet état.

Ce site ne présente pas d'informations sur la qualité pour les polluants spécifiques. Les données sur l'état chimique de ce site n'ont pas été trouvées.

RSP_4_Site9

Nom de la station : La Vilaine à Guichen

Nom du bassin : Loire-Bretagne

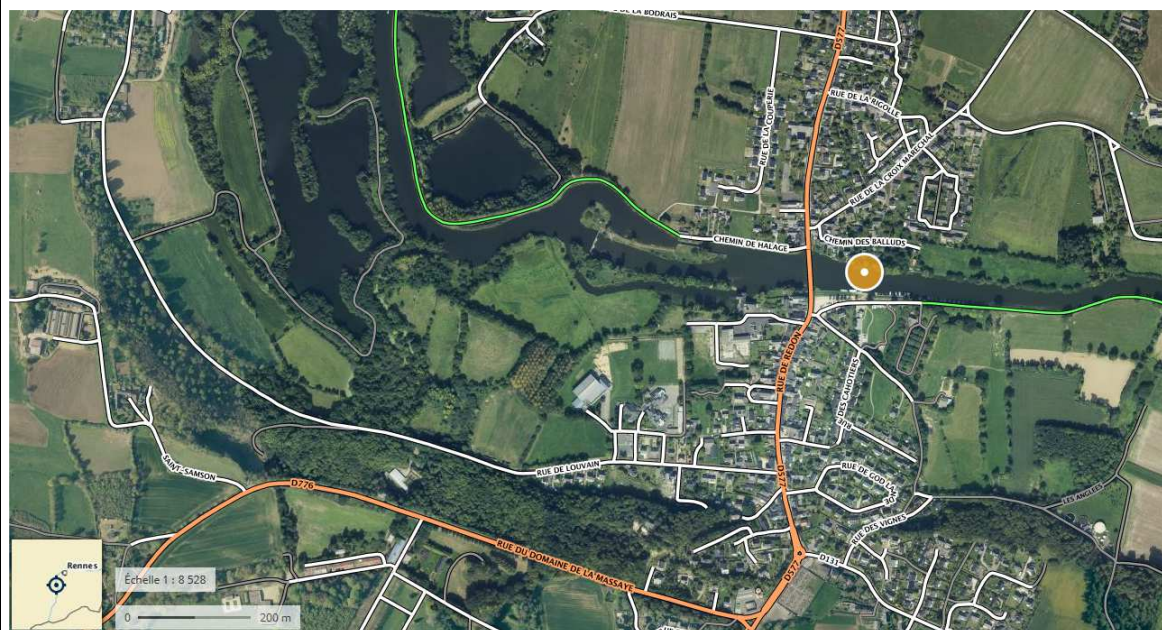
Code National : 4209990

Code liste vigilance : CE_WL2016_M1_St0428

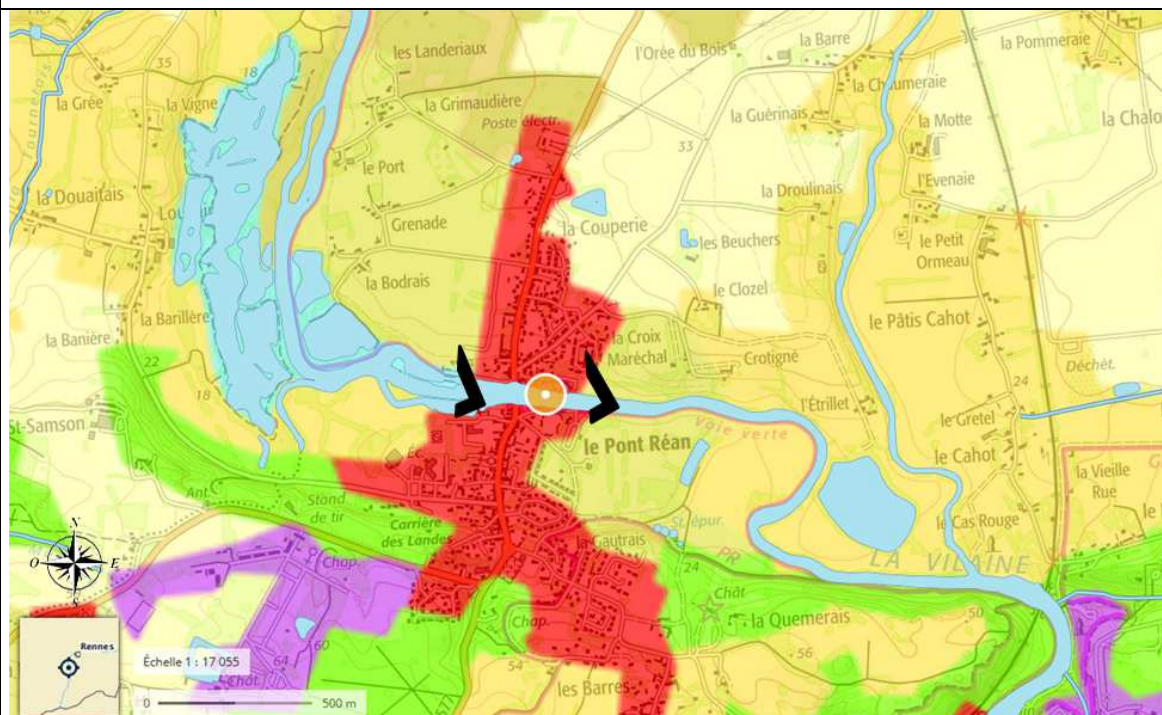
Coordonnées (Lambert 93) : X : 344192.999 ; Y : 6777679.99

Date campagne : Multi-site du 22/11/17 au 06/12/17

Coordonnées du site



Carte d'occupation des sols
(légende tableau 2)



RSP_4_Site9

Photo du site d'exposition											
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016
	Macro-invertébrés	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	Bon	TBon			
	Diatomées	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
	Poissons	Med		Moy		Med		Moy		Mauv	Med
	Macrophytes	Moy				Med		Med			
	Etat Biologique	Med	Moy	Moy	Moy	Med	Moy	Med	Moy	Mauv	Med
	Bilan en O2	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
	Nutriments	Moy	Bon	Moy	Moy	Moy	Bon	Bon	Moy	Bon	Bon
	Acidification	TBon	Bon	TBon	TBon	TBon	TBon	Bon	Bon	Bon	TBon
	Température	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat physico-chimique	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
	Polluants spécifiques	Bon		Moy	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Moy	
	Etat/Potentiel écologique	Med	Moy	Moy	Moy	Med	Moy	Med	Moy	Mauv	Med
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2006 2007	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016
	Etat Chimique									Bon	
	Substances déclassantes										

Le site d'étude est soumis à des pressions anthropiques car il est situé en zone urbaine, il y a également une zone industrielle et commerciale situé à proximité. Quelques zones de cultures sont situées à proximité du site ainsi qu'une forêt autour de la zone urbaine.

Le bilan de l'état écologique met en avant des variations de la qualité entre mauvaise en 2014-2015 et moyenne-médiocre pour les autres années. La qualité de l'état biologique varie également de mauvaise en 2014-2015 à moyenne-médiocre pour les autres années. C'est la mauvaise qualité du paramètre « poissons » qui est déclassante. L'état physico-chimique est de moyenne qualité chaque année, ce sont les paramètres « nutriments » et « bilan O₂ » qui dégradent cet état.

La qualité pour les polluants spécifiques est bonne à l'exception des années 2008-2009 et 2014-2015. Les données sur l'état chimique de ce site ont révélé un bon état pour l'année 2014-2015.

Photo du site d'exposition										
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE				
	Période d'évaluation	2006 2008	2007 2009	2008 2010	2009 2011	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016	2015 2017
	Macro-invertébrés	Med	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
	Diatomées	Moy	Moy	Med	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
	Poissons	Bon	Bon	Moy	Med	Moy	Med	Mauv	Med	Moy
	Macrophytes				Med	Moy	Bon	Bon	Bon	Bon
	Etat Biologique	Med	Moy	Med	Med	Moy	Med	Mauv	Med	Moy
	Bilan en O2	Bon	Moy	Moy	Moy	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
	Nutriments	Med	Med	Med	Med	Med	Med	Moy	Moy	Moy
	Acidification	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
	Température	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy
	Etat physico-chimique	Med	Med	Med	Med	Med	Med	Moy	Moy	Moy
	Polluants spécifiques	Bon	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv
Etat/Potentiel écologique	Med	Moy	Med	Med	Moy	Med	Mauv	Med	Moy	
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE				
	Période d'évaluation	2006 2008	2007 2009	2008 2010	2009 2011	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016	2015 2017
	Etat Chimique		Bon	Bon	Mauv	Mauv	Bon	Bon	Mauv	Mauv
	Substances déclassantes				Aclonifène	HAP			Aclonifène, Cyperméthrine	Aclonifène

Le site d'étude est soumis à de fortes pressions anthropiques de par la présence d'une zone urbanisée mais également d'une zone industrielle et commerciales situés à proximité. Quelques zones de cultures sont également situées à proximité du site.

Le bilan de l'état écologique met en avant une mauvaise qualité pour l'état biologique avec des variations de la qualité entre mauvaise en 2013-2015 et moyenne-médiocre pour les autres années. C'est la qualité du paramètre « poissons » qui est majoritairement déclassante. L'état physico-chimique est de qualité médiocre jusqu'à 2012-2014 puis la qualité devient moyenne les années suivantes. Cet état est impacté notamment par la qualité des nutriments.

Ce site présente une mauvaise qualité pour les polluants spécifiques à l'exception de l'année 2006-2008. Une mauvaise qualité de l'état chimique est observée au cours des années 2009-2013 et 2014-2017 avec comme

paramètre déclassant les HAP et les pesticides. Ces informations traduisent la proximité du site avec la zone urbanisé (HAP) mais également la zone de culture (pesticides).

RSP_4_Site11

Nom de la station : Le Tolzac à Varès

Nom du bassin : Adour-Garonne

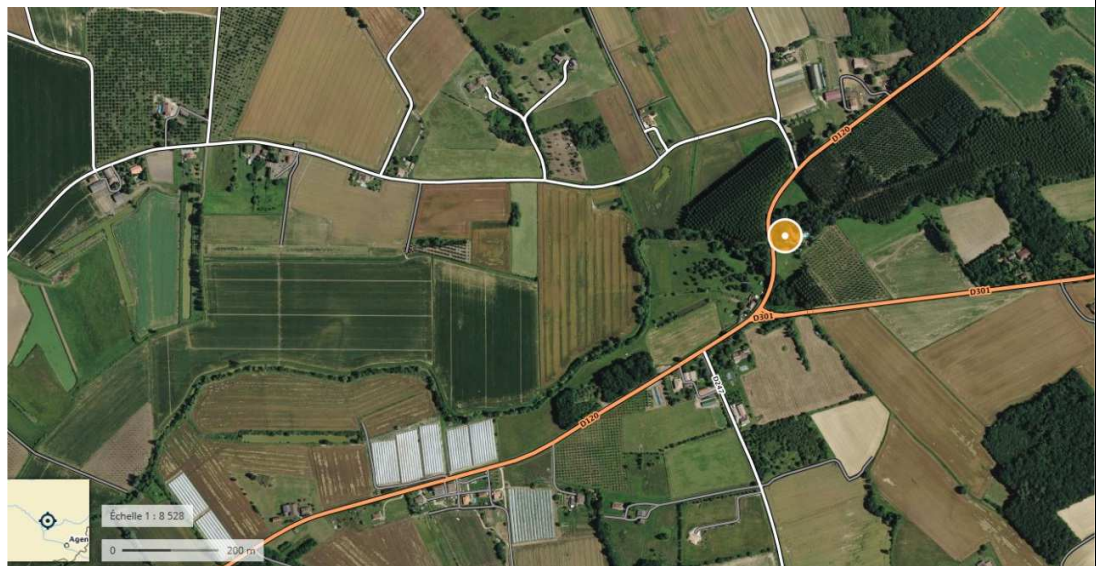
Code National : 5083585

Code liste vigilance : CE_WL2016_M1_St0520

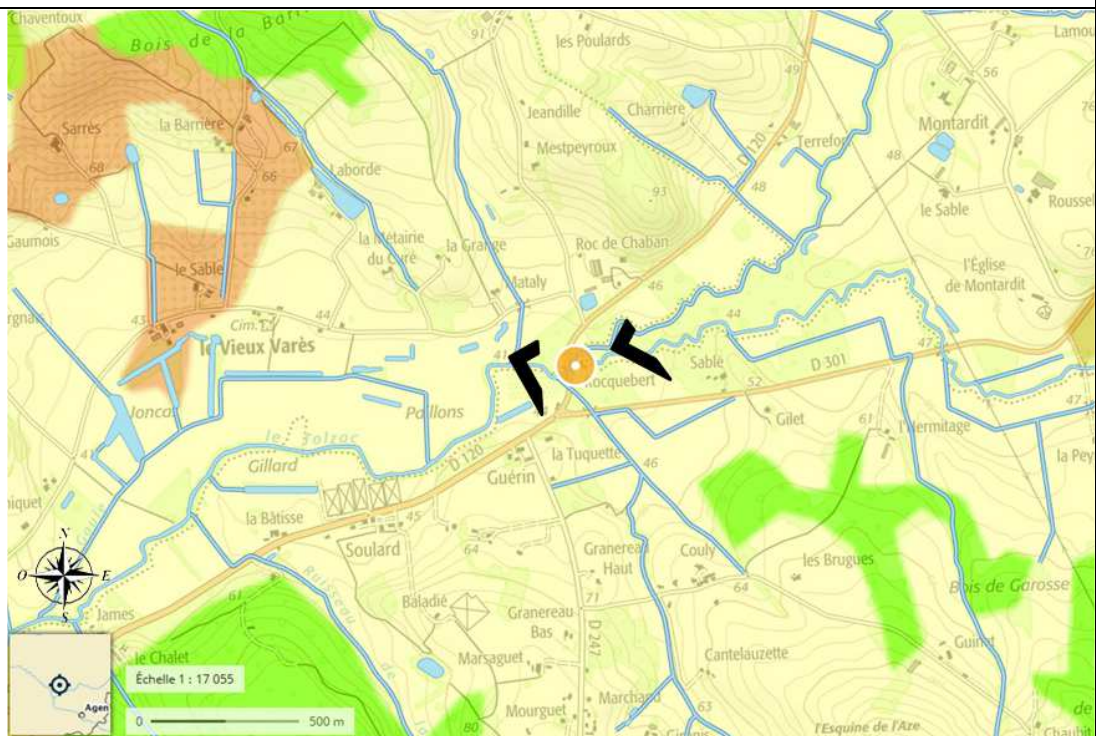
Coordonnées (Lambert 93) : X : 492143.00 ; Y : 6374719.99

Date campagne : Multi-site du 22/05/18 au 05/06/18

Coordonnées du site



Carte d'occupation des sols
(légende tableau 2)



RSP_4_Site11

Photo du site d'exposition



Etat écologique

	Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE					
Période d'évaluation	2006 2008	2007 2009	2008 2010	2009 2011	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016	2015 2017	
Macro-invertébrés	Med	Moy	Moy	Moy	Med	Med	Med	Med	Med	
Diatomées	Moy	Moy	Med	Moy	Moy	Bon	Bon	Bon	Bon	
Poissons	Bon	Bon	Moy	Med	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	
Macrophytes				Med	Bon	TBon	TBon	TBon	TBon	
Etat Biologique	Med	Moy	Med	Med	Med	Med	Med	Med	Med	
Bilan en O2	Bon	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Bon	Bon	Moy	
Nutriments	Med	Med	Med	Med	Moy	Moy	Moy	Moy	Bon	
Acidification	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	
Température	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Bon	Moy	Bon	Bon	
Etat physico-chimique	Med	Med	Med	Med	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	
Polluants spécifiques	Bon	Mauv	Mauv	Mauv	Bon	Bon	Mauv	Mauv	Mauv	
Etat/Potentiel écologique	Med	Moy	Med	Med	Med	Med	Med	Med	Med	

Etat chimique

	Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE				
Période d'évaluation	2006 2008	2007 2009	2008 2010	2009 2011	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016	2015 2017
Etat Chimique		Bon	Bon	Mauv	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
Substances déclassantes				Acionifène					

Le site d'étude est situé en grande majorité autour de zones de cultures. Aucune zone urbaine n'est présente à proximité.

Le bilan de l'état écologique met en avant une qualité médiocre pour l'état biologique à l'exception de l'année 2007-2009 où elle était moyenne. C'est la qualité du paramètre « macro-invertébrés » qui est majoritairement déclassante. L'état physico-chimique est de qualité médiocre jusqu'à 2009-2011 puis la qualité devient moyenne les années suivantes. Cet état est impacté notamment par la qualité des nutriments.

Ce site présente une mauvaise qualité pour les polluants spécifiques à l'exception des années 2006-2008 et 2011-2014. Une bonne qualité de l'état chimique est observée chaque année à l'exception de l'année 2009-2011 avec comme paramètre déclassant un pesticide (Aclonifène). Ces informations confirment la présence de zone de culture avec l'utilisation de pesticides.

RSP_4_Site12

Nom de la station : La Jalle à Blanquefort

Nom du bassin : Adour-Garonne

Code National : 5073800

Code liste vigilance : CE_WL2016_M1_St0520

Coordonnées (Lambert 93) : X : 419053.00 ; Y : 6430159.99

Date campagne : Temporelle du 26/04/17 au 02/05/2018 ; Multi-site du 21/11/17 au 05/12/17

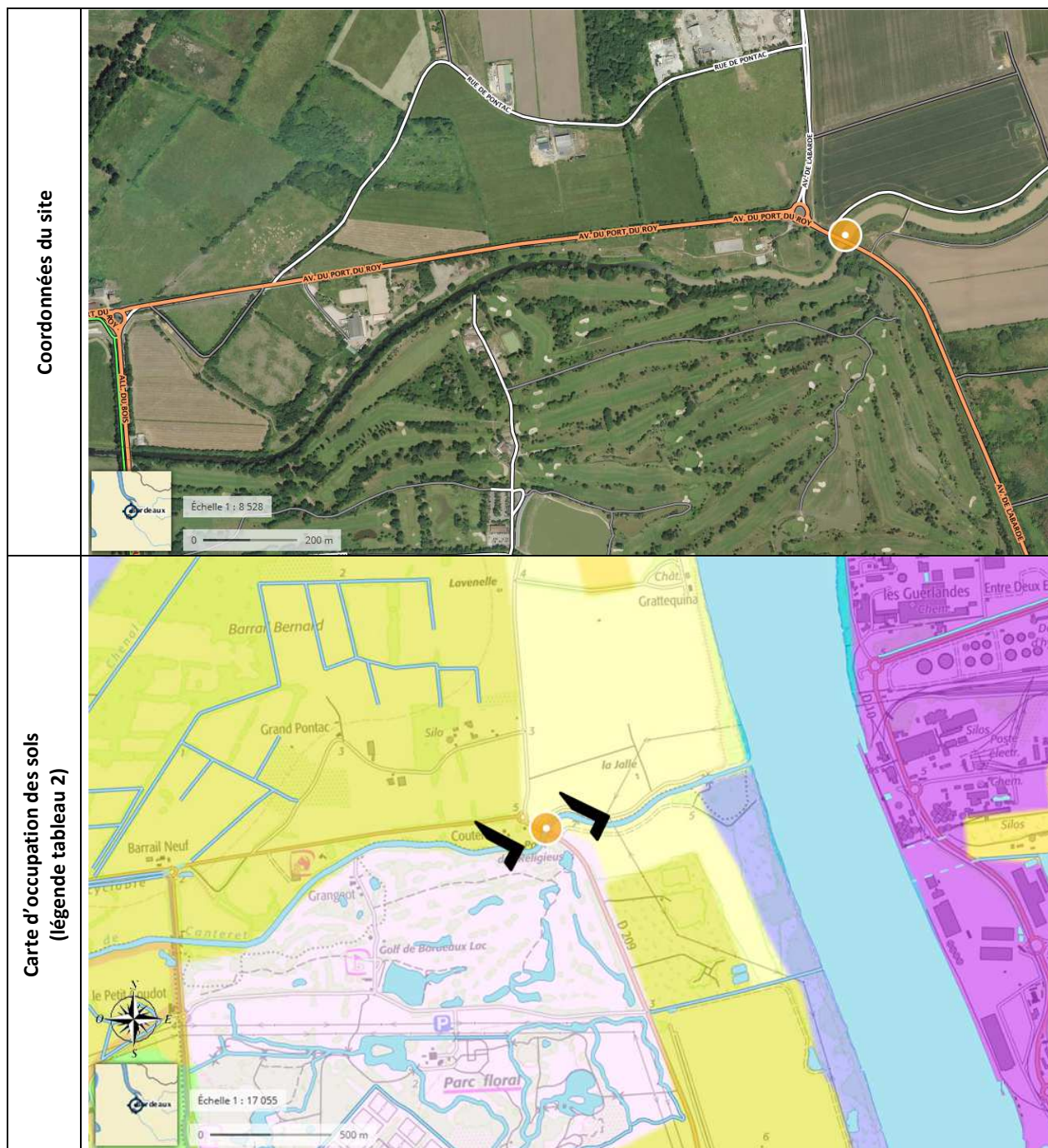


Photo du site d'exposition									
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE				
	Période d'évaluation	2007 2009	2008 2010	2009 2011	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016	2015 2017
	Macro-invertébrés								
	Diatomées		Med	Med	Med	Moy	Moy	Moy	Moy
	Poissons								
	Macrophytes								
	Etat Biologique		Med	Med	Med	Moy	Moy	Moy	Moy
	Bilan en O2	Moy	Moy	Moy	Moy	Bon	Bon	Moy	Med
	Nutriments	Moy	Moy	Med	Med	Med	Moy	Moy	Med
	Acidification	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Température	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	Bon	TBon	Bon
	Etat physico-chimique	Moy	Moy	Med	Med	Med	Moy	Moy	Med
	Polluants spécifiques	Bon	Bon	Mauv	Mauv	Mauv	Bon	Bon	Bon
	Etat/Potentiel écologique	Moy	Med	Med	Med	Moy	Moy	Moy	Moy
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE				
	Période d'évaluation	2007 2009	2008 2010	2009 2011	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016	2015 2017
	Etat Chimique	Bon	Mauv	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
	Substances déclassantes		Fluoranthène, Benzo(a)pyrène, Benzo(g,h,i)péry lène						

Le site d'étude est situé en grande majorité autour de zones de cultures. Il est très proche d'un espace vert urbain et de zones humides.

Le bilan de l'état écologique met en avant une qualité médiocre pour l'état biologique au cours des années 2008-2013 puis une qualité moyenne jusqu'à aujourd'hui. C'est la qualité du paramètre « diatomées » qui est déclassante. L'état physico-chimique est de qualité médiocre au cours des années 2009-2014 puis 2015-2017 sinon la qualité est moyenne au cours des autres années. Cet état est impacté notamment par la qualité des nutriments.

Ce site présente une mauvaise qualité pour les polluants spécifiques durant les années 2009-2014 sinon la qualité est bonne. Une bonne qualité de l'état chimique est observée chaque année à l'exception de l'année 2008-2010 avec comme paramètre déclassant des HAP. La présence de HAP peut être due à la fréquentation de l'espace vert urbain.

RSP_4_Site13

Nom de la station : La Boralde Flaujaguèse en amont d'Espalion

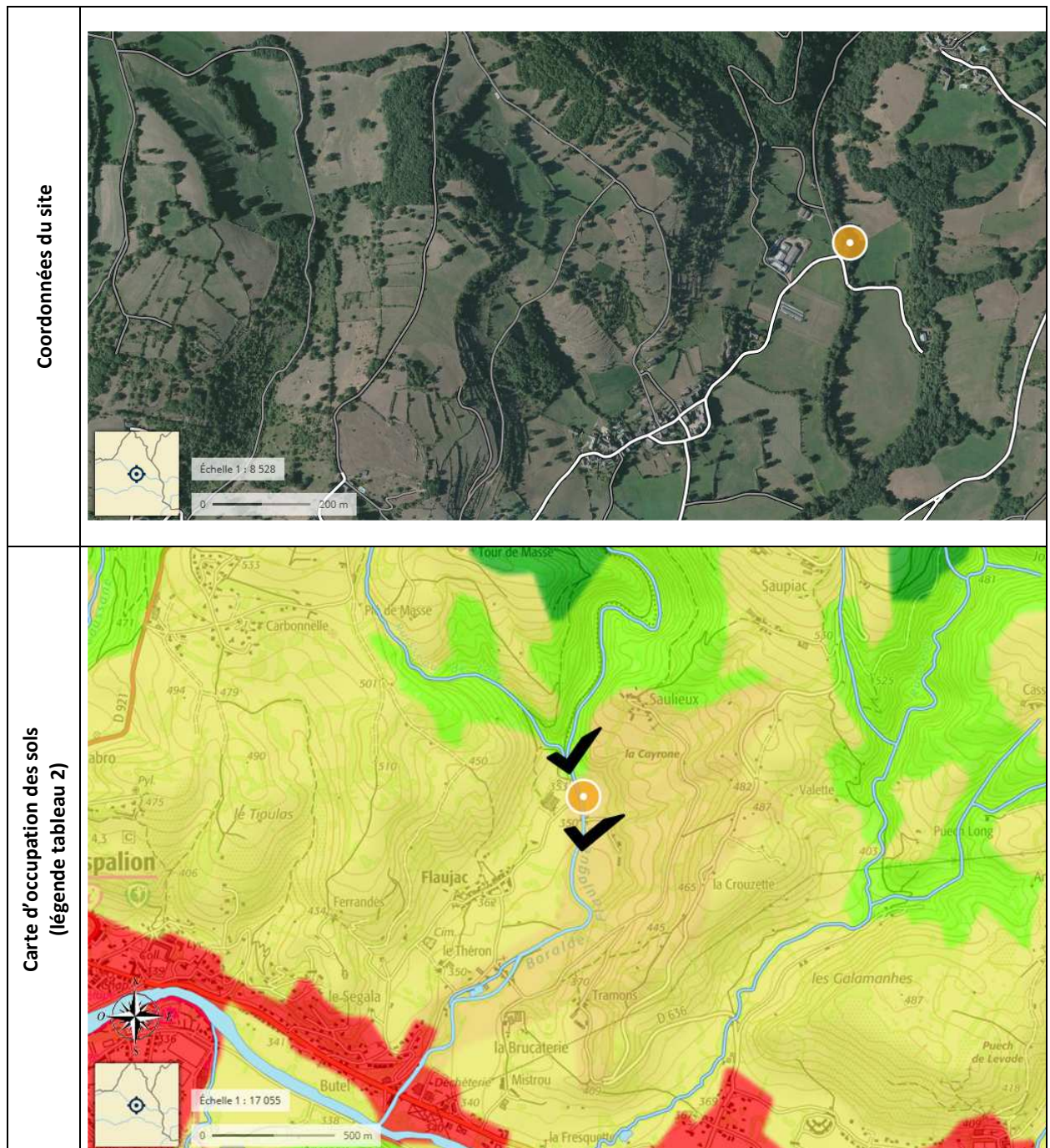
Nom du bassin : Adour-Garonne

Code National : 5099170

Code liste vigilance : Site de référence

Coordonnées (Lambert 93) : X : 683487.00 ; Y : 6381269.99

Date campagne : Multi-site du 10/04/18 au 24/04/18



RSP_4_Site13

Photo du site d'exposition									
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE				
	Période d'évaluation	2007 2009	2008 2010	2009 2011	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016	2015 2017
	Macro-invertébrés	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Diatomées	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Poissons	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
	Macrophytes		TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat Biologique	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
	Bilan en O2	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Nutriments	TBon	TBon	Bon	Bon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Acidification	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	Bon	TBon	TBon
	Température	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat physico-chimique	TBon	TBon	Bon	Bon	TBon	Bon	TBon	TBon
	Polluants spécifiques	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
	Etat/Potentiel écologique	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
Etat chimique		Cycle 1 de la DCE			Cycle 2 de la DCE				
	Période d'évaluation	2007 2009	2008 2010	2009 2011	2011 2013	2012 2014	2013 2015	2014 2016	2015 2017
	Etat Chimique	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
	Substances déclassantes								

Le site d'étude est situé en grande majorité autour de zones de cultures et en aval d'une forêt. Une zone urbaine est présente en aval du site mais elle est éloignée.

Le bilan de l'état écologique met en avant une bonne qualité pour l'état biologique pour chacune des années. L'état physico-chimique est de bonne à très bonne qualité.

Ce site présente une bonne qualité pour les polluants spécifiques. Une bonne qualité de l'état chimique est observée chaque année.

RSP_4_Site14

Nom de la station : La Tréboul à Castelnaudary

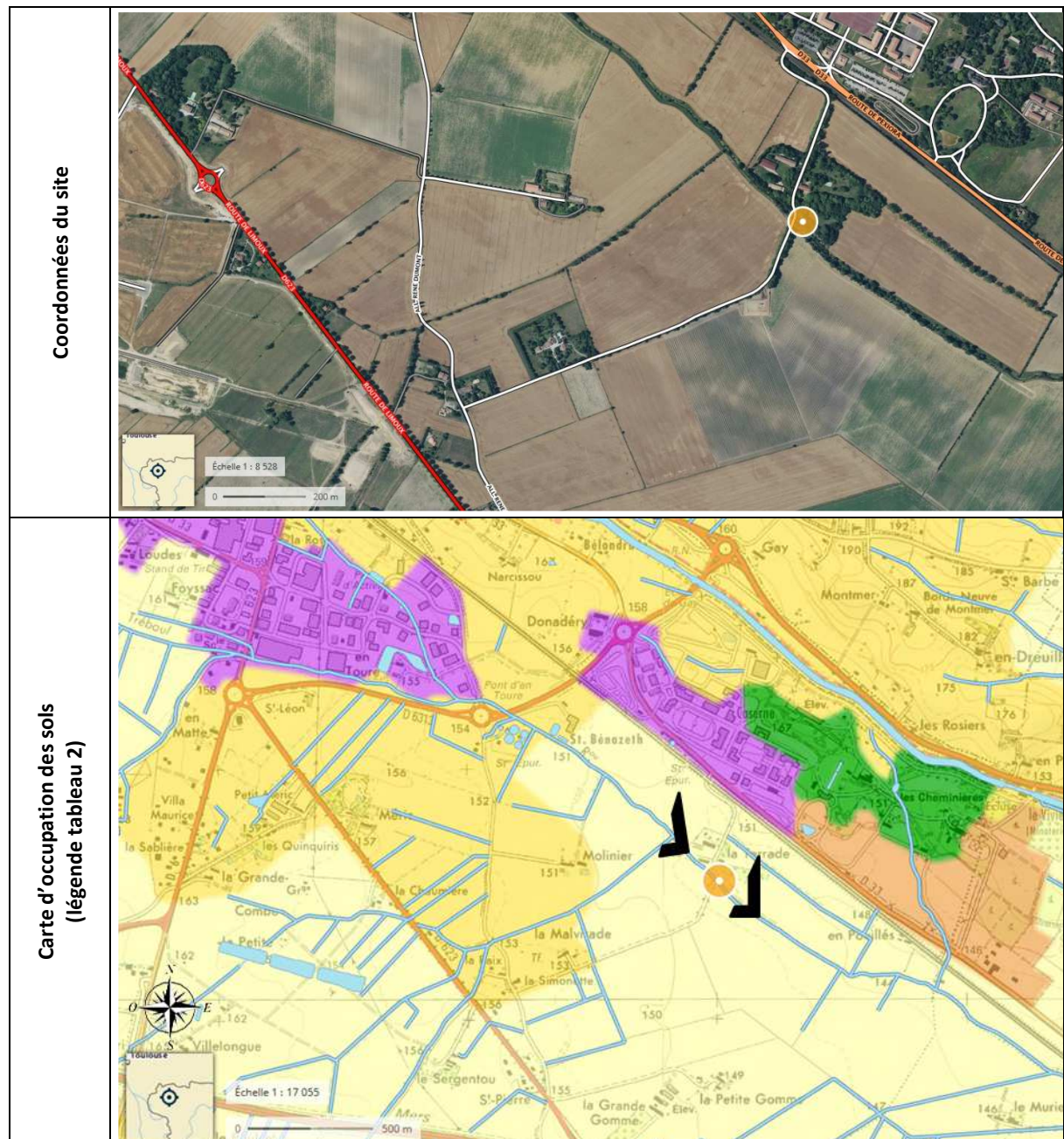
Nom du bassin : Rhone-Méditerranée-Corse

Code National : 6177910

Code liste vigilance : CE_WL2016_M1_St0628

Coordonnées (Lambert 93) : X : 617123.00 ; Y : 6244432.99

Date campagne : Multi-site du 10/04/18 au 24/04/18



RSP_4_Site14

Photo du site d'exposition												
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016	2016 2017	2017 2018
	Macro-invertébrés	Moy	Moy	Bon	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Bon	Moy
	Diatomées	Med	Med	Moy	Moy	Moy	Moy	Med	Moy	Moy	Moy	Moy
	Poissons	Moy	Moy	Med	Med	Med	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Med	Med
	Macrophytes		Med	Med	Mauv	Mauv	Mauv	Moy	Moy	Moy	Med	Med
	Etat Biologique											
	Bilan en O2	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Moy	Bon	Med	Med	Mauv
	Nutriments	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv
	Acidification	TBon	TBon	TBon	Bon	Bon	Bon	Bon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Température	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat physico-chimique											
Etat chimique	Polluants spécifiques	Mauv	Bon	Mauv	Bon	Mauv	Bon	Mauv	Bon	Mauv	Mauv	Mauv
	Etat/Potentiel écologique	Med	Med	Med	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Med	Med
		Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016	2016 2017	2017 2018
	Etat Chimique	Mauv	Mauv	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Mauv	Bon	Bon	Mauv
	Substances déclassantes	hexachloro- cyclo- hexane	HAP						hexachloro- cyclo- hexane			hexachloro- cyclohexane

Le site d'étude est soumis à des pressions anthropiques de par la présence d'une zone industrielle et commerciale situé à proximité. Des zones de cultures sont situées à proximité du site avec notamment des vergers accolés à une zone de forêt.

Le bilan de l'état écologique met en avant des variations de la qualité entre mauvaise entre 2010-2016 et médiocre pour les autres années. La qualité de l'état biologique est impacté par la mauvaise qualité du paramètre « poissons » au cours des années 2012-2016 et « macrophytes » au cours des années 2010-2013. L'état physico-chimique est impacté par la mauvaise qualité du paramètre « nutriments » lors de chaque année.

La qualité pour les polluants spécifiques est mauvaise au cours des années 2010-2016 et médiocre pour les autres années. Les données sur l'état chimique de ce site ont révélé un bon état au cours des années 2009-2014 et 2015-2017. Les autres années l'état chimique est de mauvaise qualité due à la présence de HAP et de pesticide (hexachlorocyclohexane).

RSP_4_Site15

Nom de la station : Le Luech à Génolhac

Nom du bassin : Rhone-Méditerranée-Corse

Code National : 6118550

Code liste vigilance : Site de référence

Coordonnées (Lambert 93) : X : 776630.00 ; Y : 6358799.99

Date campagne : Multi-site du 18/04/18 au 02/05/18

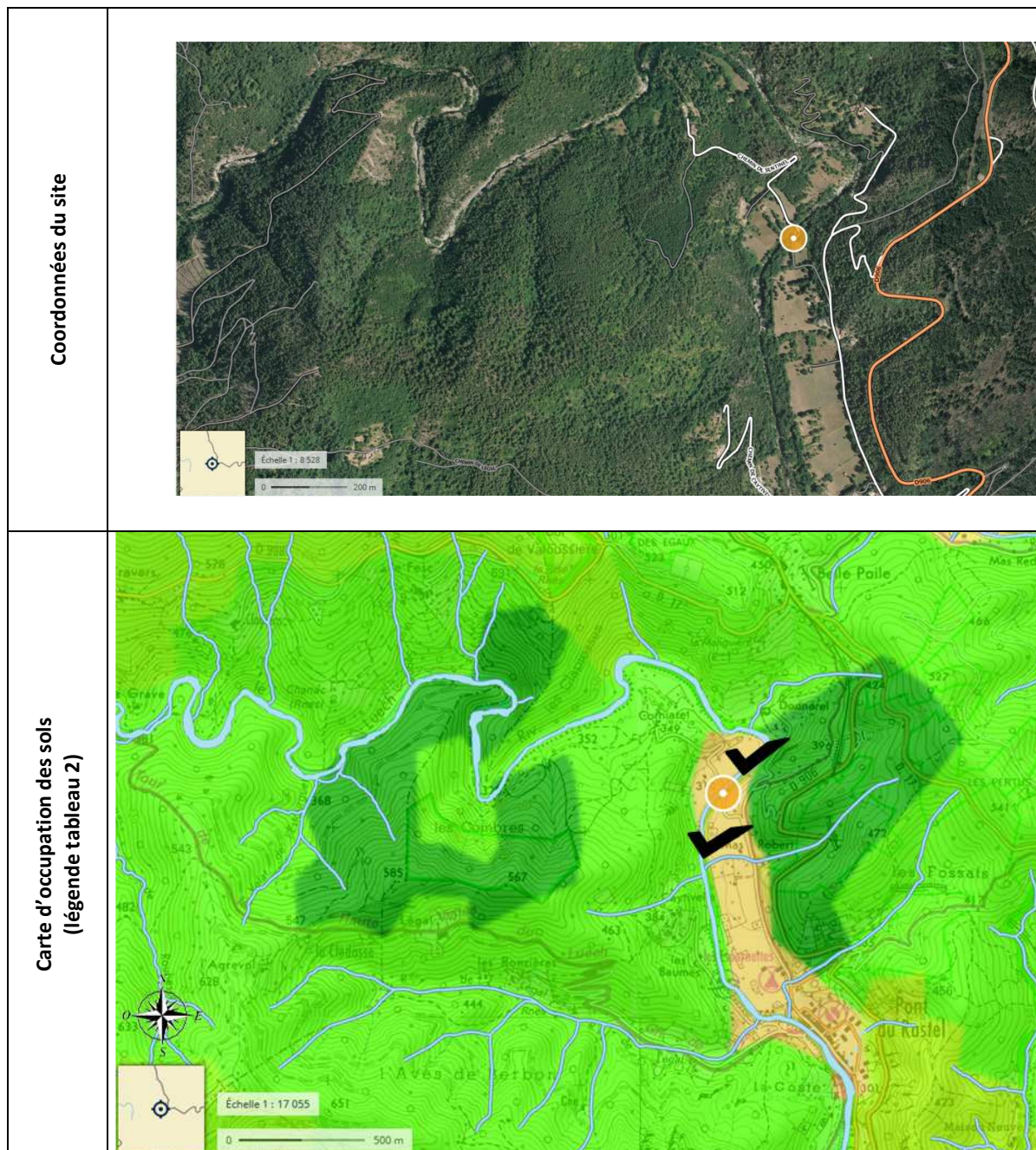


Photo du site d'exposition												
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016	2016 2017	2017 2018
	Macro-invertébrés	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Diatomées	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Poissons	Moy	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Moy	Moy
	Macrophytes		TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat Biologique											
	Bilan en O2	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	TBon	TBon	TBon	Bon
	Nutriments	TBon	TBon	Bon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Acidification	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	Bon	Bon	TBon	TBon	TBon
	Température	TBon	TBon	TBon	TBon	Bon	TBon	Bon	TBon	TBon	TBon	Moy
	Etat physico-chimique											
	Polluants spécifiques	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
Etat chimique	Etat/Potentiel écologique	Moy	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Moy	Moy
		Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016	2016 2017	2017 2018
	Etat Chimique	Bon	Bon	Bon	Bon	Mauv	Mauv	Mauv	Bon	Bon	Bon	Bon
	Substances déclassantes					Pb	Pb	Pb				

Le site d'étude est situé en grande majorité autour de forêts.

Le bilan de l'état écologique met en avant une bonne qualité pour l'état biologique à l'exception des années 2016-2018 où le paramètre « poissons » conduit à une qualité moyenne. L'état physico-chimique est de bonne à très bonne qualité pour chaque année.

Ce site présente une bonne qualité pour les polluants spécifiques. Une bonne qualité de l'état chimique est observée chaque année, à l'exception des années 2011-2014 où une contamination en Plomb a été observée.

RSP_4_Site16

Nom de la station : La baie du Lazaret (Rade Toulon)

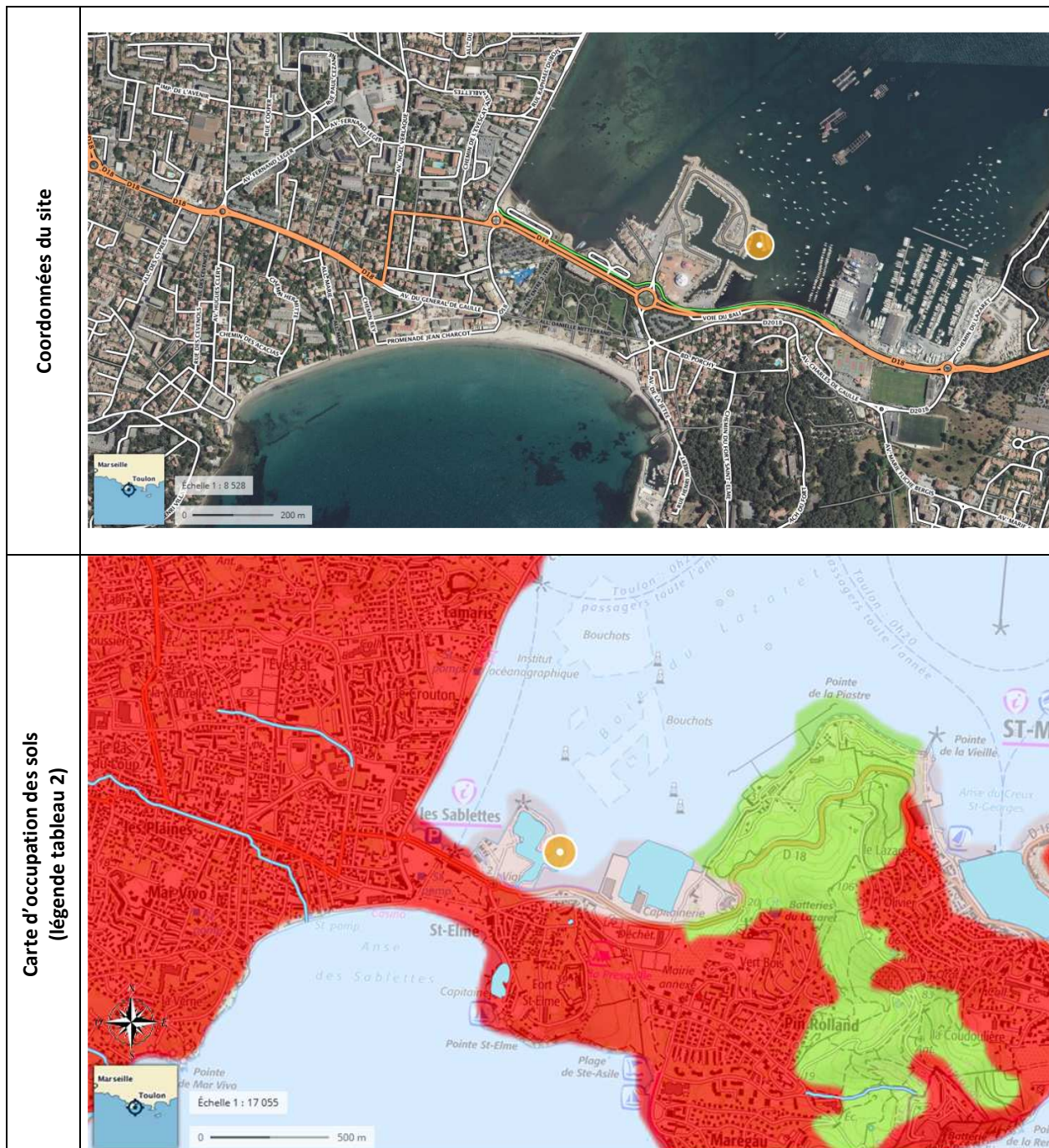
Nom du bassin : Rhone-Méditerranée-Corse

Code National : 40100510

Code liste vigilance : /

Coordonnées (Lambert 93) : X : 936481,23 ; Y : 6224497,44

Date campagne : Multi-site du 23/04/18 au 16/05/18



RSP_4_Site16

Photo du site d'exposition	
Etat écologique	Non disponible
Etat chimique	Non disponible

Le site d'étude est soumis à une forte pression anthropique de par sa proximité avec une forte zone urbaine et la présence d'une zone portuaire.

RSP_4_Site17

Nom de la station : Le Gier à Givors

Nom du bassin : Rhone-Méditerranée-Corse

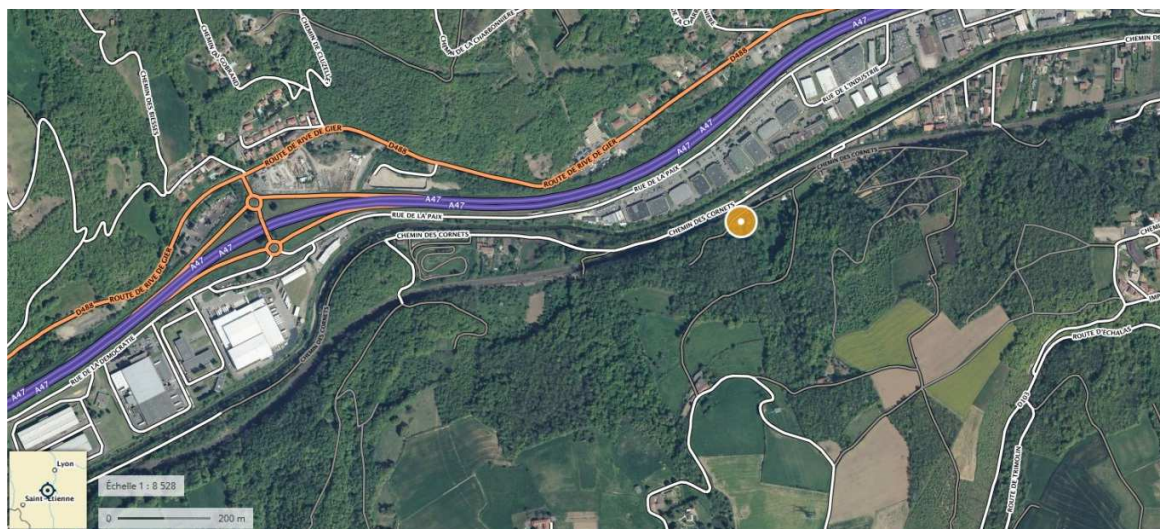
Code National : 6097000

Code liste vigilance : /

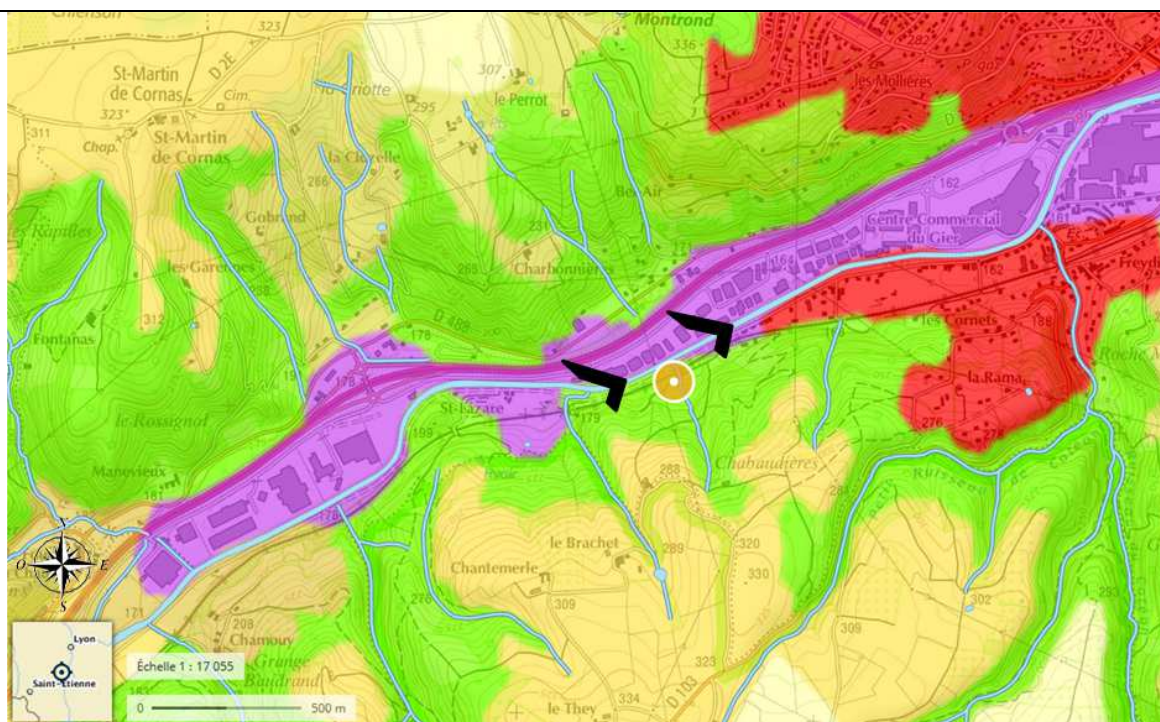
Coordonnées (Lambert 93) : X : 835601.98 ; Y : 6499186.43

Date campagne : Temporelle du 24/05/17 au 28/05/18 ; Multi-site du 17/01/18 au 31/01/18

Coordonnées du site



Carte d'occupation des sols
(légende tableau 2)



RSP_4_Site17

Photo du site d'exposition												
Etat écologique		Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016	2016 2017	2017 2018
	Macro-invertébrés											
	Diatomées	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Med
	Poissons											
	Macrophytes											
	Etat Biologique											
	Bilan en O2	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Nutriments	Mauv	Mauv	Mauv	Med	Mauv	Mauv	Mauv	Med	Moy	Med	Med
	Acidification	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon
	Température	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon	TBon
	Etat physico-chimique											
	Polluants spécifiques	Mauv	Mauv	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Bon	Mauv	Bon	Bon
Etat chimique	Etat/Potentiel écologique	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Med
		Cycle 1 de la DCE				Cycle 2 de la DCE						
	Période d'évaluation	2007 2008	2008 2009	2009 2010	2010 2011	2011 2012	2012 2013	2013 2014	2014 2015	2015 2016	2016 2017	2017 2018
	Etat Chimique	Bon	Bon	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Mauv	Bon	Mauv	Bon	Bon
	Substances déclassantes			HAP	HAP	HAP	HAP	HAP		HAP		

Le site d'étude est soumis à des pressions anthropiques de par la présence d'une zone urbanisée en aval mais également d'une zone industrielle et commerciale située autour du site. Autour de la zone industrielle, il y a quelques zones de culture et des zones de forêts.

Le bilan de l'état écologique met en avant une mauvaise qualité pour l'état biologique due à la qualité des diatomées. L'état physico-chimique a une qualité comprise entre moyenne en 2015-2016 et médiocre-mauvaise pour les autres années, la qualité est dégradée notamment par la qualité des nutriments.

Ce site présente une mauvaise qualité pour les polluants spécifiques au cours des années 2007-2009 et 2015-2016, les autres années cette qualité est bonne. Une mauvaise qualité de l'état chimique est observée au cours des années 2009-2014 et 2015-2016, les autres années elle est bonne. Cette mauvaise qualité est due à la présence de HAP. Ces informations traduisent la proximité du site avec la zone commerciale.

RSP_4_Site18

Nom de la station : Grand Galion en Martinique

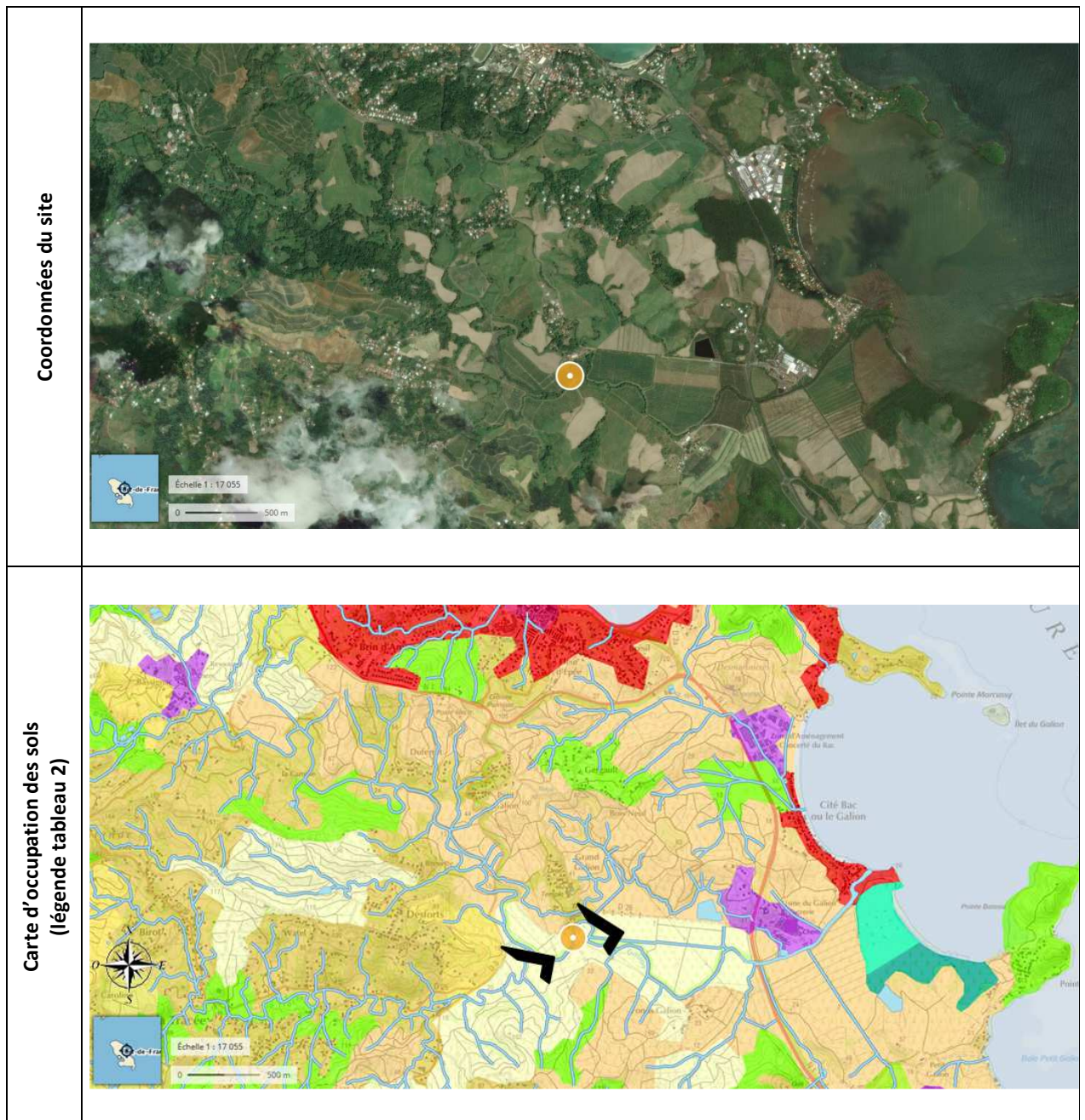
Nom du bassin : Martinique

Code National : 8225101

Code liste vigilance : Site RCS

Coordonnées (WGS84) : X : -60,96029 ; Y : 14,71704

Date campagne : Multi-site du 28/02/18 au 12/03/18 ; Etude Chlordécone du 07/03/18 au 14/06/18



RSP_4_Site18

Etat chimique	Etat écologique	Photo du site d'exposition
Non disponible	Non disponible	

RSP_4_Site19

Nom de la station : Pérou-Pères en Guadeloupe

Nom du bassin : Guadeloupe

Code National : /

Code liste vigilance : /

Coordonnées (WGS84 UTM 20 N) : X : 653276 ; Y : 1775450

Date campagne : Multi-site du 28/02/18 au 12/03/18

Coordonnées du site

Carte d'occupation des sols
(légende tableau 2)

Échelle 1 : 17 055

0 500 m

Échelle 1 : 17 055

0 500 m

CAPESTERRE-BELLE-EAU

RSP_4_Site19

Photo du site d'exposition	Non disponible
Etat écologique	Non disponible
Etat chimique	Non disponible

RSP_4_Site20

Nom de la station : L'étang du Gol à la Réunion

Nom du bassin : Réunion

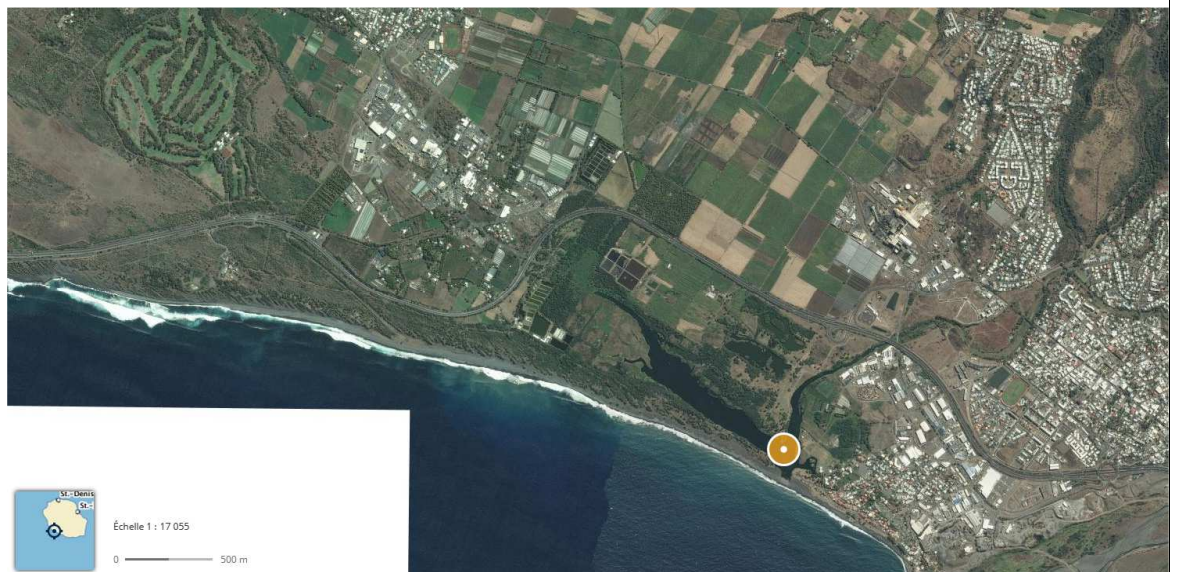
Code National : 10520050

Code liste vigilance : /

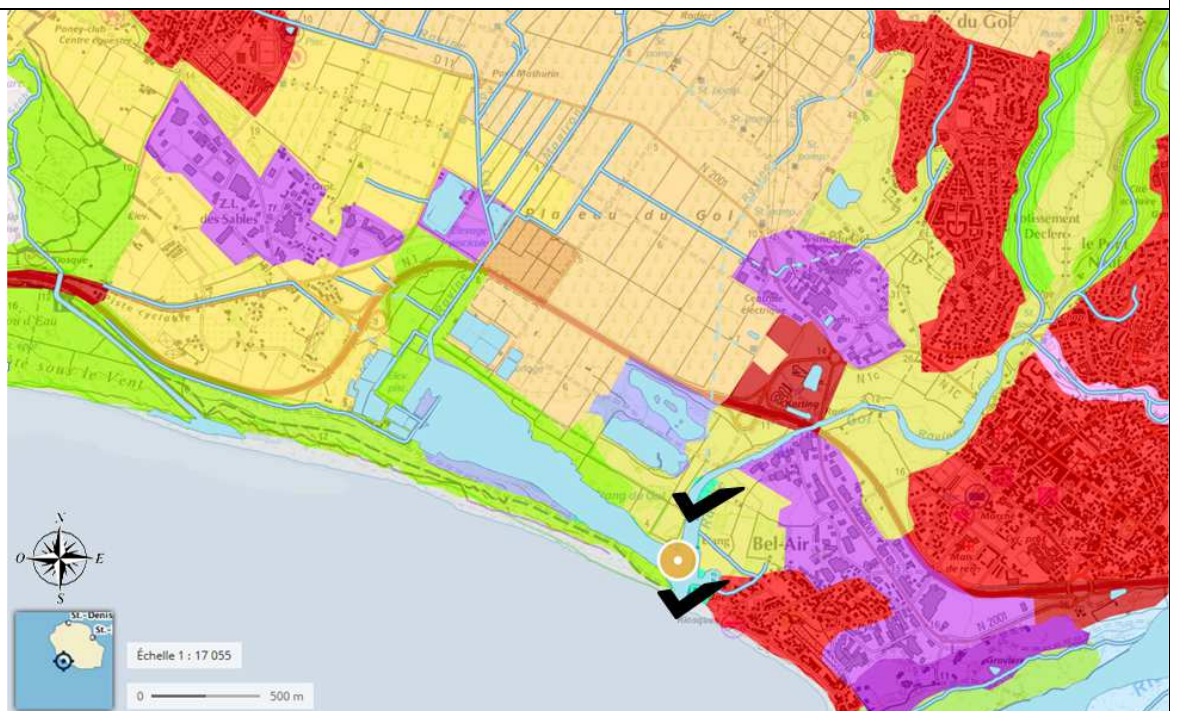
Coordonnées (WGS84 UTM 40 S) : X : 333132,20 ; Y : 7644797,63

Date campagne : Multi-site du 06/06/18 au 20/06/18

Coordonnées du site



Carte d'occupation des sols
(légende tableau 2)



RSP_4_Site20

Photo du site d'exposition																													
Etat écologique	<table> <tr> <td></td><td>Cycle 2 de la DCE</td></tr> <tr> <td>Période d'évaluation</td><td>2012 2013</td></tr> <tr> <td>Macro-invertébrés</td><td></td></tr> <tr> <td>Diatomées</td><td></td></tr> <tr> <td>Poissons</td><td></td></tr> <tr> <td>Macrophytes</td><td></td></tr> <tr> <td>Etat Biologique</td><td></td></tr> <tr> <td>Bilan en O2</td><td>Mauv</td></tr> <tr> <td>Nutriments</td><td>Mauv</td></tr> <tr> <td>Acidification</td><td>Bon</td></tr> <tr> <td>Température</td><td></td></tr> <tr> <td>Etat physico-chimique</td><td>Mauv</td></tr> <tr> <td>Polluants spécifiques</td><td>Mauv</td></tr> <tr> <td>Etat/Potentiel écologique</td><td></td></tr> </table>		Cycle 2 de la DCE	Période d'évaluation	2012 2013	Macro-invertébrés		Diatomées		Poissons		Macrophytes		Etat Biologique		Bilan en O2	Mauv	Nutriments	Mauv	Acidification	Bon	Température		Etat physico-chimique	Mauv	Polluants spécifiques	Mauv	Etat/Potentiel écologique	
	Cycle 2 de la DCE																												
Période d'évaluation	2012 2013																												
Macro-invertébrés																													
Diatomées																													
Poissons																													
Macrophytes																													
Etat Biologique																													
Bilan en O2	Mauv																												
Nutriments	Mauv																												
Acidification	Bon																												
Température																													
Etat physico-chimique	Mauv																												
Polluants spécifiques	Mauv																												
Etat/Potentiel écologique																													

Etat chimique			Cycle 2 de la DCE	
	Période d'évaluation		2012 2013	
	Etat Chimique		Bon	
	Substances déclassantes			

RSP_4_Site21

Nom de la station : Galmang en Martinique

Nom du bassin : Martinique

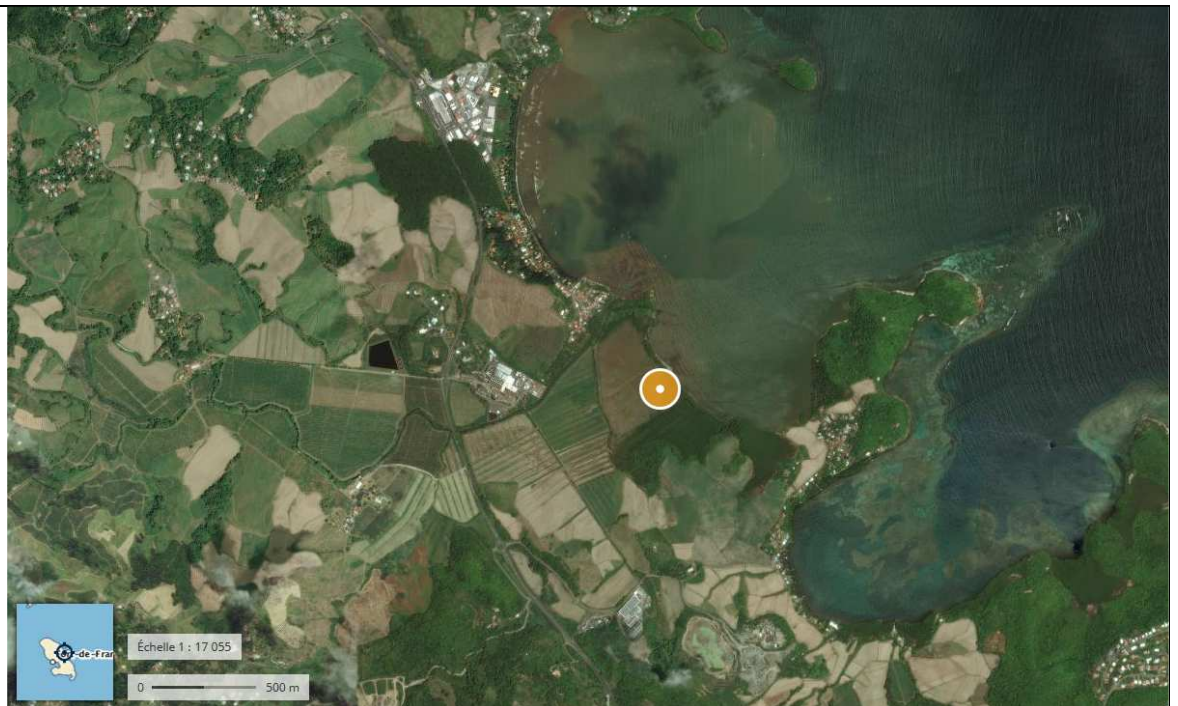
Code National : 6000530

Code liste vigilance : /

Coordonnées (WGS84) : X : -60,9393722905 ; Y : 14,7173047181999

Date campagne : Etude Chlordécone du 07/03/18 au 14/06/18

Coordonnées du site



Carte d'occupation des sols
(légende tableau 2)

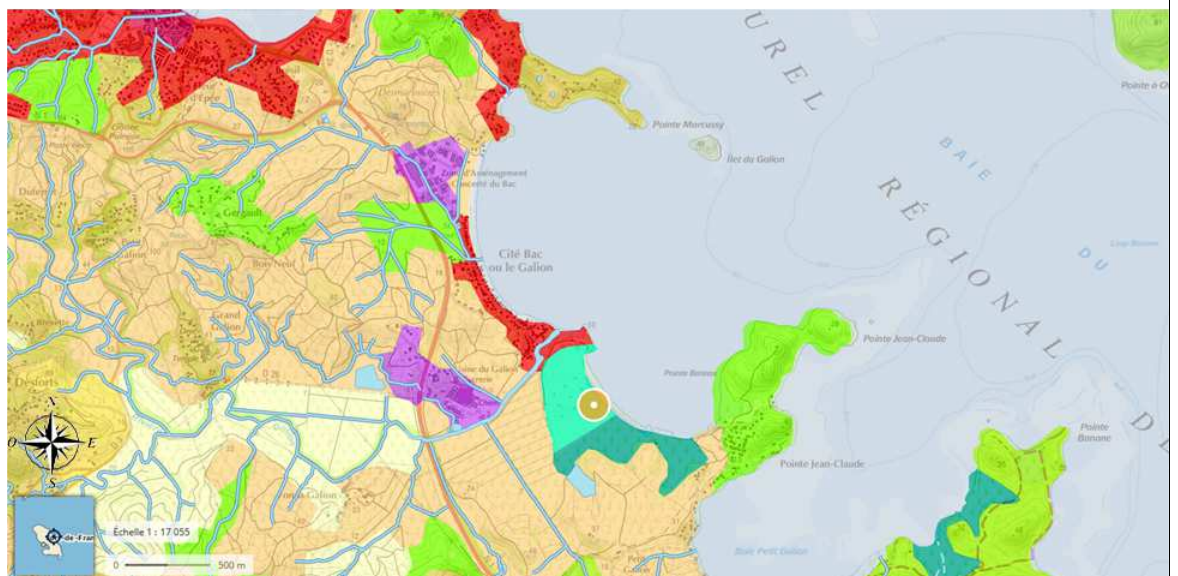


Photo du site d'exposition	Etat écologique	Etat chimique
	Non disponible	Non disponible

RSP_4_Site22

Nom de la station : Galherb en Martinique

Nom du bassin : Martinique

Code National : 6000530

Code liste vigilance : /

Coordonnées (WGS84) : X : -60,9343911137999 ; Y : 14,7197563743999

Date campagne : Etude Chlordécone du 07/03/18 au 14/06/18

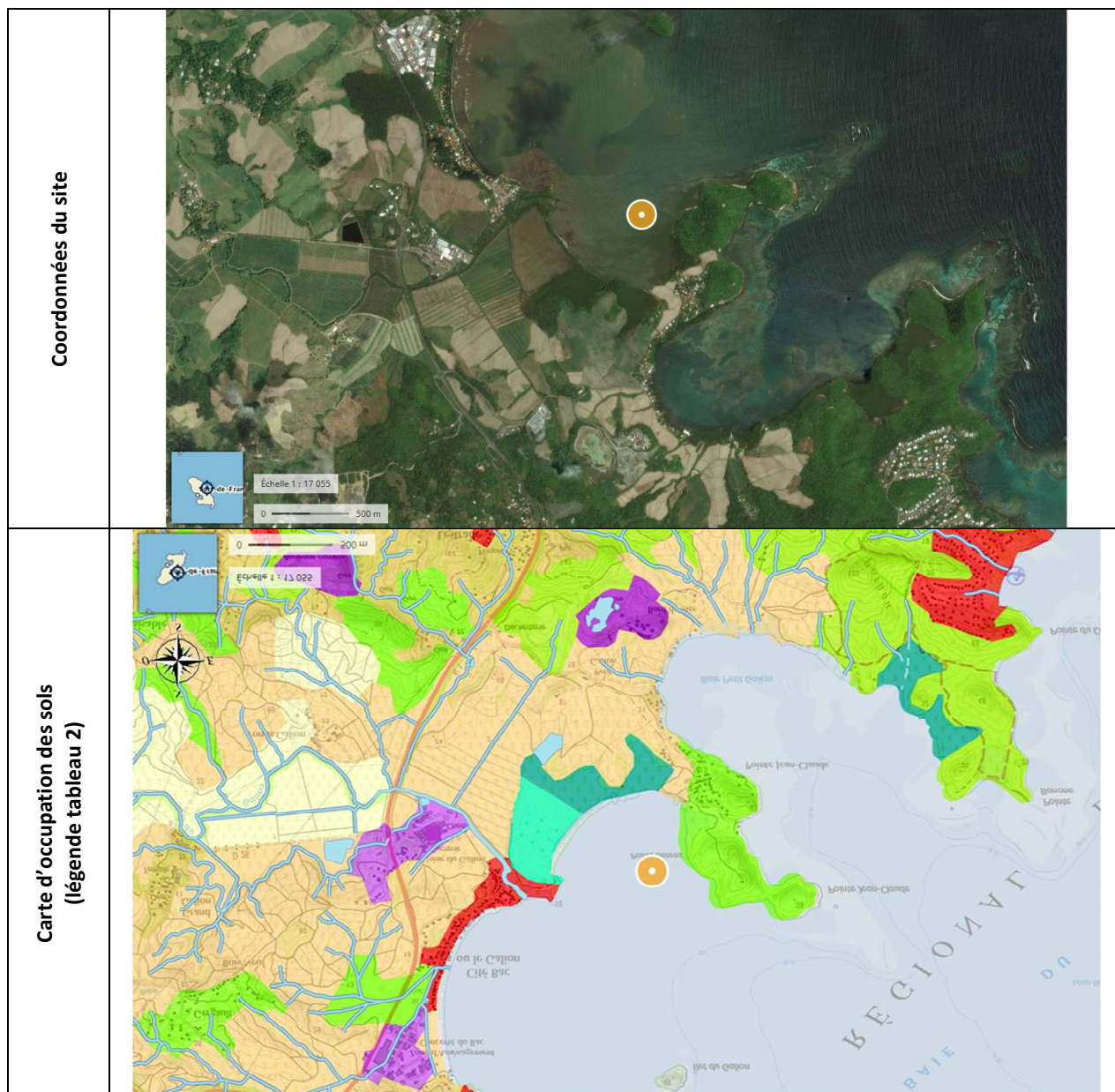


Photo du site d'exposition	Etat écologique	Etat chimique
	Non disponible	Non disponible

RSP_4_Site23

Nom de la station : Galcora en Martinique

Nom du bassin : Martinique

Code National : 6000530

Code liste vigilance : /

Coordonnées (WGS84) : X : -60,9239888445999 ; Y : 14,7229359047

Date campagne : Etude Chlordécone du 07/03/18 au 14/06/18

Coordonnées du site



Carte d'occupation des sols
(légende tableau 2)

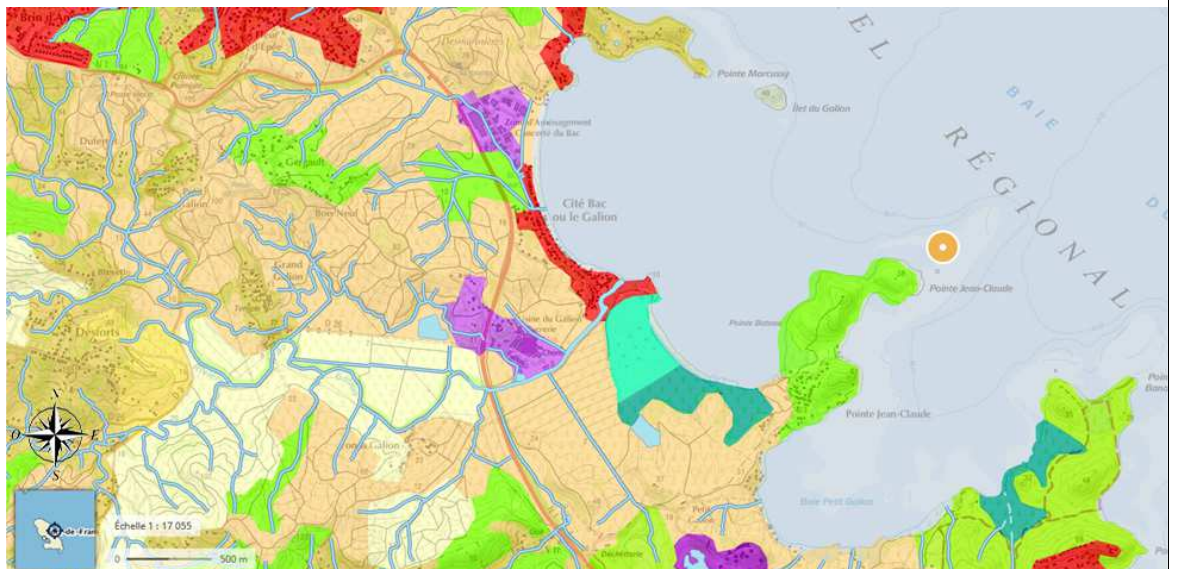


Photo du site d'exposition	Etat écologique	Etat chimique
	Non disponible	Non disponible

Annexe 2 : Descriptif des méthodes d'extraction et des méthodes analytiques

1. Analyse des contaminants inorganiques

Pour l'ensemble des échantillons (eaux et éluats DGT) des sites spatiaux et de deux des trois sites temporels (Jalle et le Gier), 20 éléments ont systématiquement été analysés par ICP-MS (Thermo X7, Serie II), à savoir les éléments faisant partie des substances de l'état chimique (Cd, Ni, Pb), des polluants spécifiques de l'état écologique (As, Zn, Cr, Cu) auxquels s'ajoutent les éléments faisant partie des substances pertinentes à surveiller (SPAS : Sb, Al, Ba, Co, Sn, Fe, Mn, Mo, Se, Tl, Ti, V et U).

1.1. Conservation et préparation des échantillons avant analyses

Les échantillons d'eau, placés à immédiatement 4°C après leur prélèvement, ont été filtrés au plus tard 24 heures après leur prélèvement sous hotte à flux laminaire, afin de limiter les risques de contamination de l'échantillon. Un volume d'environ 50 mL de chaque échantillon a été filtré à l'aide d'un filtre en polyvinylidène fluoride (PVDF, 0,45 µm) sur une unité de filtration en polypropylène (PP), préalablement lavé à l'acide nitrique. L'échantillon filtré a été conditionné par l'ajout d'acide nitrique Suprapur à 0.5% v/v et placé à 4°C avant analyse.

Dès leur sortie du milieu, les DGT ont été rincés avec l'eau du site et placés dans sacs en plastique à 4°C. De retour au laboratoire et sous 24 heures, les DGT ont été à nouveau nettoyés sous hotte à flux laminaire au moyen d'eau ultrapure. Dès lors qu'une dizaine de DGT étaient stockés au frais, elles ont alors été démontées sous hotte à flux laminaire pour récupérer la résine réceptrice. Chaque résine a été placée à l'intérieur d'un tube en polypropylène de 5 mL préalablement lavé à l'acide nitrique 10%. Les résines ont ensuite été éluées par l'ajout de 2,5 mL d'acide nitrique 1M et placés au minimum 24 heures à 4°C avant analyse.

1.1. Analyse

Les analyses des contaminants inorganiques dans les eaux et les éluats DGT ont été réalisées par ICP-MS (Thermo X7, Series II) selon la norme NF EN ISO 17294-2. Pour les eaux, la calibration externe était réalisée dans une matrice d'acide nitrique 0,5% et ont été dosées directement sans dilution. Les éluats DGT ont été dilués 3,5 fois avant analyse afin d'obtenir une concentration en acide similaire à celle utilisée pour la calibration (2% acide nitrique). Pour chaque échantillon, des étalons internes ont été ajoutés afin de corriger d'une éventuelle dérive de l'appareil au cours du temps d'analyse. Ces méthodes d'analyses ont été validées selon la norme NF T 90210. Les limites de quantifications ont été déterminées lors de la validation des méthodes et sont vérifiées à chaque dosage. Les incertitudes de mesure associées ont été déterminées au laboratoire selon la norme XP T 90-220 (2003). Elles ont été calculées en prenant en compte l'incertitude sur la reproductibilité de la mesure et sur sa répétabilité. Le *Tableau 1* suivant regroupe les limites de quantification des éléments et l'incertitude élargie associée.

Tableau 1 : Limites de quantification et incertitudes des dosages des contaminants inorganiques par ICP-MS

Elément	LQ analyse ICP-MS (µg/L)	Incertitude élargie (k=2)
Al	2,0	20%
As	0,050	
Ba	0,20	
Cd	0,010	
Co	0,010	
Cr	0,10	
Cu	0,10	
Fe	1,0	
Mn	0,10	
Mo	0,050	
Ni	0,10	
Pb	0,050	
Sb	0,50	
Se	0,10	
Sn	0,20	
Ti	0,20	
Tl	0,010	
U	0,010	
V	0,050	
Zn	1,0	

2. Analyse des contaminants organiques

2.1. Analyses réalisées par INRAE

2.1.1. Conservation des échantillons avant analyses

Les échantillons d'eaux destinés à l'analyse des hormones et des pharmaceutiques ont été filtrés sous hotte à flux laminaire sur filtre en fibre de verre GF/F de porosité 0,7 µm, puis congelés (-18°C) dans des flacons de verre brun avant leur extraction.

2.1.2. Extraction et purification des échantillons avant analyse chromatographique

2.1.2.1. Extraction des échantillons dissous: hormones

L'extraction des hormones est réalisée à partir de 250 ml des échantillons d'eau filtrée. La première étape est une déconjugaison (hydrolyse enzymatique des hormones sous formes glucuronides). Ces échantillons ont été acidifiés à pH 5 avec de l'acide formique et dopés avec des traceurs deutérés, puis 250 µL d'enzyme beta glucuronidase sont ajoutés aux échantillons puis placés 15h dans une étuve à 52°C avant l'extraction en phase solide (SPE, OASIS HLB, Waters, 6 ml, 500 mg). Après conditionnement des cartouches OASIS HLB (Waters, 6 mL, 500 mg), l'échantillon est percolé à un débit de 15 mL / min. Après une étape de rinçage avec un mélange Acétate d'éthyle/Méthanol (75/25, v/v), les cartouches sont séchées sous azote, puis éluées avec 6 ml d'un mélange Acétate d'éthyle/Méthanol (75/25, v/v). Les extraits obtenus sont évaporés à sec sous azote puis repris dans 1 mL d'un mélange heptane/dichlorométhane (50/50 v/v). Une

étape de purification est ensuite réalisée sur cartouche Florisil® (1g, 6 mL), Les cartouche sont d'abord activées avec 5 mL d'un mélange Heptane/Dichlorométhane (50/50 v/v). Les extraits sont ensuite ajoutés sur les cartouches et élués à l'aide de 6 mL d'un mélange acétone/heptane 75/25 V/V puis par 5 mL de méthanol. L'extrait obtenu après la purification est évaporé à sec sous flux d'azote puis repris avec 200 µL d'un mélange Eau/Méthanol (65/35, v/v) puis congelés (-18°C) avant leur analyse.

2.1.2.2. Extraction des échantillons dissous: pharmaceutiques

L'extraction des pharmaceutiques est réalisée à partir de 250 ml des échantillons d'eau filtrée. Ces échantillons ont été acidifiés à pH 5 avec de l'acide formique et dopés avec des traceurs deutérés avant l'extraction en phase solide (SPE, OASIS HLB, Waters, 6 ml, 500 mg). Après conditionnement des cartouches OASIS HLB (Waters, 6 mL, 500 mg), l'échantillon a été percolé à un débit de 10 mL / min. Après une étape de rinçage à l'eau, les cartouches ont été séchées sous azote, puis éluées avec 10 ml de méthanol. Les extraits obtenus ont été évaporés à sec sous azote, puis le résidu a été repris avec 200 µL d'un mélange eau/acétonitrile (95/5, v/v) puis congelés (-18°C) avant leur analyse.

2.1.2.3. Extraction des échantillons dissous: pesticides

Après l'exposition, chaque POCIS a été démonté. La phase Oasis® HLB a été conditionnée sous vide dans une cartouche d'extraction en phase solide (SPE) en polypropylène de 3 ml avec des frittés de polyéthylène (PE) (Supelco®), séchée sous flux d'azote et stockée à -18 °C jusqu'à l'élution. Cette étape a été réalisée avec 3 ml de méthanol puis 3 ml de méthanol:acétate d'éthyle 75:25 (v/v). 10 µL de la solution d'étalons internes ont été ajoutés aux 6 mL d'extraits avant l'évaporation, qui a été réalisée avec un système SpeedVac pendant 1h30 à 60 °C (P = 133,32 Pa) (Thermo Fisher Scientific, France). Enfin, les extraits d'échantillons ont été reconstitués avec 1 ml d'eau ultra-pure : acétonitrile 90:10 (v/v). Pour être dans la gamme de calibration analytique et pour éviter les interférences de la matrice, les extraits POCIS ont été dilués 10 fois avant l'analyse.

2.1.2.4. Extraction des POCIS

Les POCIS ont été démontés sous hotte à flux laminaire. Les phases HLB sont récupérées en rinçant les membranes avec 10 mL d'eau dans des cartouches en verre placées sur un manifold (Figure 1). Les phases HLB sont ensuite éluées avec 10 mL de Méthanol, puis 10 mL de Méthanol/ Dichlorométhane (50/50, v/v) et enfin 10 mL de Dichlorométhane. Les éluats sont évaporés à sec sous azote puis repris avec 500 µL d'eau/acétonitrile (95/5) pour les pesticides et pharmaceutiques et d'eau/Méthanol (65/35) pour les hormones.

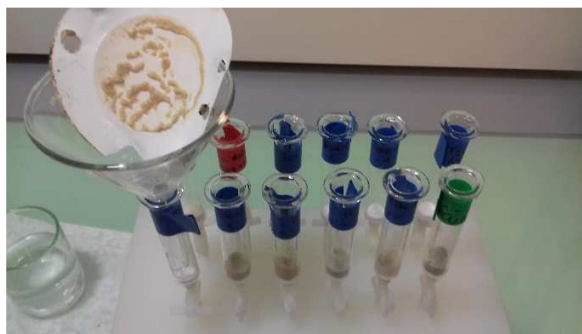


Figure 1 : Récupération de la phase HLB à l'aide d'un manifold avec les cartouches en verre

2.1.3. Analyse chromatographique

L'analyse des hormones et des pharmaceutiques a été réalisée par chromatographie en phase liquide (UHPLC H-class, waters) couplée à la spectrométrie de masse (Xevo® TQ-XS, waters). La séparation a été effectuée sur une colonne BEH de waters (C18, 100 × 2,1 mm × 1,7 µm) pour les hormones et une colonne HSS T3 de waters (C18, 100 × 2,1 mm × 1,8 µm) pour les pharmaceutiques et pesticides. L'acquisition MS/MS a été réalisée en ionisation positive et négative.

Les traceurs deutérés, ajoutés avant la SPE, ont permis de vérifier fiabiliser la quantification et de détecter d'éventuels effets de matrice. Les concentrations mesurées ont été systématiquement corrigées par rapport au rendement d'extraction de ces composés deutérés.

Dans chaque série d'extraction/analyse : un blanc d'extraction a été réalisé. Il permet de vérifier l'absence de contamination pendant tout le processus d'extraction/analyse. Un échantillon d'eau réellement dopé a été analysé pour identifier les éventuelles pertes au cours de l'extraction.

Lors de chaque série chromatographique, des blancs en phase mobile sont injectés régulièrement pour s'assurer qu'il n'y a pas de contamination croisée dans la chaîne UHPLC-MS / MS. Des solutions standard de concentration connue (1 niveau élevé et 1 niveau bas) ont été analysées tous les 5 échantillons pour vérifier l'absence de dérive du signal du spectromètre de masse.

Pour l'analyse des pesticides, un HPLC Dionex Ultimate 3000 (Thermo Fisher Scientific) a été utilisé. La séparation chromatographique a été effectuée avec une cartouche Gemini-NX C18 3 µm, 100 mm × 2 mm avec une cartouche SecurityGuard Gemini-NX C18 4 mm × 2,0 mm (Phenomenex). La phase mobile était de l'acétonitrile et de l'eau ultra-pure avec 5 mM d'acétate d'ammonium. Les températures de la colonne et du passeur d'échantillons ont été maintenues à 40 et 10°C, respectivement. Le volume d'échantillon injecté était de 50 µl. La phase mobile et les débits sont décrits dans le Tableau 2. Le détecteur était un spectromètre de masse triple quadripôle (QqQ) API 2000 (AB Sciex) et l'acquisition de masse a été effectuée en mode de surveillance de réaction sélectionnée (SRM). Le spectromètre de masse était équipé d'une source d'ionisation par électrospray (ESI) et fonctionnait en mode d'ionisation positive. La détection a été effectuée avec un spectromètre de masse tandem API 2000 (AB Sciex) en

mode d'ionisation positive. L'acquisition de masse a été effectuée en mode de surveillance de réaction sélectionnée (SRM). Deux transitions ont été enregistrées pour chaque composé, à l'exception des étalons internes. Une transition SRM a été utilisée dans le processus de quantification et l'autre pour confirmer la présence de la molécule et éviter les faux positifs. Les limites de quantification instrumentale (IQL dans $\mu\text{g.L}^{-1}$), déterminées avec la validation de la méthode NF T90-210, sont regroupées dans le

Tableau 5. L'étalonnage interne a été effectué avec une linéarité en 8 points allant de 0 à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cette méthode d'analyse a été validée selon la norme française NF T90-210.

Ces techniques analytiques ont donné des concentrations de contaminants robustes, avec de faibles limites de quantification (Tableau 4 et

Tableau 5). En revanche, les concentrations en hormones ont été analysées en deux temps dû à un changement de la méthode d'analyse. Elles ont donc subi une étape de recongélation qui entraîne des doutes sur la fiabilité du rendu des résultats hormones.

Tableau 2: Phase mobile et débits utilisés pour l'analyse HPLC-QqQ des pesticides dans les échantillons POCIS.

Temps (min)	Débit ($\mu\text{L min}^{-1}$)	ACN (%)	Eau ultra-pure + 5 mM ammonium acétate (%)
0	400	10	90
1	400	10	90
4	400	30	70
8	400	40	60
9.5	400	80	20
10.5	400	80	20
11	400	10	90
15	400	10	90

Tableau 3 : Limites de quantification des hormones analysées par UHPLC-MS/MS dans les échantillons ponctuels dissous (en ng/L) et après pré-concentration par échantillonnage passif intégratif (en ng/POCIS pour une période de déploiement de 14 jours.

Contaminants	POCIS (ng/outil)	EAU (ng/L)
17 alpha ethynylestradiol	0.01	0.03
Beta Estradiol	0.01	0.04
Estrone	0.03	0.59

Tableau 4 : Limites de quantification pharmaceutiques et analysés par UHPLC-MS/MS dans les échantillons ponctuels dissous (en ng/L) et après pré-concentration par échantillonnage passif intégratif (en ng/POCIS pour une période de déploiement de 14 jours.

Contaminants	POCIS (ng/outil)	EAU (ng/L)
Acide fénofibrique	0.05	0.04
Desethyl atrazine	0.01	0.10

Azithromycine	2.38	2.82
Carbamazépine	0.01	0.06
Epoxy-carbamazépine	0.00	0.03
Clarithromycine	0.01	0.52
Cyclophosphamide	0.01	0.17
Diazépam	0.01	0.03
Diclofénac	0.01	0.14
Erythromycine	0.02	0.34
Kétoprofène	0.01	0.04
Metformine	0.01	0.03
Ofloxacin	0.70	10.25
Oxazépam	0.01	0.05
Paracétamol	0.02	0.03
Sulfaméthoxazole	0.01	0.06

Tableau 5: Limites de quantification pesticides analysés par UHPLC-MS/MS dans les échantillons ponctuels dissous (en ng/L) et après pré-concentration par échantillonnage passif intégratif (en ng/POCIS pour une période de déploiement de 14 jours.

Contaminants	LQ POCIS ng/outil	LQ Ponctuel ng/L
Acétochlore	1.5	20
Alachlore	1.5	10
Atrazine	1.5	10
Atrazine deisopropyl	1.3	10
Azoxystrobine	18.6	1
Boscalid	0.4	10
Carbendazime	1.2	20
Chlorfenvinphos	0.4	10
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	0.4	10
Chlortoluron	4.1	20
Cyprodinil	2.3	5.80
Dichlorvos	0.4	10
Diméthanamide	2.0	5.80
Diméthoate	2.0	5.80
Diuron	2.2	20
Epoxiconazole	2.2	5
Imidaclopride	3.2	20
Isoproturon	3.3	20
Linuron	9.1	40
Métazachlore	1.2	10
Métolachlore	1.3	10
Oxadiazon	0.4	10
Oxazépam	0.01	0.05
Paracétamol	0.02	0.03
Pirimicarbe	1.5	2
Simazine	1.3	20
Tebuconazole	2.0	10
Terbutylazine	2.2	5

2.2. Analyses réalisées par BRGM

2.2.1. Conservation des échantillons avant analyses

Les échantillons d’eaux destinés à l’analyse des pesticides polaires sont filtrés sur filtre en fibre de verre GF/F de porosité 0,7 µm, puis extraits dans les 48h.

Les échantillons d'eaux destinés à l'analyse des pesticides apolaires sont extraits dans les 48h ou stabilisés par ajout du solvant d'extraction.

Les échantillonneurs (POCIS) sont congelés à -20°C jusqu'à extraction.

2.2.2. Extraction et purification des échantillons avant analyse chromatographique

Les pesticides polaires sont extraits par SPE après ajustement du pH entre 6 et 8 à l'aide des solutions acide ou alcaline. La prise d'essai est comprise entre 500 mL et 1 litre.

Les cartouches SPE (OASIS HLB, Waters, 6 ml, 500 mg) sont conditionnées avec 5 ml d'acétonitrile, puis 5 ml de méthanol, puis enfin 5 ml d'H2O qualité HPLC à 5 ml/min environ.

L'élution est réalisée par 2 fois 4 ml d'acétonitrile dans les cartouches, après séchage des cartouches pendant 1h. Les extraits sont reconcentrés à 1 ml (0,5ml) pour un volume d'échantillon initial de 1 litre (500ml), sous jet d'azote à température ambiante ou au Turbovap.

Les pesticides apolaires sont extraits par extraction liquide/liquide (prise d'essai 1L) au dichlorométhane de l'échantillon à pH neutre, puis concentration de l'extrait, transfert dans l'hexane et quantification par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse en étalonnage interne. Selon le volume d'échantillon disponible, il sera extrait 1l reconcentré à 1 ml ou 500 ml reconcentré à 0,5 ml.

Les limites de quantification pour les composés apolaires sont présentées dans le tableau ci-dessous.

composés	LDI	unité
Azinphos-ethyl	0.05	µg/l
Chlorfenvinphos	0.05	µg/l
Chlorpyriphos ethyl	0.05	µg/l
Chlorpyriphos methyl	0.05	µg/l
Aclonifen	0.05	µg/l
alpha cypermethrin	0.05	µg/l
Biphenyl	0.05	µg/l
Diazinon	0.05	µg/l
Dichlorvos	0.05	µg/l
Dimethoate*	0.1	µg/l
Chlorothalonil	0.05	µg/l
Cypermethrin	0.05	µg/l
Deltamethrin	0.05	µg/l

Ethyl parathion	0.05	µg/l
Diflufenican	0.05	µg/l
Fenitrothion	0.05	µg/l
Fenthion	0.05	µg/l
Isazophos	0.05	µg/l
Malathion	0.05	µg/l
Methyl parathion	0.05	µg/l
Mefenacet	0.05	µg/l
Oxadiazon	0.05	µg/l
Terbuphos	0.05	µg/l
Triazophos	0.05	µg/l
Pendimethalin	0.05	µg/l
Piperonyl butoxide	0.05	µg/l
Propoxur	0.05	µg/l
Pyrimethanil	0.05	µg/l
Tau Fluvalinate	0.05	µg/l
Trifluraline	0.05	µg/l
Dimethachlor	0.05	µg/l
Ethofumesate	0.05	µg/l
Fenpropiidine	0.05	µg/l
Fipronil	0.05	µg/l
Flurochloridone	0.05	µg/l
lambda Cyhalothrin	0.05	µg/l
Benzamide, 2,6-dichloro-	0.05	µg/l
Bifenthrin	0.05	µg/l

2.2.3. Analyse chromatographique

Analyse des pesticides polaires : le volume injecté est de 2µl, sur une colonne UPLC BEH C18 (Waters)

Les phases mobiles sont A : H2O 0.050% Acide formique et B : ACN 0.050% Acide formique, à un débit de 0.4 ml/L. Le gradient est présenté dans le tableau ci-dessous.

Gradient pour la colonne UPLC-BEH- C18

Temps en min	% A
0	99
0.75	99
7.50	0
9	0
9.30	99
15	99

L'analyse se fait en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) en ionisation electrospray, mode positif (ESI +)

2.3. Analyses réalisées par LNE

2.3.1. Eaux Totales

La méthode a fait l'objet d'une publication (Richter et al., 2016) et repose sur la mise en œuvre de la dilution isotopique associée à la spectrométrie de masse afin de garantir une quantification fiable du TBT à l'état ultra-traces.

Le TBT qui est sous forme ionique dans les échantillons d'eau doit éthyler pour devenir suffisamment volatil. Les échantillons sont ajustés à un pH de 5 avec un tampon HOAc / NaAc avant d'être éthyler par ajout de 1% de NaBEt₄. Après 20 min, une extraction liquide-liquide est effectuée en ajoutant 2 ml de n-hexane. Le mélange est ensuite agité pendant 30 min à 200 tr / min. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, les extraits sont stockés à -20 ° C et analysés par GC – ICP-MS dans 48 h. Afin de fiabiliser la quantification, des contrôles qualité sont associés à chaque série d'analyse : blanc et méthode et contrôle positif.

La LQ de la méthode est de 0,24 ng/L

2.3.2. Membrane Silicone

La méthode de mesure a été développée dans le cadre de cette étude. Elle repose sur les mêmes principes que la méthode d'analyse des eaux mais étapes de préparation des échantillons ont été introduites. Il n'a pas été possible de mettre en œuvre la dilution isotopique dans le cadre de cette méthode. Cette dernière est donc réalisée par étalonnage interne qui a montré sa capacité à fournir des données de qualité satisfaisantes vis-à-vis du besoin de cette démonstration.

Environ 10 g approximativement de membrane silicone sont extraites à l'aide de 100 mL éthanol + 1,5 mL acide acétique pendant une durée de 24 heures. L'extrait est reconcentré sous vide jusqu'à atteindre un

volume de 10-15mL. Cet extrait est e supplémenté par ajout du Tripopylétain, étalon interne, temps d'équilibre de 30 minutes avant d'être neutralisé par ajout de 5 mL d'acétate de sodium, 10 mL de tampon et 10 mL d'eau milliQ (à considérer un volume éventuel d'ajustage de pH à 4,5). Un volume final de, approximativement, 35-40 mL (29-38% de solvant organique < 40%) d'extrait obtenu.

L'extrait subit ensuite une étape de dérivation et extraction liquide-liquide 5 mL d'hexane et de 250 µL de NaBEt₄ (10% dans l'éthanol) sont ajoutés au 40mL d'extrait avant agitation pendant 15 min environ. La phase hexane est récupérée. L'opération est renouvelée une seconde fois. Les deux fractions sont ensuite réunies et reconcentrées, sous flux d'azote jusqu'à un volume de 1mL environ avant Analyse par GC-ICPMS. Il ne s'est pas avérée nécessaire de mettre en place d'étape de purification.

La LQ de la méthode est de 0,1 ng/EIP

2.4. Analyses réalisées par IFREMER

2.4.1. Conservation des échantillons avant analyses

Les échantillons (membranes silicone) sont conservés au congélateur a -20 °C.

2.4.2. Extraction et purification des échantillons avant analyse chromatographique

Les paragraphes suivants décrivent les procédures utilisées lors de l'extraction des membranes silicone pour des analyses des PRCs, des pesticides apolaires, du TBT et écotoxicologiques.

Dans un premier temps, les membranes sont laissées à décongeler pendant 30 min avant de les plonger dans un pot d'eau UV. L'opération est renouvelée et les membranes sont ensuite essuyées avec un chiffon non pelucheux propres (nettoyés au méthanol) pour retirer le « biofouling ». Les membranes sont ensuite placées dans un pot en verre de 210 mL propre. Les membranes sont ensuite trempées dans du cyclohexane (environ 125 mL, 4 h sous agitation). Les étalons internes sont ajoutés à ce moment-là. L'opération est répétée avec 125 mL de cyclohexane pendant 14 h. Les extraits de cyclohexane sont joints dans un ballon de 500 mL et évaporés jusqu'à environ 5 mL. Le volume des extraits est ensuite encore réduit en tubes à environ 250 µL.

Les échantillons sont ensuite purifiés par GPC (solvant d'élution : Dichlorométhane ; Débit : 5 mL/min ; Colonne de Bio-Beads S-X3). La fenêtre de collection/récupération de l'échantillon est optimisée pour les analyses ifremer et BRGM. Le solvant est substitué par de l'isooctane avant une nouvelle purification sur colonne silice/alumine (7 g de silice à 5% d'eau ; 7 g d'alumine à 5% d'eau). La première fraction est éluée à l'aide de 80 mL d'hexane. La deuxième fraction est récupérée avec 40 mL d'un mélange hexane/dichlorométhane (50/50) (v/v). Les échantillons sont ensuite mis en vial et leur volume réduit à 20 µL après l'ajout d'étalons externes. Les échantillons sont placés au réfrigérateur en attendant leur analyse. Après extractions les membranes sont pesées pour connaître leur poids exact. Chaque batch d'analyse inclue au moins un blanc solvant/d'extraction, un blanc membrane de préparation et un ou plusieurs blancs terrains.

Pour les analyses ecotoxicologiques, l'extraction des membranes est faite avec du cyclohexane (environ 200 mL, 14 h) suivi d'une extraction au méthanol (200 mL, 4 h).

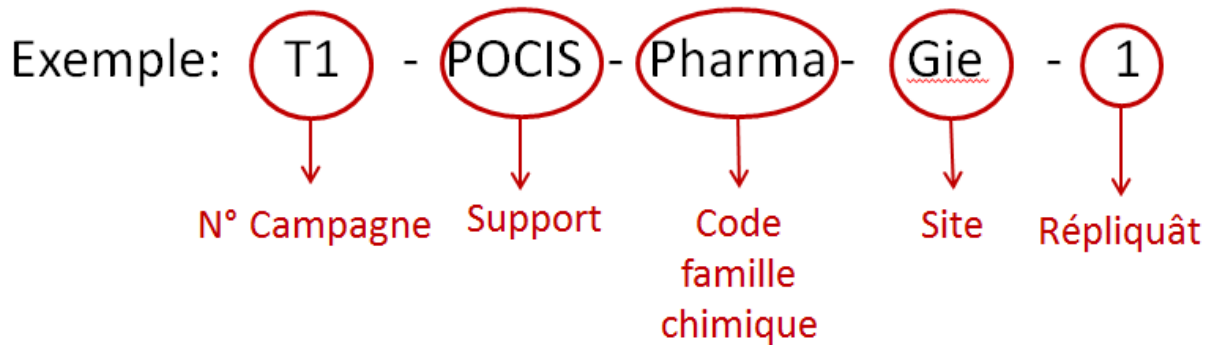
Pour l'analyse du TBT accumulés dans les membranes silicone, de l'éthanol (100 mL) acidifié (1.5 mL acide acétique) est utilisé pour l'extraction du TBT. Il n'y a pas de dopage d'étalons internes, cependant des tests de rendement sont conduits avec chaque batch d'extraction. Le solvant est ensuite réduit à l'aide d'un rotavap jusqu'à un volume final de 10-15 mL. L'acide est ensuite neutralisé à l'aide de 5 mL d'acétate de sodium et 10 mL de buffer et 10 mL d'eau ultrapure pour un volume final de 35-40 mL (29-38% de solvant organique < 40%). Une dérivation et extraction liquide-liquide du TBT est effectuée avec un ajout de 5 mL d'hexane et de 250 µL de NaBEt₄ (10% dans de l'éthanol). La solution est agitée pendant 15 minutes avant de récupérer la phase d'hexane qui est finalement réduite à 1 mL par évaporation sous azote avant analyse par GC-ICPMS.

2.4.3. Analyse chromatographique

Les analyses des pesticides et PRC sont effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire, d'un injecteur split/splitless, d'un four avec température programmable jusqu'à 340°C (Agilent Technologies – 6890) et d'un injecteur automatique (CTC Analytics-PAL). Le spectromètre de masse type magnétique à double focalisation permet l'acquisition d'un signal en haute résolution (Waters – Autospec NT). Deux méthodes sont utilisées pour les PRC (méthode PCBs) et pour les pesticides hydrophobes. Dans les deux cas, le gaz vecteur est l'hélium (débit = 1 mL/min), le mode d'injection splitless avec un volume injecté de 1 µL, les températures d'injecteur, de ligne de transfert et de la source de 280, 280 et 250 °C, respectivement. L'énergie d'ionisation est de 35 eV et le courant d'émission de 650 µA. Les PCB PRC et les OCPs sont séparés sur une colonne HT8 (60 m x 0,25 mm (d.i.) x 0,25 µm). La résolution supérieure ou égale à 10000 sur l'ensemble des masses recherchées. En général, deux ions caractéristiques par composé sont utilisés pour la caractérisation et quantification des molécules analysées. Pour la plupart des composés, l'étalonnage interne est effectué à l'aide de composés marqués ¹³C ou deutérés et la quantification par dilution isotopique.

Annexe 3: La codification des échantillons

La réalisation des campagnes de l'ensemble des sites a été partagée entre les différents laboratoires participant à cette action. Il a été nécessaire de mettre en place une codification des échantillons afin d'assurer le suivi des échantillons, de leur collecte jusqu'à leur analyse dans les différents laboratoires. Le code se découpe en 5 parties de la manière suivante :



- La partie « **numéro de campagne** » permet d'identifier lors de quelle campagne l'échantillon a été récupéré et ainsi pouvoir accéder à la date de cette campagne. Ce numéro indique également si la campagne fait partie de l'étude temporelle (T) ou multi-sites (P).
- La partie « **support** » permet d'identifier la nature de l'échantillon. Ainsi nous distinguons les prélèvements ponctuels (E), les EIP de type POCIS avec phase HLB (POCIS), POCIS adapté au glyphosate (POCIS-MIP), DGT et membranes silicones (SR).
- La partie « **code famille chimique** » renseigne la nature des polluants qui sont extraits de l'échantillon. Ainsi, par exemple, les POCIS sont mis en œuvre pour les familles d'hormones (HORM), pharmaceutiques (PHARM) et pesticides (PEST) et également pour de l'analyse non ciblée (NTS, non target screening). Les membranes silicones sont mises en œuvre pour les pesticides (PEST) et le tributylétain (TBT). On distingue également les DGT chelex pour l'analyse des métaux (MET) et les DGT ferryhydrite pour l'analyse de l'arsenic (As).
- La partie « **Site** » permet de localiser le site sur lequel l'échantillon a été généré. Le code est constitué des 3 premières lettres du cours d'eau présent sur les sites de l'action.
- La partie « **répliquat** » permet de différencier par l'intermédiaire de chiffre (1, 2, 3) les duplicats ou triplicats d'EIP mais également les blancs terrain (BT) et les blancs laboratoire (BL).

Annexe 4: Tableau récapitulatif des données statistiques des ratios_répliat (sans unités) de 46 contaminants organiques. Les données statistiques présentent le 1^{er} quartile (Q1), la valeur minimale (Min), la médiane (Médiane), la valeur maximale (Max), le 3^{ème} quartile (Q3), le nombre total de données (Nb), la moyenne (Moy), l'écart type (Ecart type) et le coefficient de variation (CV en %).

	Dichlorvos	17-bêta-Estradiol	Alachlore	Dimethenamide	Chlorfenvinphos	Pirimicarbe	Acide fenofibrique	Atrazine deisopropyl	Simazine	Glyphosate	AMPA	Diuron
Q1	4,69	2,13	1,37	1,18	1,13	1,45	1,39	1,29	1,22	1,37	1,15	1,22
Min	4,69	1,03	1,00	1,00	1,01	1,11	1,16	1,00	1,07	1,37	1,06	1,02
Médiane	4,69	2,75	2,73	2,08	1,76	1,73	1,68	1,66	1,65	1,59	1,57	1,47
Max	4,69	66,55	50,92	49,63	17,60	10,06	6,09	7,73	5,32	1,80	2,17	16,82
Q3	4,69	18,90	12,74	4,46	3,16	3,39	3,84	2,55	3,03	1,80	1,72	2,09
Nb	1	9	62	117	132	19	20	158	76	23	23	106
Moy	4,69	18,27	10,39	6,36	3,10	2,88	2,51	2,06	2,26	1,59	1,51	2,32
Ecart type	0,00	24,14	11,13	6,90	2,42	1,78	1,41	0,84	1,10	0,22	0,29	1,40
CV (%)	0,00	132,10	107,13	108,42	78,01	61,76	55,96	40,53	48,71	13,65	19,03	60,18

	Chlorpyriphos (éthylchlorpyriphos)	Chlortoluron	Imidaclopride	Isoproturon	Cyprodinil	Azoxystrobine	Azithromycine	Métolachlore	Dimethoate	Epoxiconazole	Linuron
Q1	1,24	1,19	1,16	1,17	1,09	1,32	1,20	1,13	1,14	1,13	1,18
Min	1,00	1,02	1,02	1,00	1,00	1,04	1,00	1,01	1,00	1,01	1,00
Médiane	1,46	1,46	1,46	1,43	1,43	1,42	1,41	1,39	1,39	1,36	1,36
Max	14,58	21,27	4,51	45,42	12,45	1,89	2,94	12,02	8,43	9,98	9,36
Q3	2,07	2,08	1,78	2,03	1,92	1,62	1,71	2,16	2,25	1,80	1,62
Nb	113	134	52	77	41	15	61	139	107	105	89
Moy	2,51	2,17	1,70	3,23	2,50	1,45	1,55	2,21	2,00	2,06	1,74
Ecart type	1,69	1,25	0,52	2,97	1,84	0,21	0,41	1,32	0,98	1,18	0,73
CV (%)	67,25	57,58	30,41	92,10	73,70	14,73	26,48	59,55	49,05	57,36	41,75

	Carbamazepine epoxide	Acétochlore	Métazachlore	Metformine	Tebuconazole	Atrazine	Cyclophosphamide	Diazepam	Atrazine desethyl	Ofloxacin	Paracetamol	Erythromycin
Q1	1,12	1,19	1,12	1,10	1,10	1,10	1,15	1,14	1,16	1,13	1,06	1,09
Min	1,01	1,03	1,01	1,00	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,02	1,01	1,00
Médiane	1,32	1,30	1,30	1,28	1,28	1,28	1,26	1,25	1,25	1,24	1,24	1,24
Max	36,34	13,99	3,41	23,62	6,89	6,04	2,73	19,33	6,51	5,69	12,31	8,60
Q3	1,62	1,73	1,73	1,63	1,74	1,46	1,53	1,60	1,51	1,45	1,74	1,57
Nb	119	17	140	117	147	123	97	99	155	61	113	93
Moy	2,22	2,95	1,51	1,94	1,68	1,47	1,42	2,02	1,53	1,62	1,74	1,72
Ecart type	1,57	2,76	0,39	1,12	0,66	0,41	0,31	1,29	0,48	0,68	0,82	0,79
CV (%)	70,66	93,70	25,78	57,67	39,10	27,89	22,19	63,81	31,29	42,04	47,17	46,05

	Ketoprofen	Oxadiazon	Oxazepam	Diclofenac	Carbamazepine	Propylamide	Sulfamethoxazole	Terbutylazine	Clarithromycin	Chlordécone	Boscalid
Q1	1,08	1,14	1,08	1,07	1,09	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,07
Min	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,07	1,00	1,00	1,00	1,04	1,00
Médiane	1,23	1,22	1,18	1,18	1,17	1,17	1,16	1,14	1,14	1,14	1,13
Max	15,57	26,12	19,15	13,26	28,69	1,26	103,15	66,88	4,23	1,23	3,91
Q3	1,45	1,65	1,57	1,75	1,61	1,25	1,44	1,58	1,46	1,23	1,30
Nb	117	130	122	121	119	19	119	103	85	4	133
Moy	1,94	2,49	1,95	1,94	2,02	1,17	3,47	2,26	1,36	1,14	1,29
Ecart type	1,18	2,09	1,19	1,16	1,30	0,07	4,03	1,85	0,37	0,10	0,27
CV (%)	61,01	83,91	61,33	59,52	64,51	5,71	116,26	81,82	27,14	8,70	21,16

Annexe 5 : Traitements statistiques complémentaires sur les estimateurs supportant l'évaluation de la qualité chimique des milieux

Le rapport de l'étude est constitué de 5 interfaces html présentant les résultats des analyses EIP et ponctuelles pour l'ensemble des 3 sites et des paramètres par site (CLAIN 37 paramètres, GIERS 54 paramètres, JALLES 40 paramètres), et des fichiers .csv correspondant aux tables créées pour les différentes analyses.

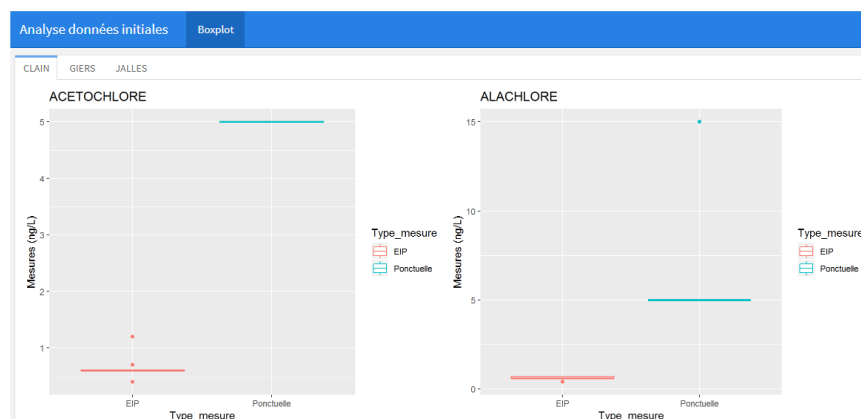
Résultats sur données initiales (échantillonnage à 14 jours) à LQ

Concaténation des données initiales en un unique tableau pour chaque site.

Date	Type_mesure	Mesure	Code_rem	Analyte
T01	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T02	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T03	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T04	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T05	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T06	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T07	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T08	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T09	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE
T10	Ponctuelle	5.000	10	ACETOCHLORE

1-10 of 1,924 rows

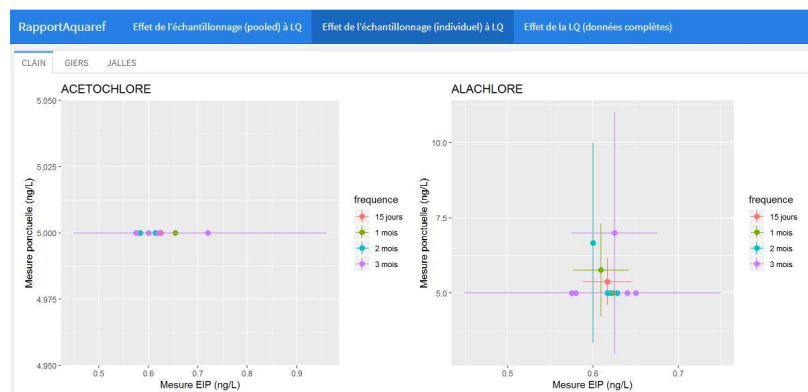
Représentation par boxplot des mesures EIP et ponctuelles pour chaque analyte et chaque site.



Calculs des moyennes et incertitude de la moyenne pour chaque méthode EIP et ponctuelle pour chaque analyte de chaque site.

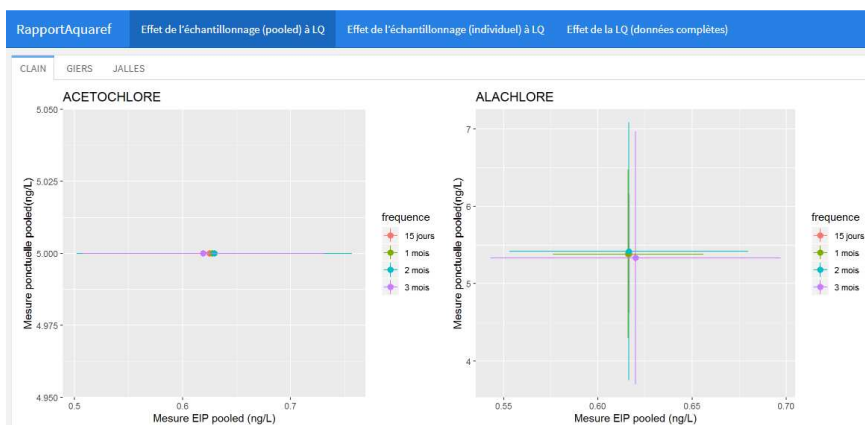
Effet de l'échantillonnage à 14 jours, 1 mois, 2 mois, 3 mois à LQ (résultats par échantillon)

Pour chaque analyte : calcul des résultats par échantillon (ex : 2 échantillons par analyte à la fréquence 1 mois) à toutes les fréquences d'échantillonnage (fréquence= 14 jours, 1mois, 2mois, 3mois).



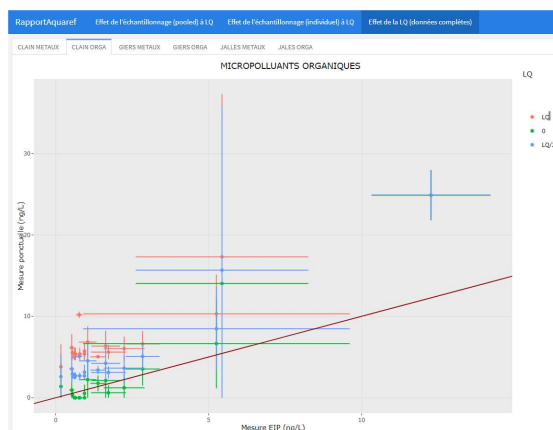
Effet de l'échantillonnage à 14 jours, 1 mois, 2 mois, 3 mois à LQ (résultats pooled)

Pour chaque analyte : calcul des résultats « pooled » par analyte à toutes les fréquences d'échantillonnage (fréquence= 14 jours, 1mois, 2mois, 3mois).

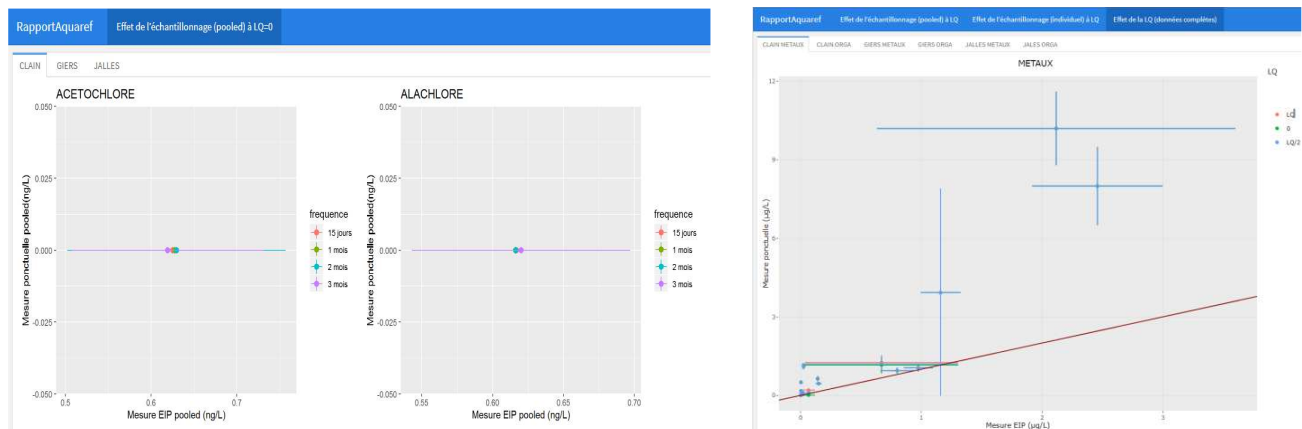


Effet de la LQ (échantillonnage à 14 jours)

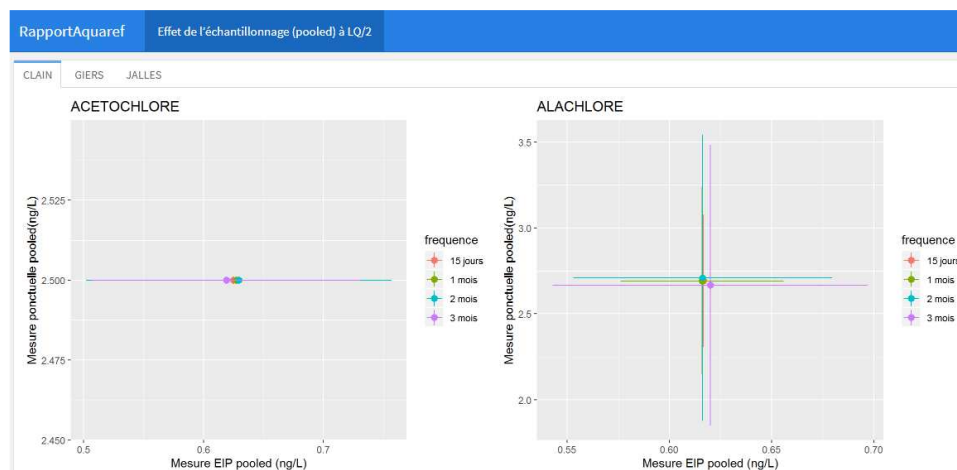
Pour chaque analyte : calcul des moyennes et incertitudes de la moyenne sur 26 mesures pour chaque niveau de la LQ (LQ=LQ, LQ/2, 0). Représentations graphiques séparées pour les métaux et les contaminants organiques.



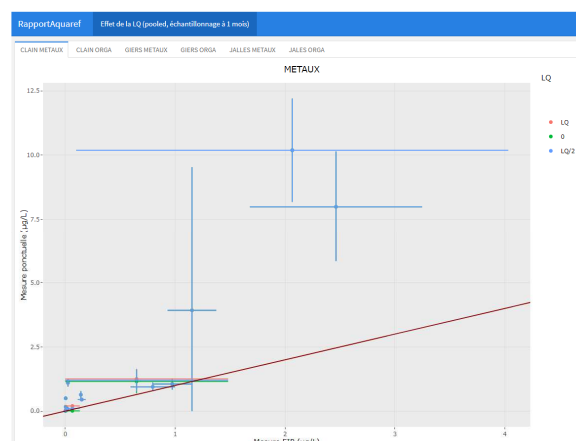
Effet de l'échantillonnage à LQ=0 (résultats pooled)



Effet de l'échantillonnage à LQ=LQ/2 (résultats pooled)

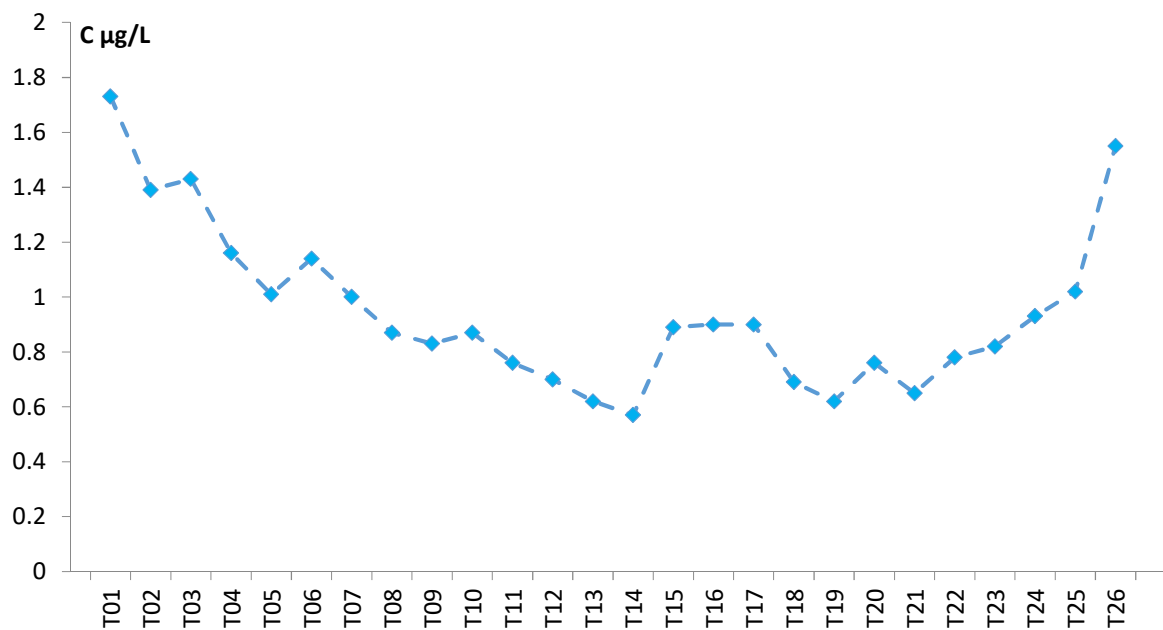


Effet de la LQ (échantillonnage à 1 mois)

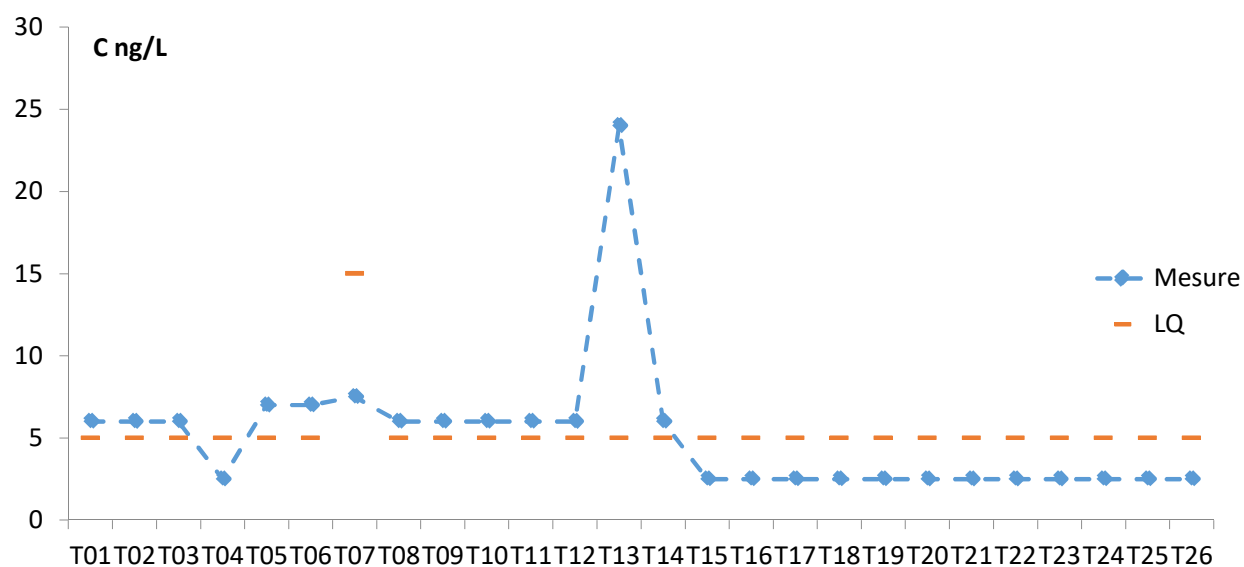


Annexe 6 : Chroniques temporelles observées par approche ponctuelle pour les paramètres illustratifs du travail sur les estimateurs supportant l'évaluation de la qualité chimique des milieux

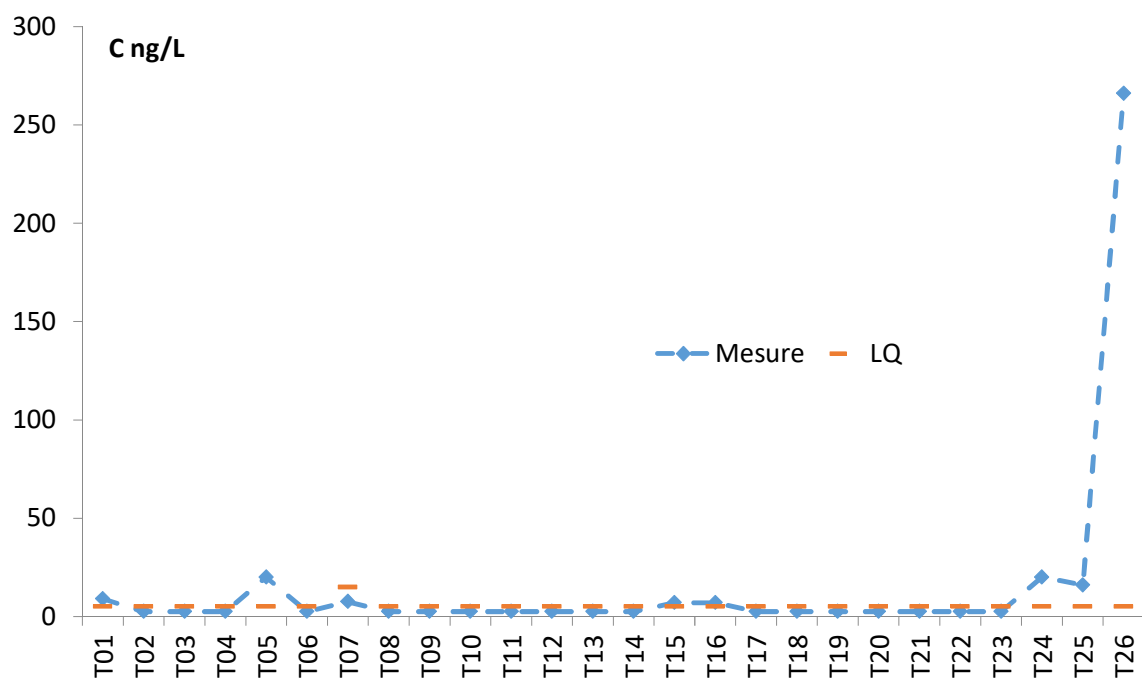
Chronique temporelle des mesures ponctuelles pour l'Arsenic sur le Clain



Chronique temporelle des mesures ponctuelles pour l'Atrazine sur le Clain



Chronique temporelle des mesures ponctuelles pour le métolachlore sur le Clain



Annexe 7: Tableau récapitulatif des données statistiques des Rs (L/j) de 38 contaminants organiques après application des filtres. Les données statistiques présentent le 1er quartile (Q1), la valeur minimale (Min), la médiane (Médiane), la valeur maximale (Max), le 3ème quartile (Q3), le nombre total de données (Nb), la moyenne (Moy), l'écart type (Ecart type) et le coefficient de variation (CV en %).

	17-alpha-Ethinylestradiol	17-bêta-Estradiol	Acetochlore	Acide fénofibrique	Alachlore	Atrazine	Azothrymicine	Azoxystrobine	Boscalid	Carbamazepine
Q1	0,22	0,11	0,23	0,17	0,21	0,21	0,20	0,13	0,18	0,17
Min	0,21	0,11	0,20	0,17	0,19	0,06	0,20	0,04	0,18	0,10
Médiane	0,24	0,22	0,24	0,17	0,23	0,24	0,20	0,15	0,18	0,29
Max	0,34	0,60	0,35	0,17	0,77	0,29	0,20	0,34	0,18	0,80
Q3	0,28	0,41	0,31	0,17	0,35	0,27	0,20	0,18	0,18	0,46
Nb	4,00	5,00	6,00	1,00	8,00	13,00	1,00	5,00	1,00	18,00
Moy	0,26	0,29	0,26	0,17	0,32	0,23	0,20	0,17	0,18	0,34
Ecart type moyen	0,04	0,17	0,05	0,00	0,13	0,04	0,00	0,07	0,00	0,18
Ecart type médian	0,05	0,20	0,06	0,00	0,20	0,05	0,00	0,10	0,00	0,21
CV (%) moyen	15,49	58,20	19,73	0,00	40,98	17,19	0,00	43,65	0,00	51,04
CV (%) médian	21,10	90,63	25,51	0,00	86,90	22,61	0,00	65,58	0,00	72,85
	Carbamazepine epoxyde	Carbendazime	Chlordécone	Chlorfenvinphos	Chlorpyrifos	Chlortoluron	Clarithromycine	Cyprodinil	Deisopropylatrazine (DIA)	Desethylatrazine (DEA)
Q1	0,23	0,20	0,18	0,23	0,03	0,17	0,30	0,15	0,15	0,15
Min	0,23	0,10	0,16	0,21	0,03	0,17	0,18	0,15	0,03	0,06
Médiane	0,23	0,30	0,20	0,24	0,03	0,22	0,42	0,15	0,18	0,21
Max	0,23	0,30	0,23	0,28	0,03	0,41	0,67	0,15	0,31	0,31
Q3	0,23	0,30	0,21	0,26	0,03	0,29	0,55	0,15	0,28	0,25
Nb	1,00	3,00	2,00	2,00	1,00	7,00	2,00	1,00	9,00	11,00
Moy	0,23	0,24	0,20	0,24	0,03	0,24	0,42	0,15	0,19	0,20
Ecart type moyen	0,00	0,09	0,04	0,03	0,00	0,07	0,25	0,00	0,08	0,06
Ecart type médian	0,00	0,12	0,04	0,03	0,00	0,09	0,25	0,00	0,09	0,07
CV (%) moyen	0,00	38,42	17,95	13,93	0,00	30,59	57,92	0,00	42,19	30,78
CV (%) médian	0,00	38,74	17,95	13,93	0,00	41,48	57,92	0,00	53,35	33,89
	Diazepam	Dichlorvos	Diclofenac	Dimethenamide	Dimethoate	Diuron	Epoxiconazole	Erythromycine	Estrone (E1)	Imidaclopride
Q1	0,01	0,17	0,35	0,19	0,17	0,24	0,16	0,13	0,14	0,20
Min	0,01	0,12	0,27	0,16	0,09	0,16	0,14	0,12	0,05	0,11
Médiane	0,01	0,17	0,44	0,20	0,20	0,28	0,21	0,23	0,23	0,22
Max	0,02	0,33	0,46	0,22	0,30	0,40	0,91	0,80	0,29	0,32

Q3	0,02	0,23	0,45	0,21	0,22	0,32	0,42	0,39	0,26	0,22
Nb	2,00	13,00	3,00	4,00	10,00	4,00	4,00	5,00	3,00	5,00
Moy	0,01	0,20	0,39	0,20	0,19	0,28	0,37	0,33	0,19	0,21
Ecart type moyen	0,01	0,05	0,08	0,02	0,05	0,07	0,27	0,21	0,09	0,05
Ecart type médian	0,01	0,07	0,10	0,02	0,06	0,09	0,35	0,27	0,11	0,07
CV (%) moyen	55,56	24,36	20,39	8,73	23,92	24,15	74,20	62,73	49,00	21,62
CV (%) médian	55,56	39,17	22,19	10,81	29,88	31,18	170,47	118,92	47,84	30,36
	Isoproturon	Ketoprofen	Linuron	Metazachlor	Metolachlor	Ofloxacin	Oxazepam	Pirimicarb	Simazine	Sulfamethoxazole
Q1	0,20	0,15	0,15	0,26	0,23	0,12	0,17	0,22	0,19	0,09
Min	0,11	0,12	0,08	0,21	0,18	0,09	0,14	0,18	0,06	0,05
Médiane	0,22	0,23	0,19	0,27	0,27	0,17	0,21	0,26	0,22	0,11
Max	0,32	0,74	0,31	0,30	0,50	0,20	0,34	0,30	0,86	0,43
Q3	0,22	0,32	0,22	0,29	0,31	0,19	0,31	0,29	0,28	0,14
Nb	5,00	15,00	6,00	6,00	7,00	5,00	8,00	4,00	11,00	8,00
Moy	0,21	0,27	0,19	0,27	0,29	0,15	0,23	0,25	0,29	0,15
Ecart type moyen	0,05	0,12	0,06	0,02	0,07	0,04	0,07	0,04	0,15	0,08
Ecart type médian	0,07	0,17	0,07	0,03	0,10	0,05	0,05	0,05	0,22	0,12
CV (%) moyen	21,62	46,40	29,20	9,20	25,69	25,74	30,21	16,77	50,79	55,09
CV (%) médian	30,36	74,94	36,50	11,69	37,29	26,90	22,67	18,29	100,71	104,89
	Tebuconazole	Terbuthylazine	Oxadiazon	Cyclophosphamide						
Q1	0,22	0,27	0,04	0,10						
Min	0,18	0,13	0,04	0,10						
Médiane	0,30	0,30	0,04	0,10						
Max	0,51	0,49	0,04	0,10						
Q3	0,39	0,41	0,04	0,10						
Nb	7,00	8,00	1,00	1,00						
Moy	0,31	0,32	0,04	0,10						
Ecart type moyen	0,10	0,09	0,00	0,00						
Ecart type médian	0,12	0,11	0,00	0,00						
CV (%) moyen	31,65	28,37	0,00	0,00						
CV (%) médian	38,62	37,44	0,00	0,00						

Annexe 8 : Aspect théorique du calcul des concentrations d'EIP en concentrations dans le dissous

1. L'échantillonnage passif par DGT

La DGT est composé d'une résine sur laquelle viennent se fixer les contaminants inorganiques ayant préalablement diffusé à travers un gel diffusif (Figure 1). Ce gel diffusif contrôle la diffusion des contaminants et permet uniquement la diffusion des espèces présentes sous forme d'ions libres ou sous forme de petits complexes organiques/inorganiques et/ou facilement dissociables. Ainsi, ce dernier confère à la DGT une propriété particulière qui est sa capacité à échantillonner la fraction « labile » des contaminants. Cette fraction labile est considérée comme la fraction des contaminants inorganiques dissous capables de passer les barrières biologiques et d'être bioaccumulées i.e. la fraction potentiellement biodisponible des contaminants (Tusseau-Vuillemin *et al.* 2007). Or, l'évaluation de la biodisponibilité est indispensable à la caractérisation de l'exposition et à l'évaluation des risques environnementaux, rendant la DGT intéressante vis-à-vis de ces deux aspects.

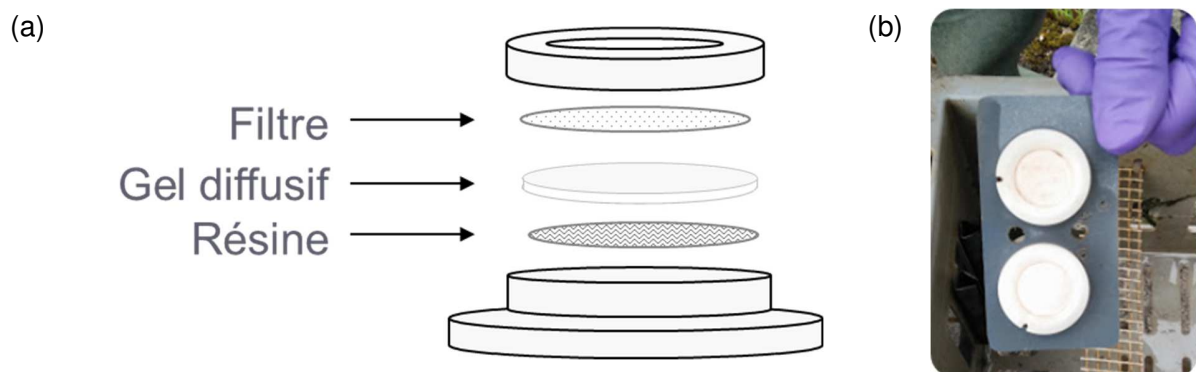


Figure 2: (a) Représentation schématique de la composition d'une DGT; (b) Photo d'un duplicat de DGT avant exposition sur le terrain

Durant la phase de déploiement dans le milieu d'exposition (milieu aquatique) (i.e. 14 jours usuellement), les métaux sont accumulés continuellement au sein de la DGT. Après la récupération des DGT, la quantité totale de contaminants accumulés durant le temps d'exposition est mesurée soit directement, soit à la suite d'une étape d'extraction (également appelée étape d'élution). Cette quantité est proportionnelle à la concentration des métaux accumulés dans le milieu d'exposition et permet alors de calculer leur concentration moyenne sur la période de déploiement in-situ des DGT.

Pour la mesure des cations métalliques, la DGT est composée d'une couche de gel polyacrylamide d'épaisseur connue placée sur une couche de résine échangeuse d'ion (Chelex) (Zhang et Davison 1995). La configuration de la DGT permet de contrôler la diffusion des ions métalliques vers la résine au moyen de son gel diffusif (Figure 2).

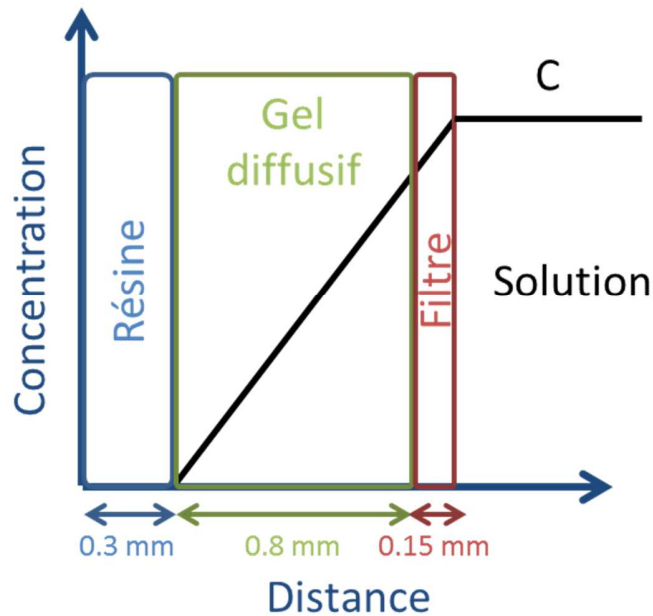


Figure 3: Représentation schématique du gradient de diffusion s'établissant entre la solution et la résine au sein de la DGT

La technique DGT est basée sur la loi de Fick régissant la diffusion des ions avant leur piégeage sur la résine réceptrice. Grâce à ce principe, une épaisseur de gel appropriée (~ 1 mm) permet à la masse de contaminants accumulée sur la résine d'être indépendante de l'hydrodynamique du milieu (i.e. la vitesse du courant).

Néanmoins, la diffusion est réalisée au sein du filtre, du gel diffusif mais également au sein de la couche de diffusion limite (DBL) qui augmente ainsi l'épaisseur de la couche de diffusion. Cette DBL correspond à la zone d'interface entre la membrane de la DGT (i.e., le filtre) et le milieu aquatique au sein de laquelle la vitesse tangentielle de l'eau diminue (Uher *et al.* 2013). L'épaisseur de cette DBL est dépendante des conditions d'agitation du milieu. Ainsi, dans les milieux bien agités, l'épaisseur de cette DBL peut être considérée comme négligeable par rapport à l'épaisseur du gel diffusif et du filtre, permettant d'exprimer la loi de Fick comme suit :

$$F = \frac{D (C - C')}{\Delta g} \quad \text{Équation 1}$$

Où F représente le flux du contaminant considéré diffusant à travers le gel diffusif vers la résine ($\text{ng.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D représente le coefficient de diffusion du contaminant considéré au sein du gel ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), C est la concentration du contaminant considéré dans la solution (ng.L^{-1}), C' est la concentration du contaminant considéré dans la résine (ng.L^{-1}) et Δg est l'épaisseur de la couche de diffusion (gel diffusif + filtre) (cm).

Toutefois, dans les milieux aquatiques où le débit est faible, l'épaisseur de la couche de diffusion limite devient non négligeable devant l'épaisseur du gel diffusif et du filtre engendrant une sous-estimation de

l'épaisseur de la couche de diffusion via l'utilisation de l'Équation 1 et ainsi une sous-estimation de la concentration labile du contaminant considéré dans le milieu (Uher *et al.* 2013).

Les contaminants arrivant à la résine étant immédiatement fixées sur cette dernière, C' est nulle tant que la résine n'est pas saturée, et l'Équation 1 peut être simplifiée :

$$F = \frac{D \times C}{\Delta g} \quad \text{Équation 2}$$

Le flux correspondant par définition à la masse du contaminant considéré (M , en ng) diffusée au sein d'une aire connue (A , en cm^2) durant un temps donné (t , en s), F peut donc s'écrire comme suit :

$$F = \frac{M}{A \times t} \quad \text{Équation 3}$$

En considérant l'Équation 2 et l'Équation 3, l'équation permettant de calculer la concentration du contaminant considéré est donc :

$$C = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad \text{Équation 4}$$

Le coefficient de diffusion (D , en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) dépend du contaminant considéré et doit être déterminé pour chacune d'entre elles via une calibration. Ce coefficient peut être déterminé en laboratoire via deux méthodes distinctes : soit grâce à une cellule de diffusion, soit par des cinétiques d'accumulation (Zhang et Davison 1999). La cellule de diffusion est composée de deux compartiments séparés entre eux par le gel de diffusion d'épaisseur et de surface connue. Le premier compartiment contient une solution dopée avec une quantité connue des éléments étudiés, le second est rempli du même volume d'eau ultra-pure. Il convient ensuite de mesurer à des temps donnés la quantité des éléments étudiés dans le second compartiment (i.e. la quantité qui aura diffusé via le gel diffusif dans le deuxième compartiment, depuis le premier). La technique des cinétiques d'accumulation consiste à exposer des DGT dans une solution dopée avec une quantité connue des éléments que l'on souhaite étudier. Les DGT sont ensuite récupérées à différents temps d'exposition puis élues avant d'être analysées pour mesurer la quantité des éléments étudiés fixée sur la résine (i.e. la quantité qui aura diffusé via le gel diffusif jusque la résine, depuis la solution dopée).

Le coefficient de diffusion peut ensuite être déduit du coefficient directeur de la droite représentant la masse du contaminant considéré accumulée sur la résine ou transférée dans le 2^{ème} compartiment en fonction du temps :

$$M = \frac{C \times A \times D}{\Delta g} \times t \quad \text{Équation 5}$$

Le coefficient D est déterminé à une température donnée et est en général documenté dans la littérature à 25°C (D_{25°) (Zhang et Davison 1999). L'équation de Stoke-Einstein définit ensuite la dépendance des coefficients de diffusion D à la température T en faisant appel à la viscosité de l'eau η (Équation 6).

$$\left(\frac{D \times \eta}{T}\right)_{T_1} = \left(\frac{D \times \eta}{T}\right)_{T_2} \quad \text{Équation 6}$$

Le coefficient de diffusion des ions dans l'eau à différentes températures peut être calculé via l'Équation 7 puisque la viscosité de l'eau et sa dépendance à la température sont bien définies.

$$\log \frac{\eta_{25}}{\eta_T} = \frac{1.37023 \times (T - 25) + 8.36 \times 10^{-4} \times (T - 25)^2}{109 + T} \quad \text{Équation 7}$$

La valeur du coefficient de diffusion D à d'autres températures (T) peut ensuite être déduit grâce à l'Équation 8 :

$$\log D = \log[D_{25^\circ} \times \left(\frac{273 + T}{298}\right)] + \frac{1.37023 \times (T - 25) + 8.36 \times 10^{-4} \times (T - 25)^2}{109 + T} \quad \text{Équation 8}$$

2. Généralités et présentation des différents régimes d'accumulation dans un POCIS

Le principe de l'échantillonnage passif est basé sur l'accumulation par diffusion de contaminants organiques présents dans le milieu aquatique vers la phase réceptrice de l'échantillonneur. Cette dernière, dans le cas du POCIS, est un adsorbant microporeux. L'accumulation a lieu tant qu'il existe une différence de potentiel chimique entre le milieu échantillonné et la phase réceptrice de l'outil (Górecki et Namienik, 2002).

Le schéma d'accumulation d'une molécule dans un POCIS est présenté *Figure 4* (Alvarez, 1999). Il est constitué de 3 phases : un régime « intégratif » où l'outil est considéré comme un « puit sans fond » car les molécules s'adsorbent et s'accumulent en fonction du temps sans désorption notable d'un point de vue macroscopique (phase I), un régime « curvilinéaire » (phase II) et un régime « stationnaire » ou « équilibre » qui correspond à un équilibre thermodynamique des molécules entre le milieu aquatique et la phase réceptrice du POCIS (phase III).

Cette accumulation suit une cinétique du premier ordre à condition que les échanges soient isotropes. L'adsorption d'un analyte est donc supposée proportionnelle à sa concentration dans l'eau, alors que la désorption de ce même analyte est considérée proportionnelle à sa concentration dans la phase solide C_s :

$$(1) \quad \frac{dC_s}{dt} = k_u C_w - k_e C_s$$

La solution générale de l'équation (1) est :

$$(2) \quad C_s = C_w \frac{k_u}{k_e} (1 - e^{-k_e t})$$

Avec C_s la concentration dans la phase réceptrice du POCIS ($\mu\text{g.g}^{-1}$), C_w la concentration dans l'eau ($\mu\text{g.L}^{-1}$), k_u la constante cinétique d'accumulation ($\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$) et k_e la constante cinétique de désorption ou constante cinétique d'échange (j^{-1}). Cette équation est basée sur le modèle des cinétiques des réactions chimiques.

Le $t_{1/2}$ (j) qui représente le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la concentration à l'équilibre peut être considéré comme la frontière entre la durée du régime cinétique et celle du régime curvilinéaire. Il est égal à :

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

k_e peut être exprimé selon l'équation (4) :

$$(4) \quad k_e = \frac{k_o A}{K_{sw} M_s}$$

Avec k_o le coefficient global de transfert de masse, A l'aire exposée du POCIS (cm^2), K_{sw} le coefficient de partage eau-échantillonneur (L.g^{-1}) et M_s la masse de l'adsorbant (g).

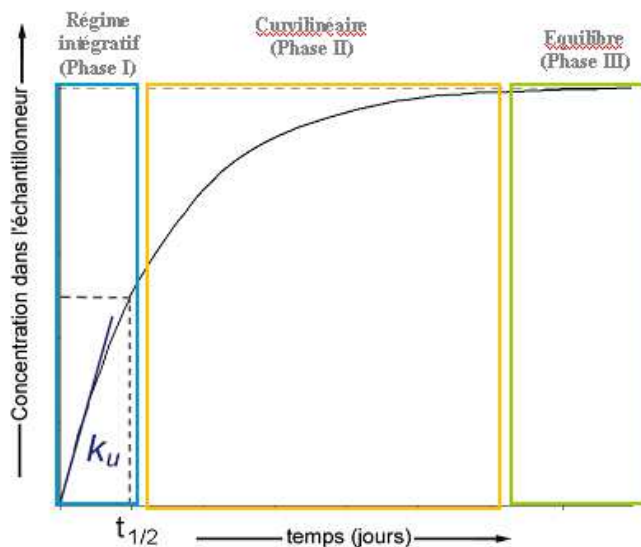


Figure 4 : Différents régimes d'accumulation : intégratif (Phase I), curvilinéaire (Phase II) et équilibre (Phase III) d'un POCIS en fonction du temps d'exposition (d'après Alvarez, 1999)

En régime cinétique (ou intégratif), soit lorsque $t \leq t_{1/2}$, la désorption est négligeable ; par conséquent, l'équation (5) devient :

$$(5) \quad C_s(t) = C_w k_u t$$

L'équation (5) peut être réarrangée en équation (6) pour faire apparaître le facteur de concentration FC et ainsi s'affranchir de la fluctuation éventuelle des concentrations dans l'eau :

$$(6) \quad FC(t) = k_u t$$

- Définition du taux d'échantillonnage R_s , influence des conditions environnementales et des propriétés physico-chimiques des molécules

Le taux d'échantillonnage ou R_s peut être représenté comme le volume d'eau épuré par unité de temps. Il permet de relier la concentration dans l'eau moyennée dans le temps à la concentration quantifiée dans le POCIS après exposition.

Pour le faire apparaître, l'équation (6) doit être réarrangée :

$$(7) \quad FC(t) = \frac{R_s t}{M_s}$$

Avec R_s le taux d'échantillonnage d'une molécule (en $L.j^{-1}$).

Le taux d'échantillonnage R_s est fonction de l'aire exposée et du coefficient global de transfert de masse :

$$(8) \quad R_s = k_o A = k_e K_{sw} M_s$$

Le R_s (ou k_u) dépend des conditions environnementales (température, biofouling, vitesse du courant) (Li *et al.*, 2010a; Li *et al.*, 2010b). Par conséquent, si des expériences sont réalisées en laboratoire et sur le terrain (*in situ*), les taux d'échantillonnages obtenus seront différents.

En outre, certains R_s sont également influencés par le pH et la salinité (Togola et Budzinski, 2007).

Enfin, le R_s est également influencé par les propriétés physico-chimiques des molécules comme le coefficient de partition K_{ow} et l'acido-basicité (Li *et al.*, 2010a; Li *et al.*, 2011). En fonction de ces propriétés, les molécules seront contrôlées soit par la membrane, soit par la couche limite d'eau, soit par les 2. Il est à noter que les contaminants sous contrôle membranaire ne dépendent pas de la vitesse du courant mais uniquement de la température (et du biofouling le cas échéant), car le coefficient de diffusion dans la membrane D_m ainsi que le coefficient de partage eau-membrane K_{mw} augmentent quand la température augmente. En revanche, les contaminants sous contrôle de la couche limite d'eau dépendent de la température et de la vitesse du courant (et du biofouling le cas échéant), car le coefficient de diffusion dans l'eau D_w augmente quand la température augmente et l'épaisseur de la couche limite d'eau δ_w diminue quand la vitesse du courant augmente (Alvarez *et al.*, 2004).

Dans le cas du POCIS, les contaminants les plus hydrophiles ($\log K_{ow} < 3,0$) seraient contrôlés par la couche limite d'eau (car la membrane, hydrophile, permet une diffusion aisée des contaminants) et les plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 3,0$) seraient contrôlés par la membrane (résistance forte de cette dernière pour la diffusion des contaminants) (Mazzella *et al.*, 2010).

La constante clé pour les POCIS est le taux d'échantillonnage R_s , spécifique pour chaque molécule (en $L \cdot j^{-1}$). Ce taux d'échantillonnage R_s dépend des conditions environnementales (température, biofouling, vitesse du courant). Par conséquent, les R_s obtenus en conditions contrôlées en laboratoire peuvent être différents de ceux sur le terrain (*in situ*).

3. Généralités et présentation des différents régimes d'accumulation les membranes silicones

Nous avons utilisé la méthode «unweighted non-linear least-square » pour calculer les R_s à partir des données de dissipation de PRC observées lors des déploiements (décrit en détail dans Booij et Smedes, 2010). Ici, nous supposons que la fonction f , qui décrit la fraction de PRCs restante après exposition dans le milieu (N_t/N_0) est une fonction continue du taux d'échantillonnage, R_s , du temps d'exposition, de la masse de la membrane (m) et du coefficient de partage polymère-eau, K_{pw} :

$$f = \frac{N_t}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{m K_{pw}}\right) \quad \text{Eq.1}$$

Le R_s lui-même est aussi proportionnel au paramètre ajustable β_{sil} sur la base d'un modèle d'accumulation dont le principe est que le facteur limitant les cinétiques d'échanges membrane silicone-eau est le transfert à travers la couche de diffusion à la surface de l'EIP (Rusina *et al.*, 2010 ; Booij *et al.*, 2003) :

$$R_s = \beta_{sil} K_{pw}^{-0.08} \quad \text{Eq.2}$$

Le paramètre, β_{sil} , propre à chaque déploiement est obtenu grâce à la dissipation de PRC. La dissipation est ensuite utilisée pour déduire les R_s pour tous les composés d'intérêt avec un $\log K_{ow} > 3.5$. Une autre version de ce modèle prend en compte le poids moléculaire des composés (PRCs et composés d'intérêt). Nous identifions très clairement dans les équations 1 et 2 que la connaissance des coefficients de partage polymère-eau pour nos composés d'intérêt mais particulièrement pour les PRCs est cruciale. Les concentrations aqueuses dissoutes (intégrées dans le temps ou mesurées à l'équilibre) sont ensuite calculées à partir des masses de polluants accumulées dans la membrane silicone pendant exposition dans le milieu (n_{acc}) avec l'équation générale ci-dessous :

$$C_w = \frac{n_{acc}}{K_{pw} m (1 - e^{-\frac{R_s t}{K_{pw} m}})} \quad \text{Eq.3}$$

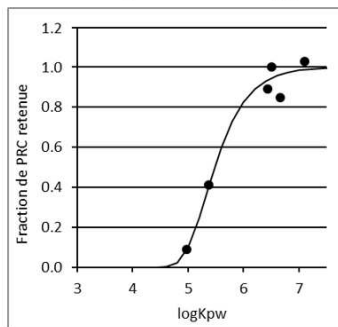
Avec C_w , la concentration aqueuse dissoute ($ng \cdot L^{-1}$), m la masse de membrane silicone and K_{pw} le coefficient de partage silicone-eau pour notre molécule (issu de la littérature). Dans cette étude, aucune correction des K_{pw} n'a été effectuée pour prendre en compte l'impact de conditions de température et de salinité de l'eau aux différents sites d'exposition. Un exemple de calcul de la concentration en hexachlorobenzène dissous est présenté sur la *Figure 5*.

Calcul de concentration dissoute d'hexachlorobenzène -Site de la Boralde

Données PRC

PRC	$\log K_{pw}$	N_t/N_0
PCB 10	4.35	0.09
PCB 14	5.81	0.41
PCB 55	5.73	0.89
PCB 78	5.69	1.00
PCB 104	5.88	0.85
PCB 145	6.44	1.03

$$f = \frac{N_t}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{m K_{pw}}\right)$$



Résultats – optimisation

m(silicone) (g)	10.0
t d'exposition (j)	14
$\log \beta_{sil}$	1.94

Données HCB

Molécule	$\log K_{pw}$	N_0 (ng)	N_t (ng)
HCB	4.92	0.11	4.2

$$R_s = 10^{1.94} \times (10^{4.92})^{-0.08} = 35.3 \text{ L/j}$$

Molécule	R_s (L/j)
HCB	35.3

$$C_w = \frac{(4.2 - 0.11)}{10^{4.92} \times 0.01 \times (1 - e^{\frac{-35.3 \times 14}{10^{4.92} \times 0.01}})} = 0.011 \text{ ng/L}$$

Figure 5: Exemple de procédure de calcul de la concentration en hexachlorobenzène (HCB) dissous pour une des membranes exposées sur le site de la Boralde

Les taux d'échantillonnage R_s et $K_{pw-DEQ=0.5}/K_{pw-DEQ=0.9}$ sont calculés à l'aide des équations montrées ci-dessus et sont présentés dans le tableau récapitulatif (chapitre 2, tableau 7). Les R_s sont aussi présentés sur la figure 8, chapitre 2. Ces valeurs sont estimées individuellement à partir du jeu de données PRC pour chaque membrane et chaque déploiement. Les valeurs limites de K_{pw} pour un DEQ de 0.5 (50 %) ou 0.9 (90 %) sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$K_{pw} = \left(\frac{-\beta_{sil} t}{m(1-DEQ)} \right)^{1/1.08} \quad \text{Eq.4}$$

Pour chaque membrane et déploiement, le K_{pw} pour un DEQ = 0.5 indique un seuil pour l'échantillonnage intégratif. Cela veut dire qu'une molécule avec un K_{pw} supérieur à ce seuil sera échantillonnée de manière intégrative dans ces conditions. Une molécule avec un K_{pw} inférieur ou dans la région du seuil pour un DEQ = 0.9 sera échantillonnée à l'équilibre.

Annexe 9 : Intérêt du déploiement des POCIS PRC / influence des conditions d'exposition

- Définition des PRC et application à notre étude :

Le PRC (Performance reference compound) est un composé introduit dans l'échantillonneur lors de son montage et qui aura une tendance à se désorber au cours de l'exposition (Booij et al., 2002). La sélection d'une molécule en tant que PRC doit répondre à différents critères :

- Il ne doit pas être initialement présent dans le milieu afin d'éviter une sous-estimation de la désorption de ce PRC, dans notre cas des molécules deutérées sont utilisées.
- La désorption doit être suffisante pour être mesurée.
- Son comportement doit être similaire aux molécules dont il sert à évaluer leur accumulation. Il doit subir des échanges isotropes, c'est-à-dire que l'échange cinétique entre la phase aqueuse et la phase réceptrice doit être égal.

L'approche PRC a été utilisée avec succès pour les POCIS dans plusieurs études (Mazzella et al., 2010 ; Miège et al., 2012). La quantité désorbée de PRC a été mesurée et a permis d'ajuster les Rs aux conditions réelles. En revanche cette approche est aujourd'hui de plus en plus remise en cause. En effet, les travaux d'Harman et al., (2011) ont mis en avant les limites liées à la correction des taux d'échantillonnage par les PRC. Les mécanismes d'accumulation et de désorption du PRC et des molécules étudiées étaient différents. De plus il a été démontré que l'utilisation de PRC n'était pas nécessaire pour des molécules sous contrôle membranaire. Les Rs obtenus en laboratoire sont applicables aux conditions réelles sous réserve que les températures et le biofouling soient similaires entre les 2 milieux (Booij et al., 1998).

Dans notre étude, nous avons décidé de ne pas utiliser les PRC pour corriger les Rs utilisés. **Les PRC ont été utilisés uniquement en tant que contrôle qualité.** Concrètement, la désorption des PRC a été étudiée pour l'ensemble des campagnes suivies afin d'observer si les pourcentages de perte de PRC étaient similaires, et tester l'hypothèse que les Rs, en dépit de conditions environnementales diverses, sont restés dans des gammes de variations faibles, permettant l'emploi d'une valeur unique de Rs pour traiter l'ensemble du jeu de données.

- Méthodologie de traitement des données PRC :

Il peut exister des différences entre les Rs obtenus en laboratoire avec les Rs obtenus en conditions réelles. Pour répondre à cette interrogation, nous avons déployés des POCIS dopés en composés de référence et de performance (PRC) au cours de l'ensemble des campagnes temporelles du Gier et sur 8 sites des campagnes multi-sites : Escaut, Allier, Iton, Luech, Vilaine, Souffel, Rosselle et Clain. Les PRC utilisés étaient l'Aténolol-D7 et le Sotalol-D7. Les pourcentages de pertes de ces PRC ont été confrontés avec les concentrations des paramètres physico-chimiques entre chaque campagne. Les paramètres physico-chimiques testés sont : pH, température de l'air, température de l'eau, conductivité, O₂ dissous, MES, HCO₃⁻, COT, COD, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, NT, PO₄³⁻.

L'objectif de cette confrontation est d'identifier s'il existe une corrélation entre les pourcentages de pertes des PRC et les variations des concentrations des paramètres physico-chimiques. Afin de réaliser

ces comparaisons, nous avons utilisé le Tau de Kendall qui mesure la corrélation de rang entre deux variables. La corrélation est significative lorsque la p-value est inférieure à 0,05.

- Traitement des résultats :

Tout d'abord, les pourcentages de pertes des PRC sont assez homogènes, ils varient de 71 % à 100 % avec une médiane de 89 ± 8 % pour l'Aténolol-D7 et 85 ± 8 % pour le Sotalol-D7. Les pertes en PRC et donc l'accumulation des contaminants sont proches entre les différentes campagnes, l'utilisation d'un unique Rs pour la conversion des concentrations en ng/L est pertinent. Cependant le pourcentage de perte atteint plusieurs fois les 100%, il est donc impossible d'utiliser ces PRC pour corriger directement les concentrations en contaminants comme c'est le cas avec les membranes silicones.

L'ensemble des résultats des tests de corrélation avec Tau de Kendall est disponible dans le *Tableau 6*.

Tableau 6 : Bilan des test de corrélation (Tau de Kendall) entre les paramètres physico-chimiques et les pourcentages de perte des PRC Atenolol-D7 et Sotalol-D7.

Paramètre physico-chimique	Aténolol-D7		Sotalol-D7	
	taux de corrélation (tau de Kendall)	p-value	taux de corrélation (tau de Kendall)	p-value
pH	0,231	0,14062	0,25238	0,11087
Température air	0,523	0,00018	0,50599	0,00031
Température de l'eau	0,613	0,00001	0,60808	0,00001
Conductivité	-0,016	0,90528	0,02711	0,84266
O ₂ dissous	-0,492	0,00031	-0,52048	0,00014
MES	0,226	0,11435	0,20592	0,15081
HCO ₃ ⁻	0,343	0,01236	0,40443	0,00327
COT	0,068	0,61985	0,05715	0,67662
COD	0,076	0,58600	0,11784	0,40133
Cl ⁻	0,095	0,48690	0,11477	0,40368
SO ₄ ²⁻	0,214	0,11712	0,20901	0,12634
Na ⁺	0,271	0,04727	0,25006	0,06772
K ⁺	0,365	0,00780	0,33884	0,01373
Mg ²⁺	0,205	0,13635	0,22711	0,09896
Ca ²⁺	0,163	0,23391	0,22831	0,09532
NH ₄ ⁺	-0,203	0,15204	-0,18919	0,18380
NO ₂ ⁻	-0,153	0,27582	-0,11818	0,40113
NO ₃ ⁻	-0,276	0,04301	-0,20657	0,13126
N _{Total}	-0,381	0,01094	-0,34160	0,02293
PO ₄ ³⁻	0,273	0,05135	0,26848	0,05617

* Les données en vert indiquent une corrélation significative, les données en jaune ne permettent pas de conclure avec certitude sur la corrélation, les données en blanc indiquent une non corrélation.

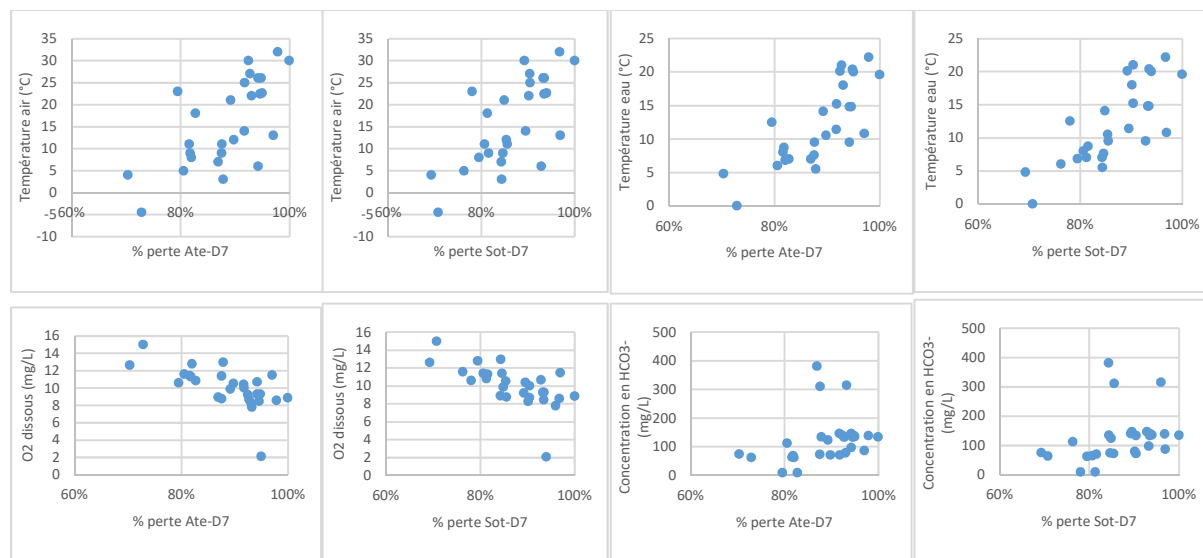
A la vue de ces tests de corrélation, il y a 6 paramètres qui présentent une corrélation significative avec l'évolution des pourcentages de pertes des deux PRC au cours des différentes campagnes : température

de l'air et de l'eau, les concentrations en O_2 dissous, HCO_3^- , K^+ et N_{total} . En revanche il y a deux paramètres pour lesquels la corrélation est significative avec le PRC Aténolol-D7 mais pas pour le PRC Sotalol-D7 (p-value légèrement $> 0,05$) : Na^+ et NO_3^- . Il y a 3 paramètres dont la p-value est légèrement supérieure à 0,05 et il est donc impossible de conclure sur la significativité ou non de la corrélation : pH, SO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Enfin, 9 paramètres ne présentent pas de corrélation significative avec le pourcentage de perte des PRC : conductivité, matière en suspension, COT, COD, Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ et NO_2^- .

Afin d'étudier l'influence des paramètres sur les pertes des PRC, des représentations graphiques ont été réalisées Figure 6. Il est possible d'identifier de quelle manière les variations des paramètres physico-chimiques influent sur les pourcentages de pertes des PRC. Pour cela, le signe du tau de Kendall est étudié et confirmé avec l'évolution des nuages de points Figure 6. Ainsi les paramètres se distinguent en deux catégories :

- La première catégorie avec un effet « positif », c'est-à-dire que l'augmentation de la valeur ou concentration du paramètre augmente le pourcentage de perte des PRC. C'est le cas pour les paramètres : température de l'air et de l'eau, concentrations en HCO_3^- , K^+ , Na^+ .
- La deuxième catégorie avec un effet « négatif », c'est-à-dire que l'augmentation de la valeur ou concentration du paramètre diminue le pourcentage de perte des PRC. C'est le cas pour les paramètres : concentrations en O_2 dissous, N_{total} et NO_3^- .

Au final, ce sont les paramètres mis en avant dans ces deux catégories qu'il serait intéressant de suivre et de confirmer ou non leur effet sur la perte des PRC et donc sur l'accumulation des contaminants.



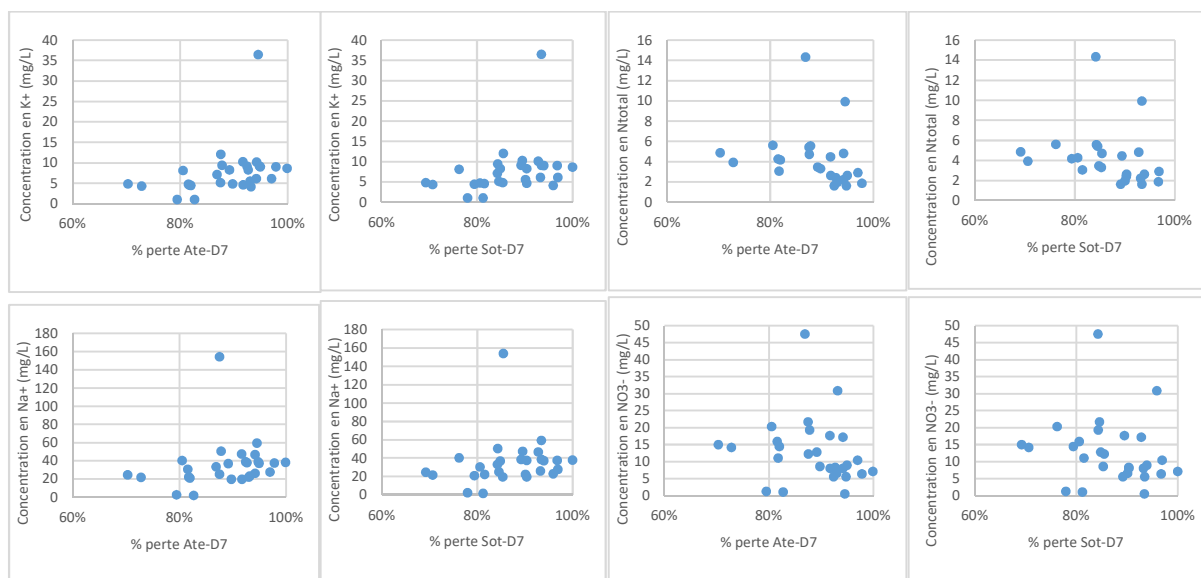


Figure 6: Représentation graphique de l'évolution des pourcentages de perte des PRC Aténolol-D7 et Sotalolol-D7 en fonction des valeurs des paramètres avec une corrélation significative avec les deux pourcentage de perte : température de l'air et de l'eau, O₂ dissous, HCO₃⁻, K⁺ et N_{total} et une corrélation significative avec Aténolol-D7 mais pas avec Sotalolol-D7 (p-value légèrement > 0,05) : Na⁺ et NO₃⁻.

Annexe 10: Liste des 29 publications utilisées pour la construction de la base de données compilant les valeurs de Rs des POCIS

Arditsoglou, A., & Voutsas, D. (2008). Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Pollution*, 156(2), 316-324.

Bailly, E. (2013). Étude de l'applicabilité des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) au dosage des résidus de médicaments dans les effluents hospitaliers (Doctoral dissertation, Paris 11).

Bartelt-Hunt, S. L., Snow, D. D., Damon-Powell, T., Brown, D. L., Prasai, G., Schwarz, M., & Kolok, A. S. (2011). Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(6), 1412-1420.

Brieudes, V. (2014). Caractérisation de la contamination des systèmes aquatiques par les psychotropes: développement d'une méthode de référence incluant une démarche multifactorielle de hiérarchisation (Doctoral dissertation).

Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., & Manahan, S. E. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 23(7), 1640-1648.

Alvarez, D. A., Huckins, J. N., Petty, J. D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, J., & Gravell, A. (2007). Passive sampling techniques in environmental monitoring. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 48, 171-195.

Ghestem, J. P., Amalric, L., Togola, A., Lestremau, F., Botta, F., Lepot, B., V. Dulio, S. Lardy Fontan, B. Lalere, E. Lionard & Feray, C. (2016). Polluants émergents: des campagnes prospectives à la surveillance réglementaire, les actions du laboratoire national de référence AQUAREF. In SHF: "Les polluants émergents: de nouveaux défis pour la gestion des eaux souterraines?" (p. 1).

Li, H., Helm, P. A., & Metcalfe, C. D. (2010). Sampling in the Great Lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 29(4), 751-762.

Li, H., Helm, P. A., Paterson, G., & Metcalfe, C. D. (2011). The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 83(3), 271-280.

Hernando, M. D., Martínez-Bueno, M. J., & Fernández-Alba, A. R. (2005). Seawater quality control of microcontaminants in fish farm cage systems: Application of passive sampling devices. *Boletín-Instituto Español de Oceanografía*, 21(1/4), 37.

Bueno, M. J. M., Hernando, M. D., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2009). Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta*, 77(4), 1518-1527.

- MacLeod, S. L., McClure, E. L., & Wong, C. S. (2007). Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 26(12), 2517-2529.
- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., & Miège, C. (2013). Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using "pharmaceutical" POCIS. *Talanta*, 109, 61-73.
- Mazzella, N., Dubernet, J. F., & Delmas, F. (2007). Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of chromatography A*, 1154(1-2), 42-51.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., & Huckins, J. N. (2010). Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environmental science & technology*, 44(5), 1713-1719.
- Matthiessen, P., Arnold, D., Johnson, A. C., Pepper, T. J., Pottinger, T. G., & Pulman, K. G. T. (2006). Contamination of headwater streams in the United Kingdom by oestrogenic hormones from livestock farms. *Science of the Total Environment*, 367(2-3), 616-630.
- Pédelucq, J. (2017). Etude de la présence, du devenir et de l'impact des psychotropes dans la Garonne estuarienne (France) et le fleuve Saint Laurent (Québec, Canada) (Doctoral dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Gery, K., ... & Mazzella, N. (2014). Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. *Science of the total environment*, 497, 282-292.
- Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., & Legube, B. (2011). Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of Chromatography A*, 1218(11), 1492-1502.
- Bartelt-Hunt, S. L., Snow, D. D., Damon, T., Shockley, J., & Hoagland, K. (2009). The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution*, 157(3), 786-791.
- Rujiralai, T., Bull, I. D., Llewellyn, N., & Evershed, R. P. (2011). In situ polar organic chemical integrative sampling (POCIS) of steroidal estrogens in sewage treatment works discharge and river water. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(5), 1427-1434.
- Belles, A. (2012). Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).

Desgranges, N. (2015). Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'évaluation de la contamination en pesticides des eaux de bassins versants languedociens (Doctoral dissertation).

Ibrahim, I. (2013). Study of the applicability of passive samplers POCIS and Chemcatcher for monitoring pesticides in aquatic systems. *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*.

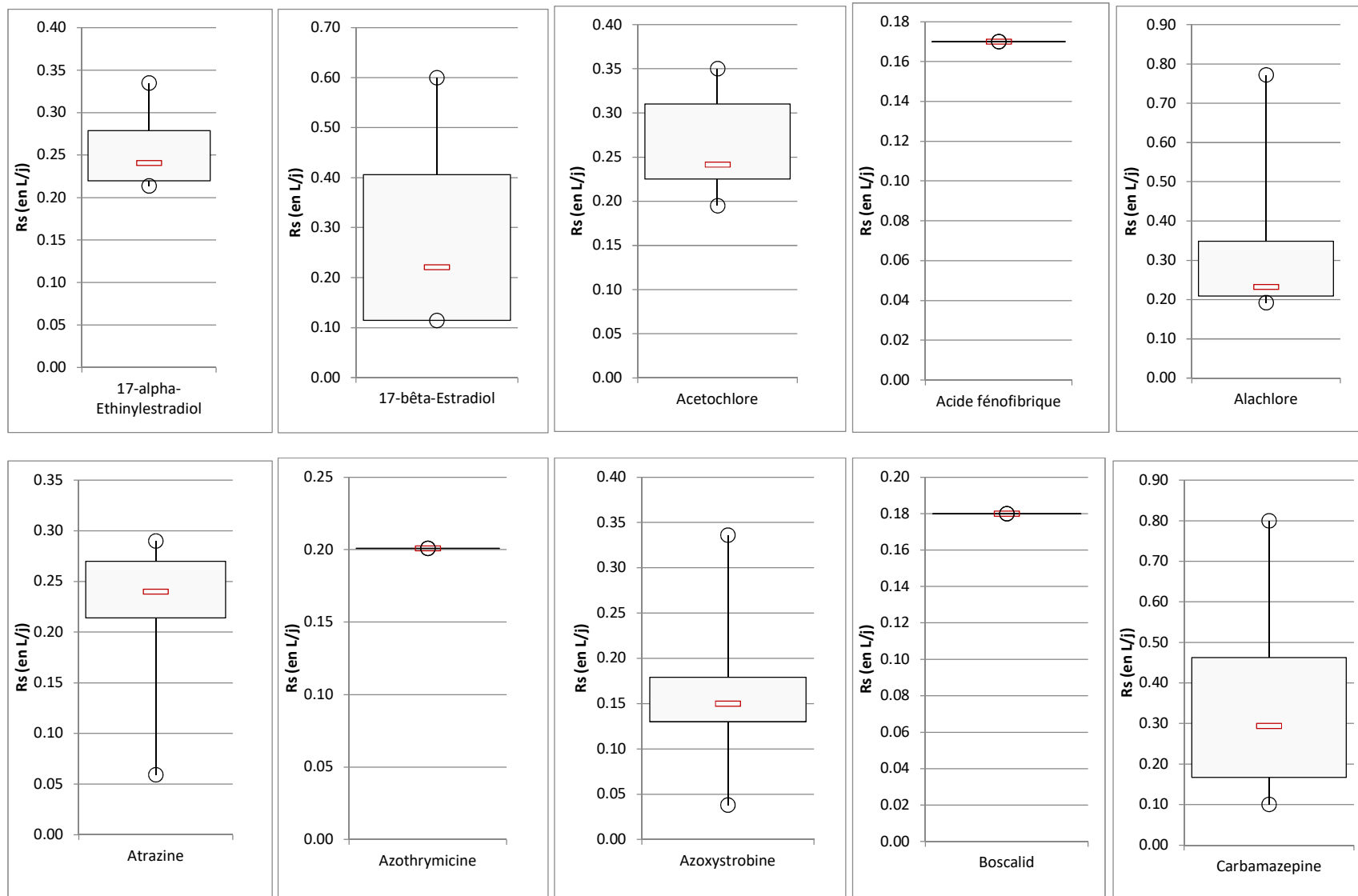
Capdeville, M. J. (2011). *Etudes des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits «émergents» dans les systèmes aquatiques* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).

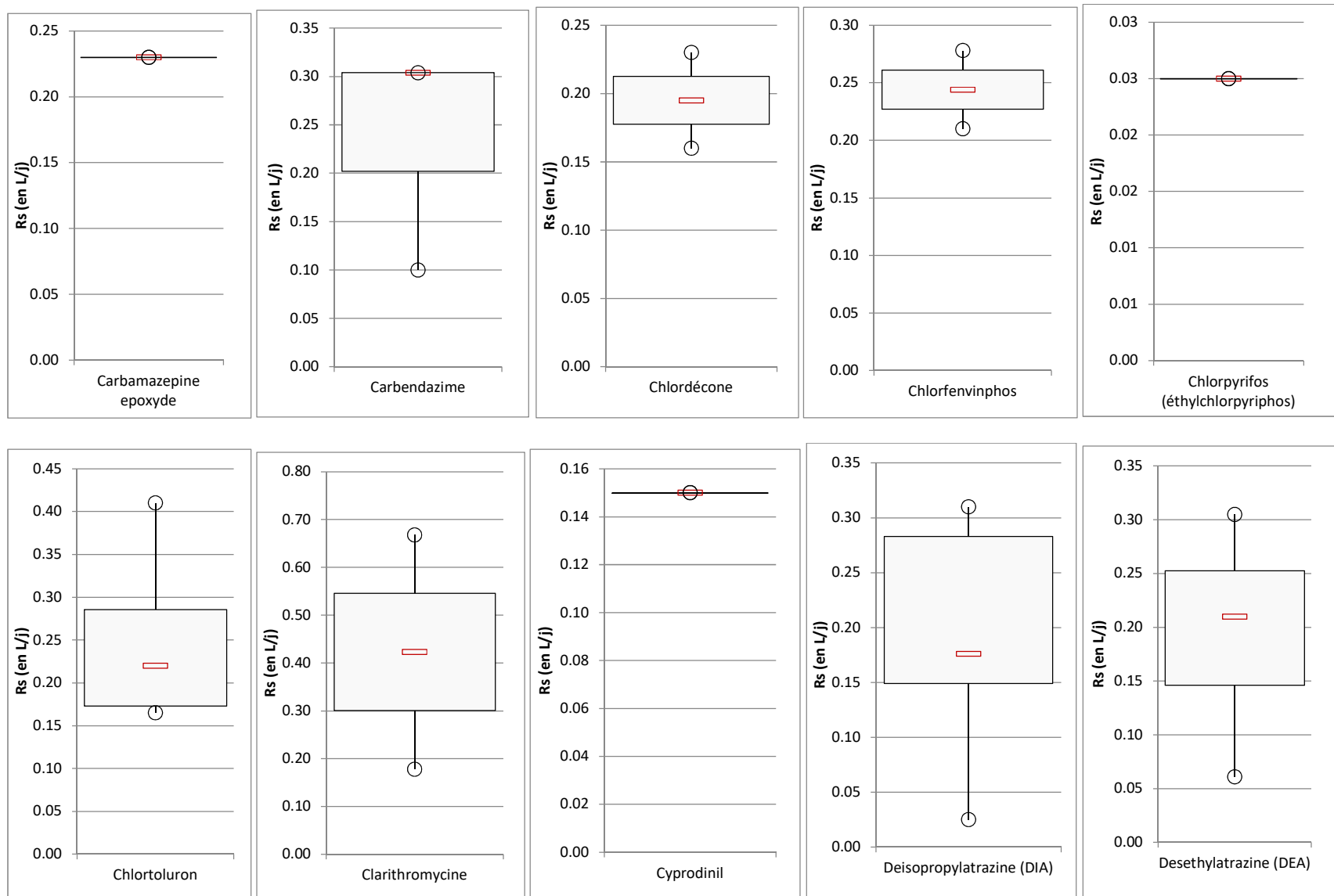
Thomatou, A. A., Zacharias, I., Hela, D., & Konstantinou, I. (2011). Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(7), 1222-1233.

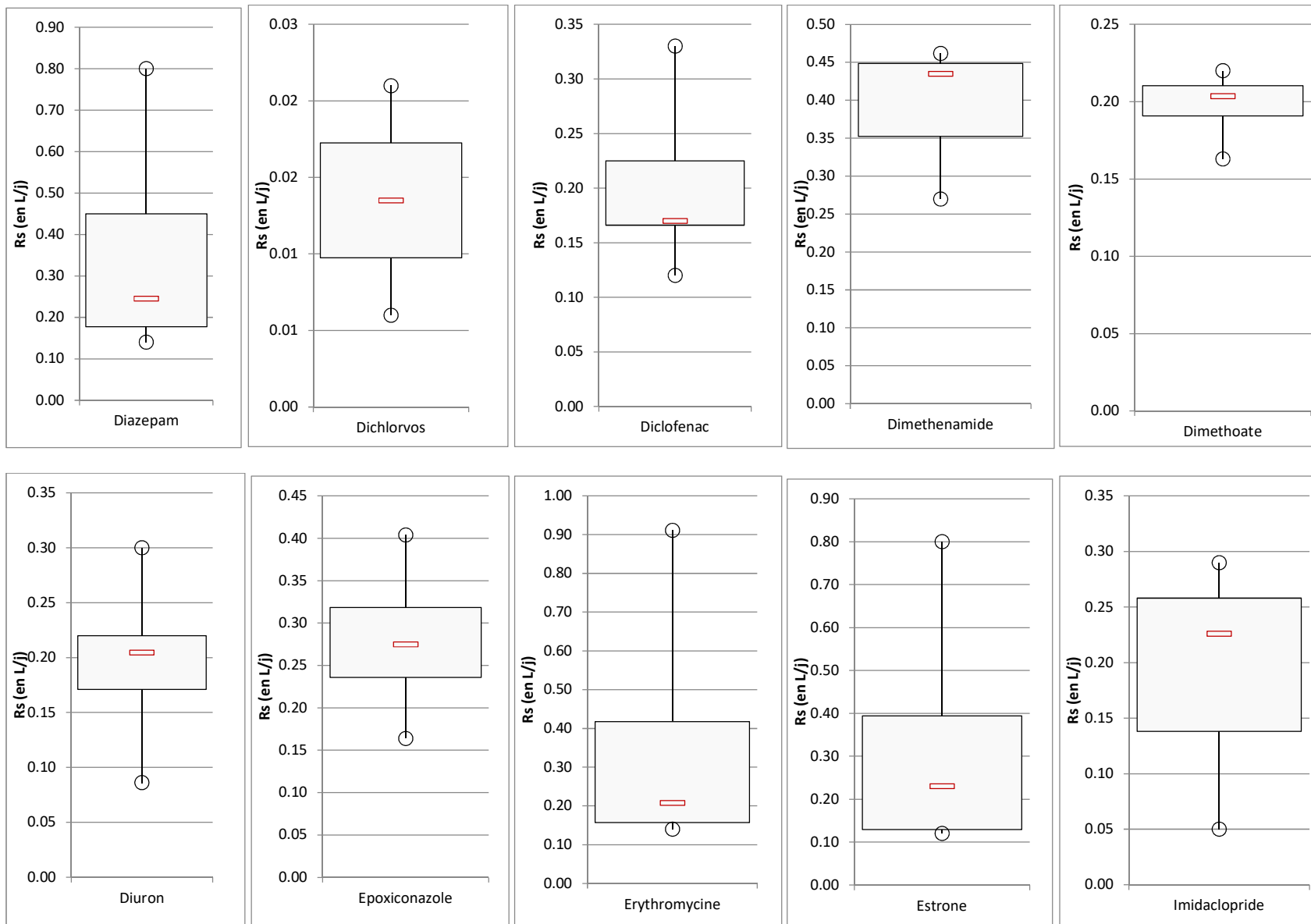
Togola, A. (2006). *Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).

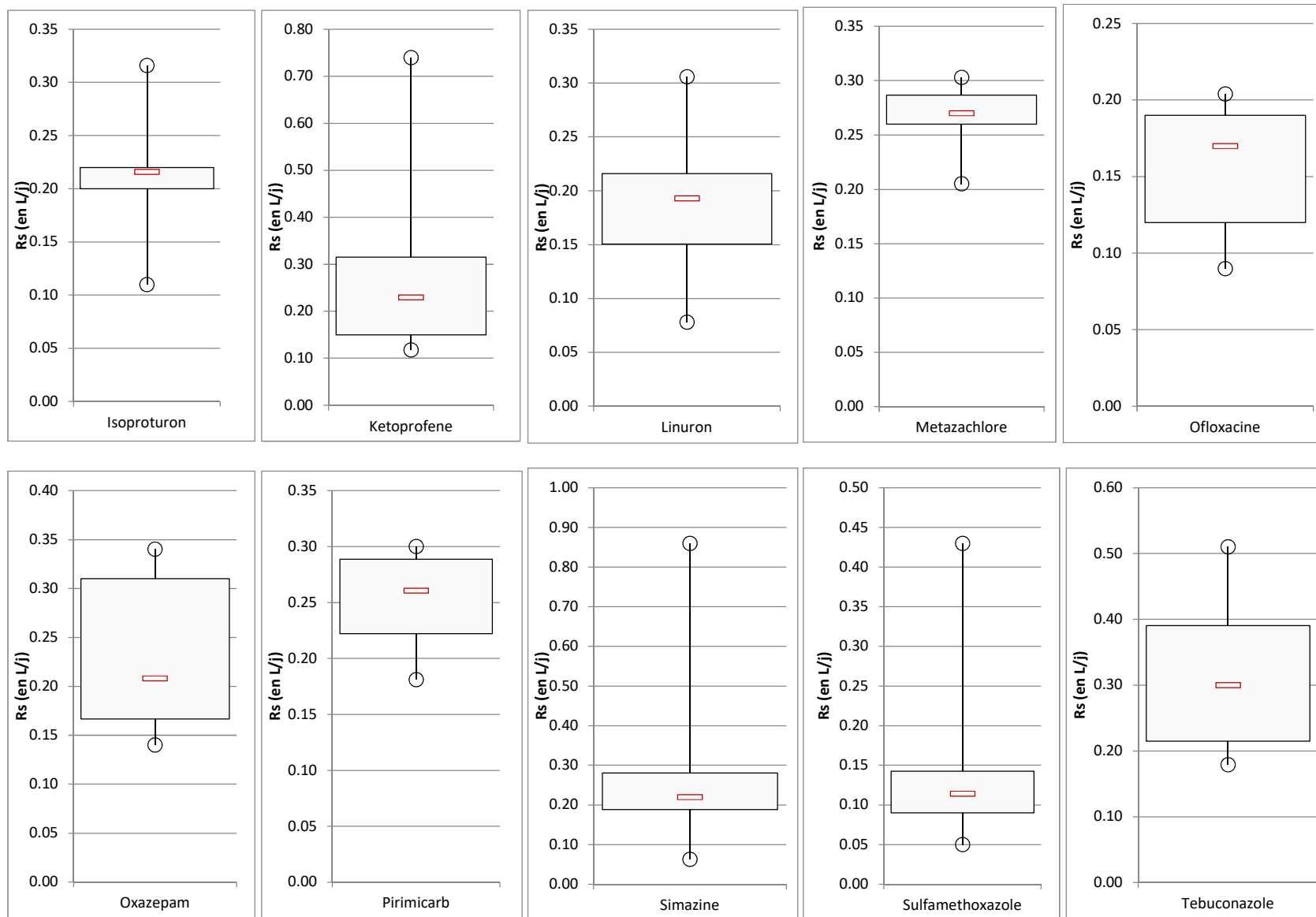
Zhang, Z., Hibberd, A., & Zhou, J. L. (2008). Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: comparison between spot and passive sampling. *Analytica chimica acta*, 607(1), 37-44.

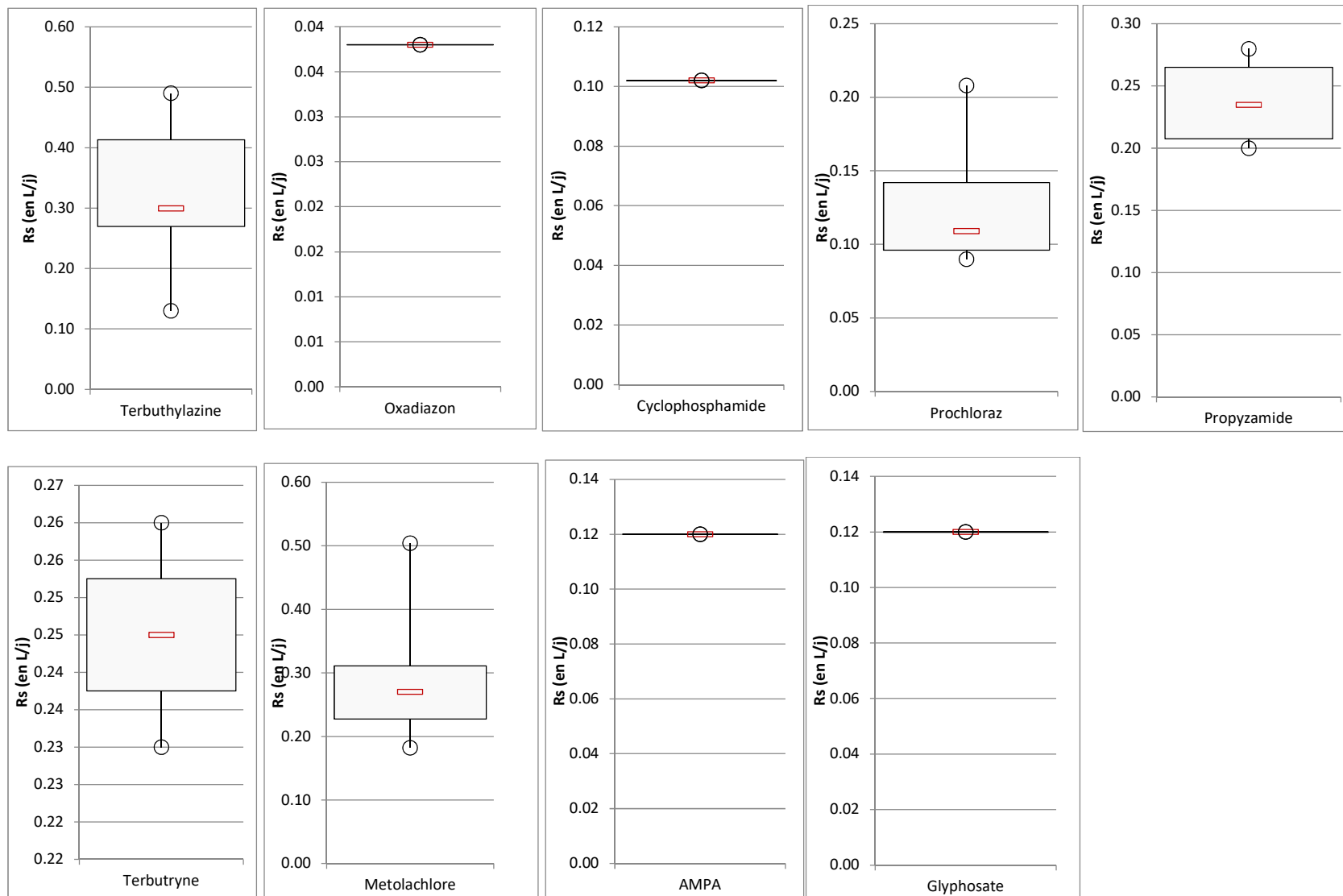
Annexe 11: Bilan des valeurs de Rs (POCIS) compilés dans la base de données pour 49 contaminants



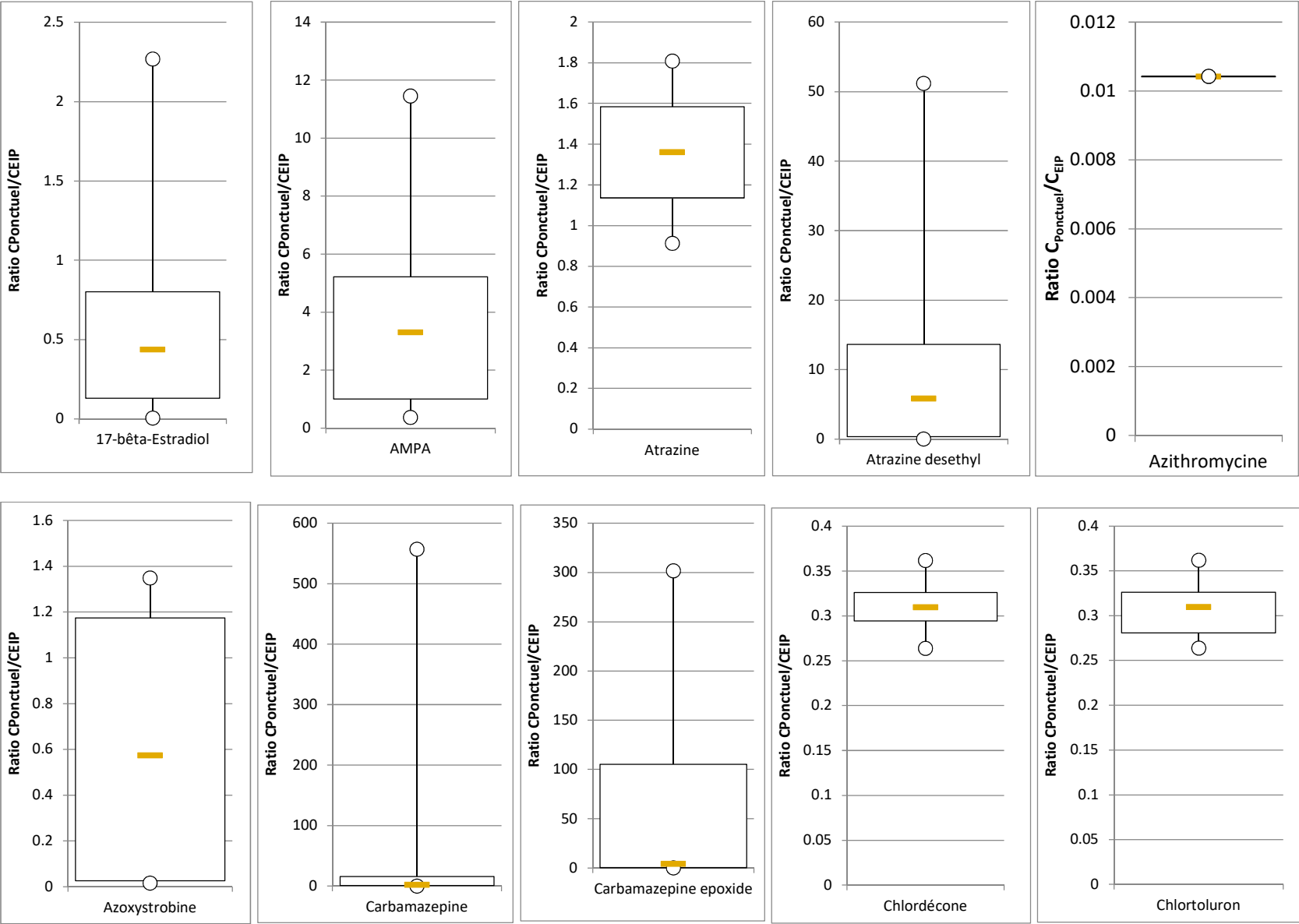


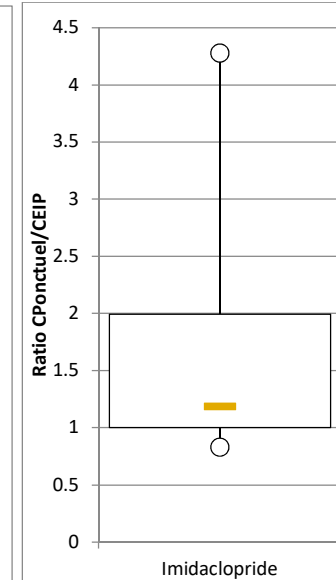
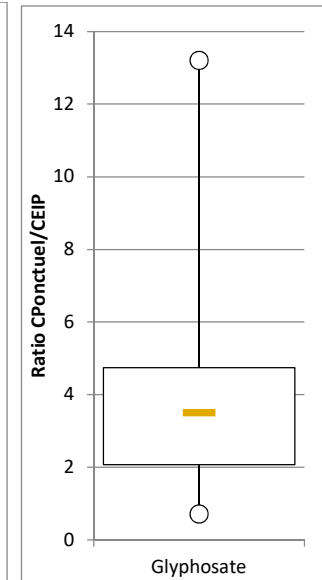
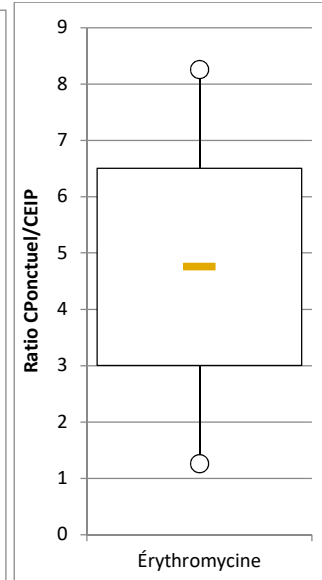
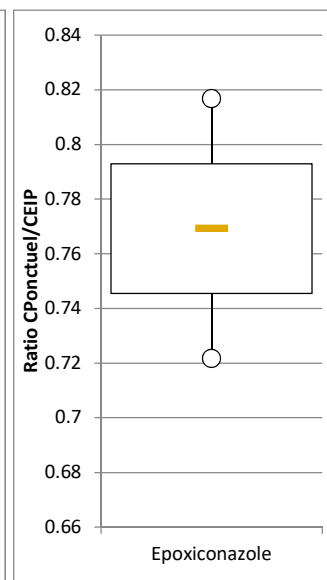
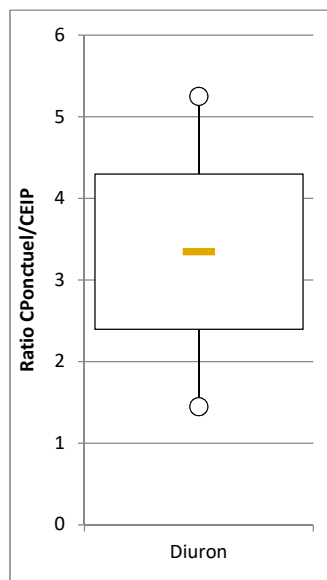
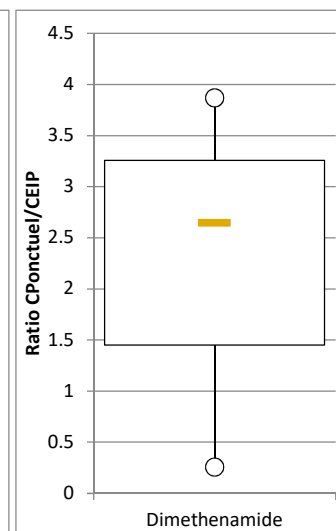
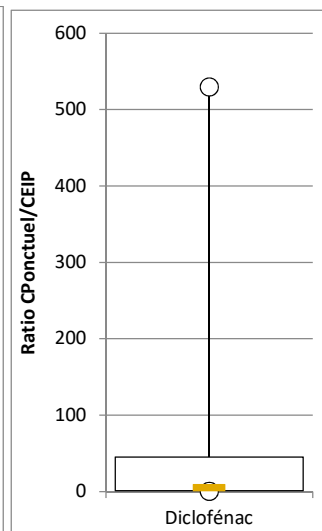
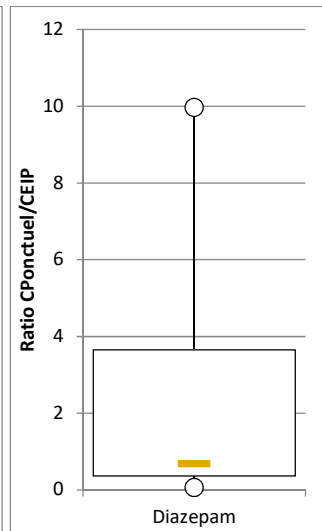
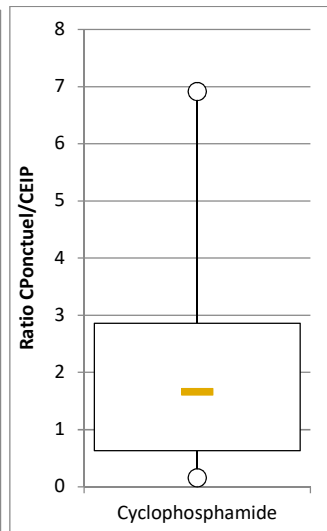
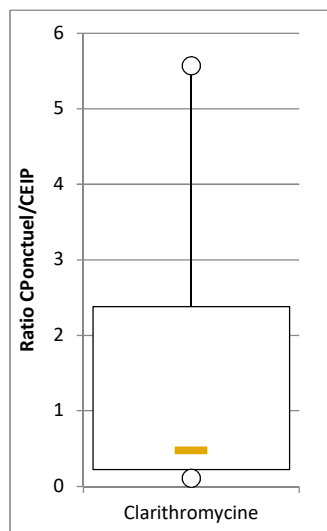


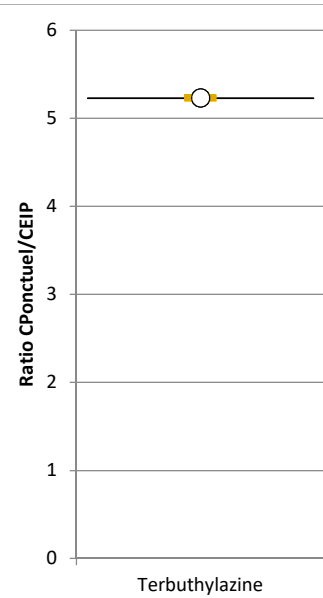
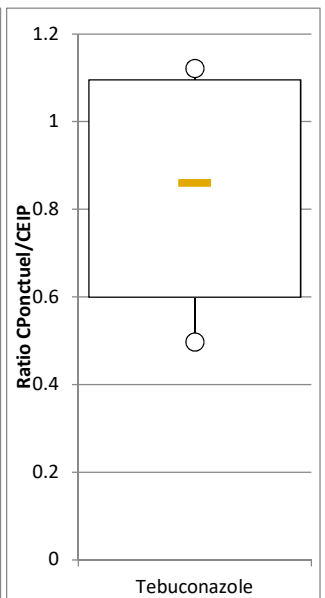
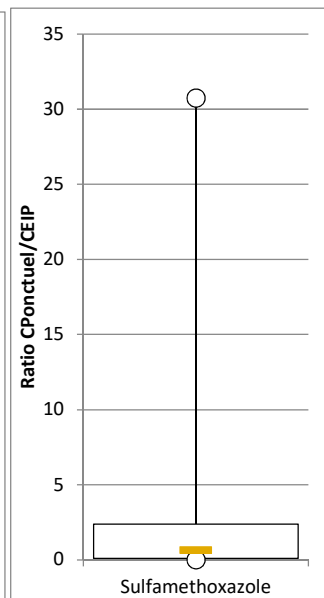
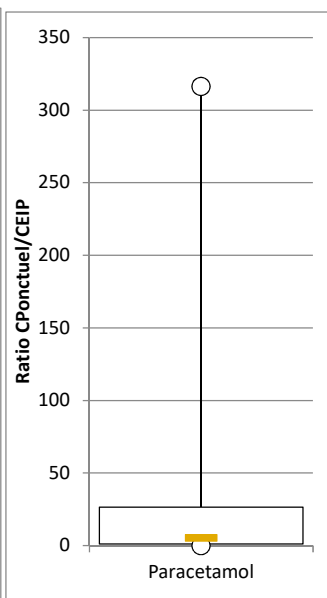
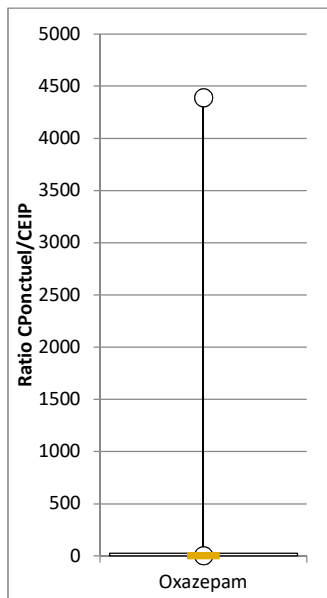
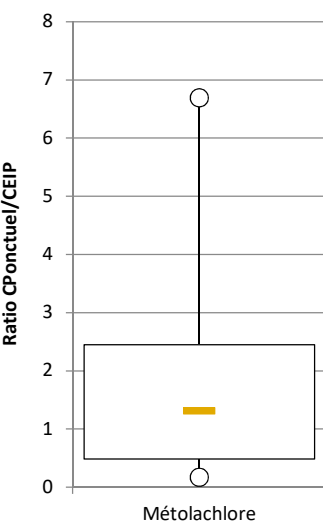
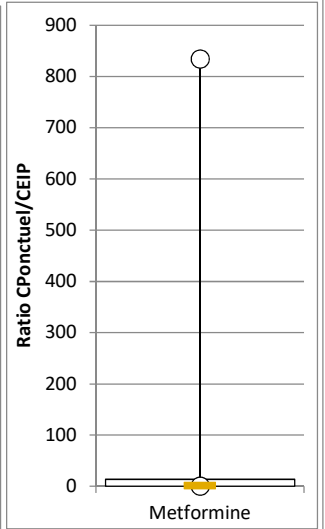
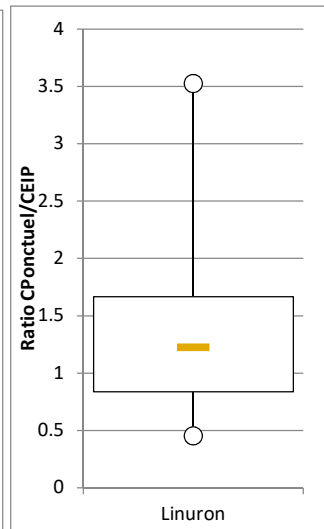
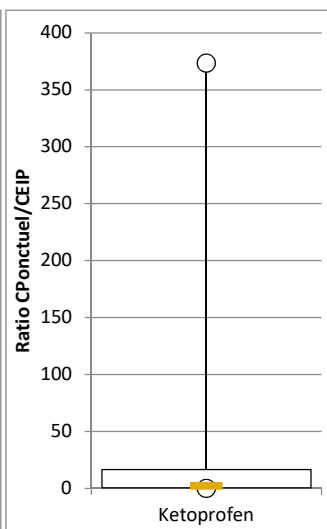
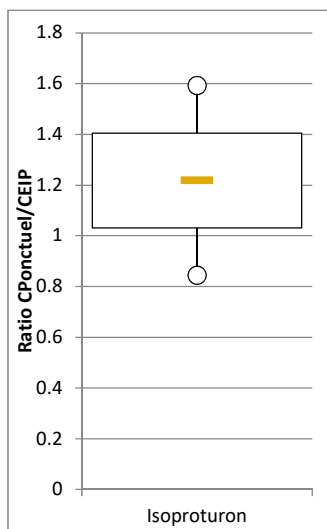




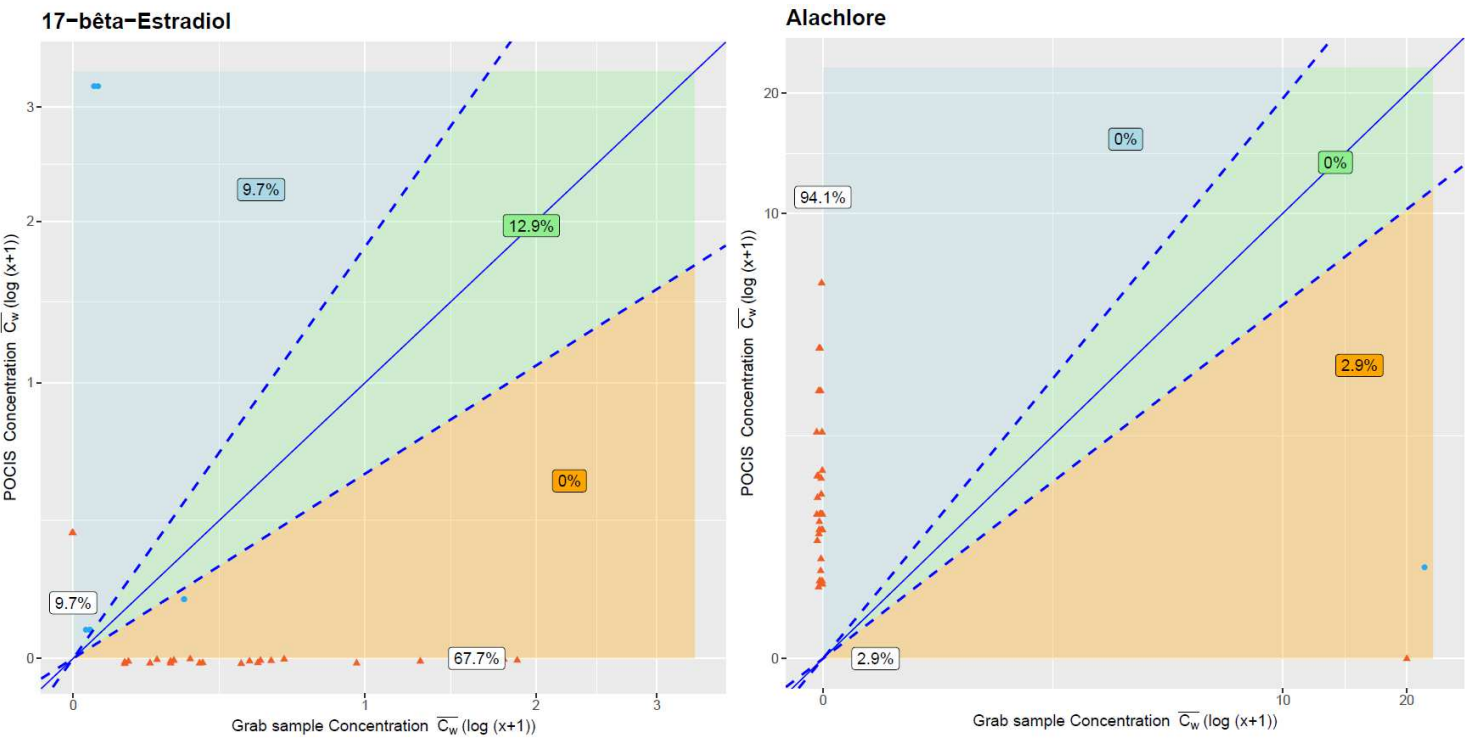
Annexe 12 : Bilan des Ratio_{Ponctuel-POCIS} pour l'ensemble des 30 contaminants

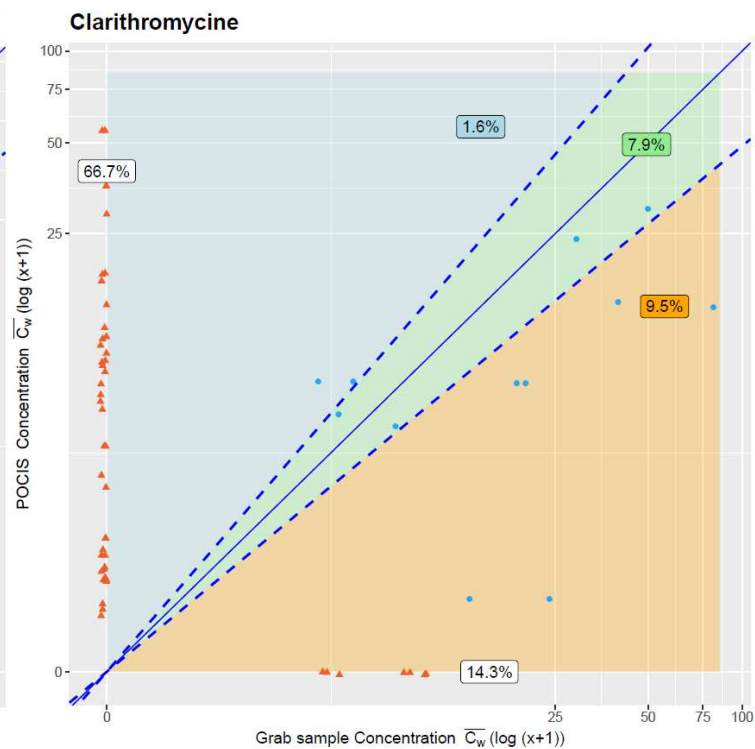
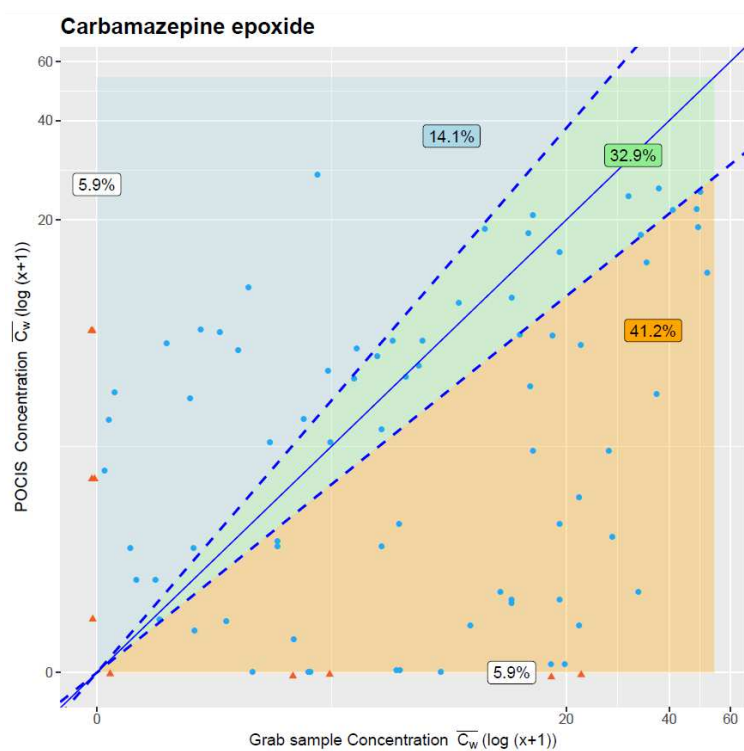
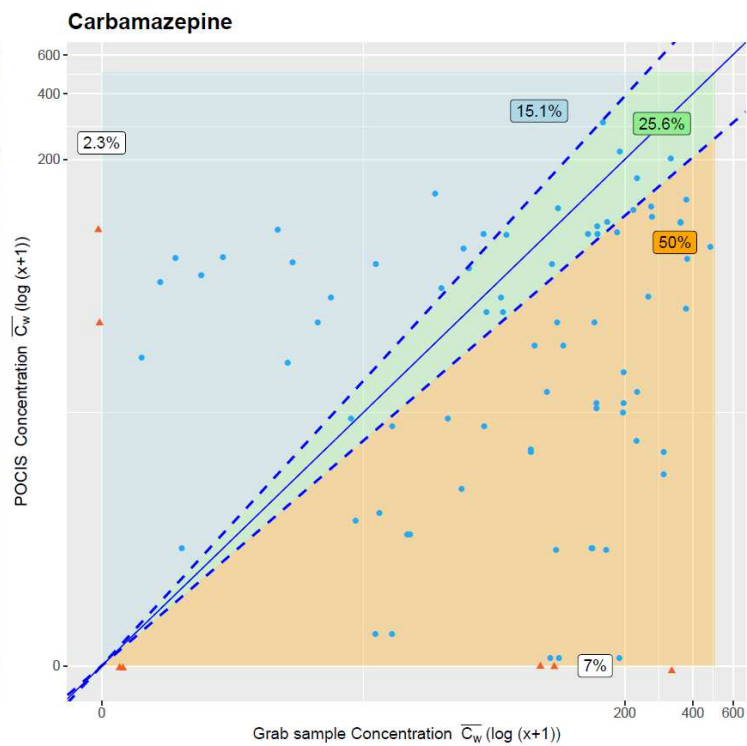
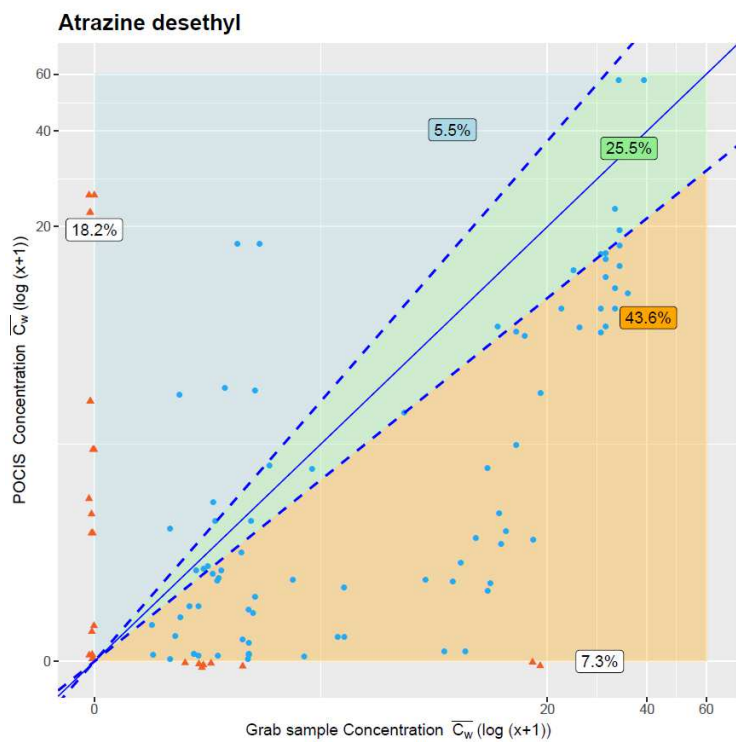


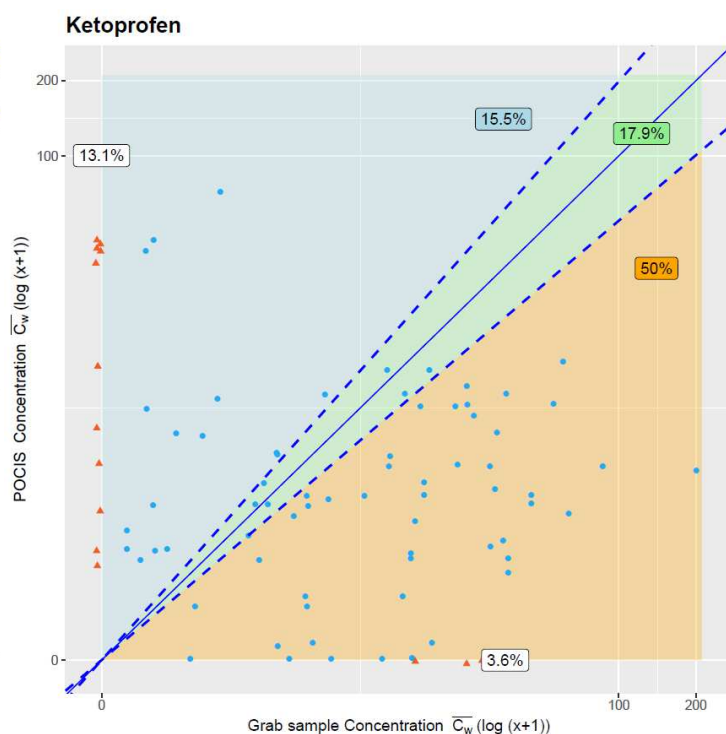
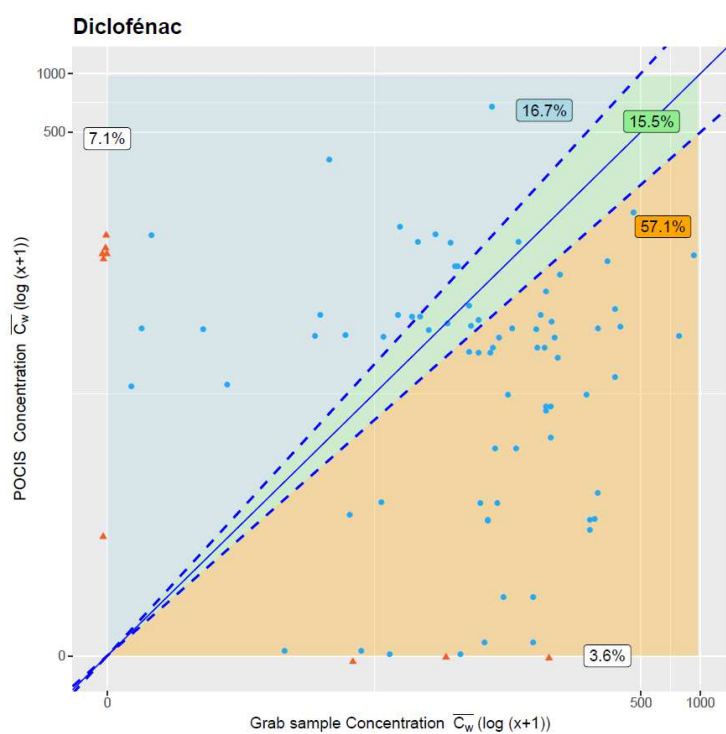
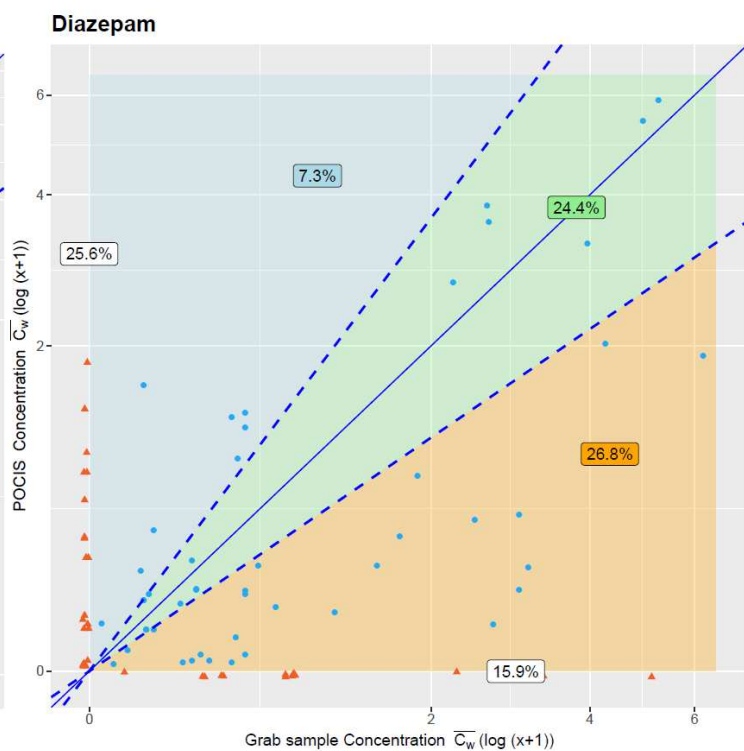
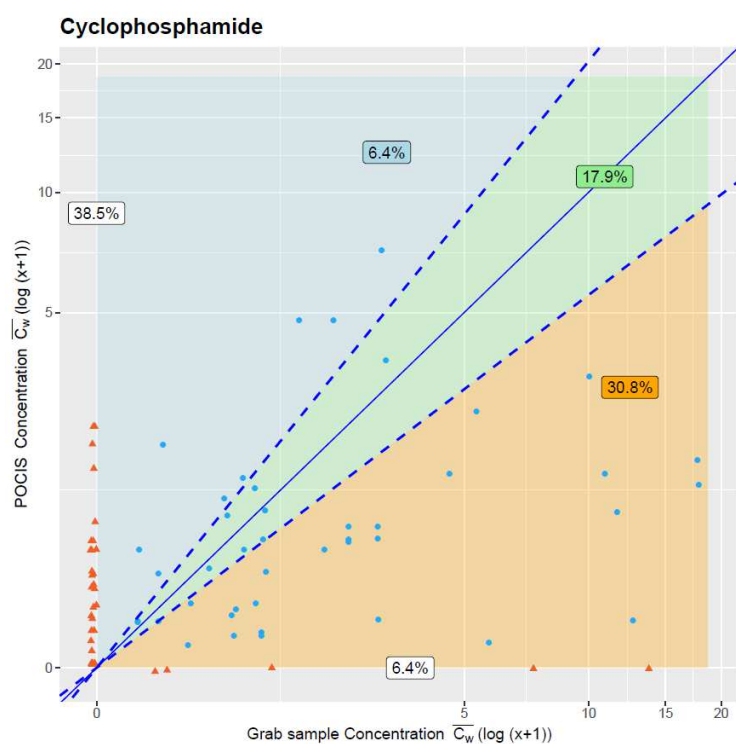


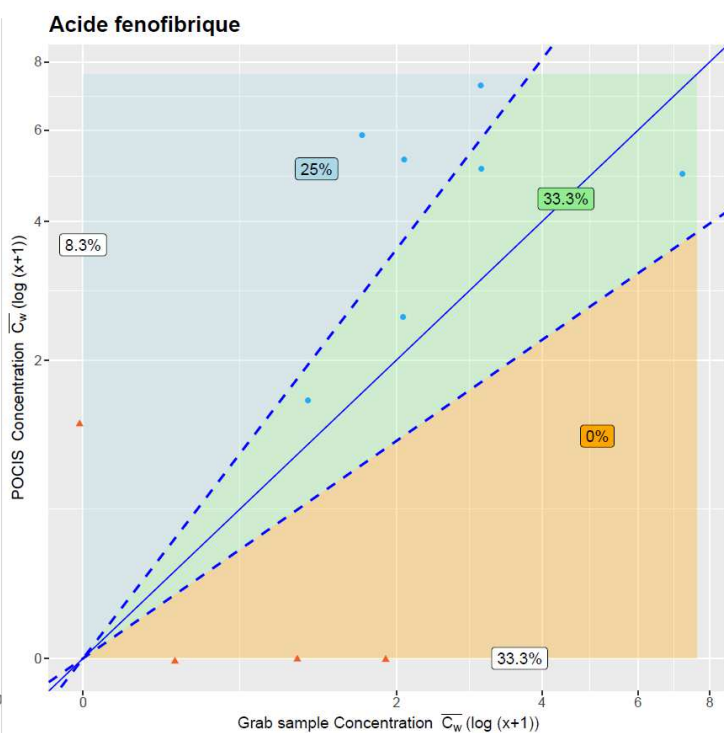
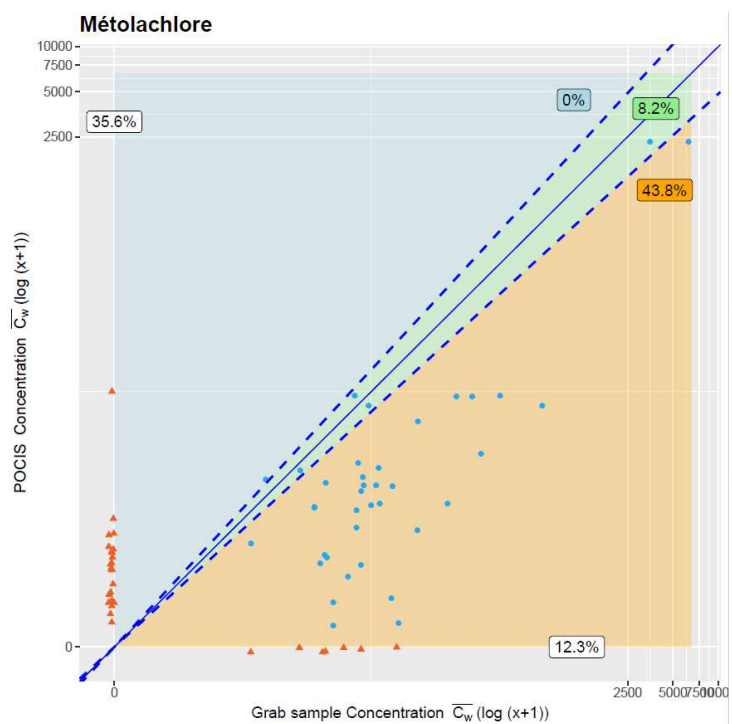
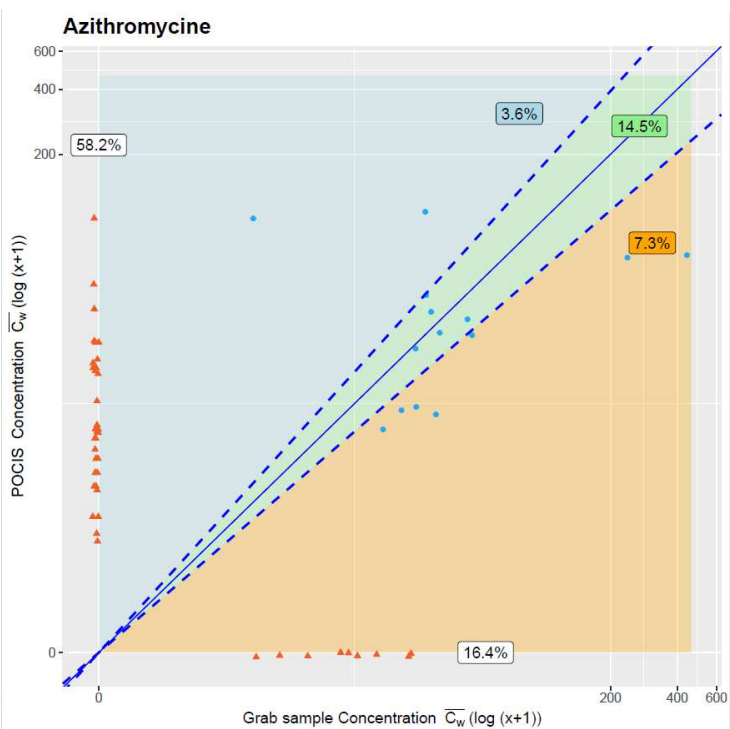
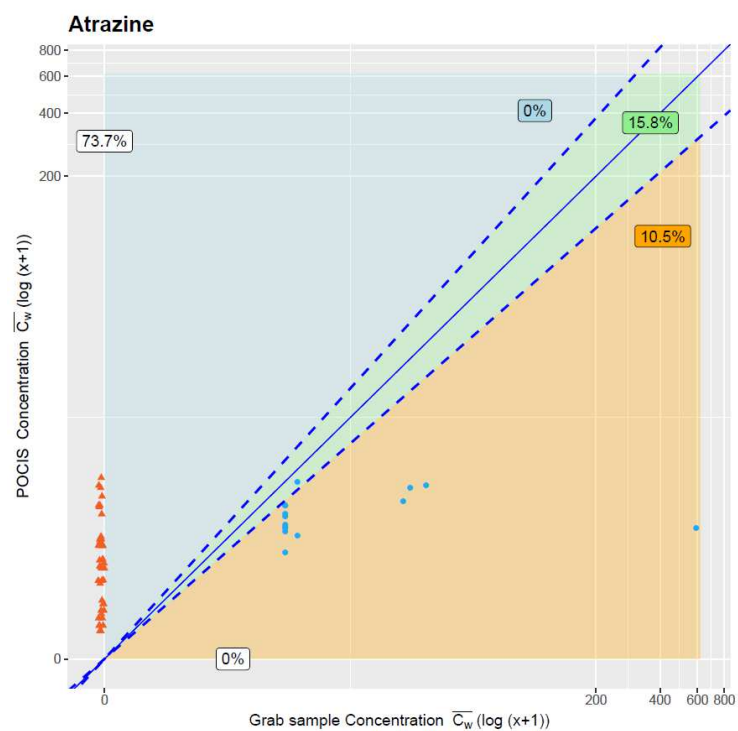


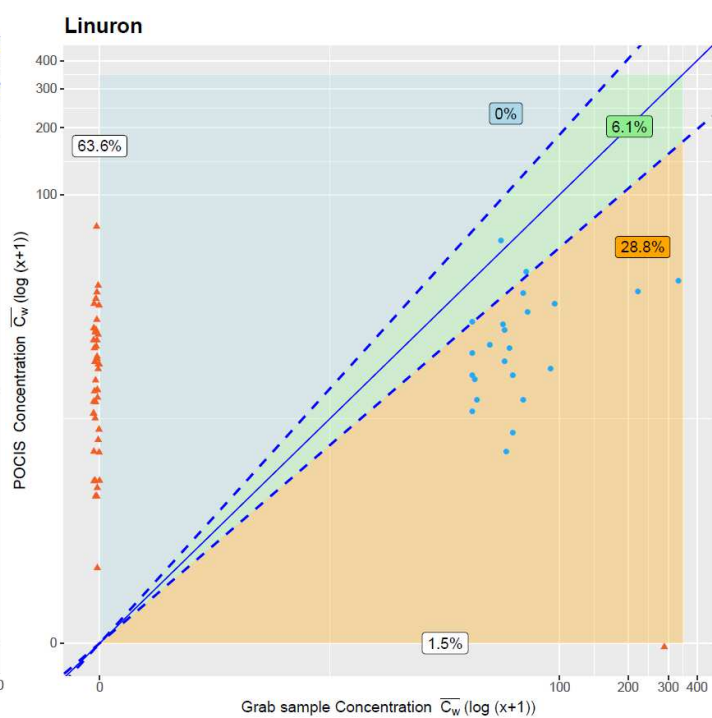
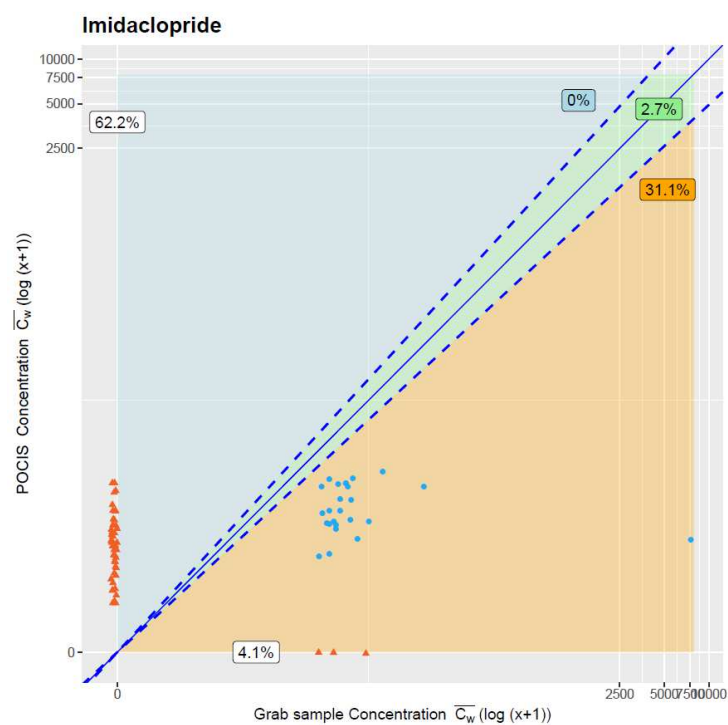
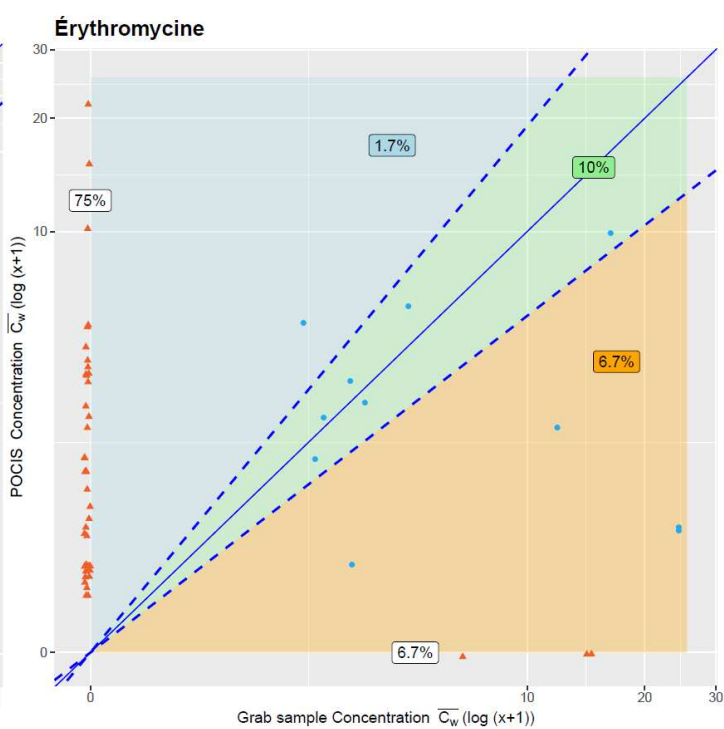
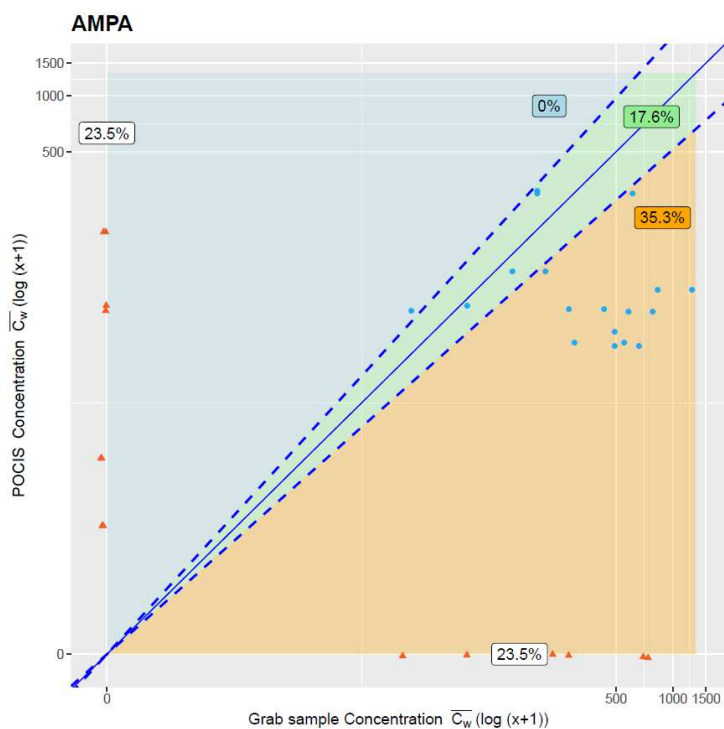
Annexe 13 : Illustration des concentrations mesurées avec les POCIS (converties avec Rs, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles et multi-sites (points bleus) ; la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).

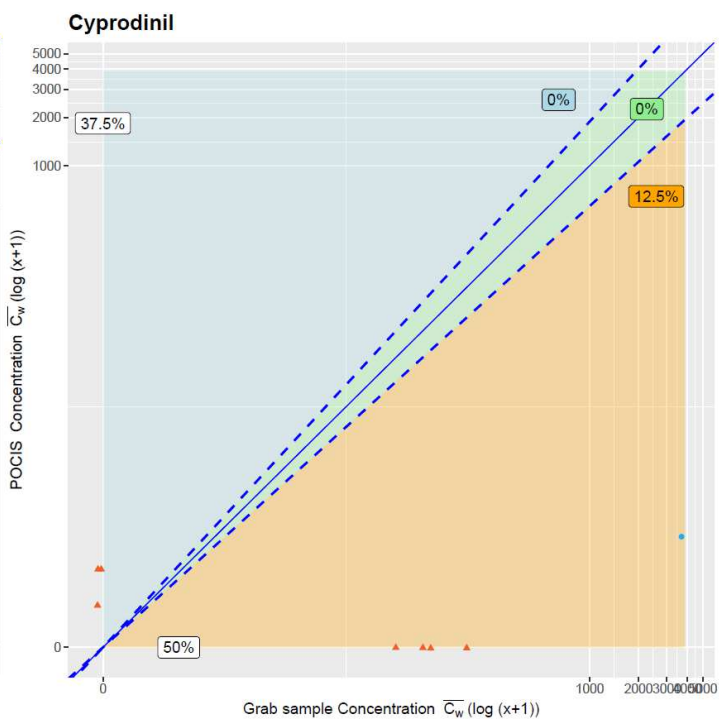
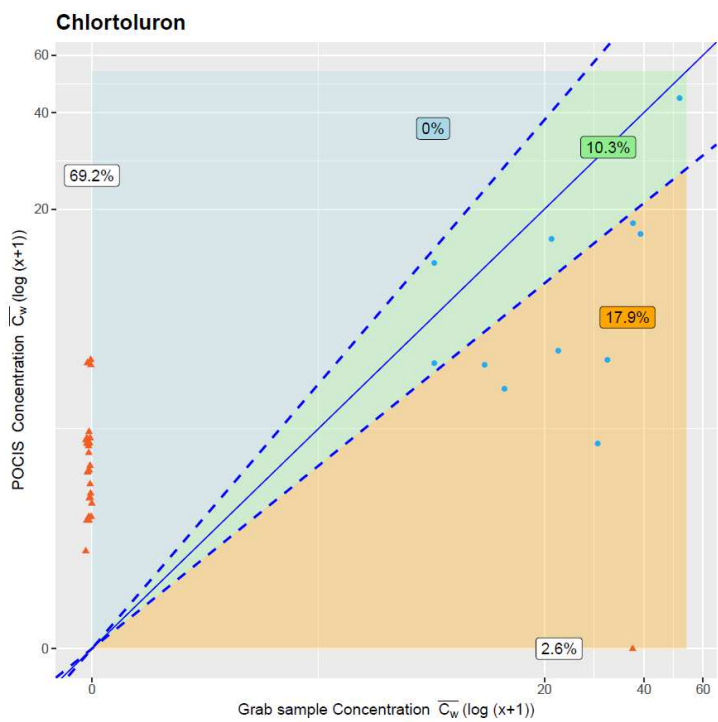
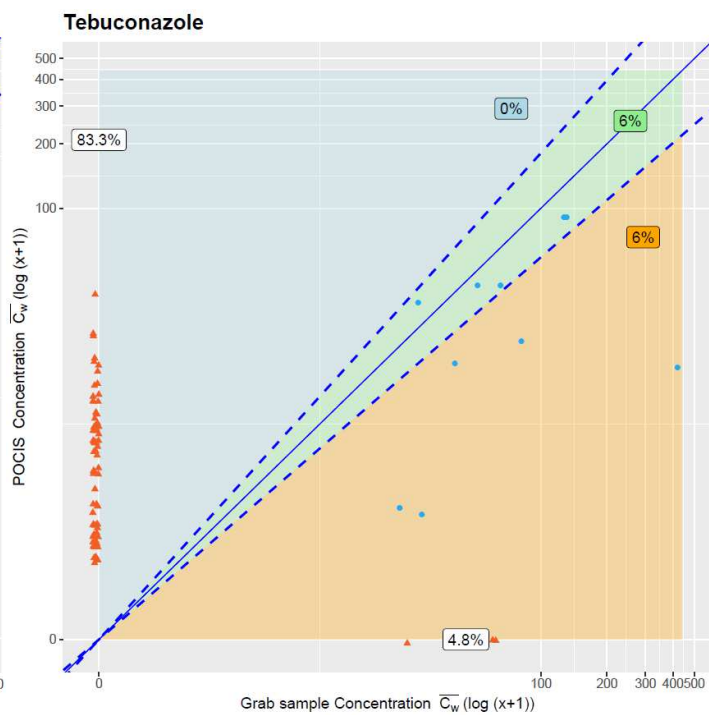
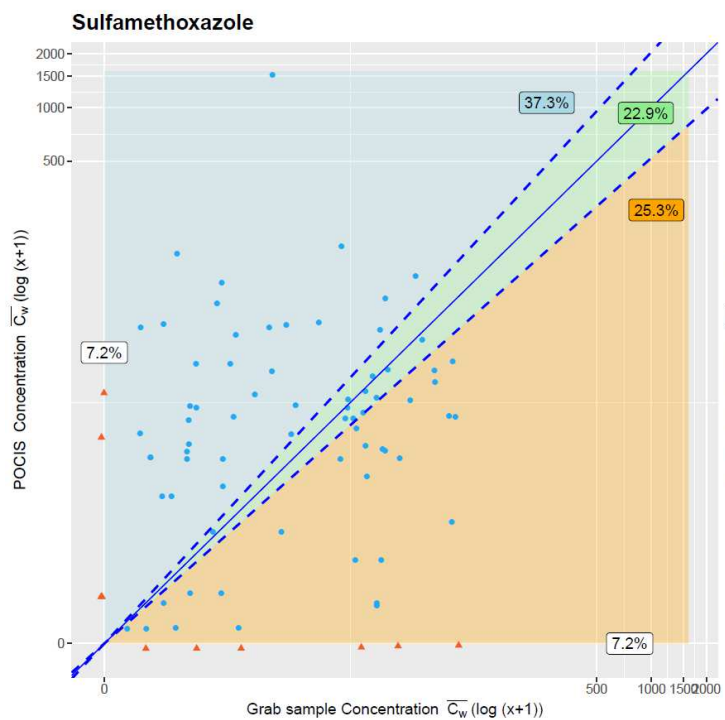


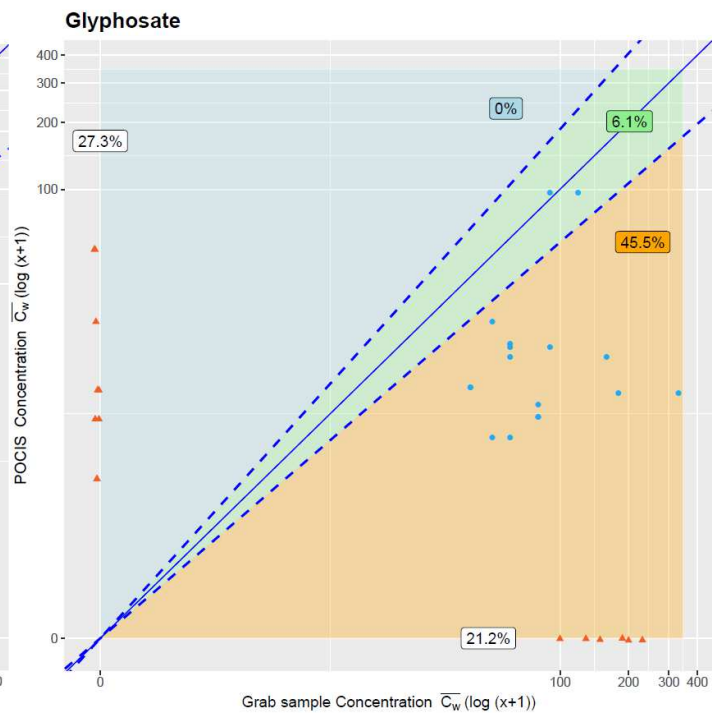
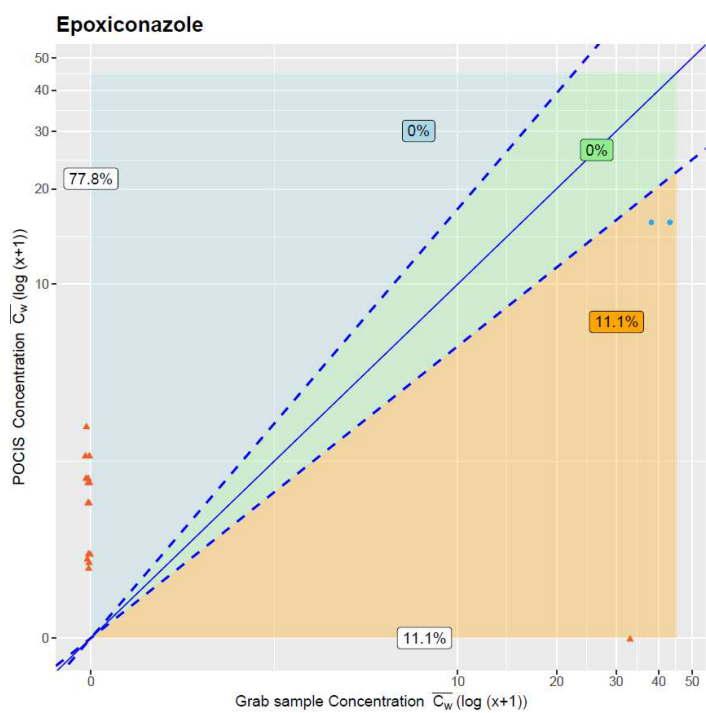
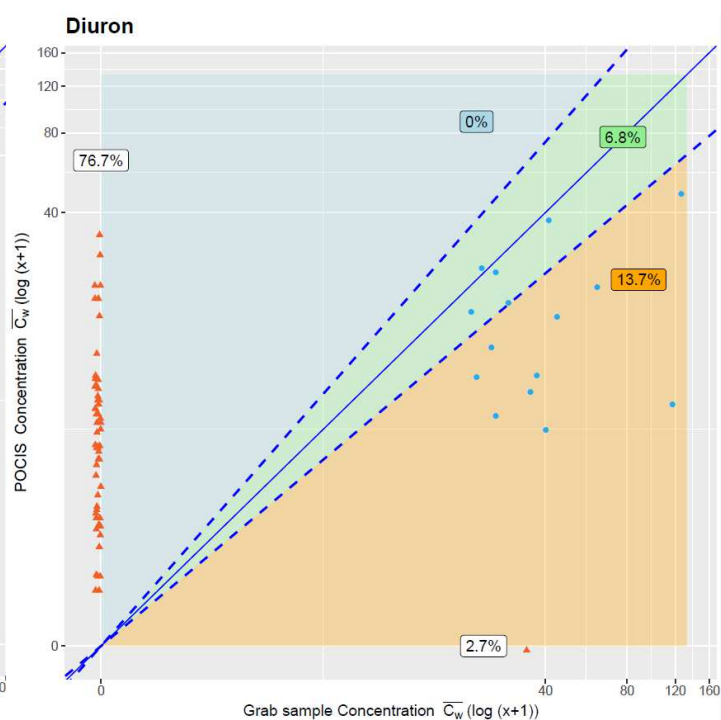
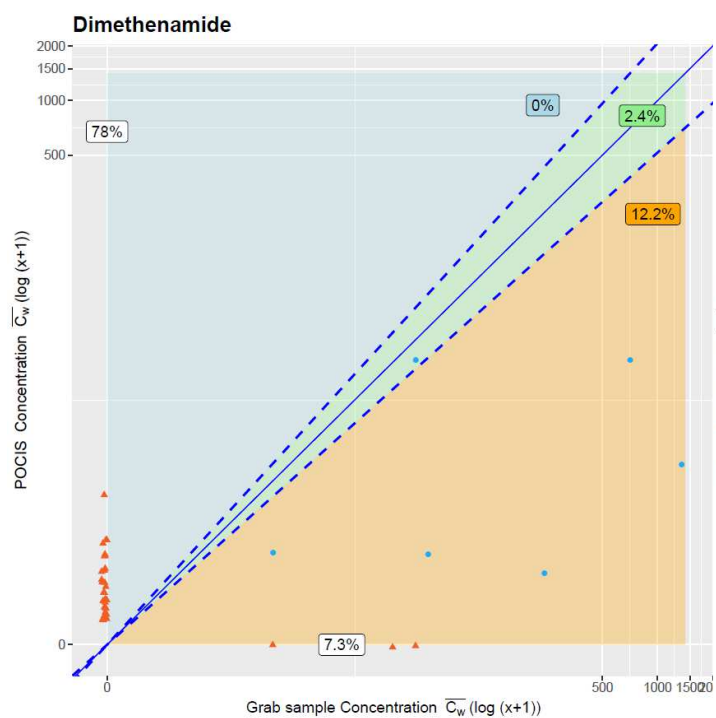


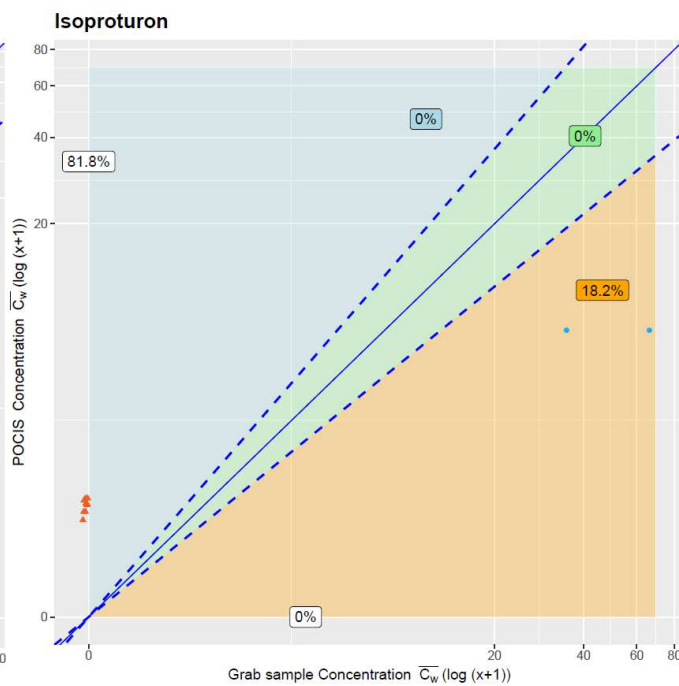
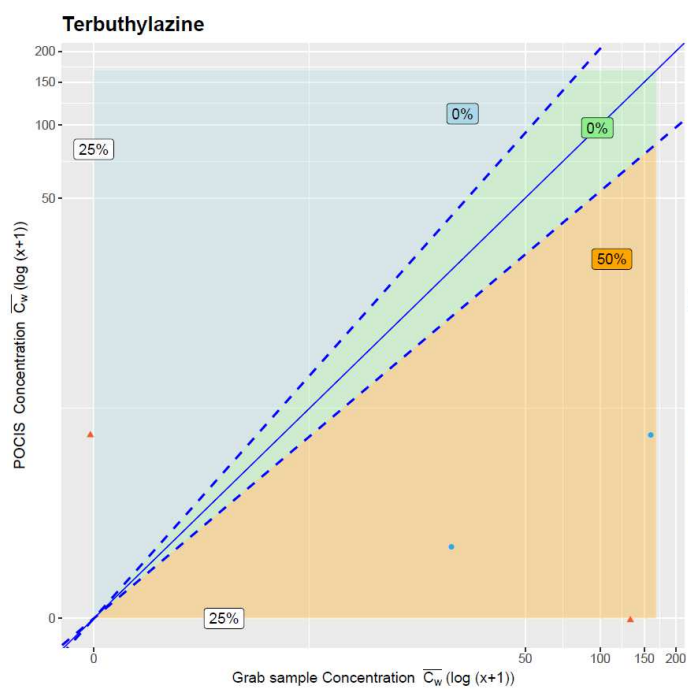
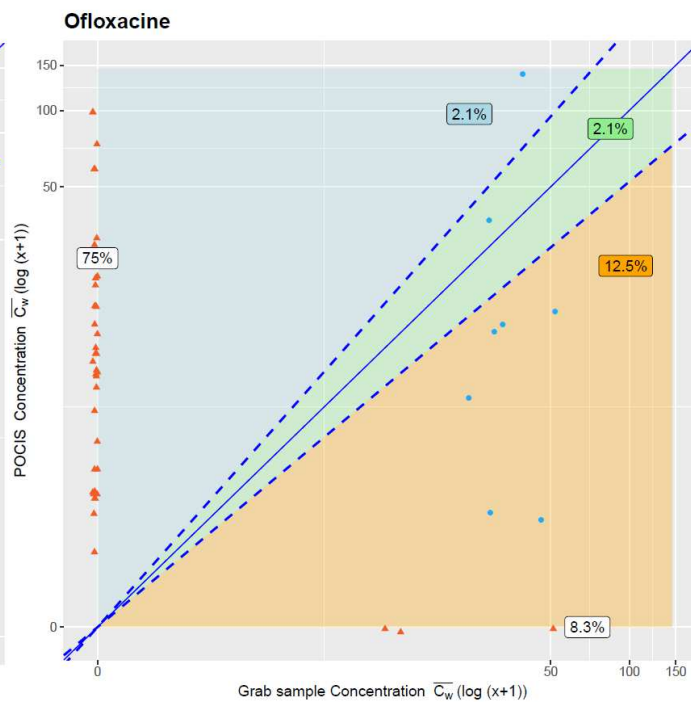
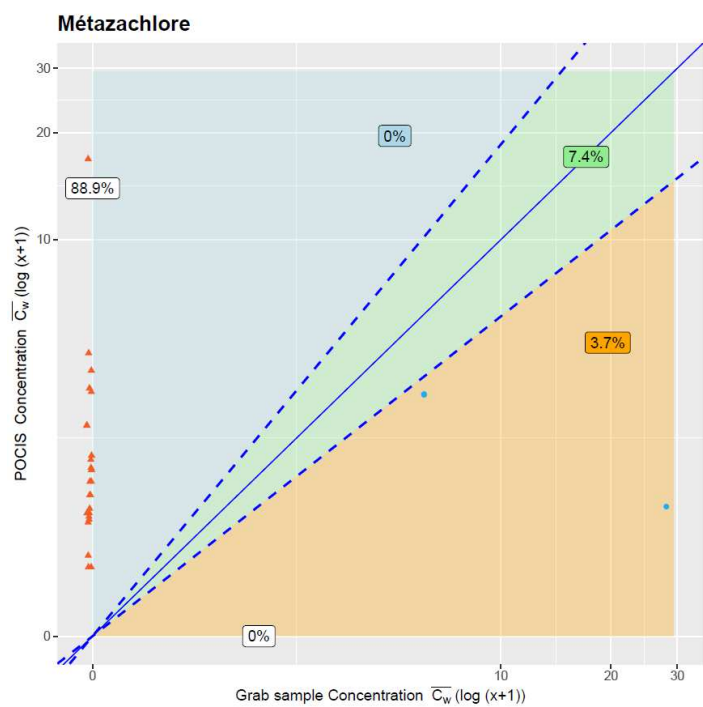


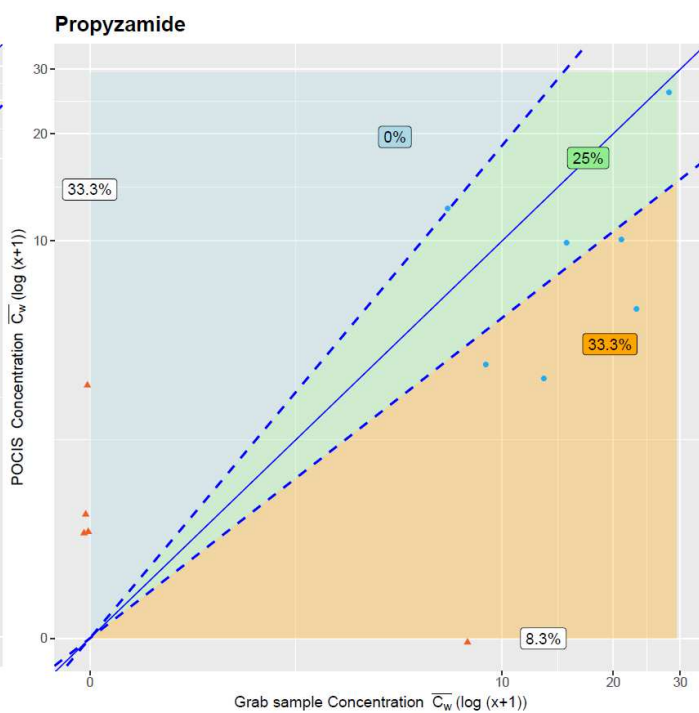
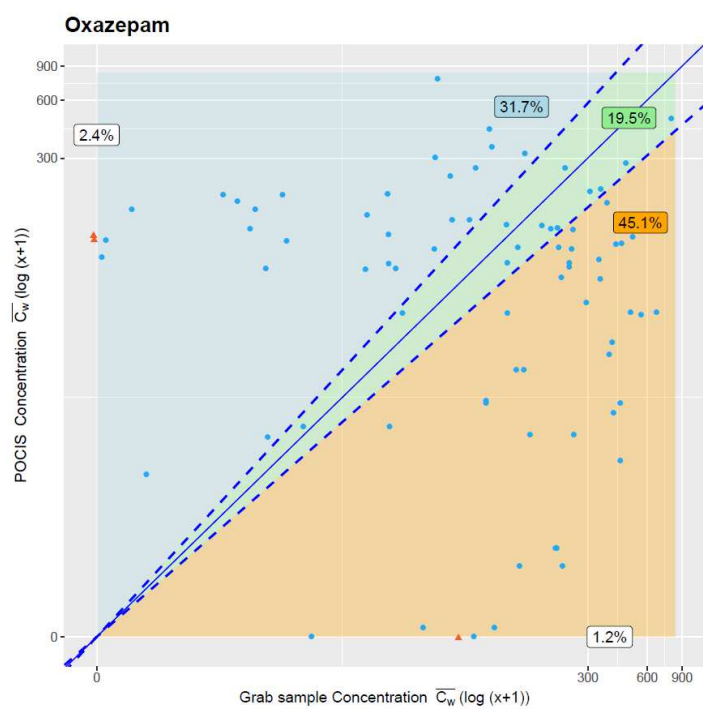
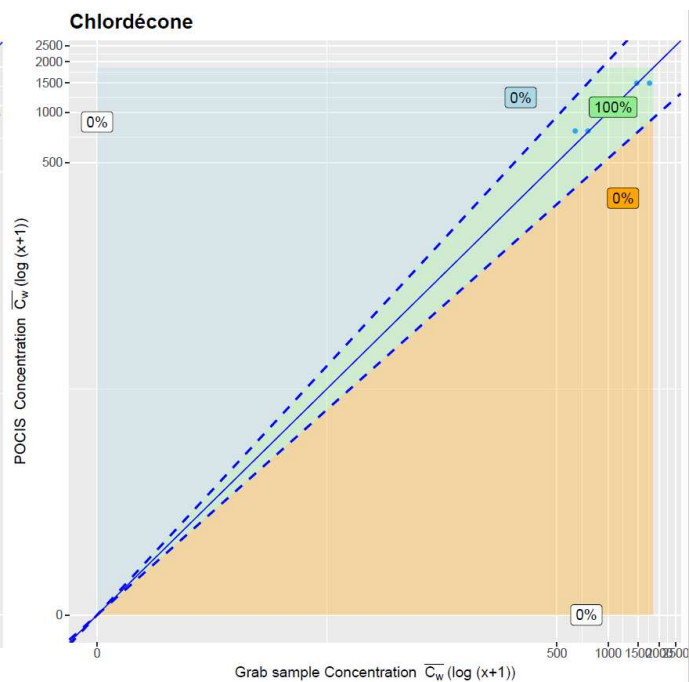
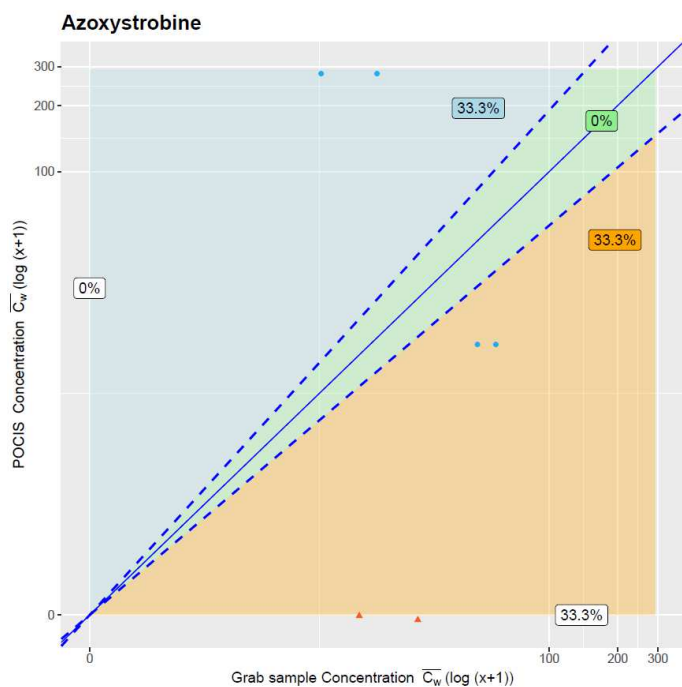




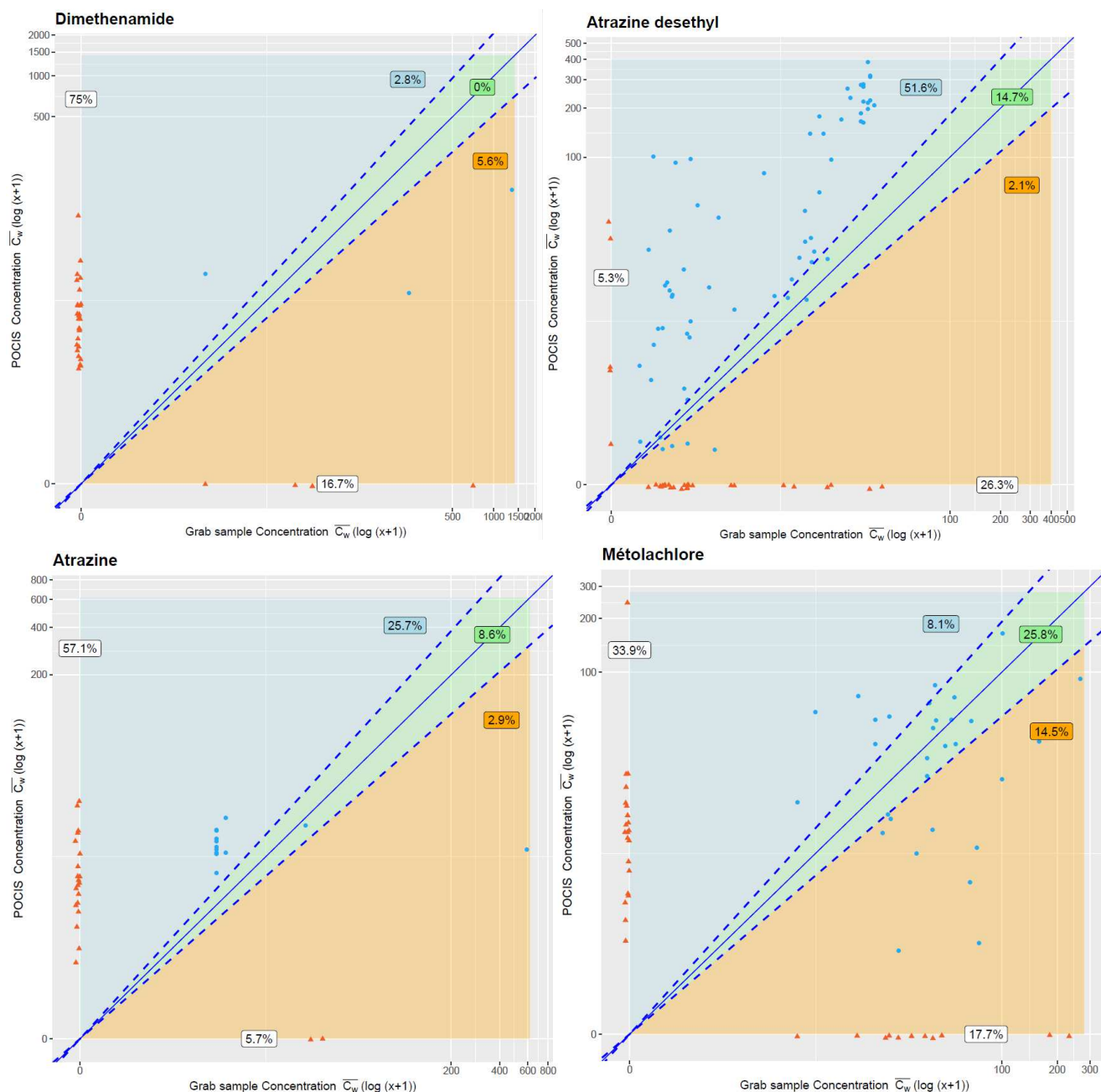


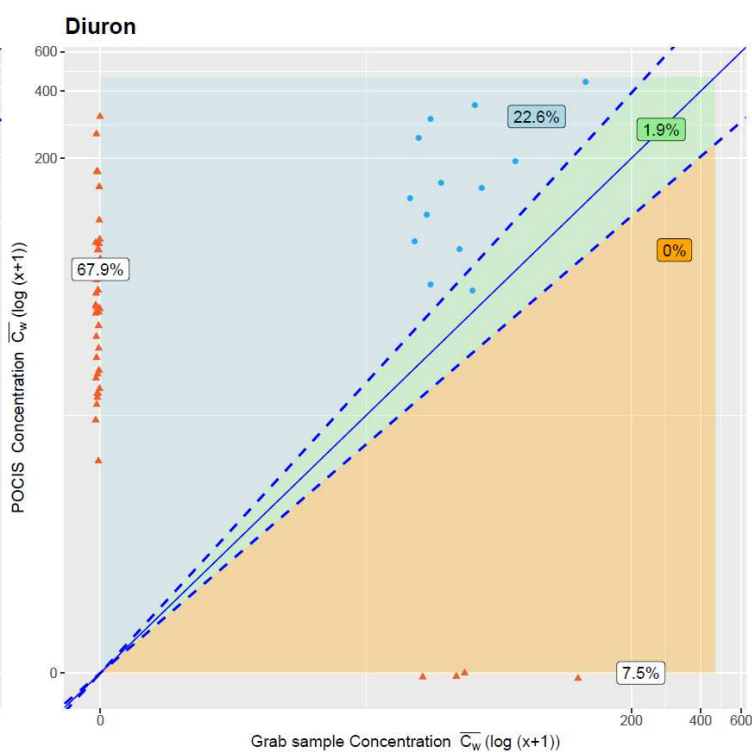
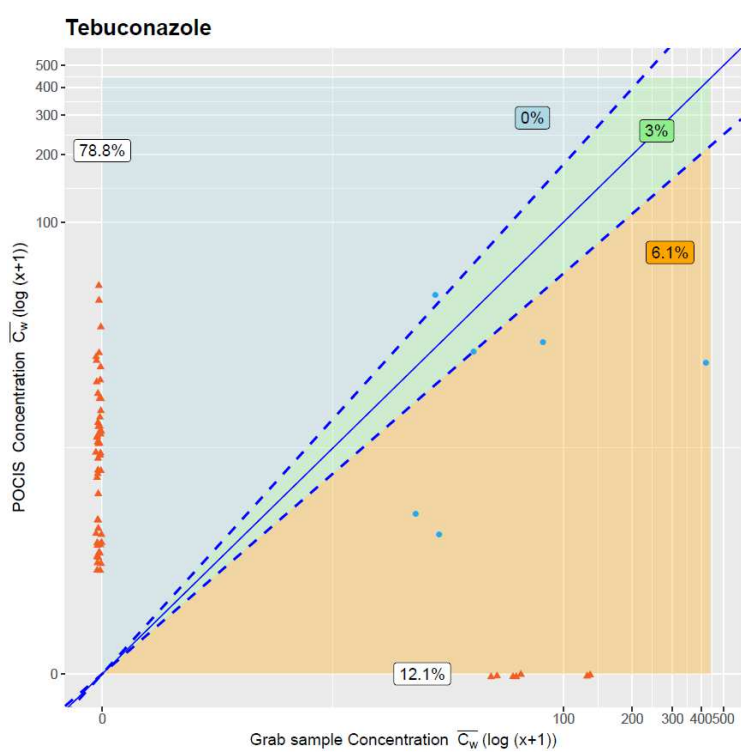
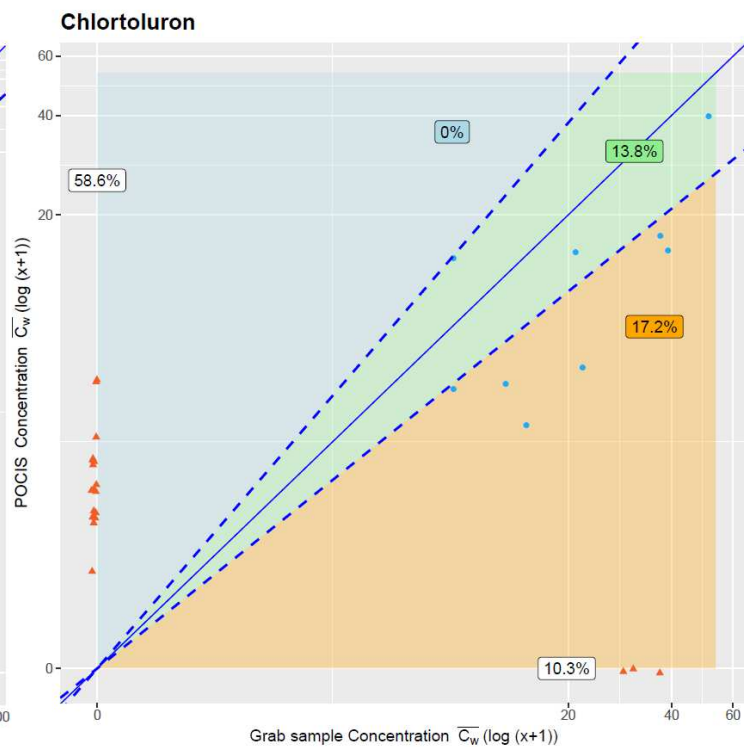
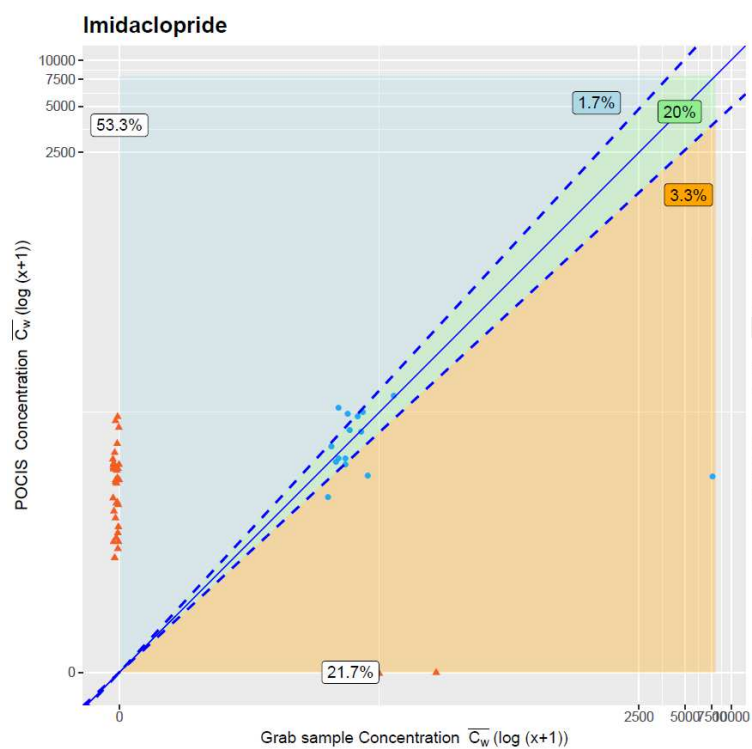


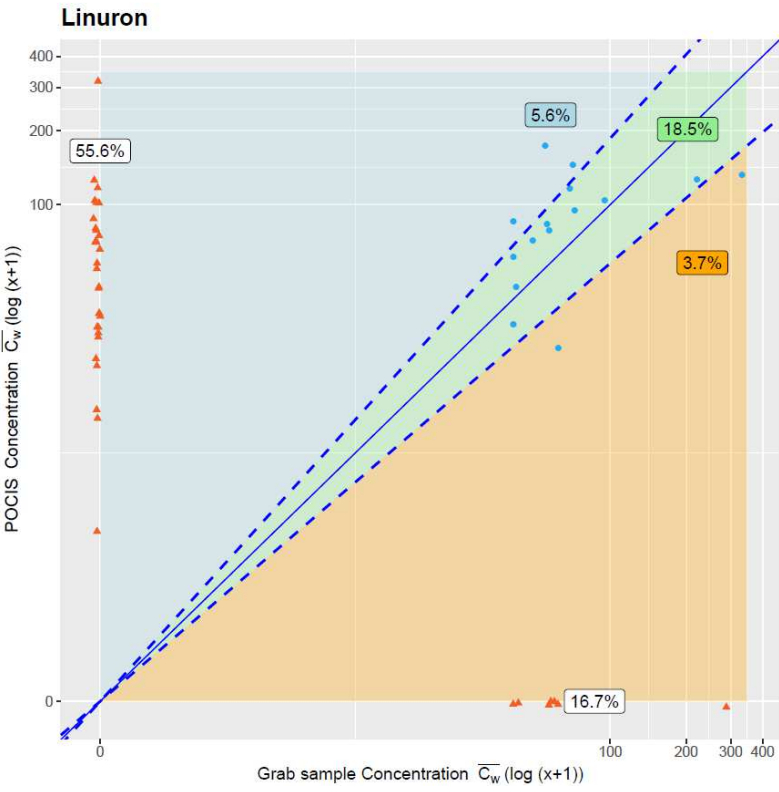




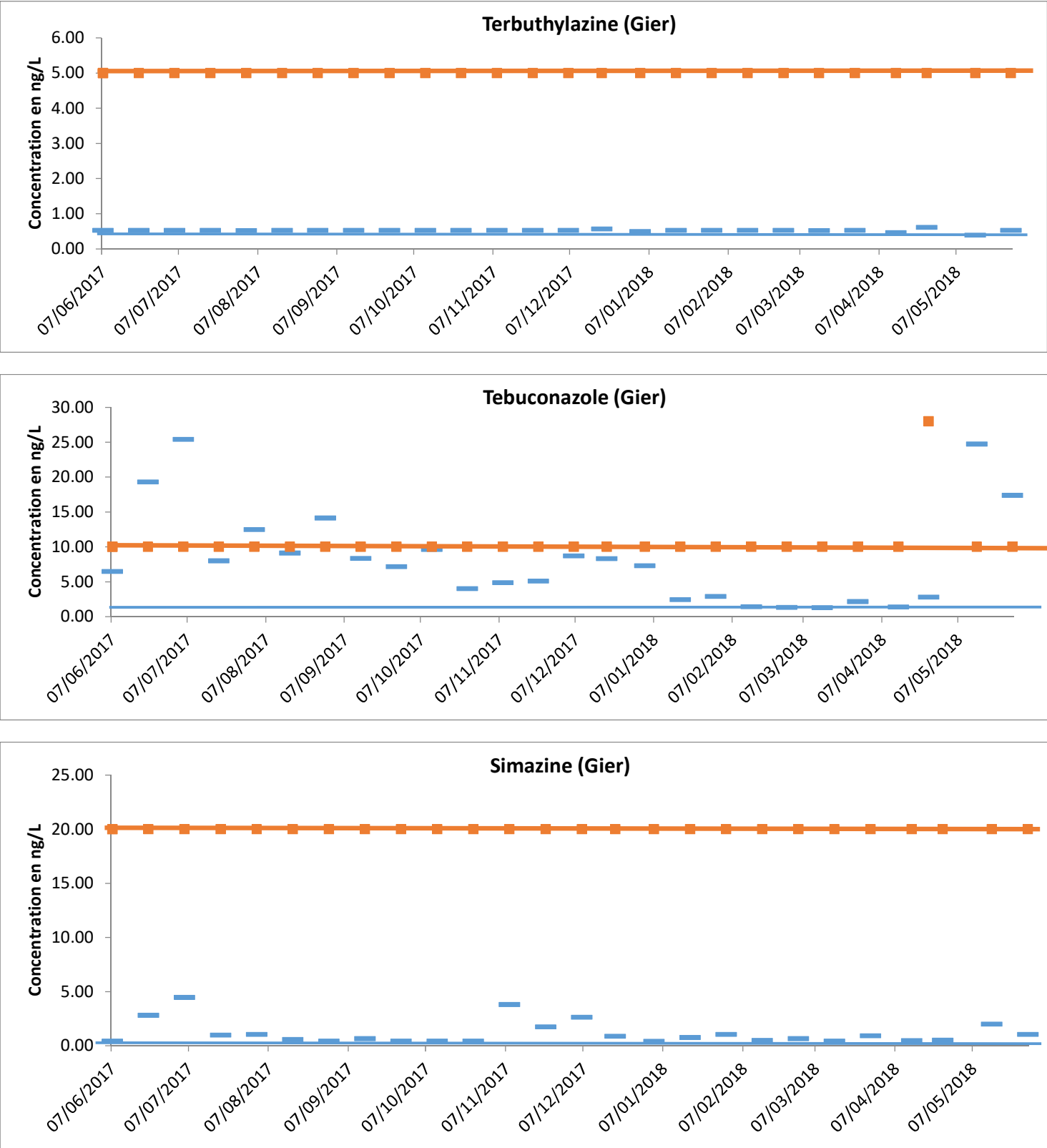
Annexe 14 : Illustration des concentrations mesurées avec les POCIS (converties avec $R_{\text{ponctuel}/\text{POCIS}}$, en ng/L, axe y) et les échantillons ponctuels (en ng/L, axe x) pour les campagnes temporelles (points bleus) ; la ligne bleue pleine correspond à la régression 1 :1 ; la zone verte correspond à Concentrations POCIS = Concentration ponctuel ; la zone orange à Concentration POCIS < Concentration ponctuel ; la zone bleue à Concentration POCIS > Concentration ponctuel. Les pourcentages sur les axes X et Y correspondent au nombre de données uniquement quantifiées avec le POCIS ou le ponctuel pour une même campagne (triangles oranges).

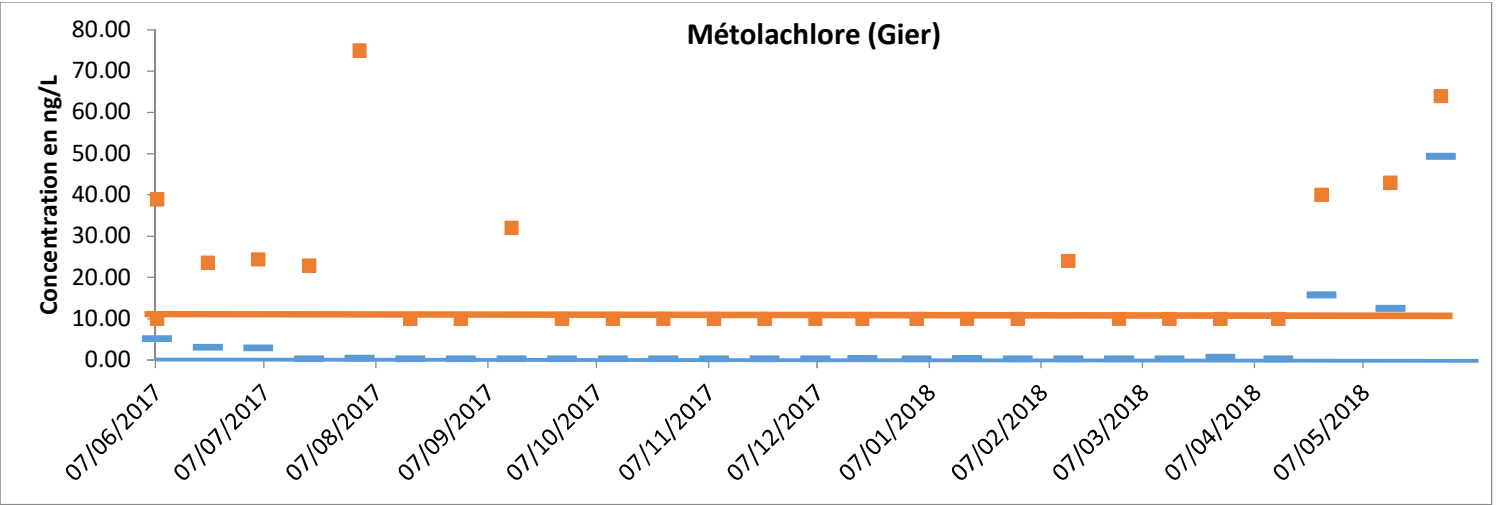
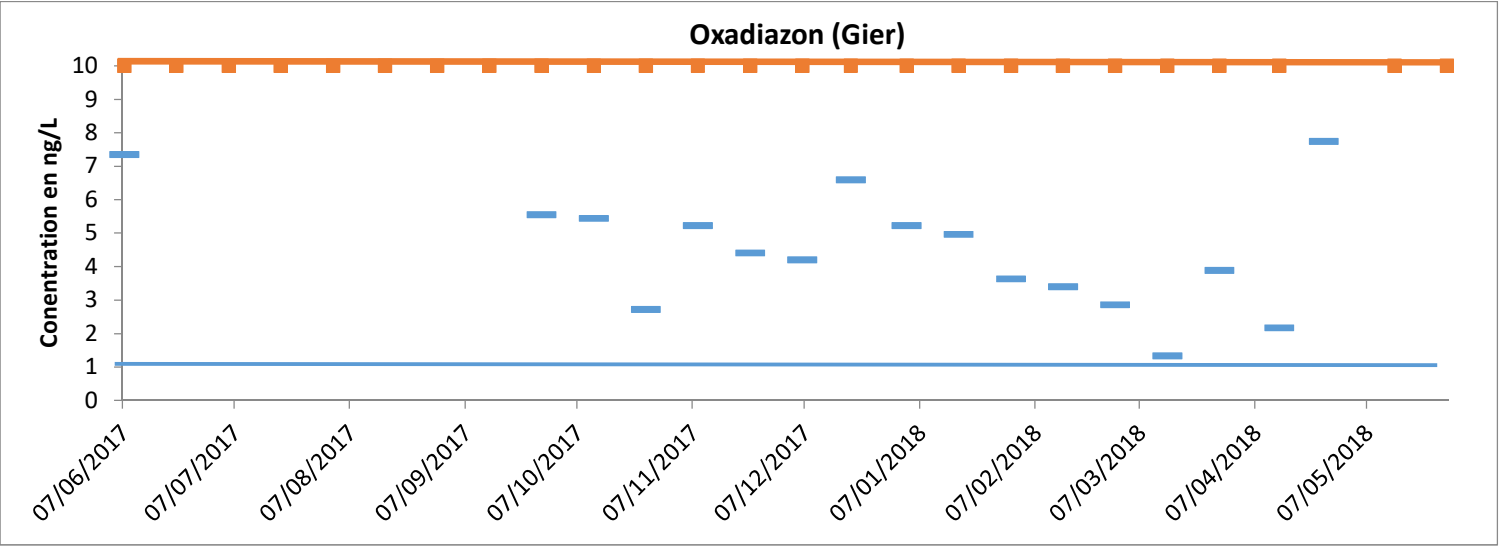
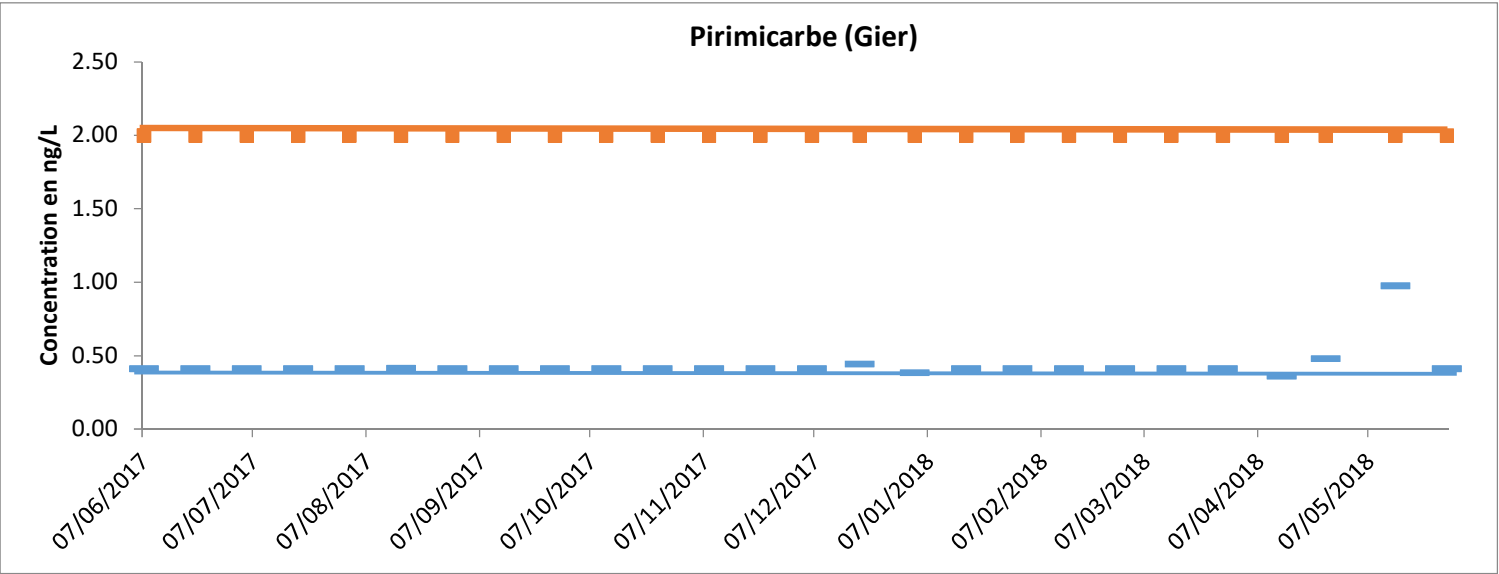


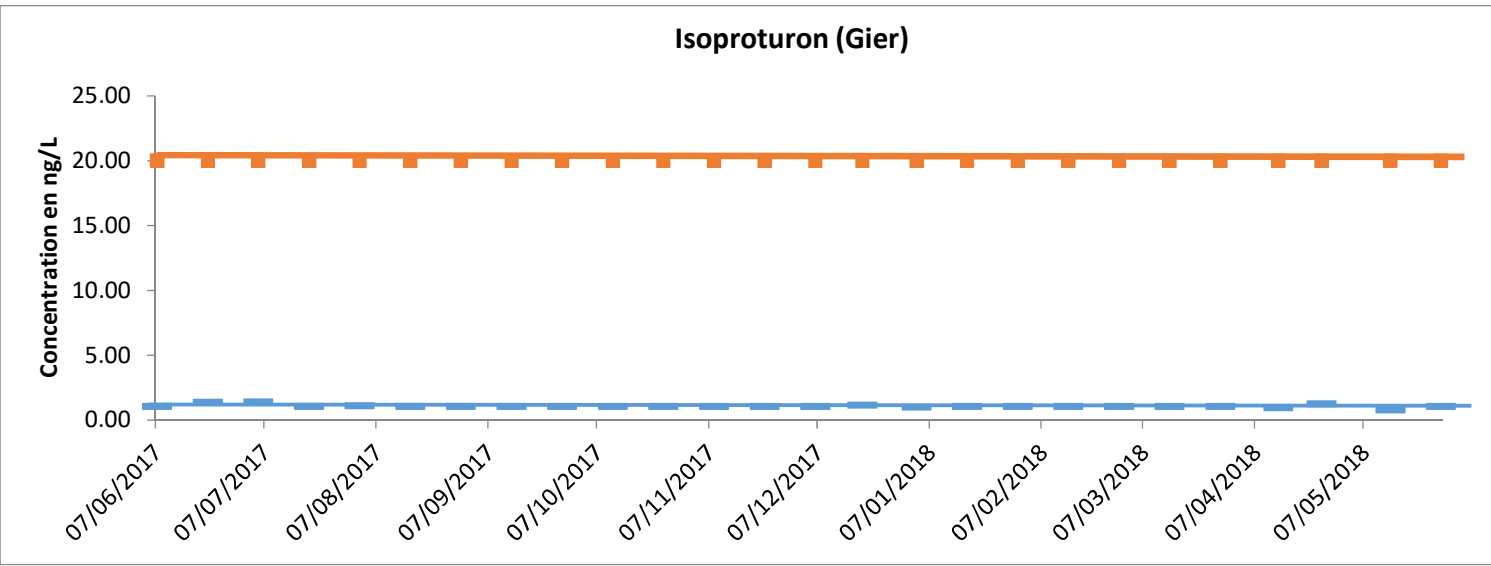
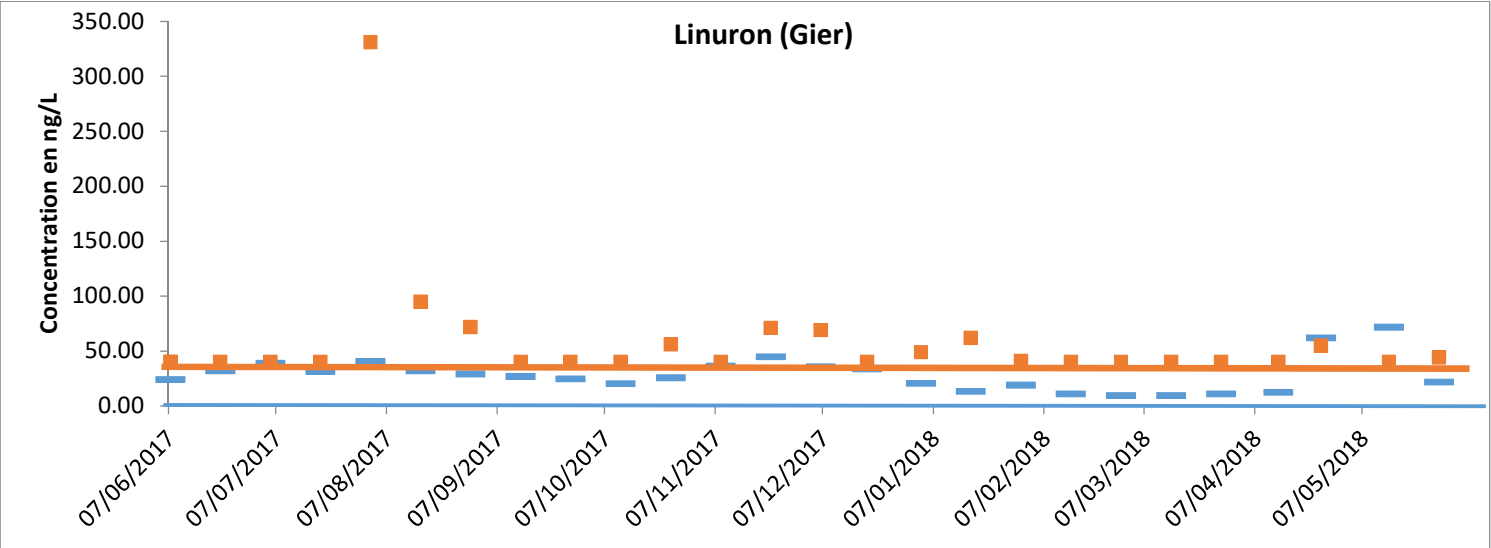
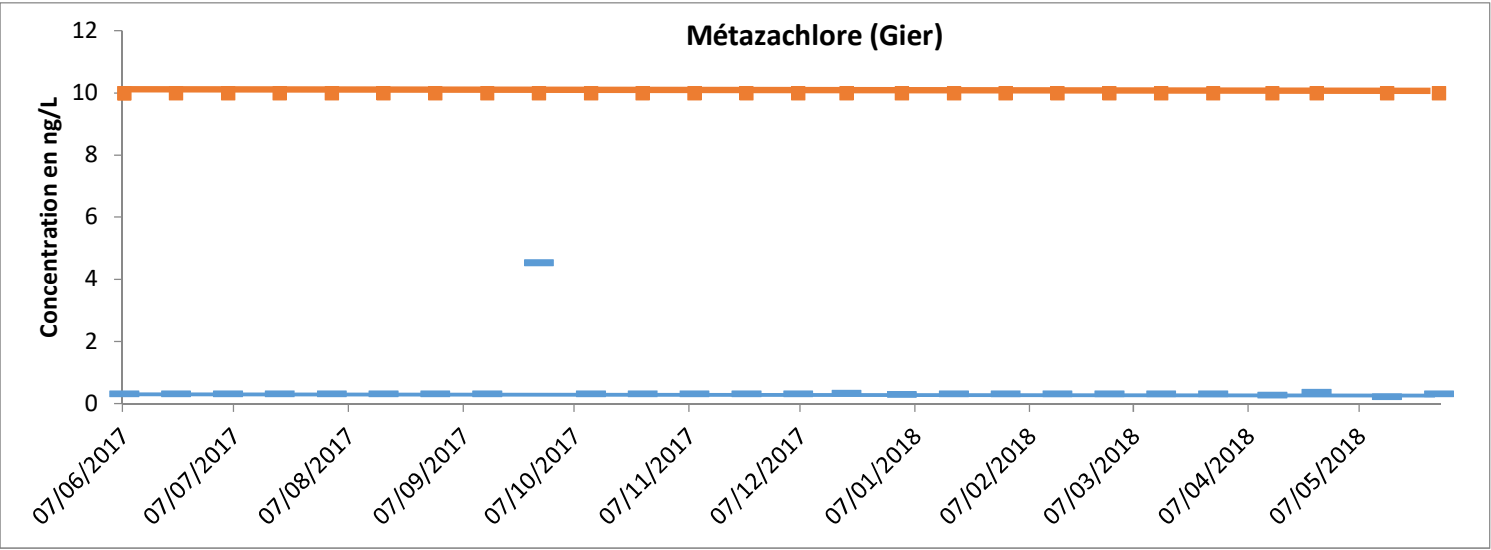


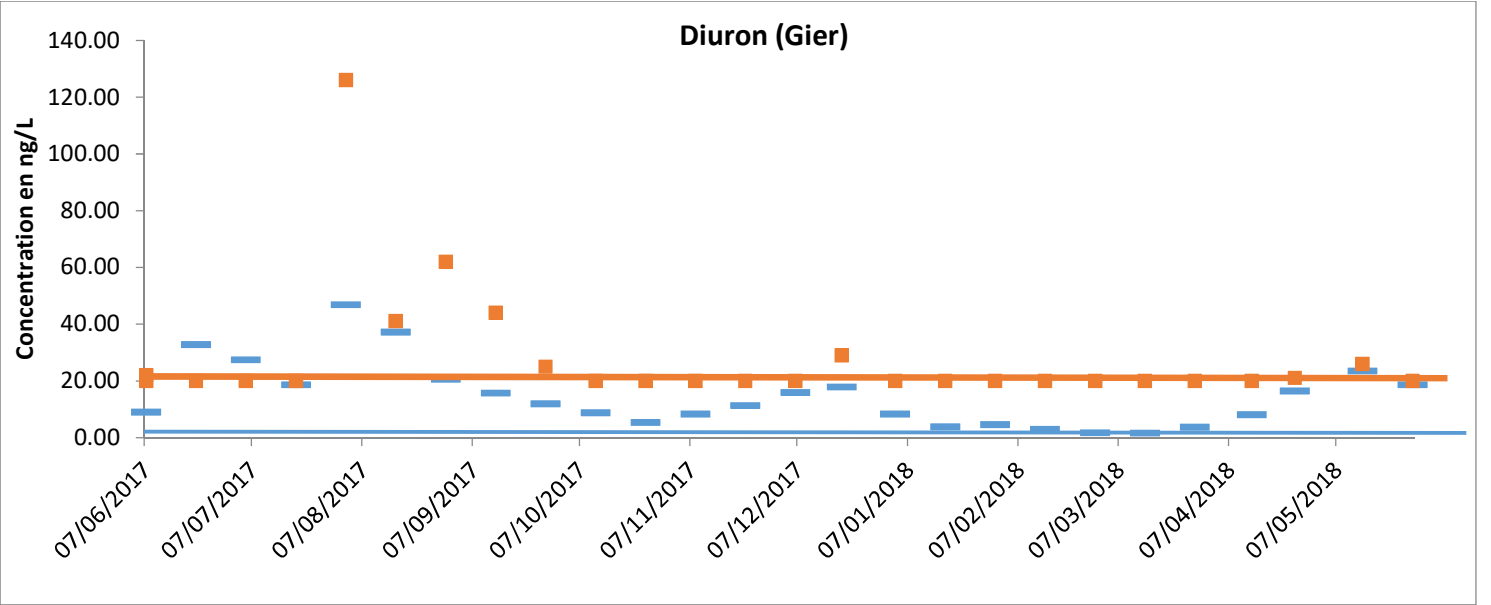
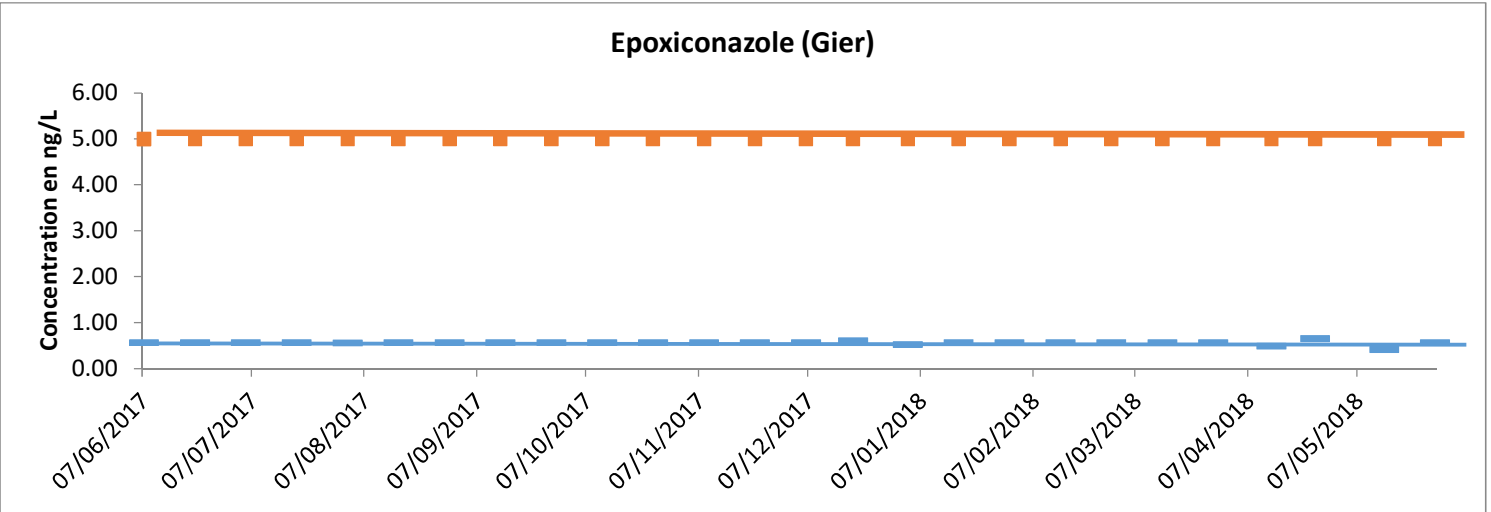
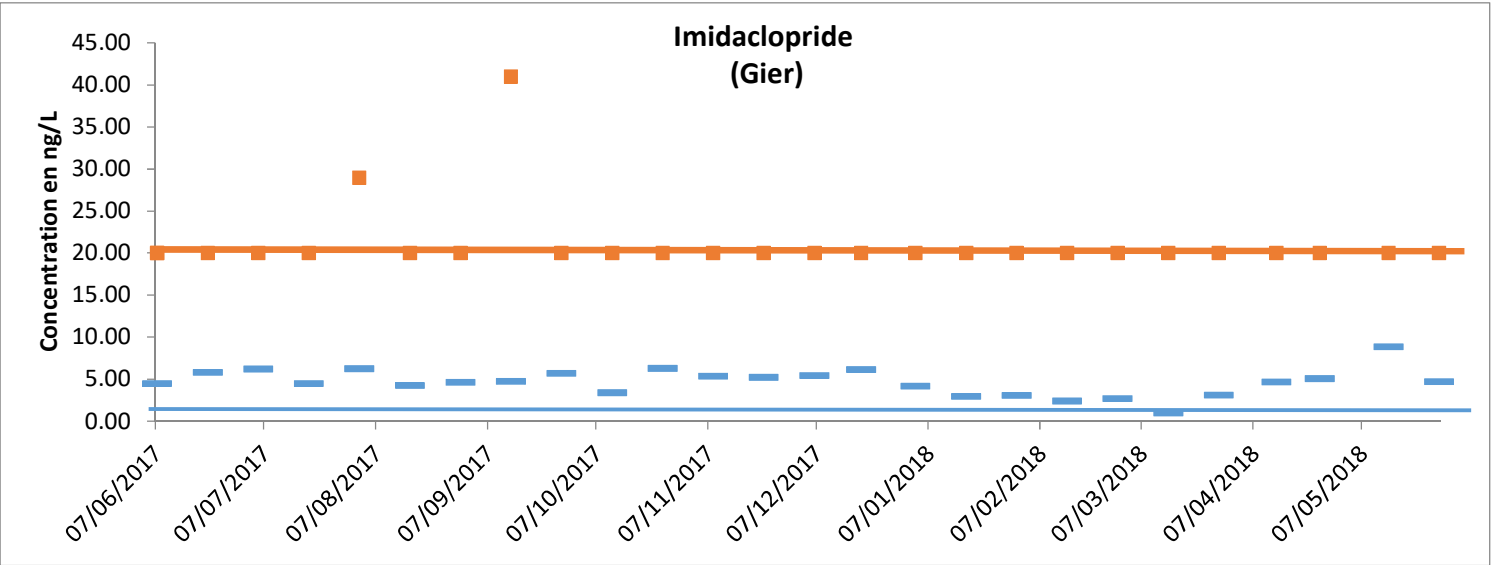


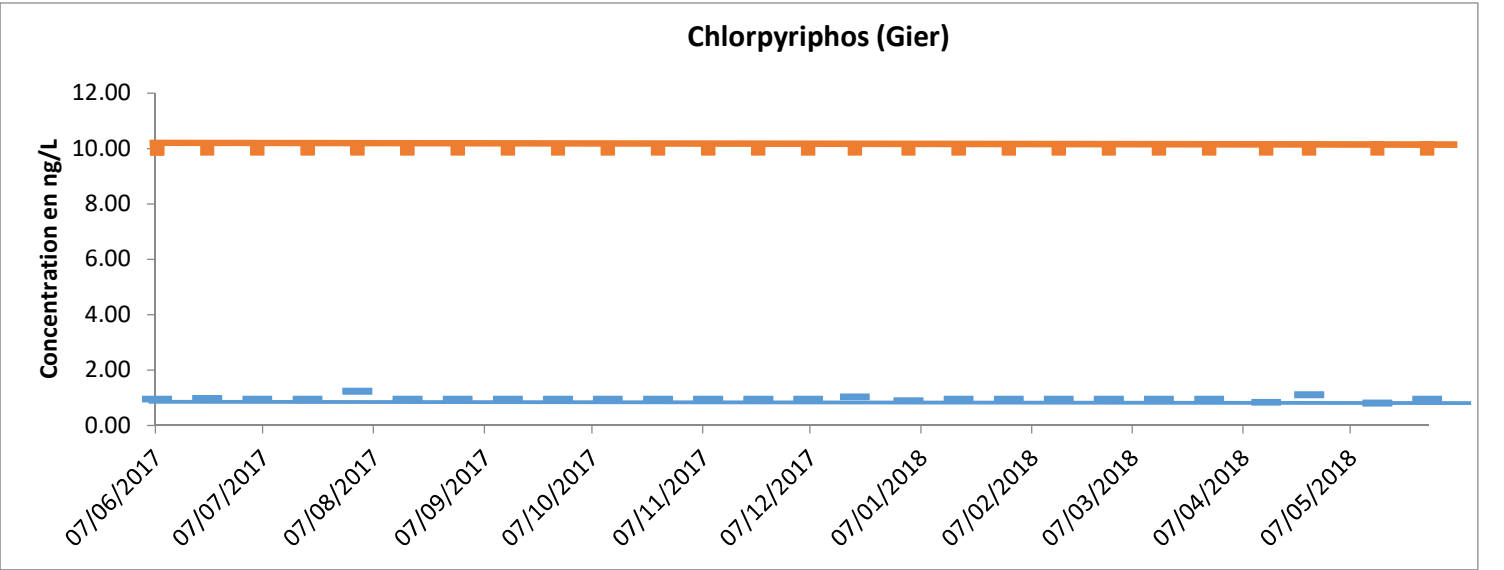
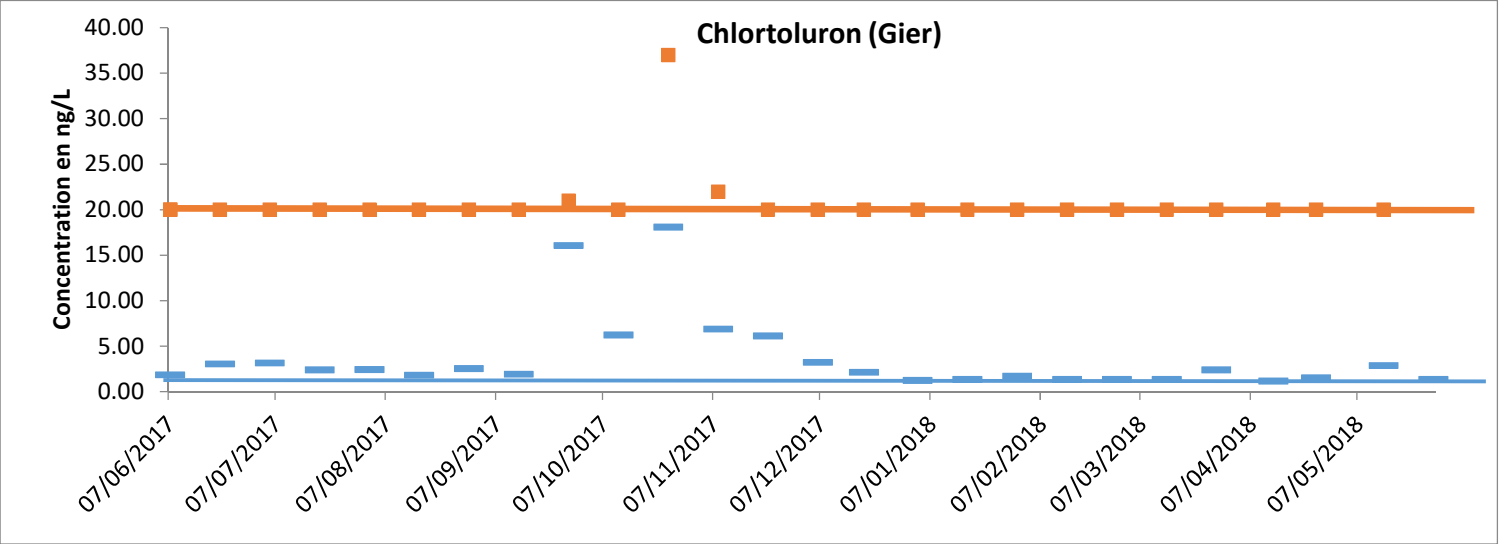
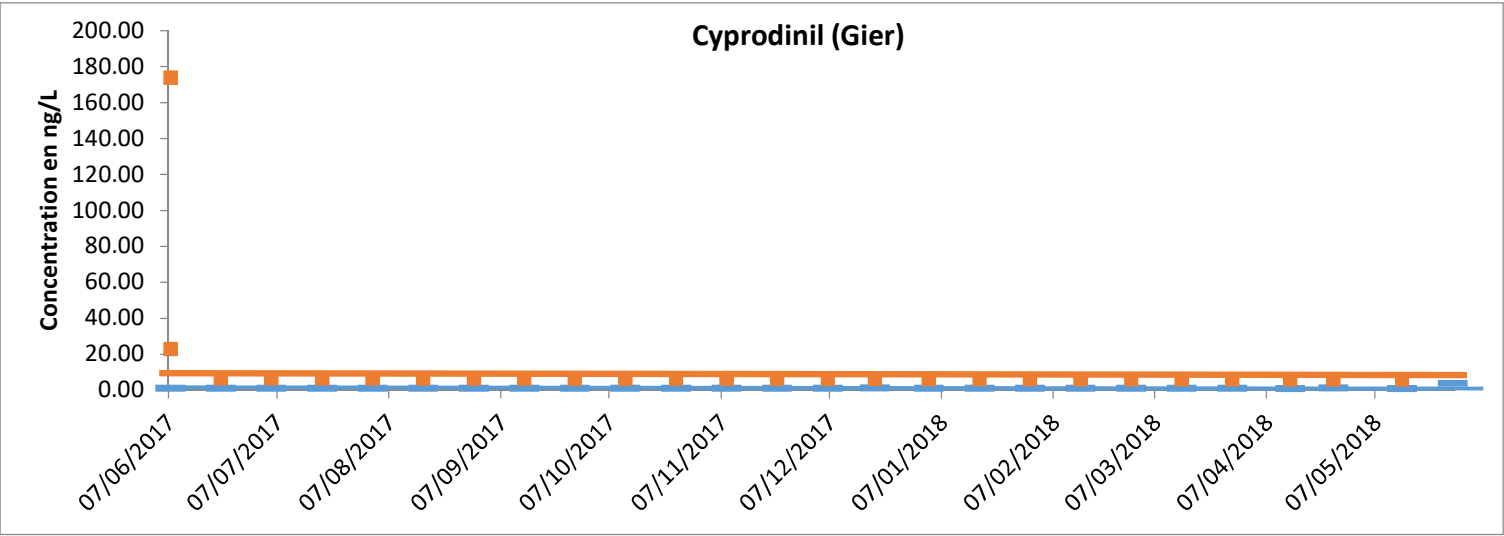
Annexe 15 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site du Gier avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

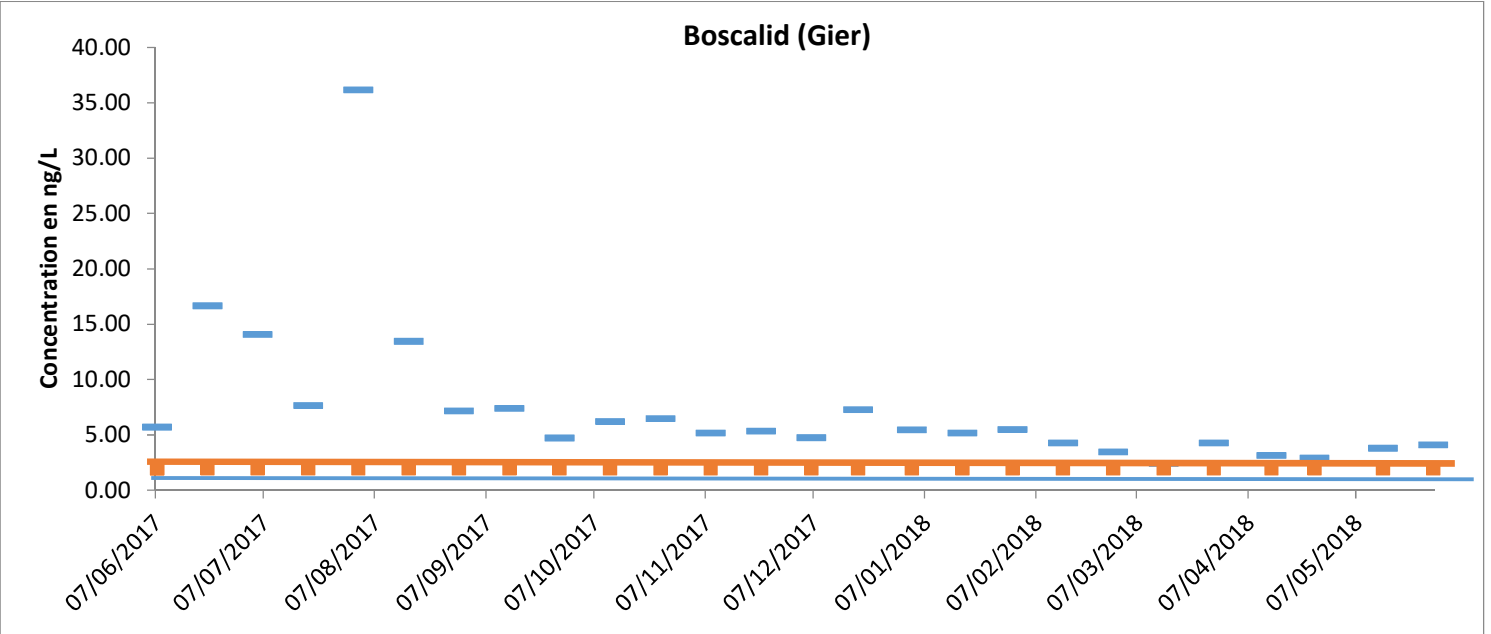
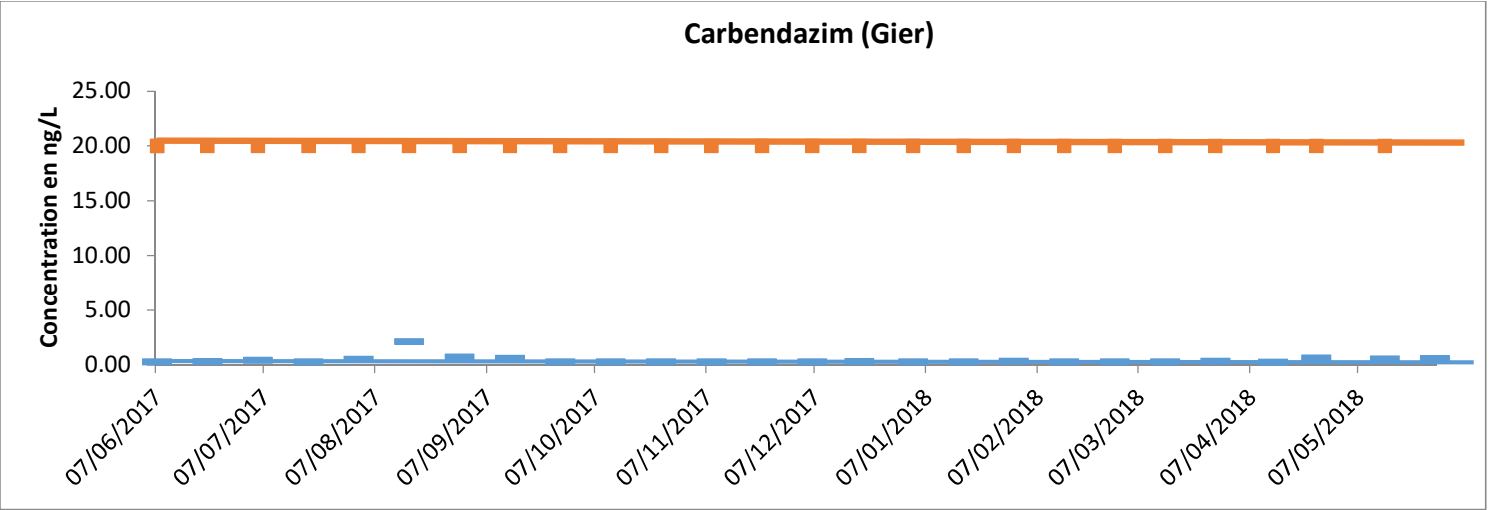
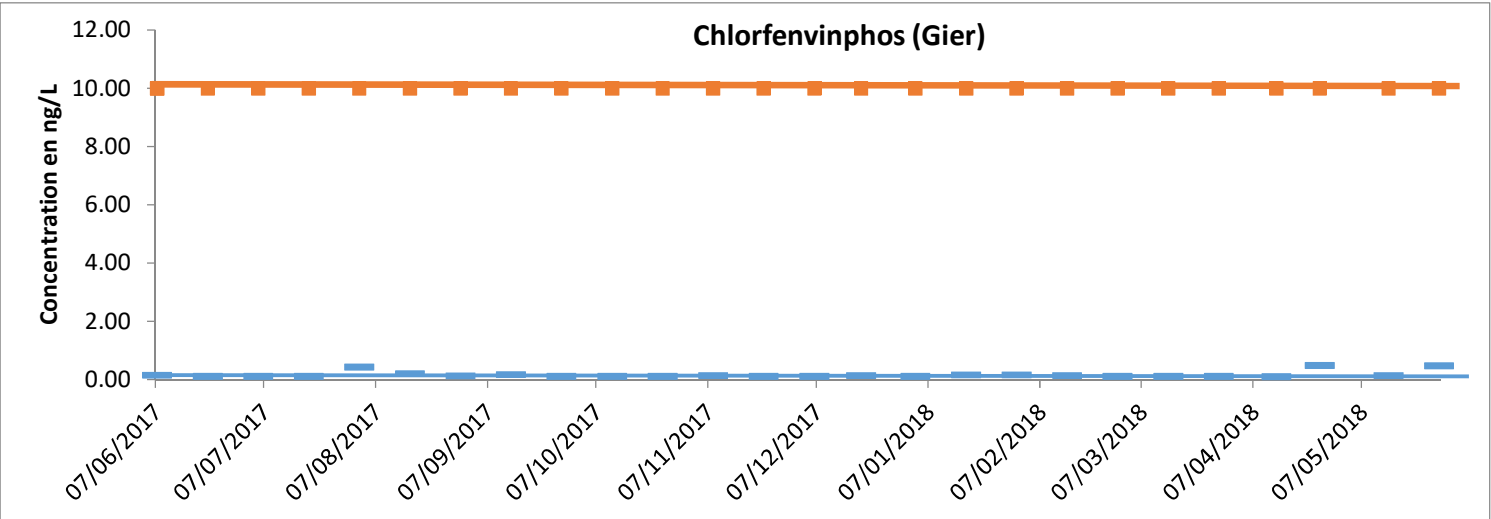


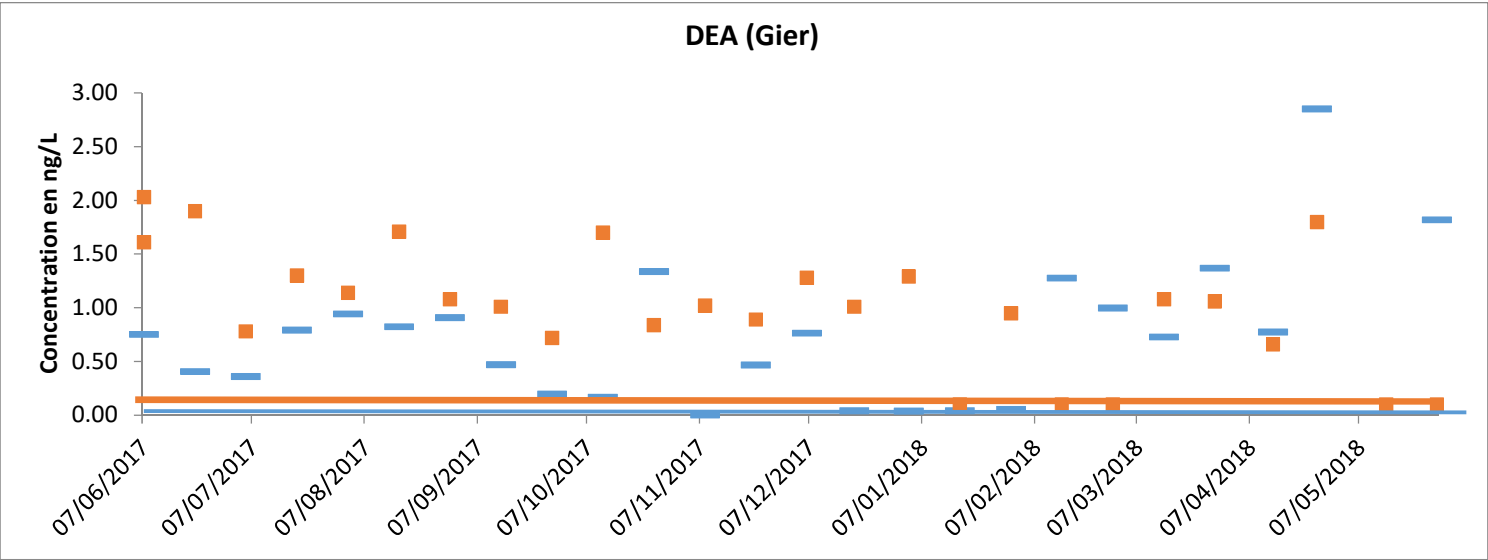
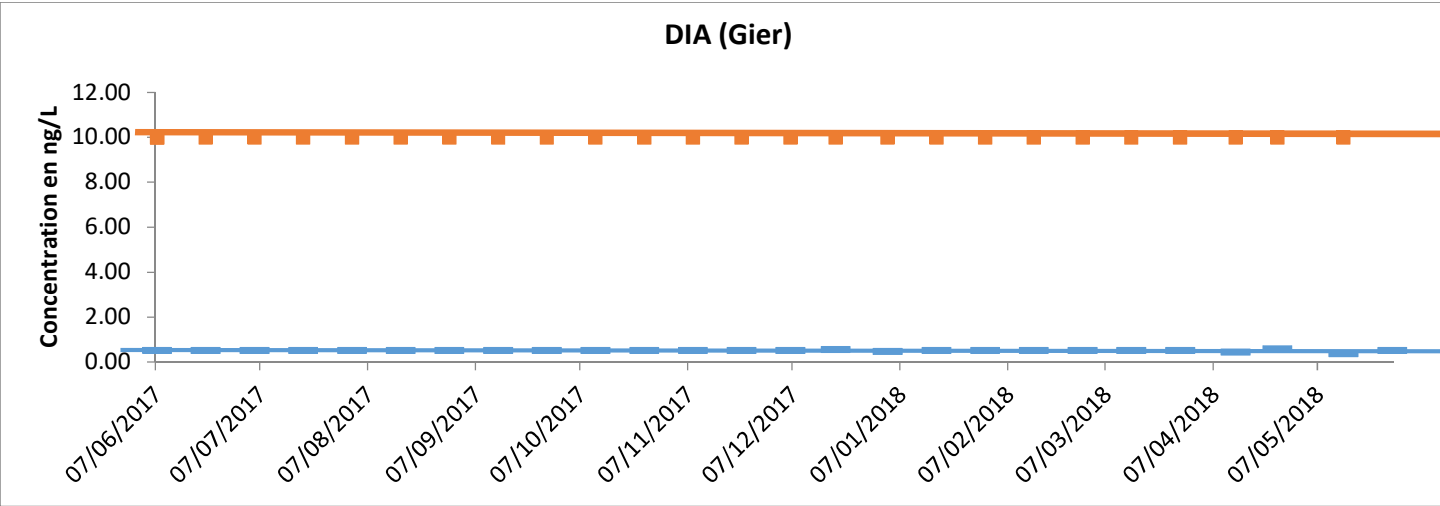
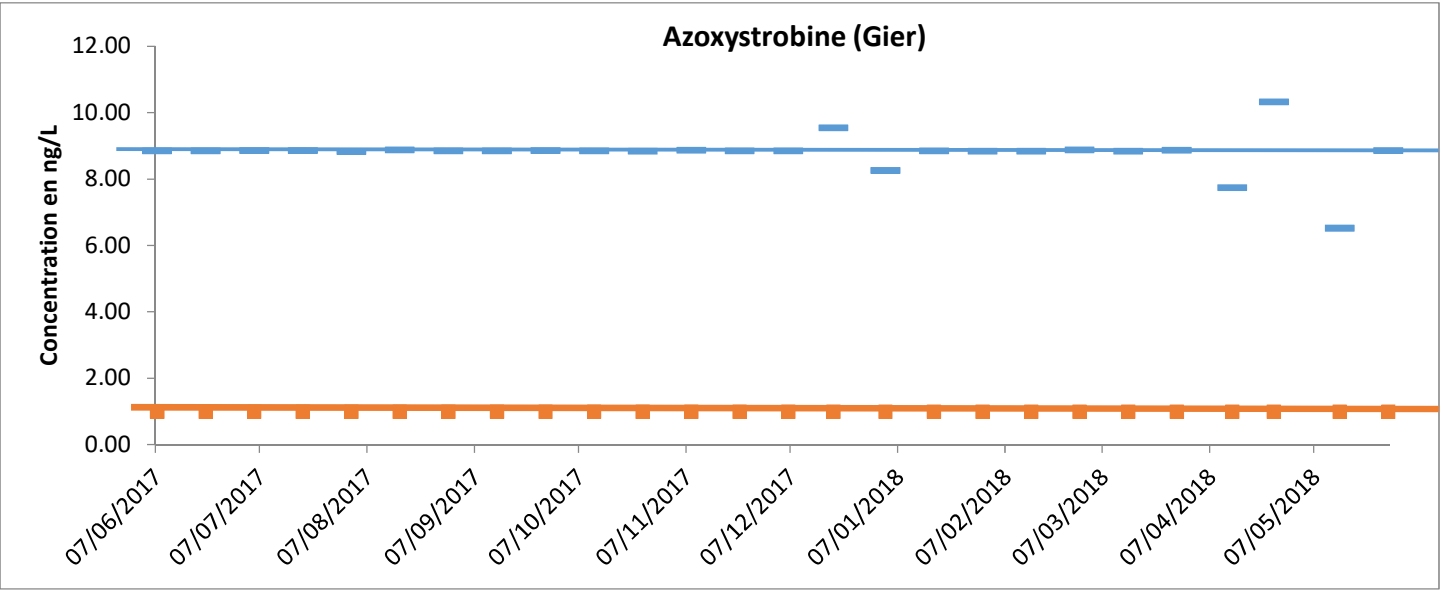


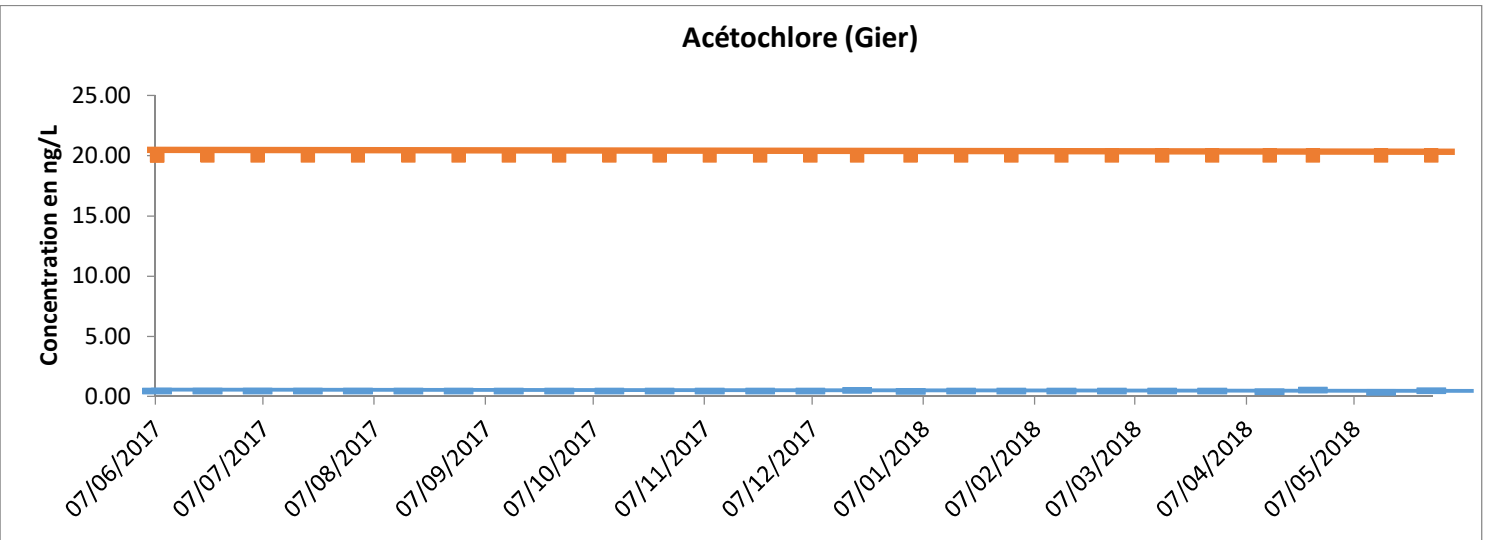
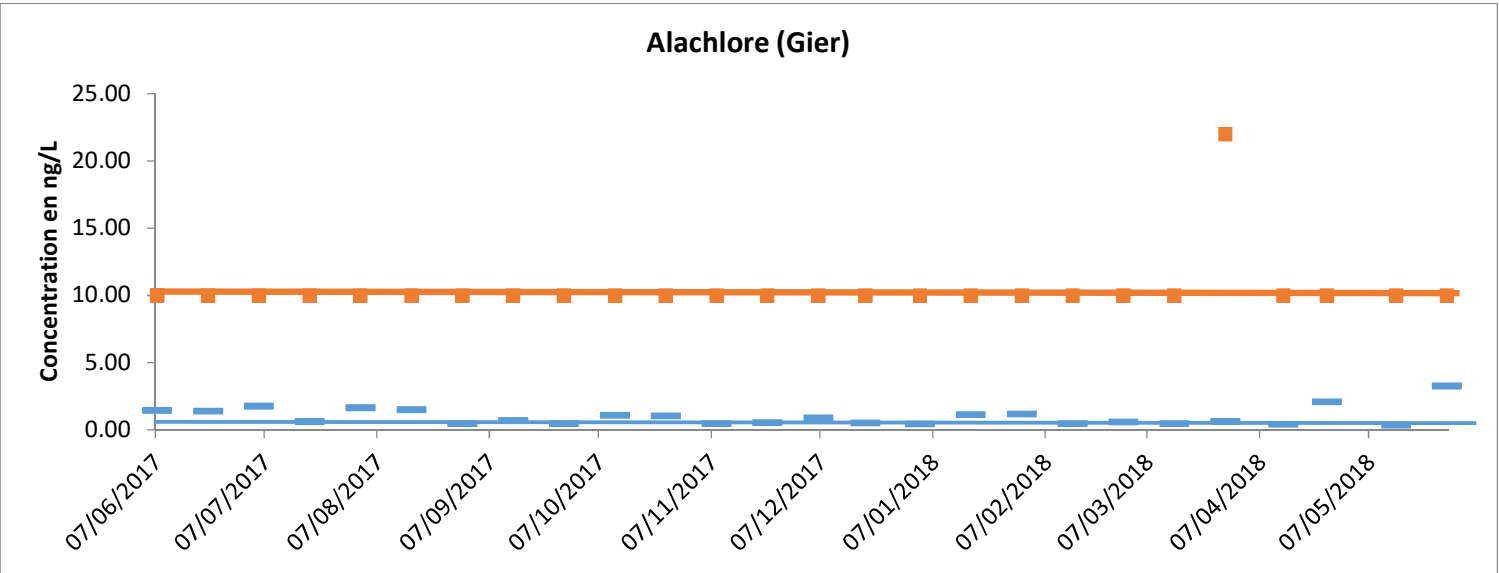
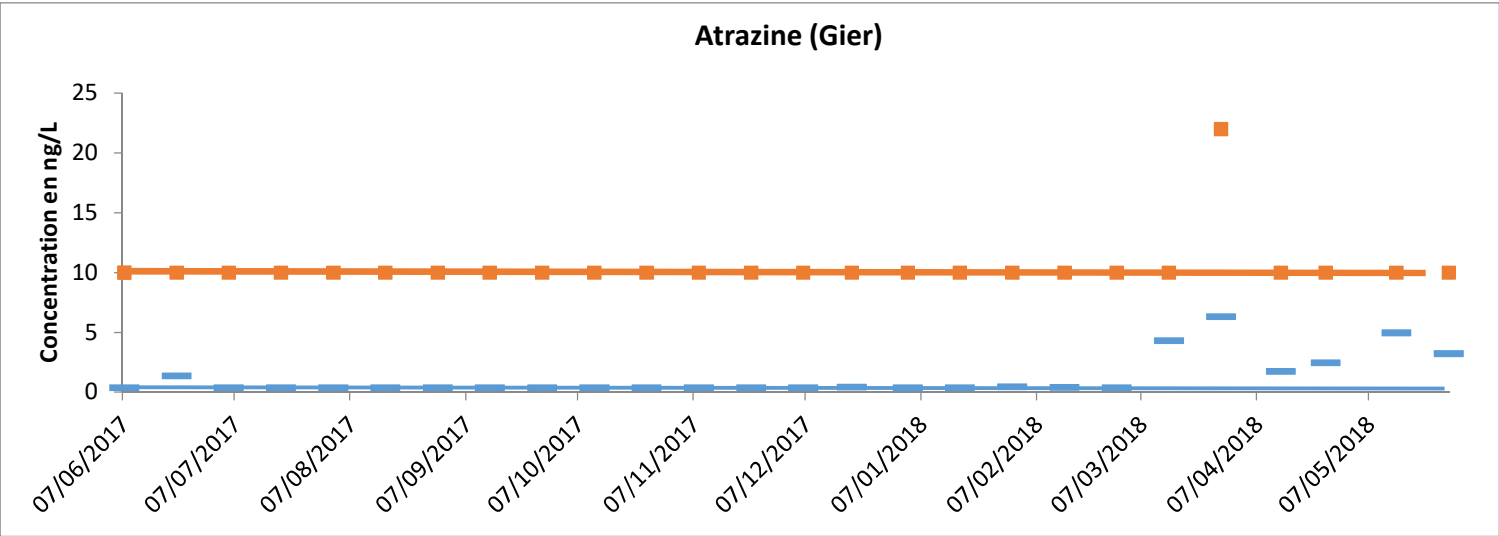




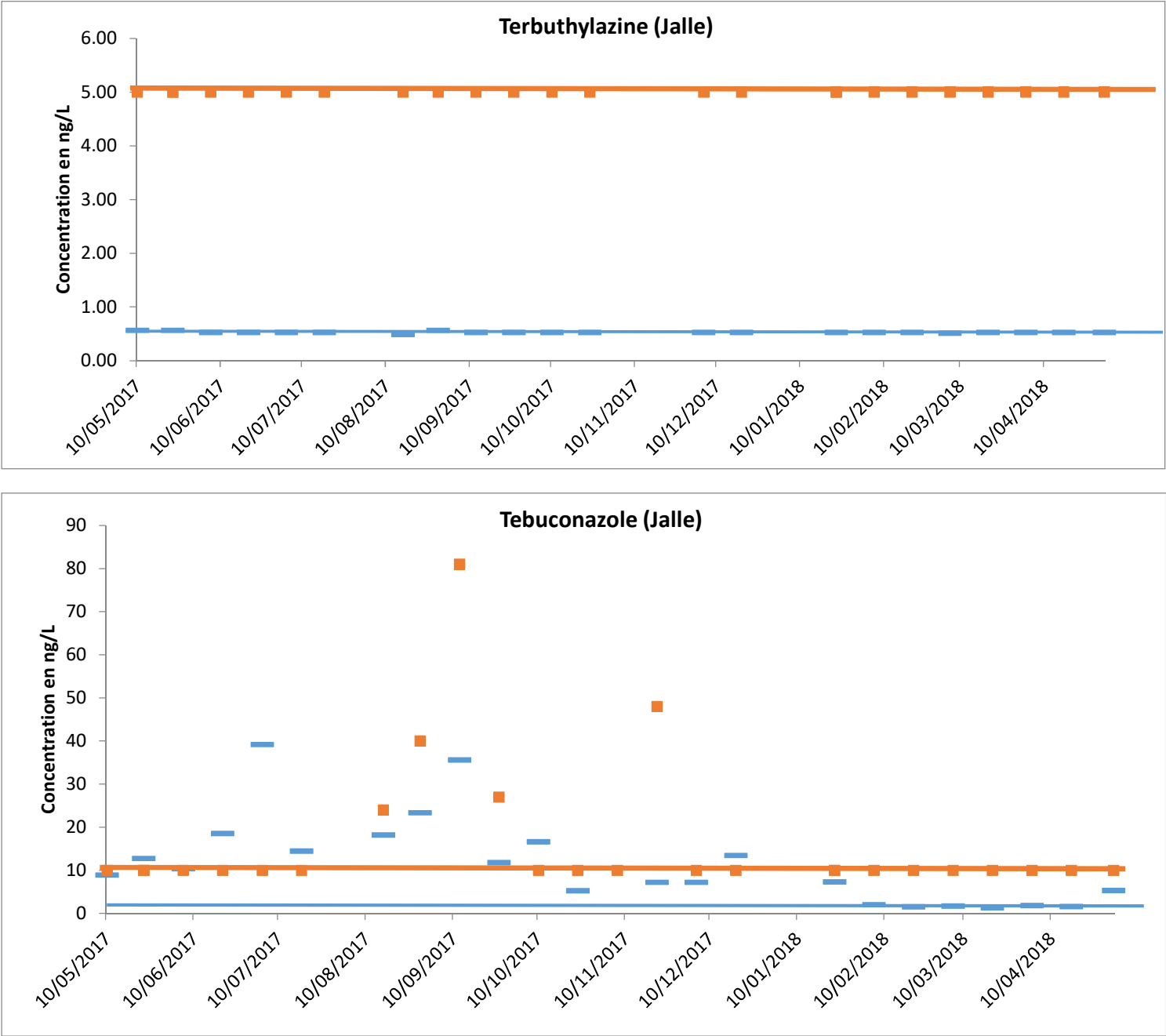


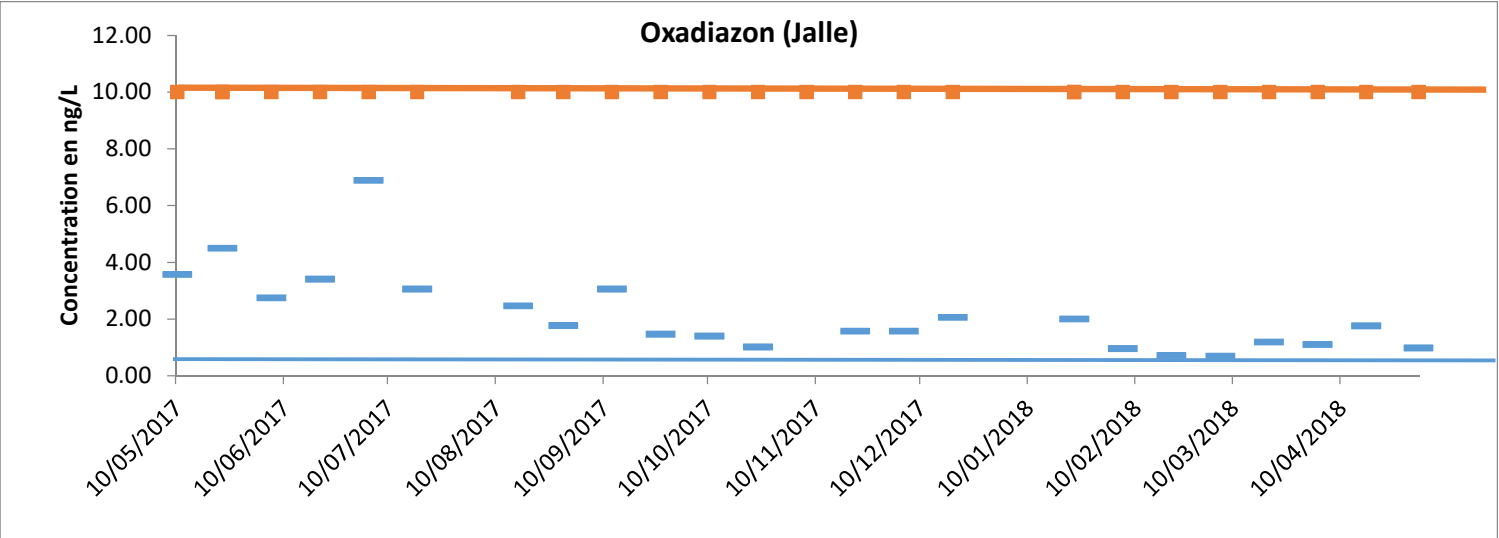
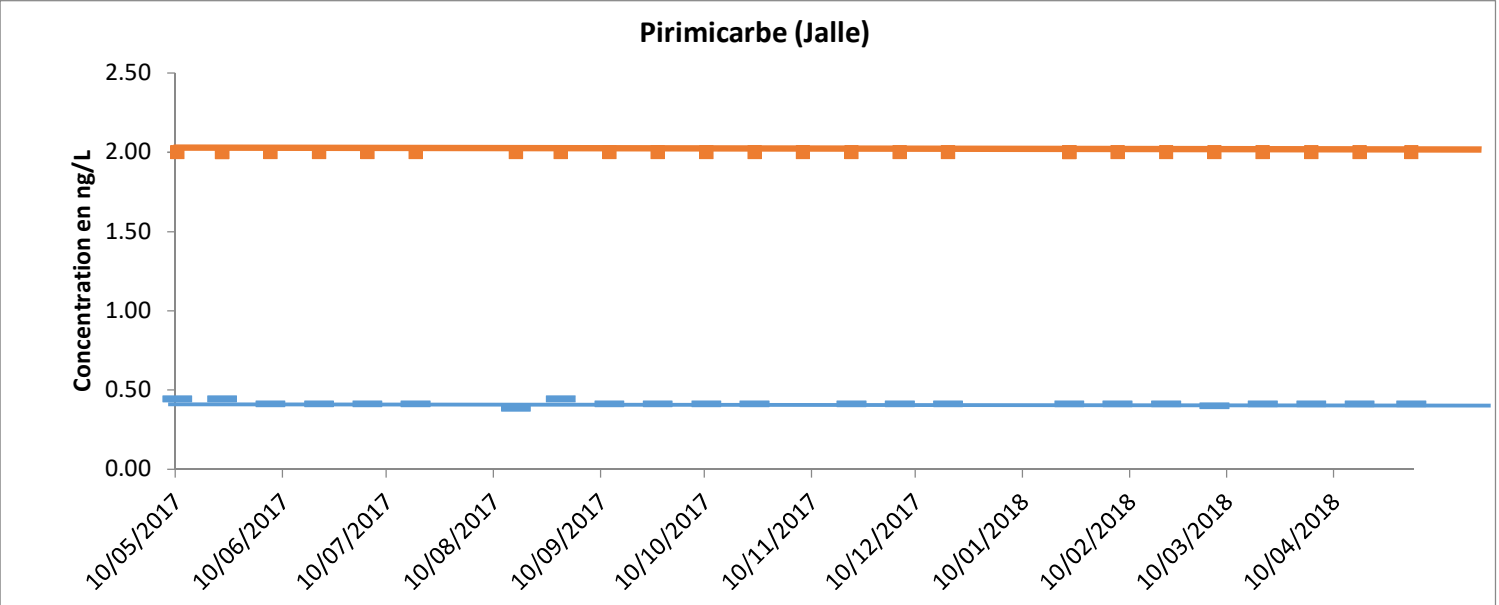
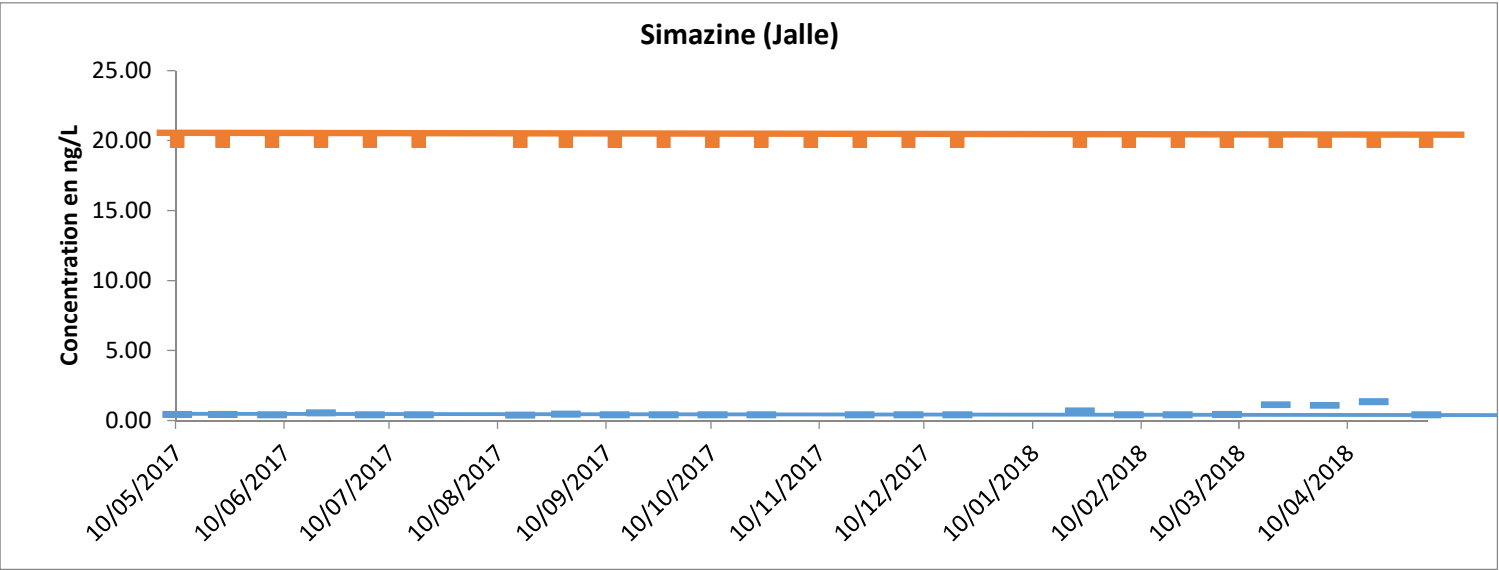


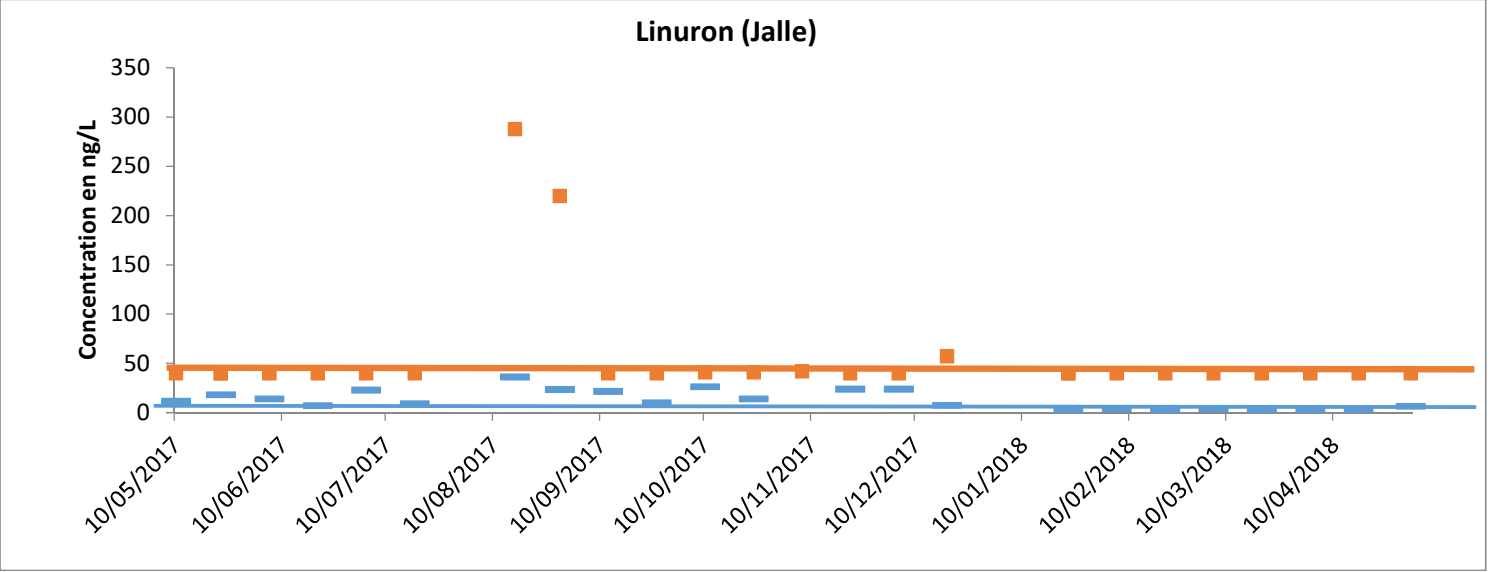
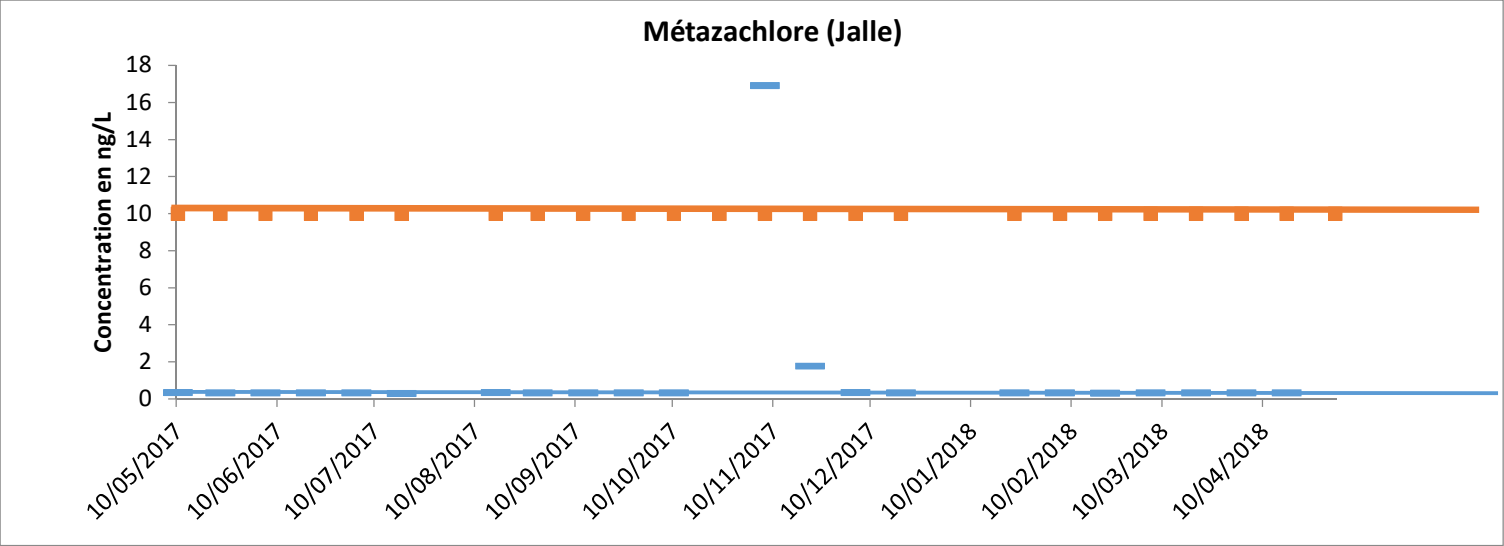
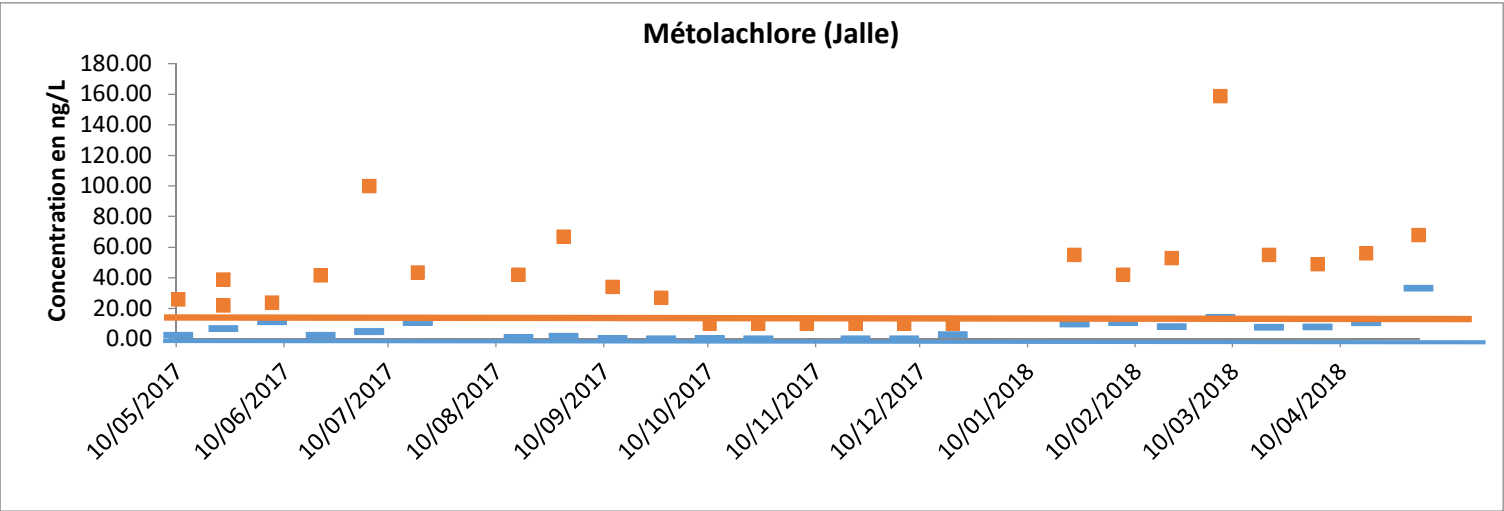


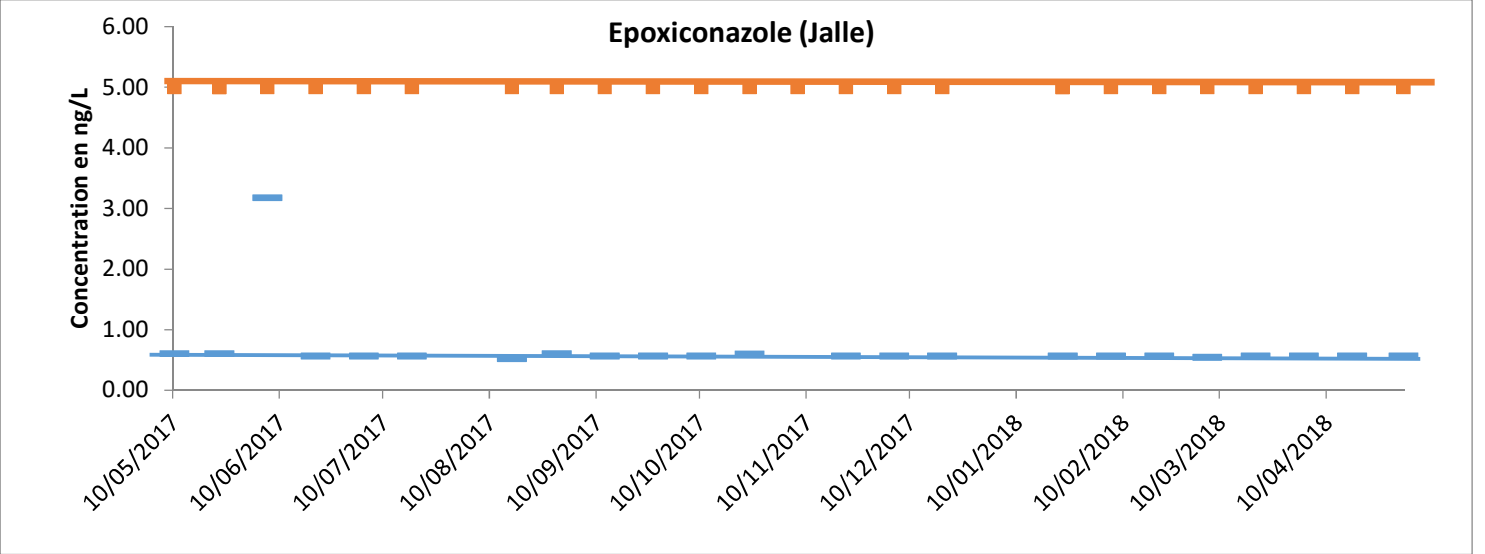
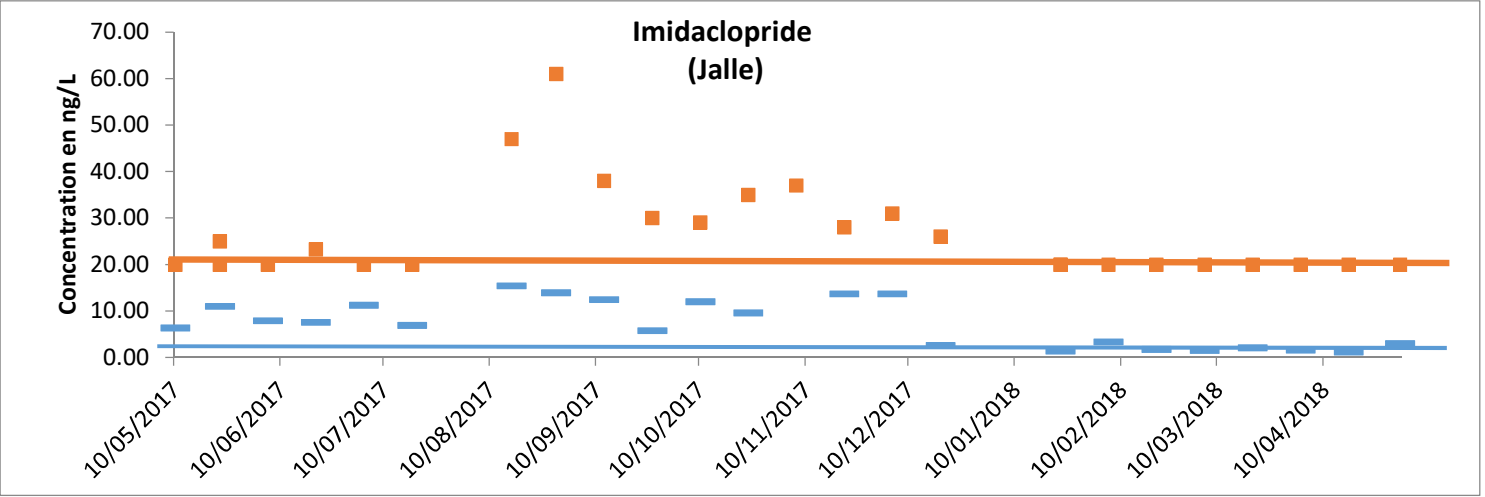
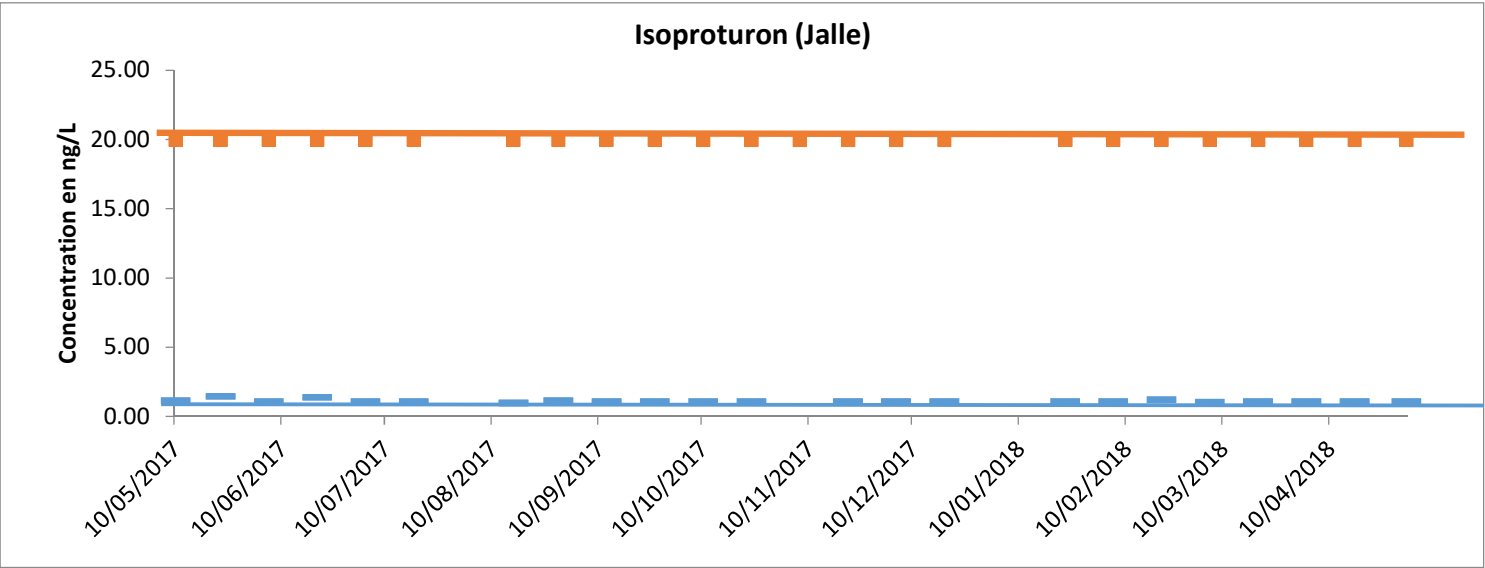


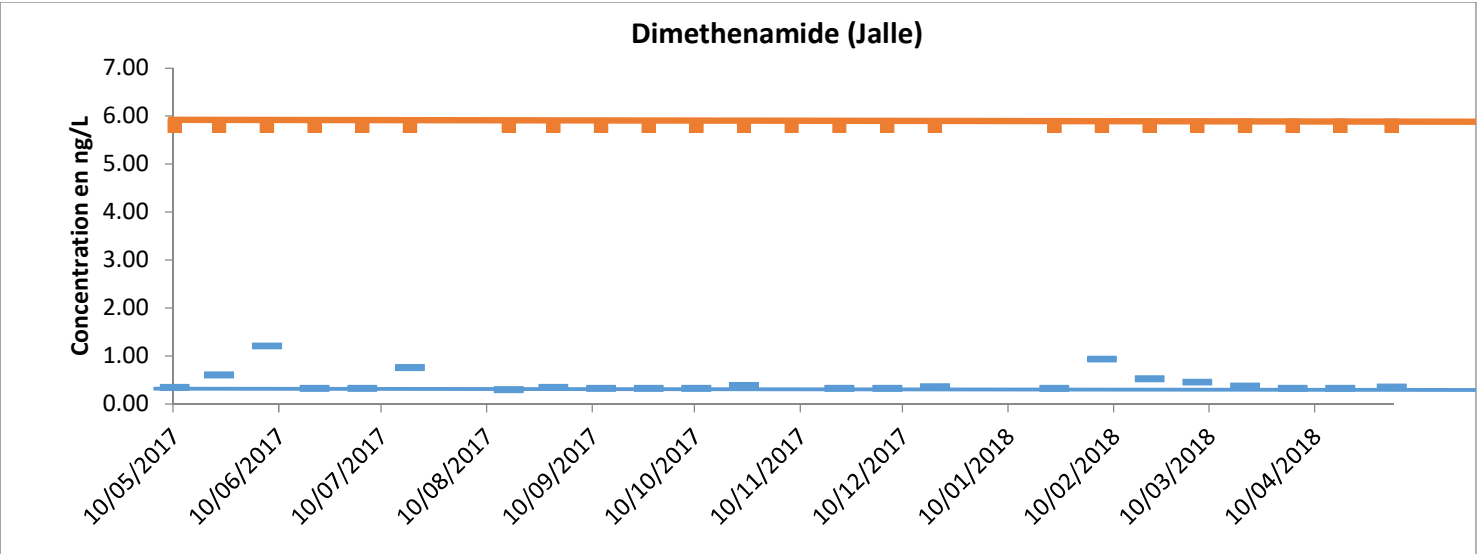
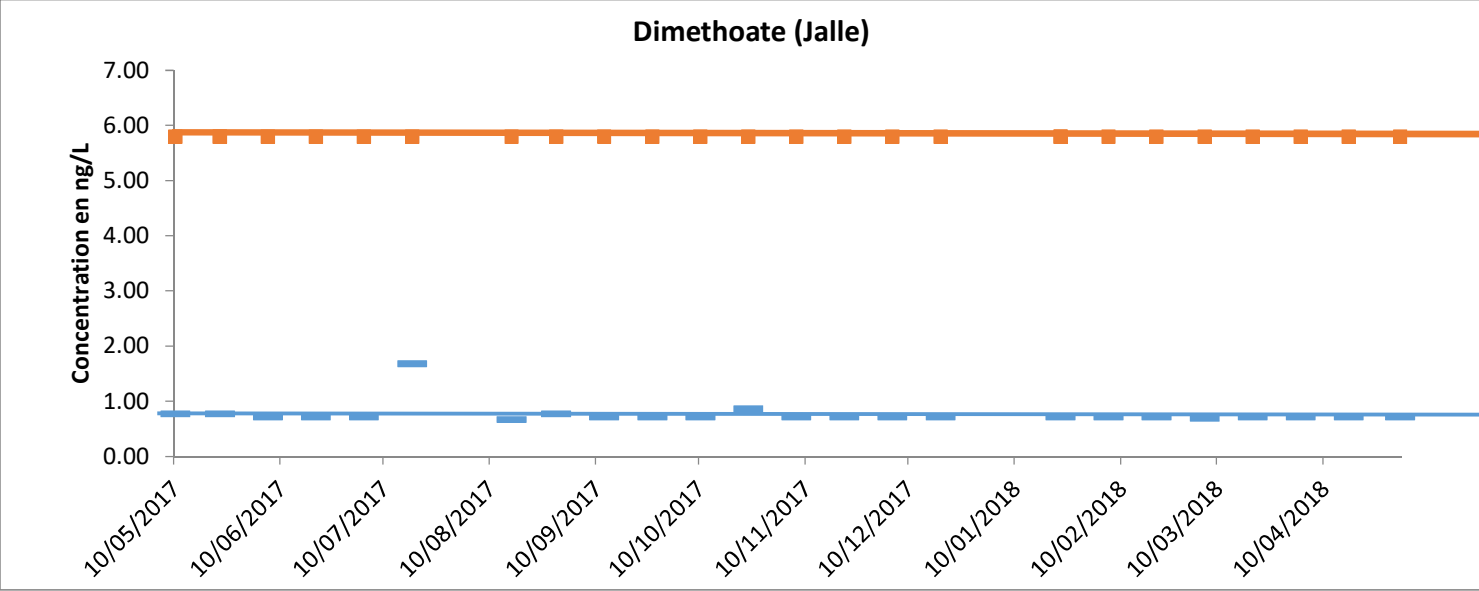
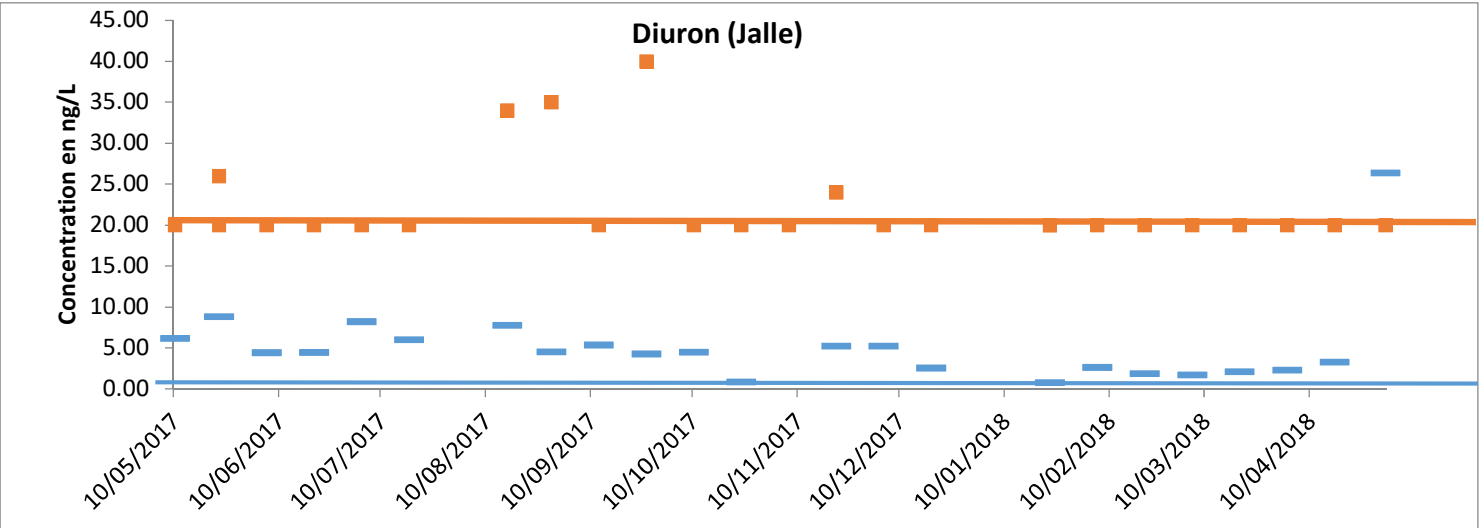
Annexe 16 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site de la Jalle avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

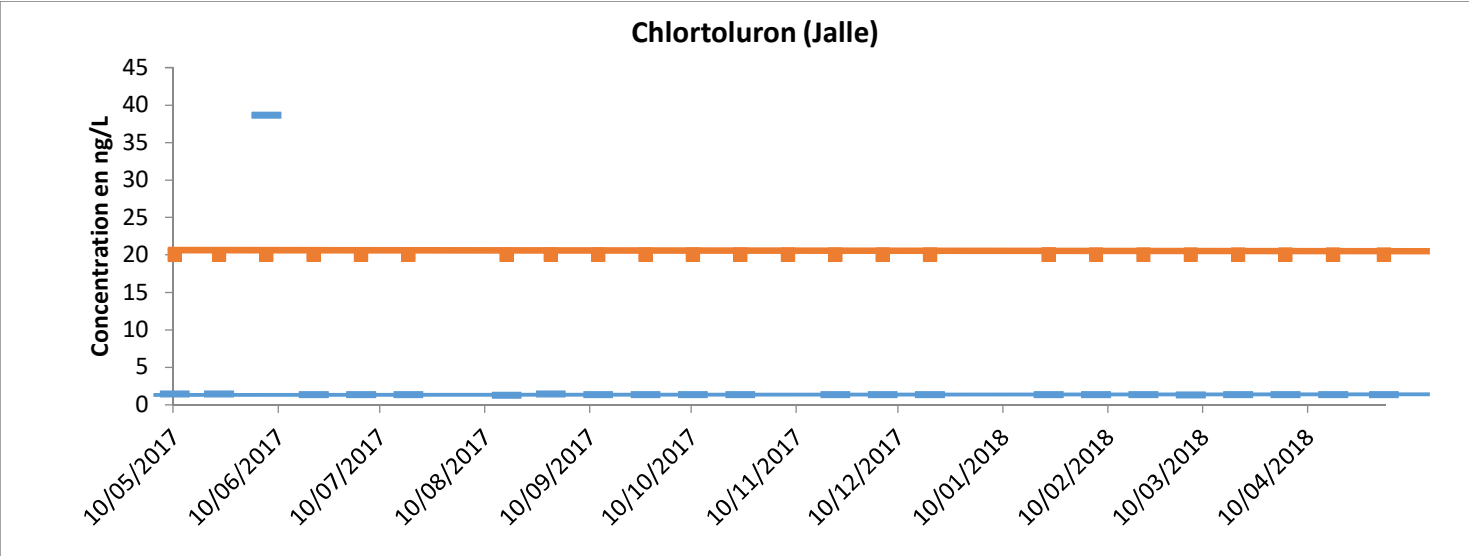
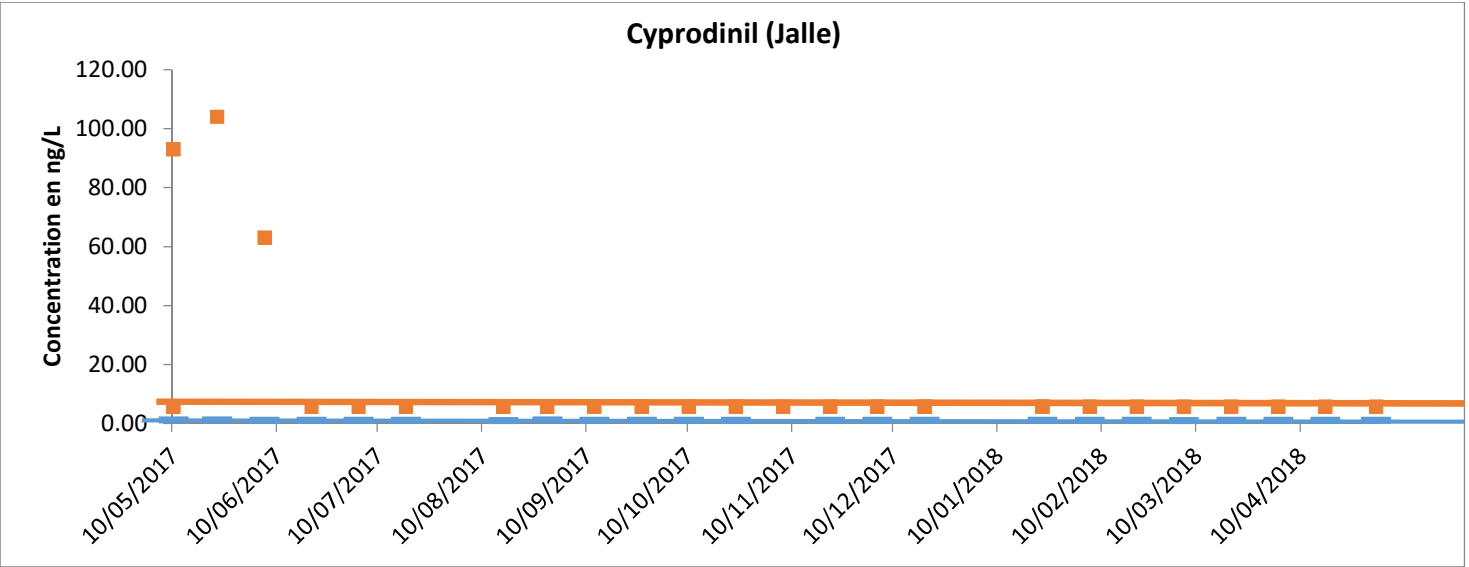
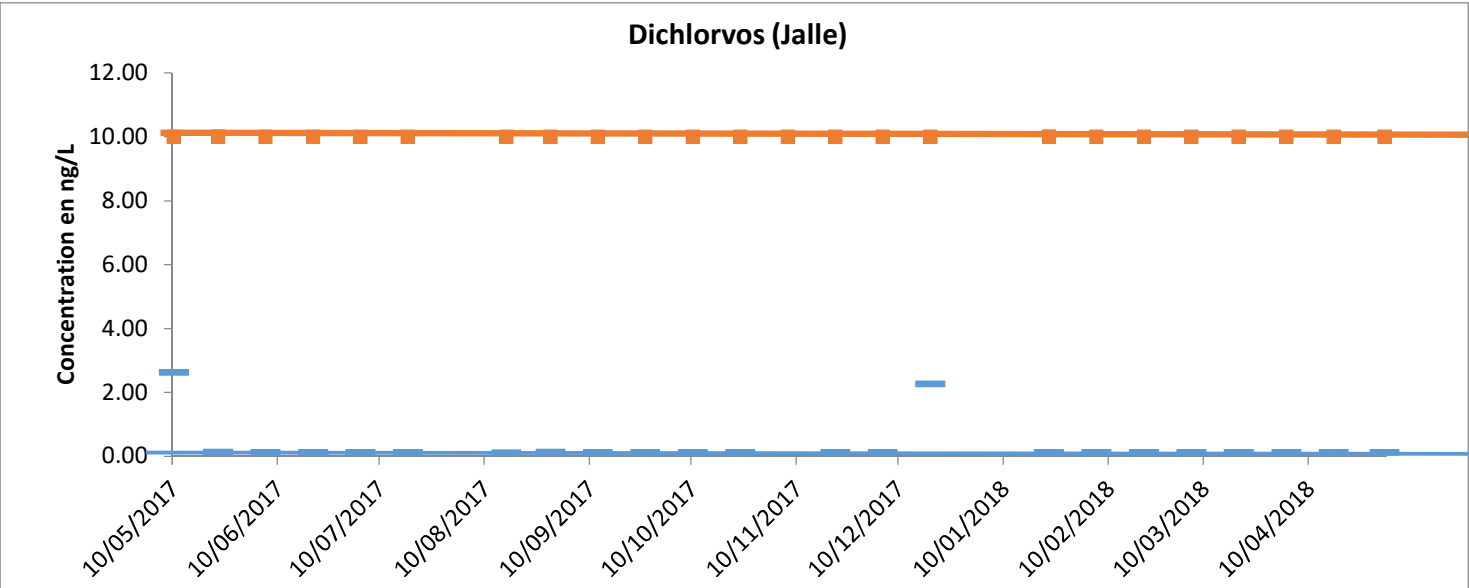


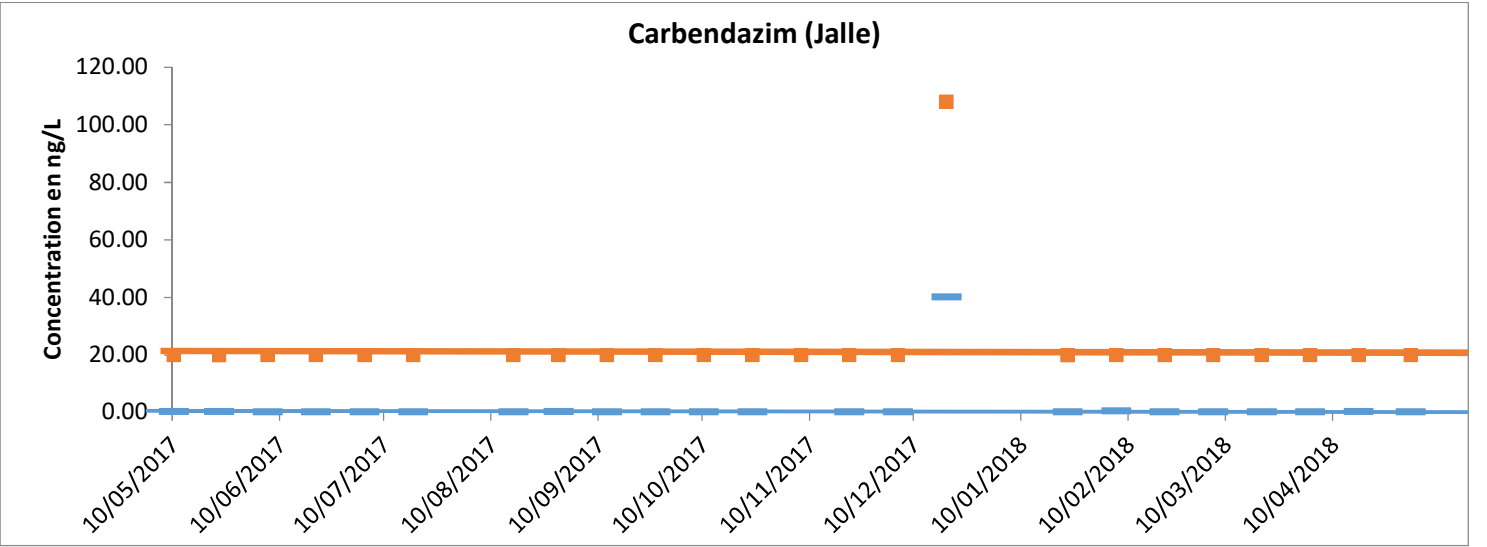
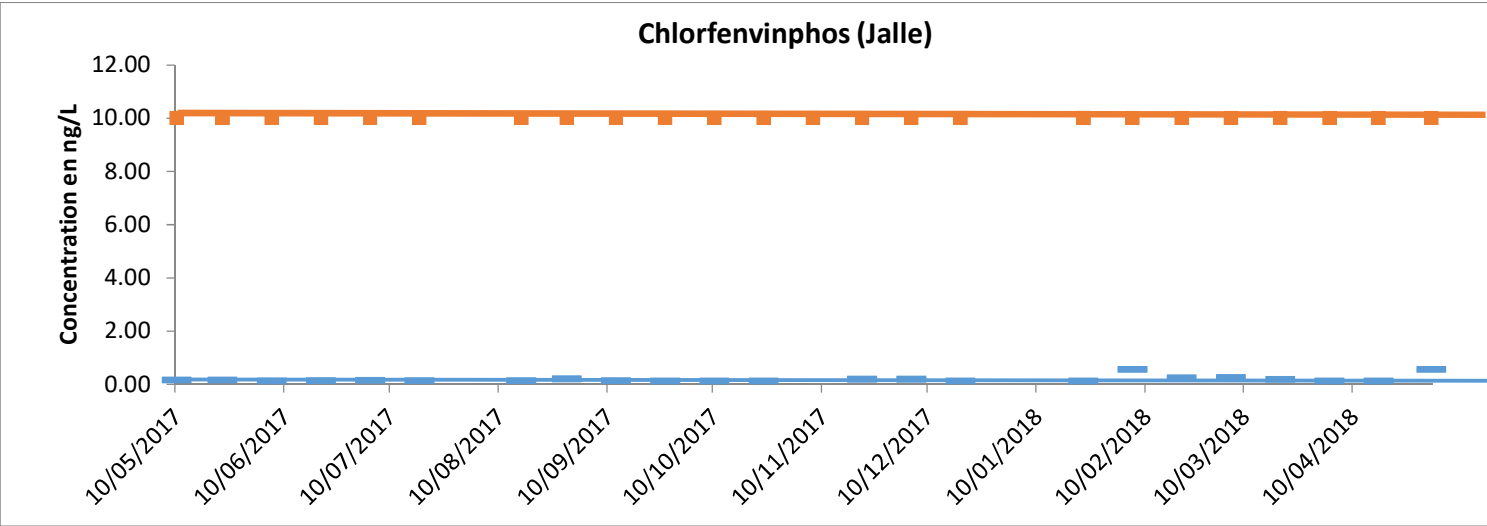
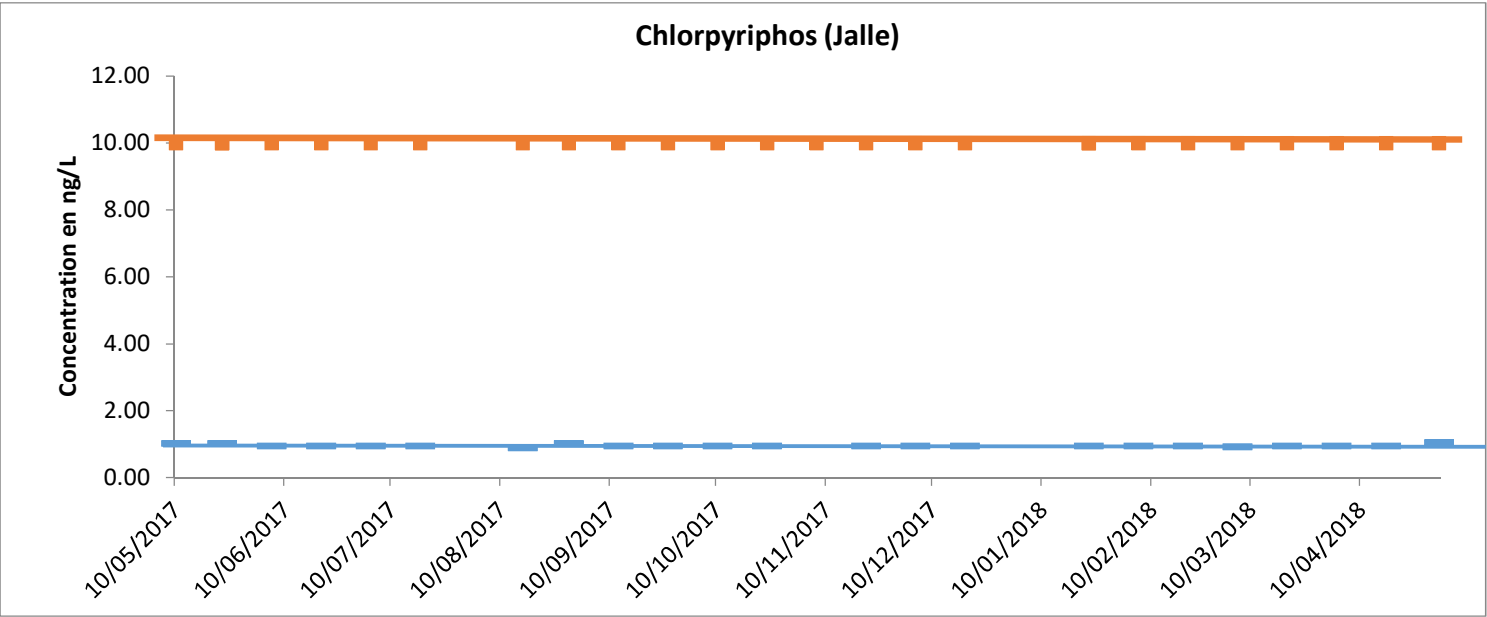


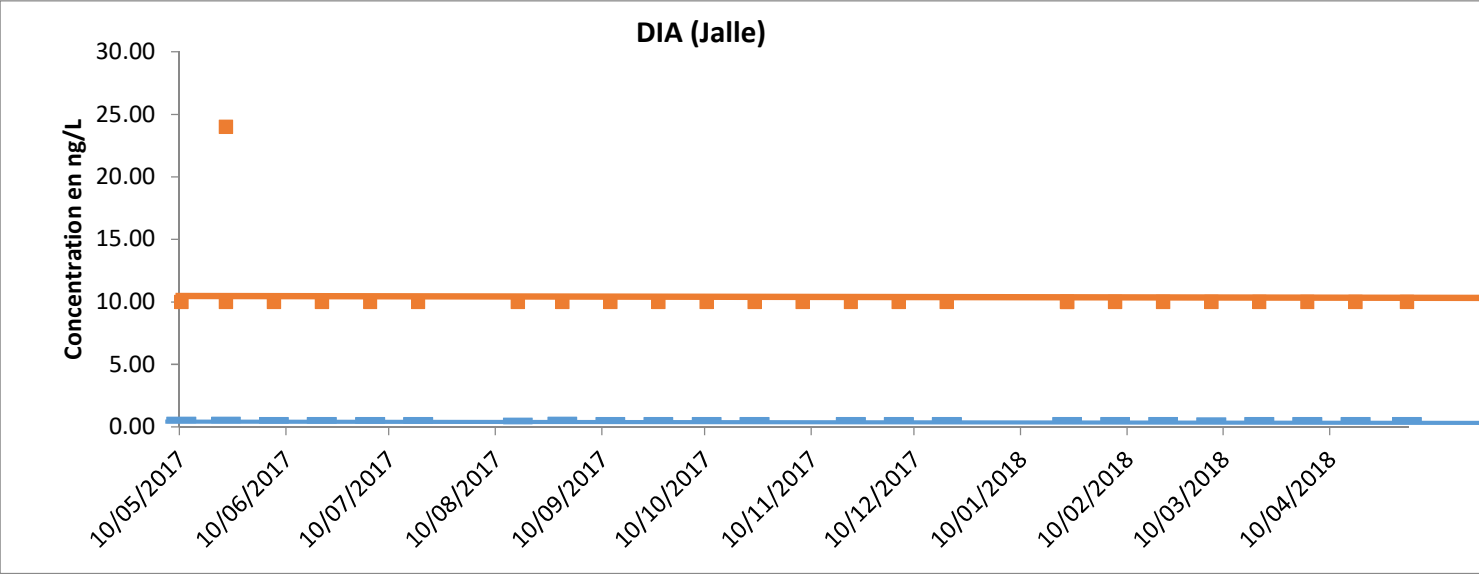
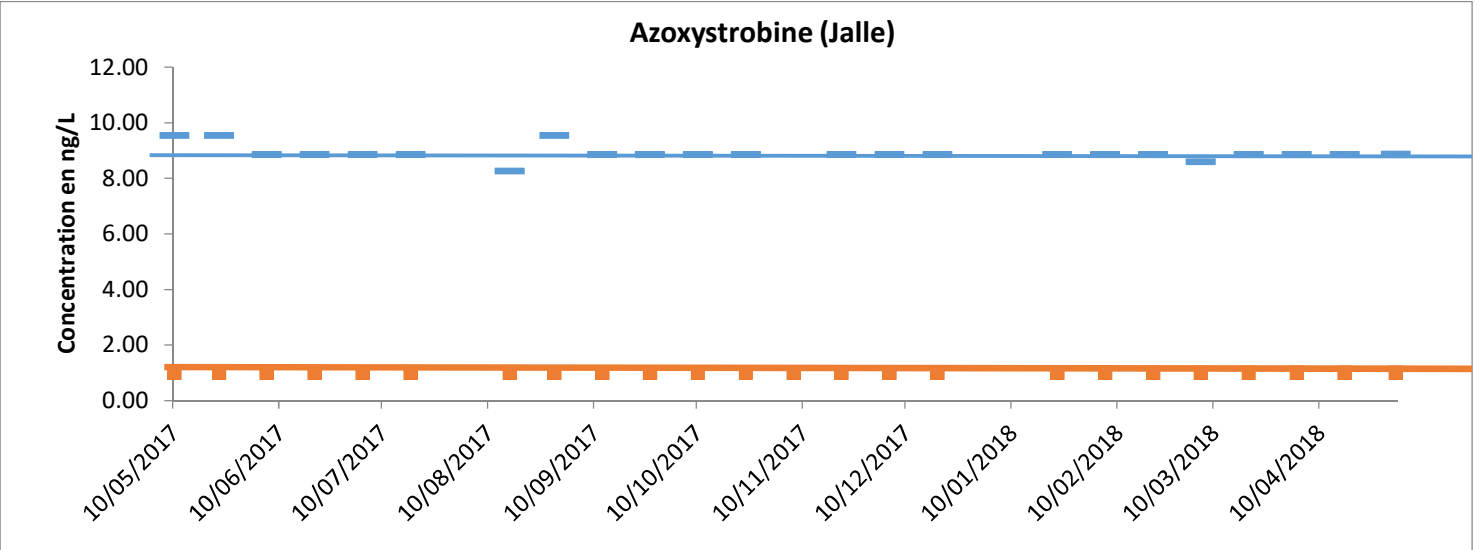
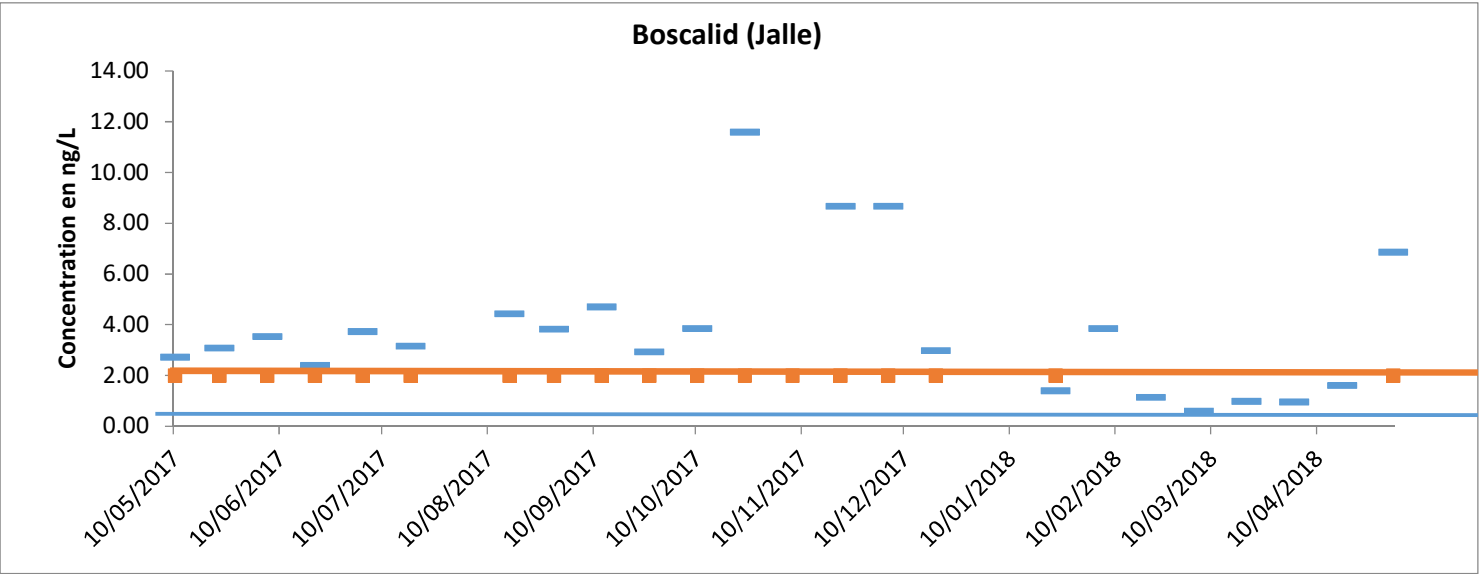


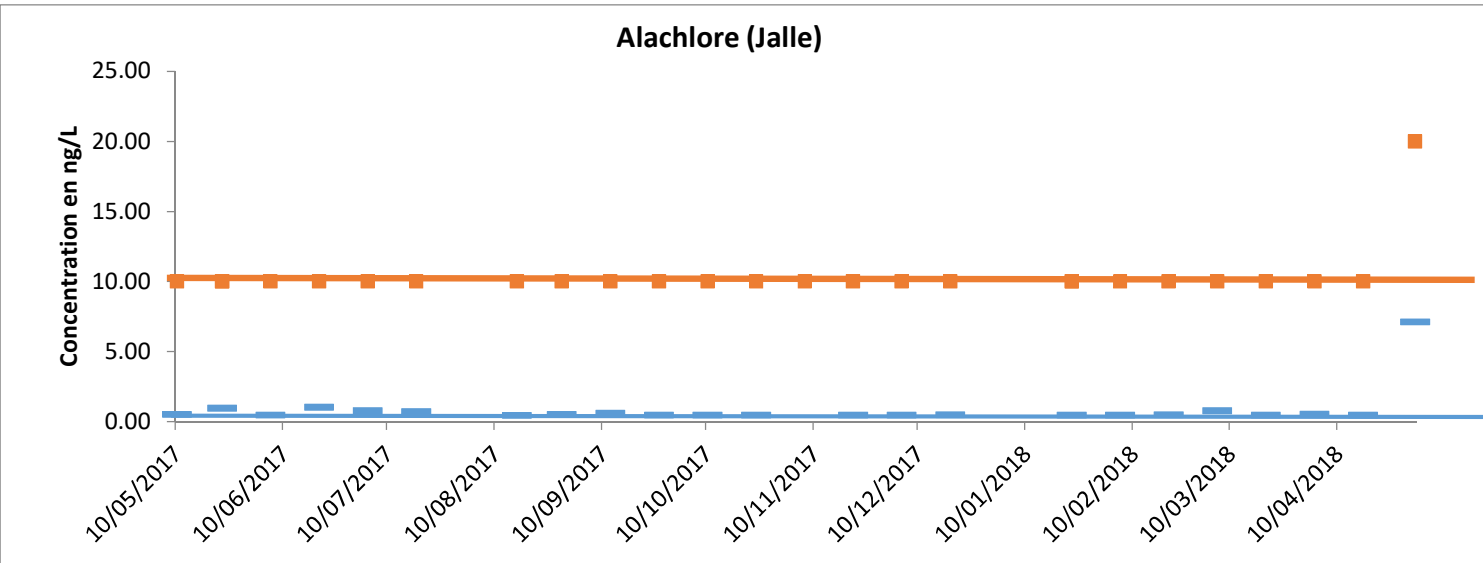
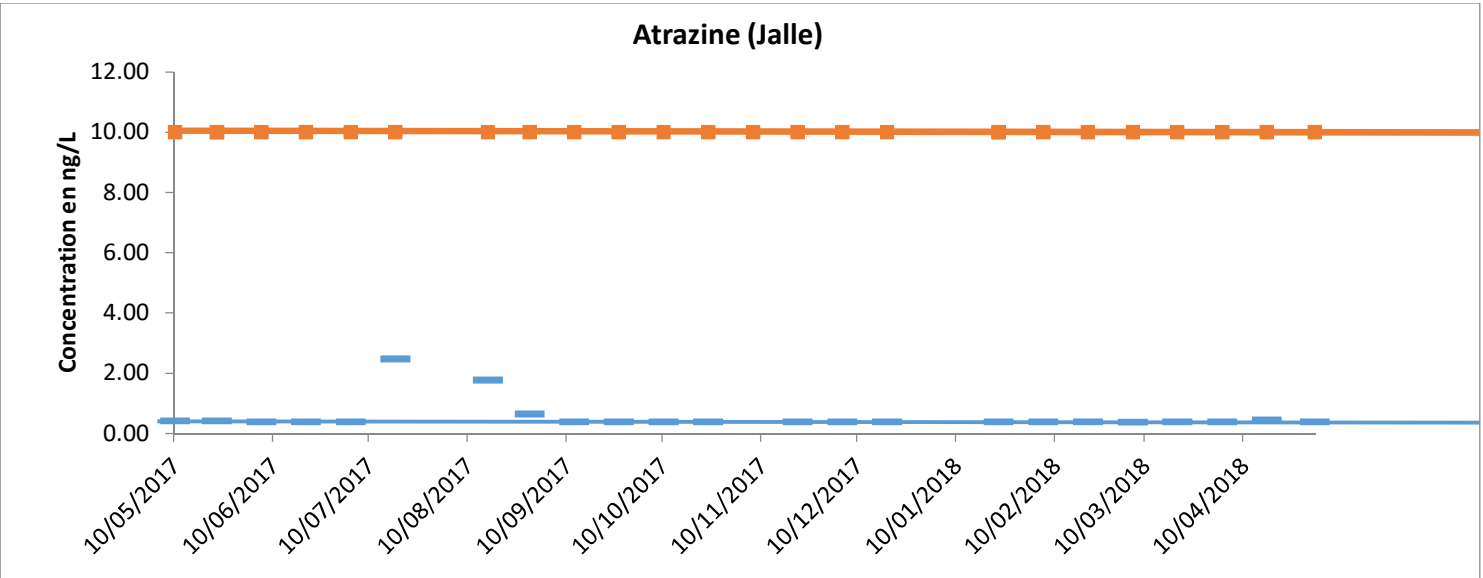
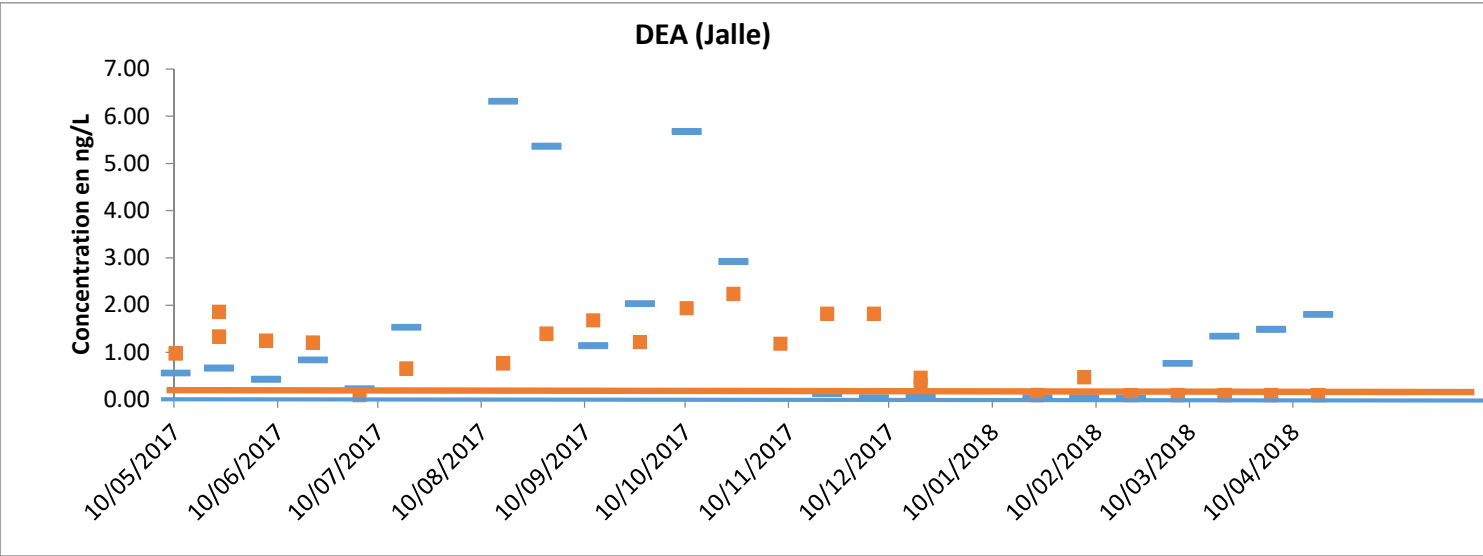


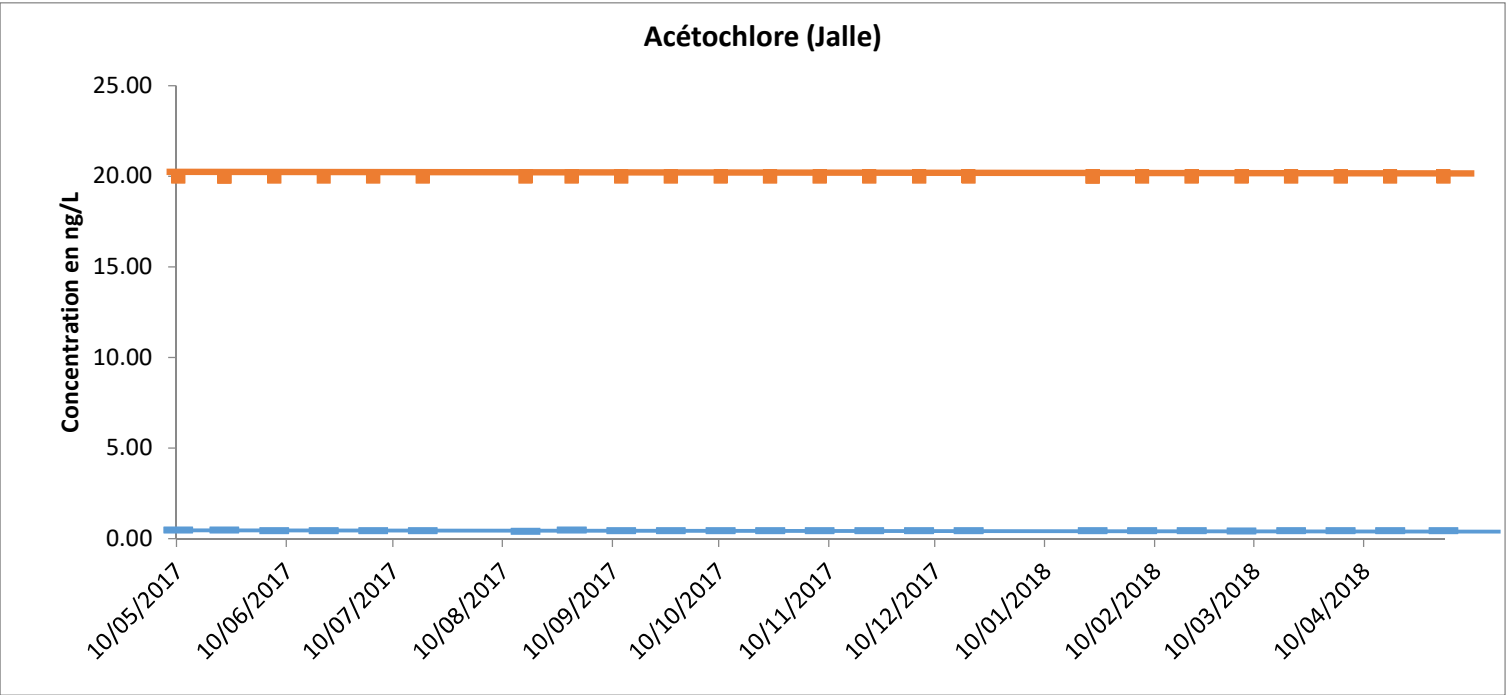




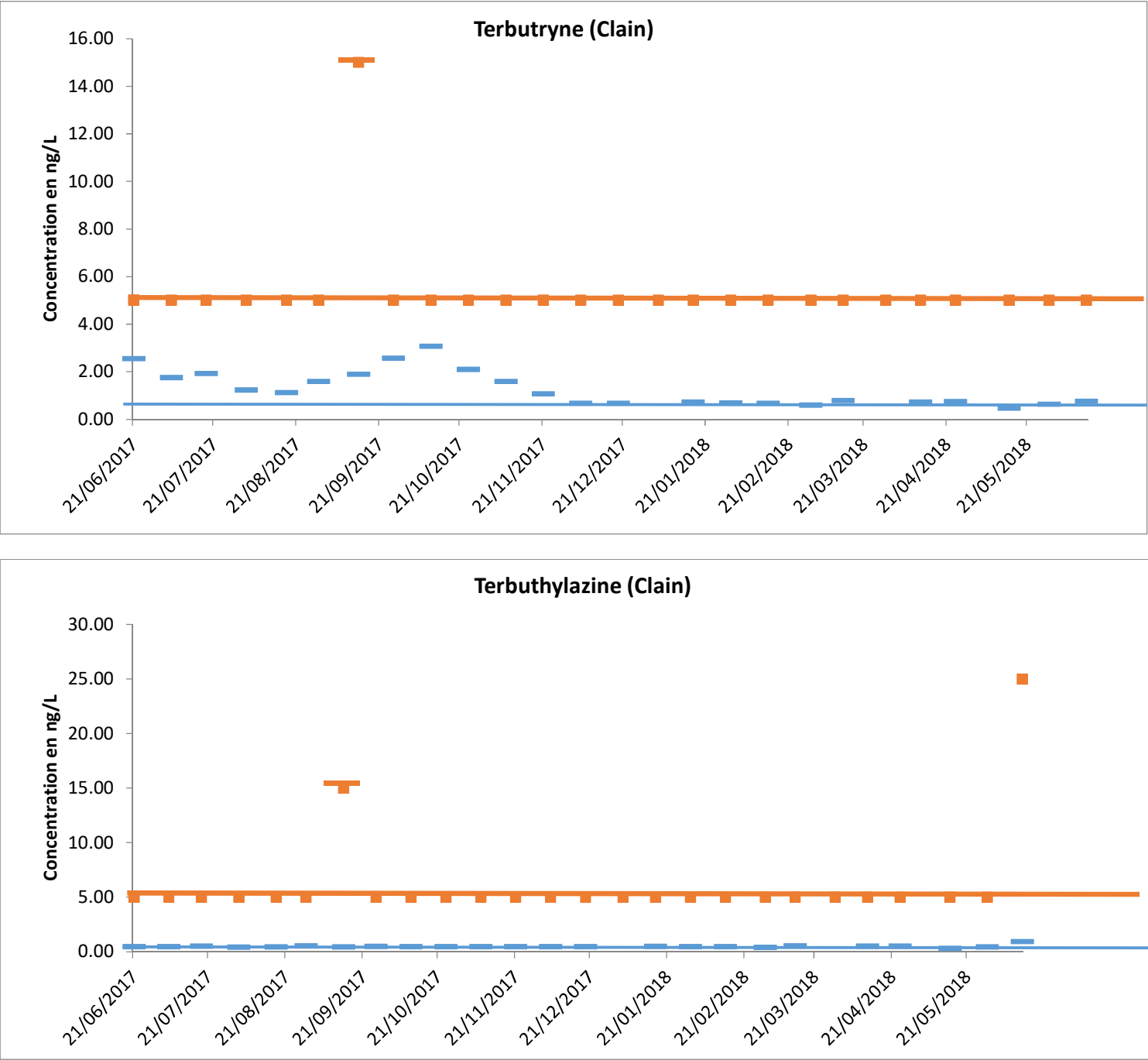


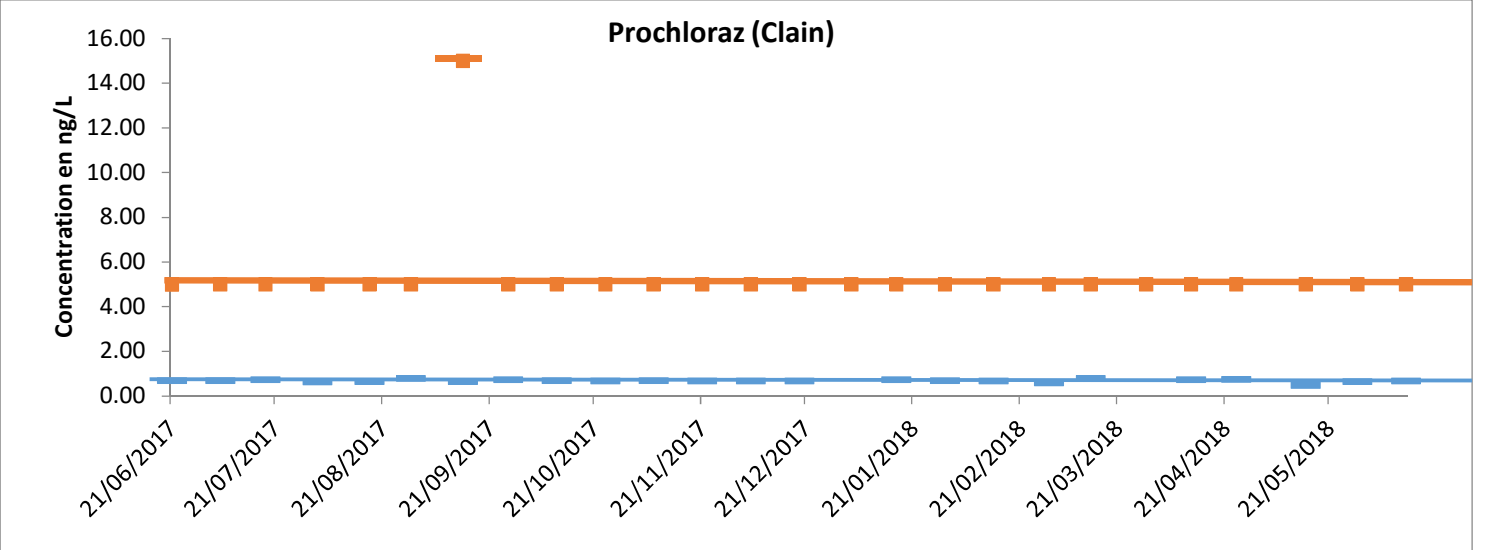
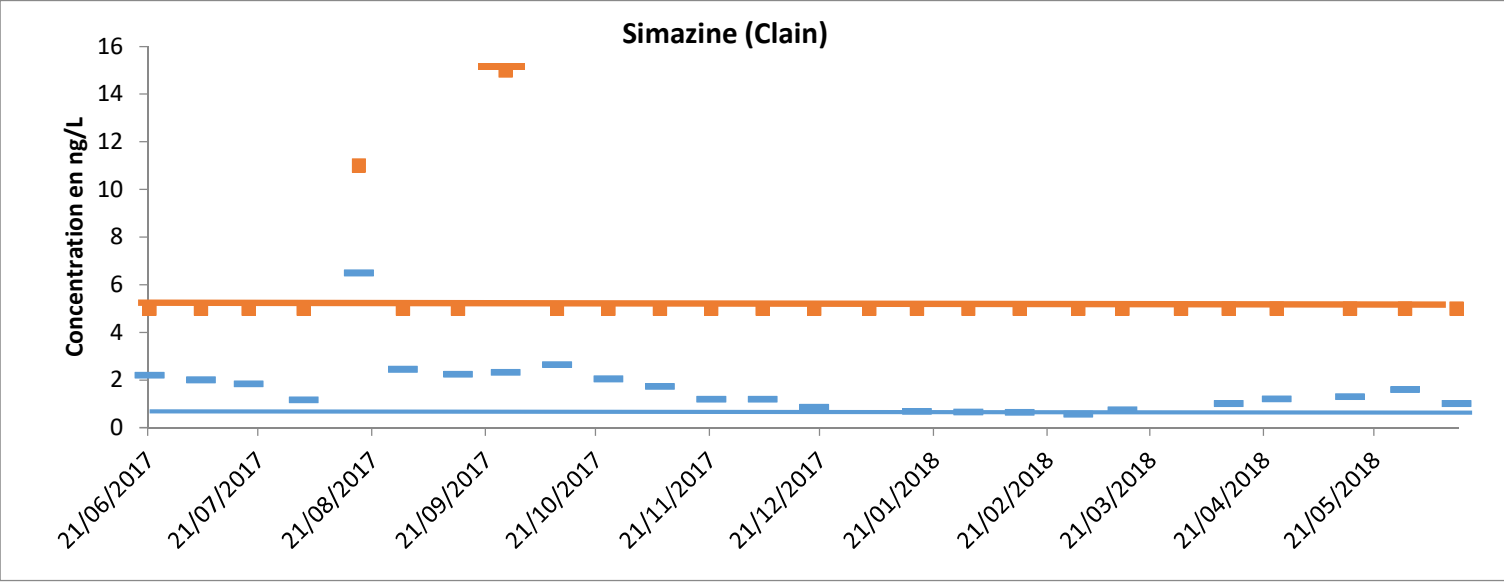
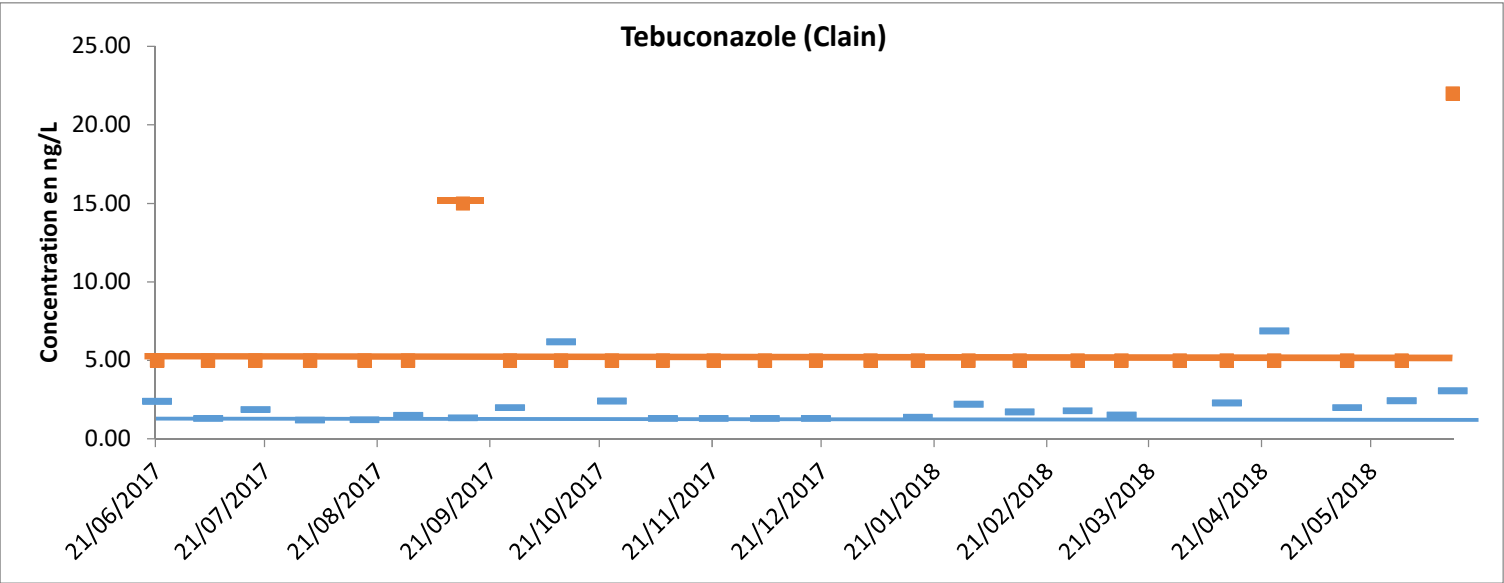


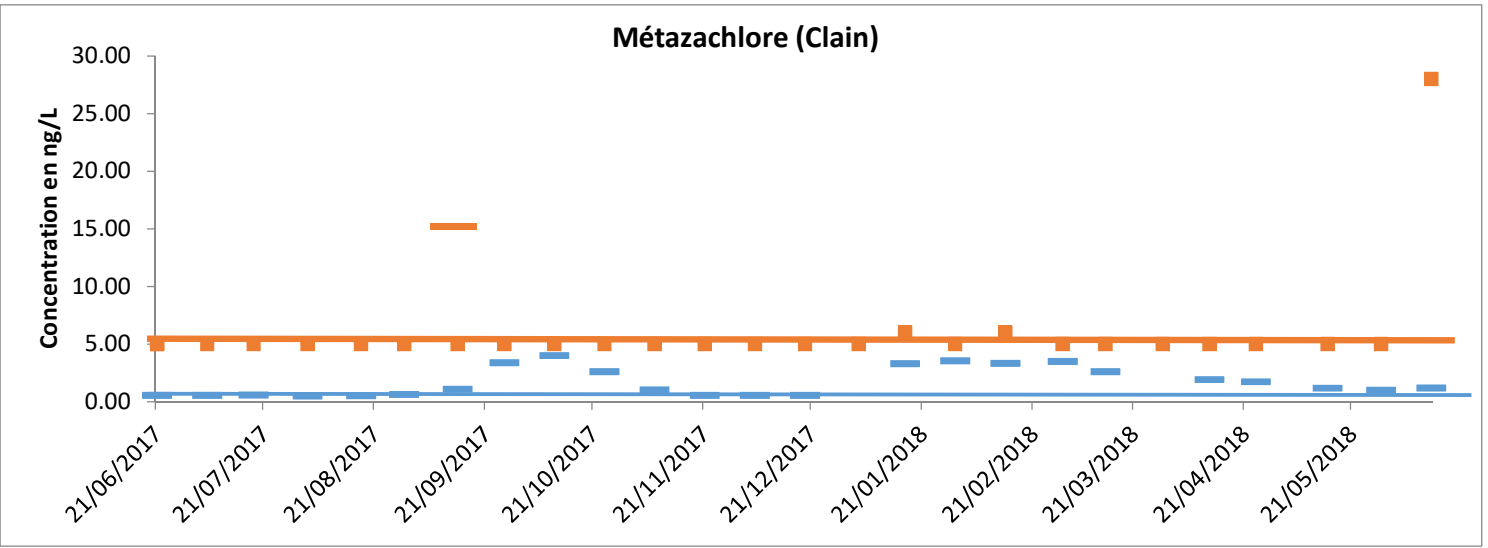
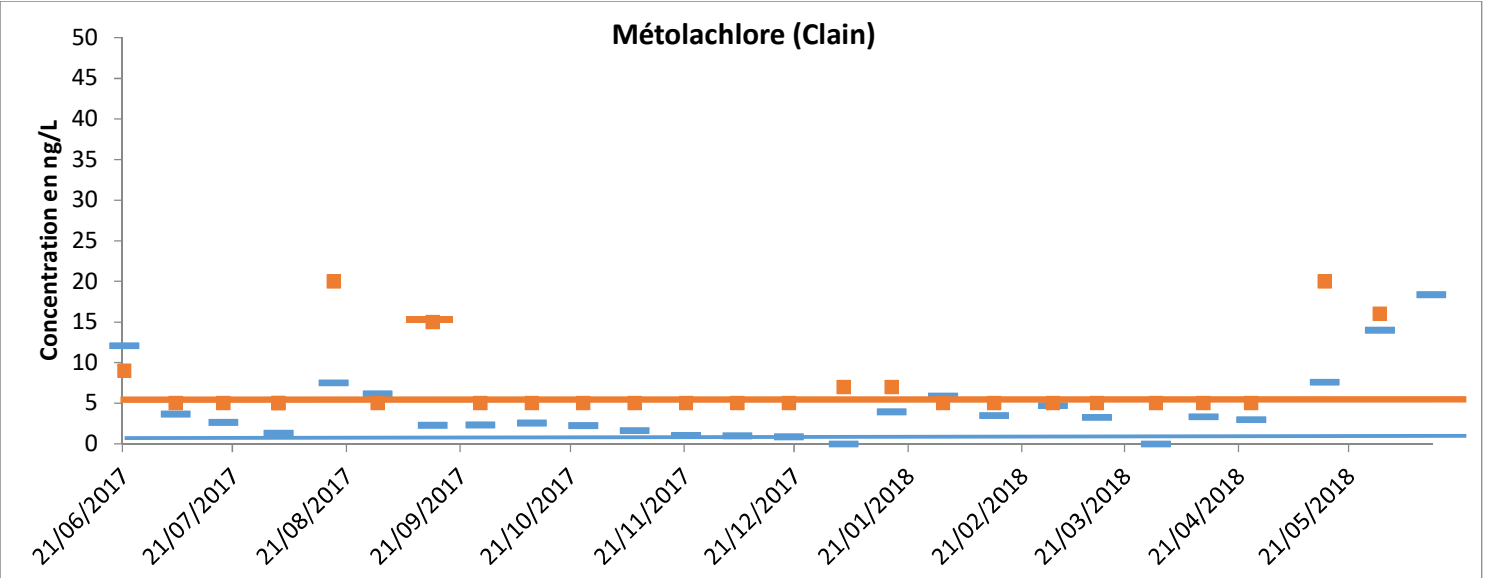
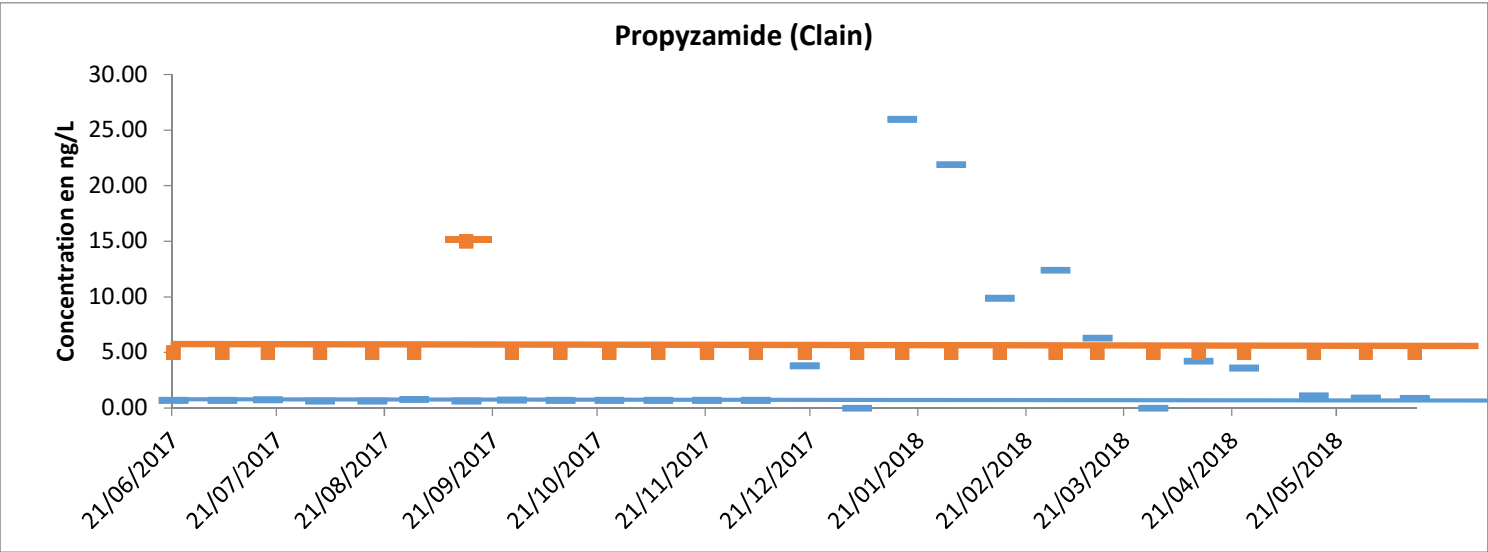


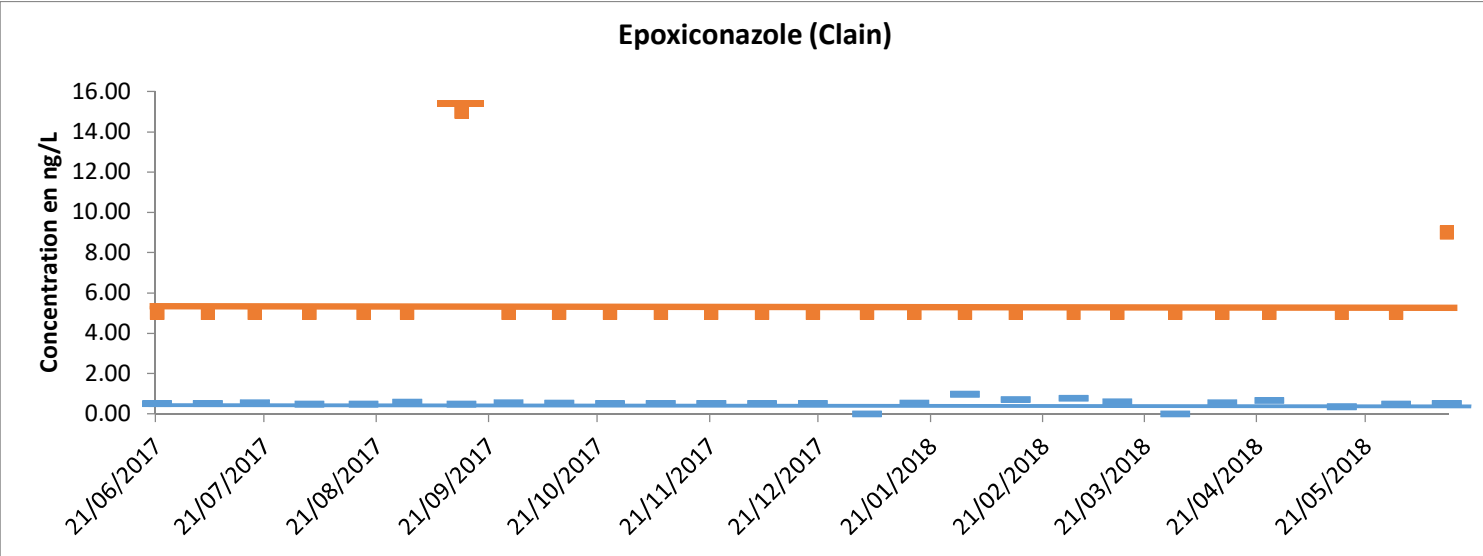
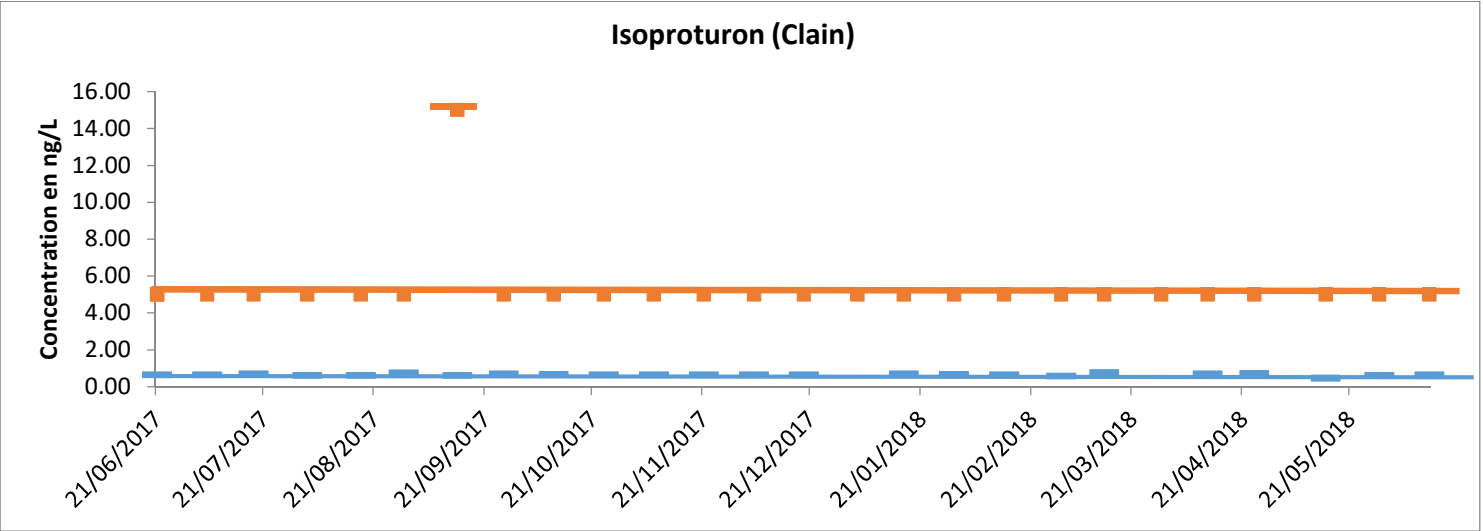
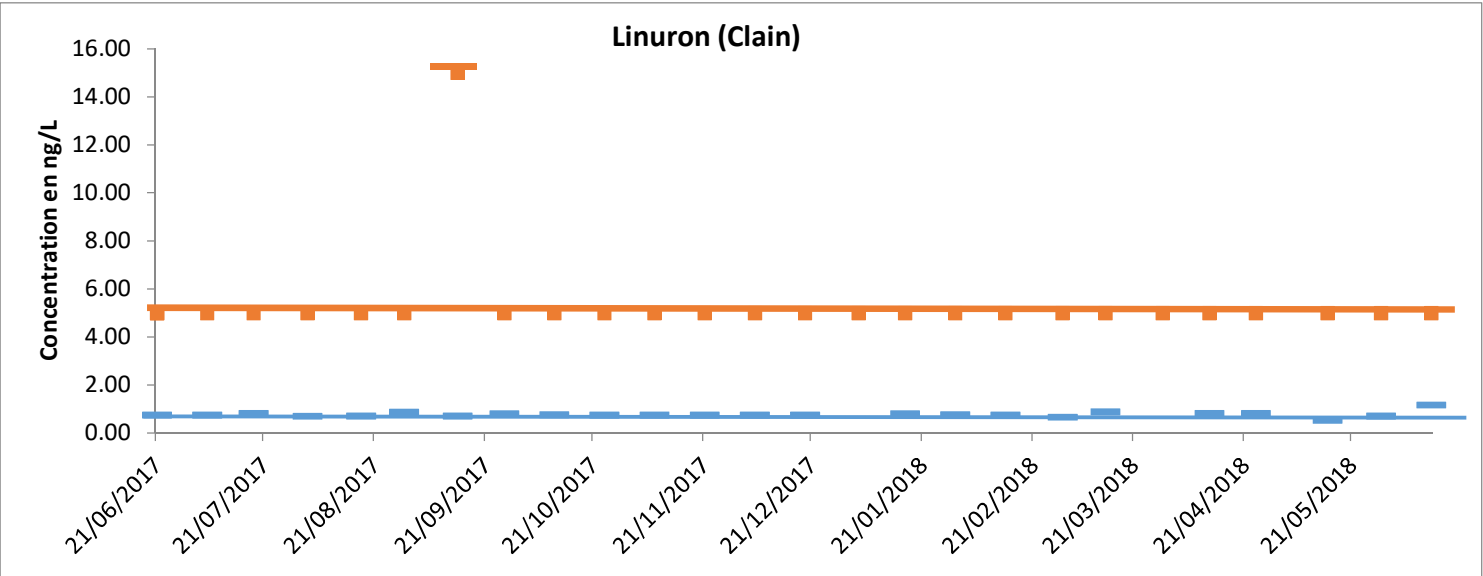


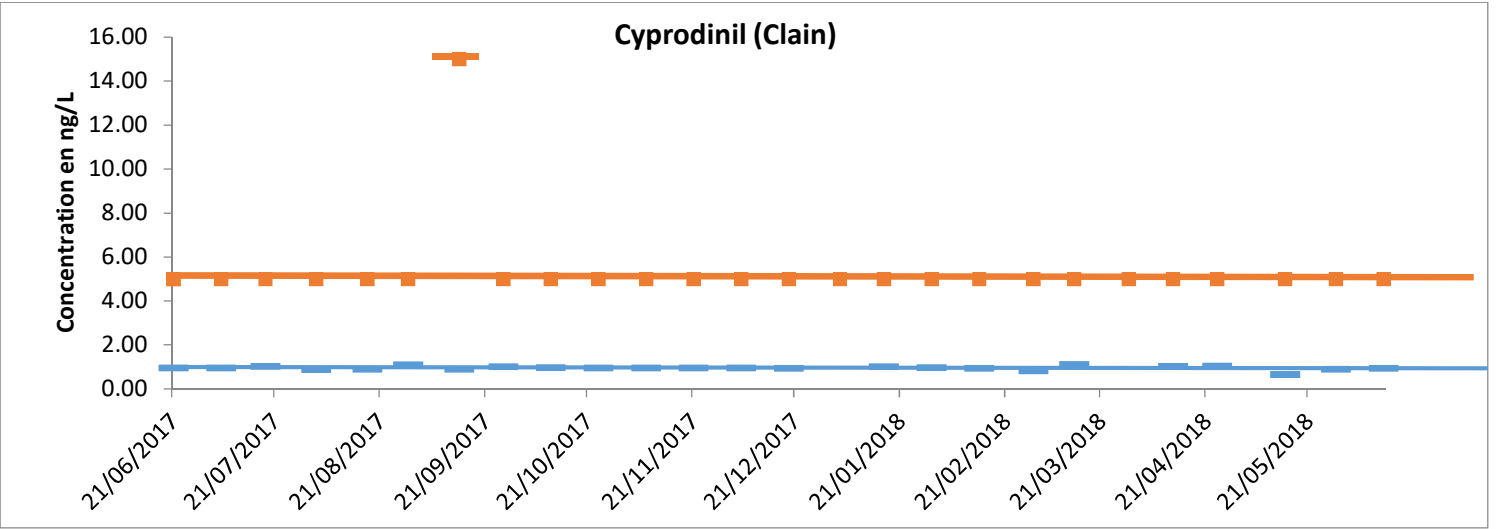
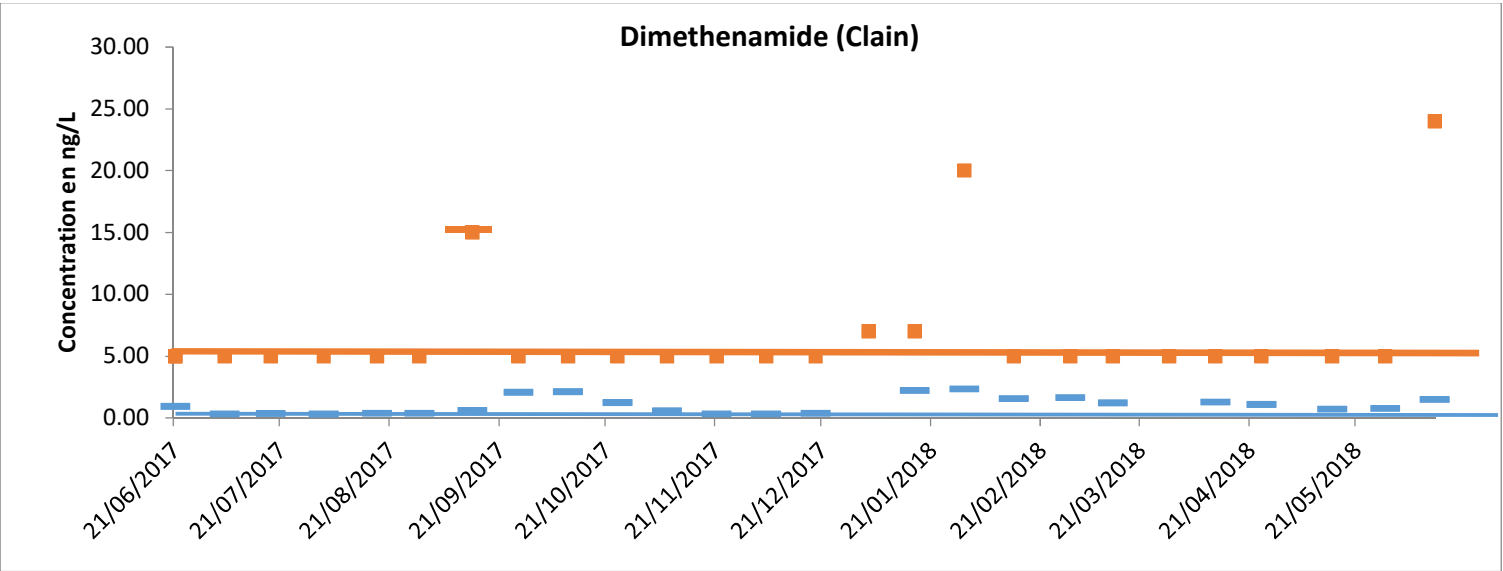
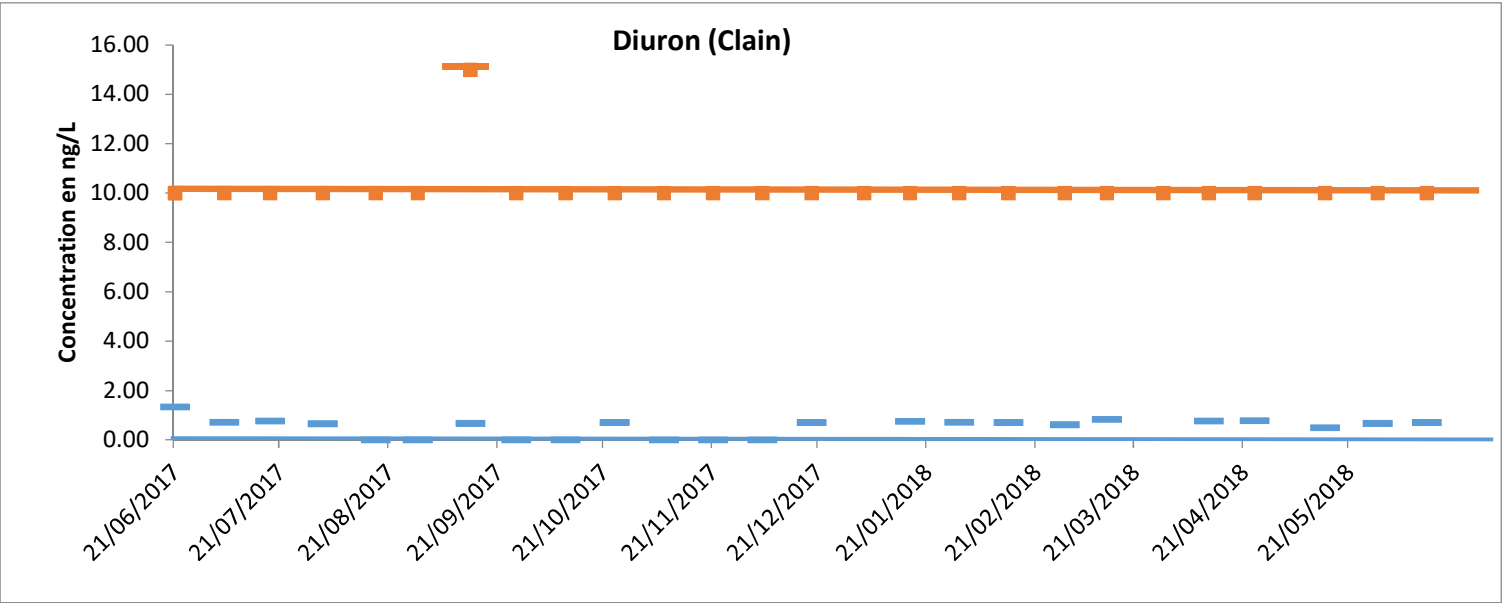
Annexe 17 : Représentation graphique des concentrations (en ng/L) de l'ensemble des contaminants mesurées sur le site du Clain avec les POCIS (trait bleu) et les ponctuels (carré rouge) au cours des 26 campagnes temporelles, le trait continu rouge représente la LQ des ponctuels et le trait continu bleu la LQ des POCIS

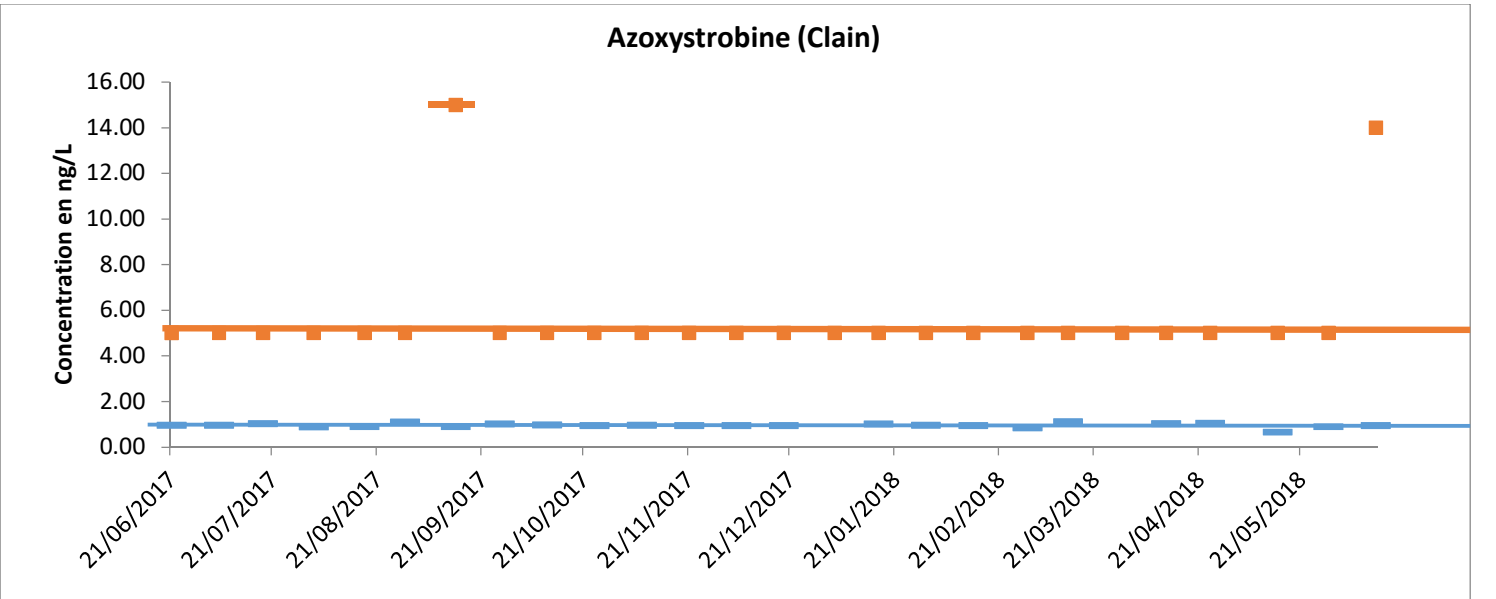
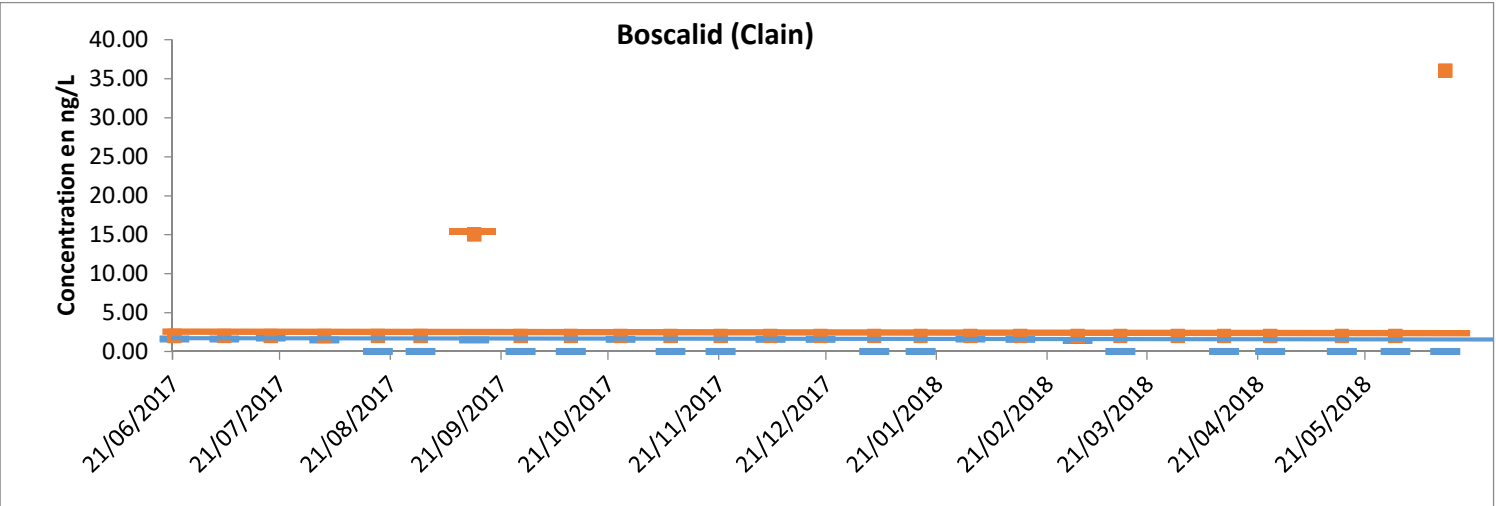
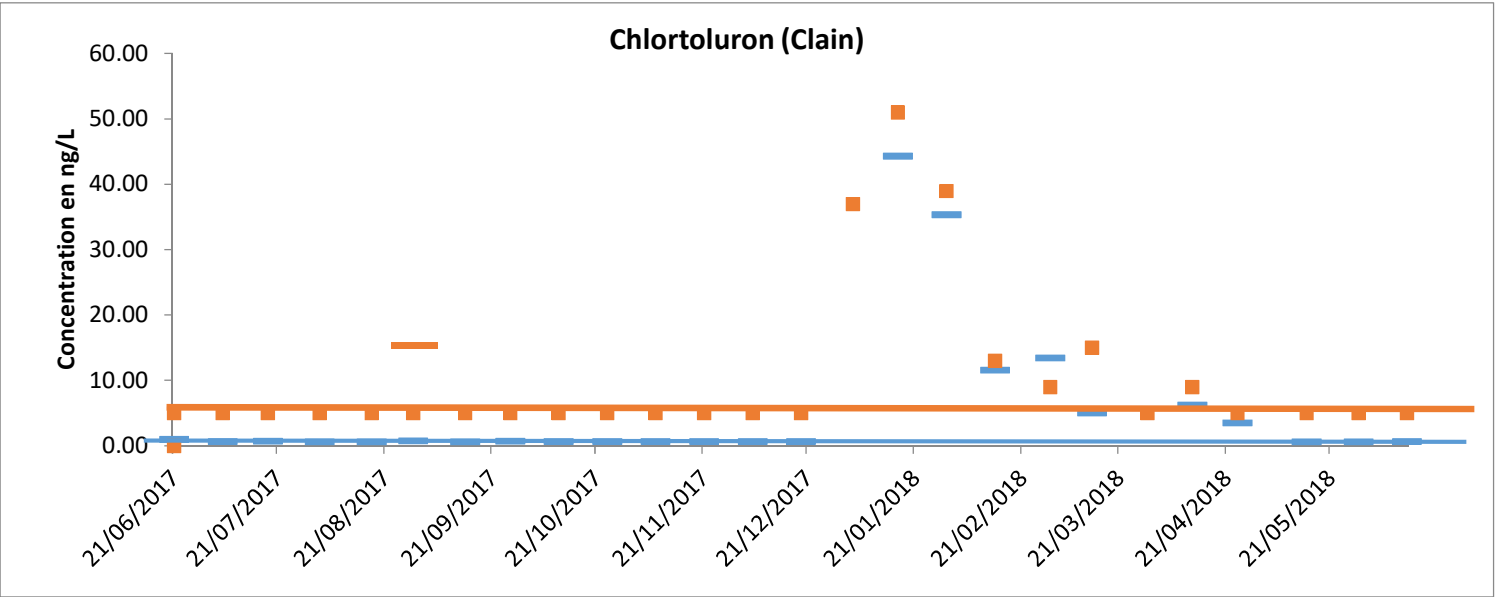


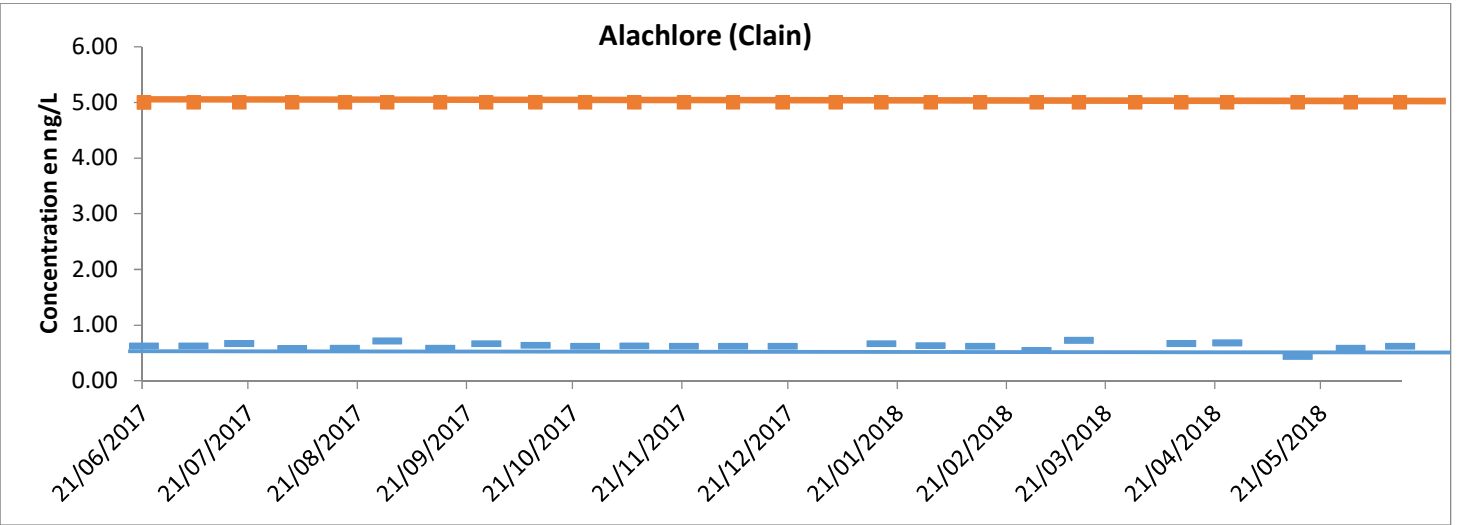
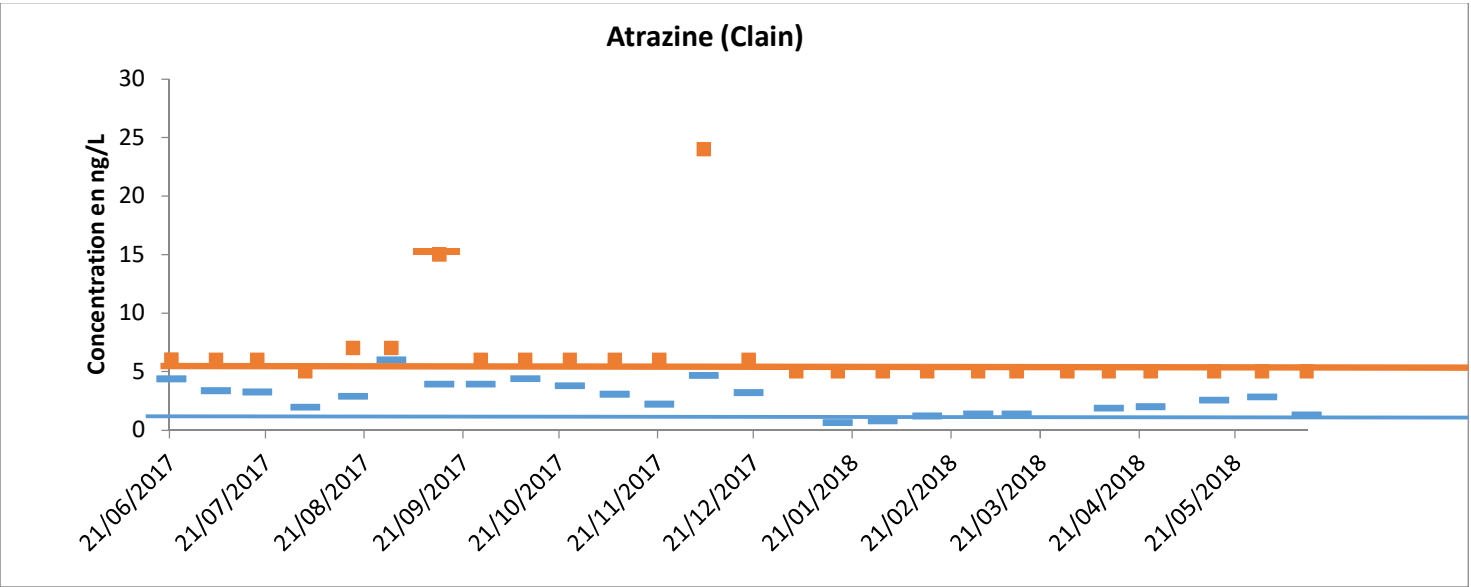
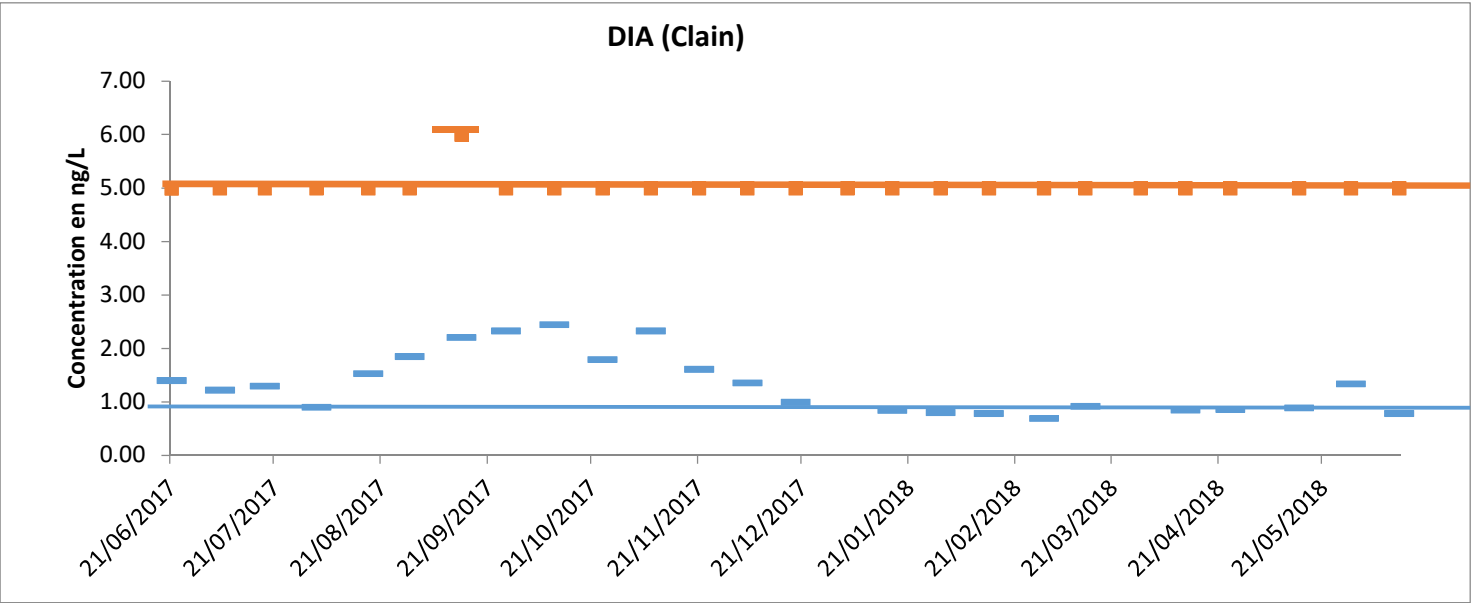


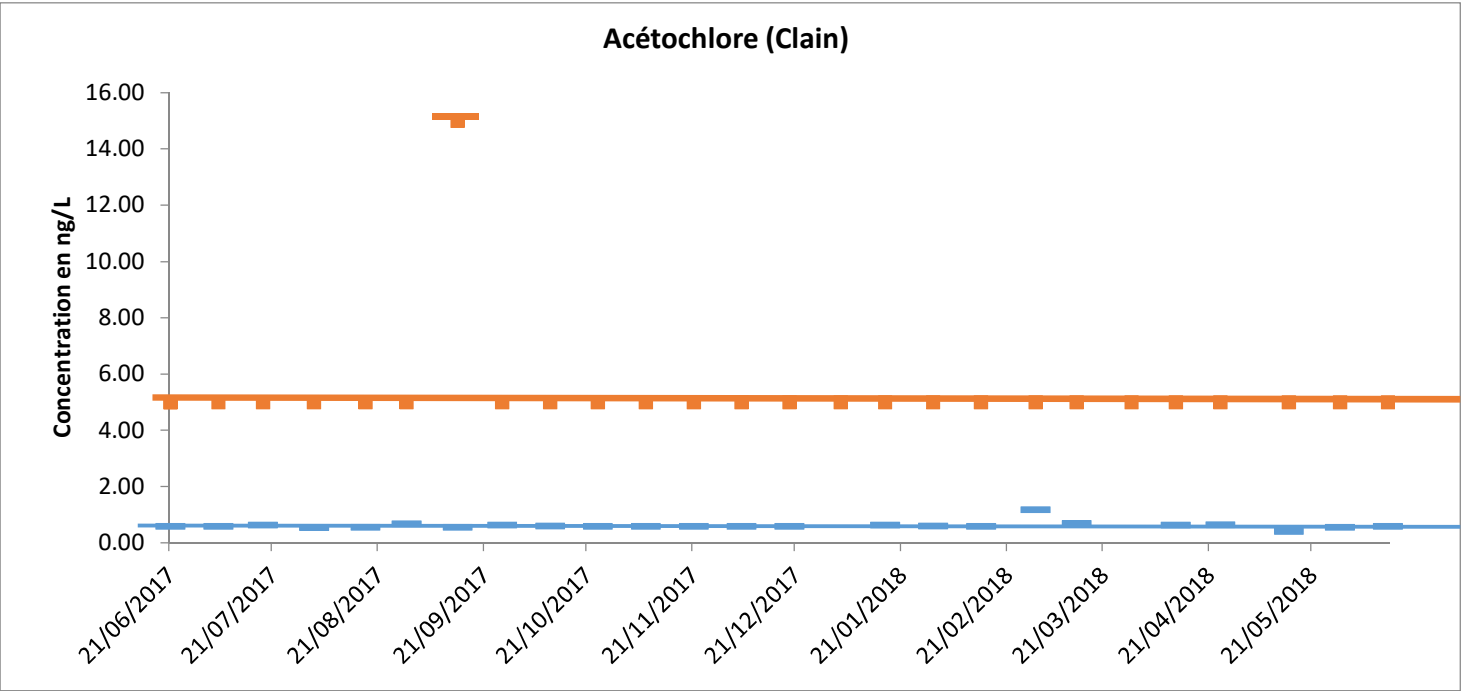












Annexe 18 : Quelles informations apportent le suivi des paramètres physico-chimiques?

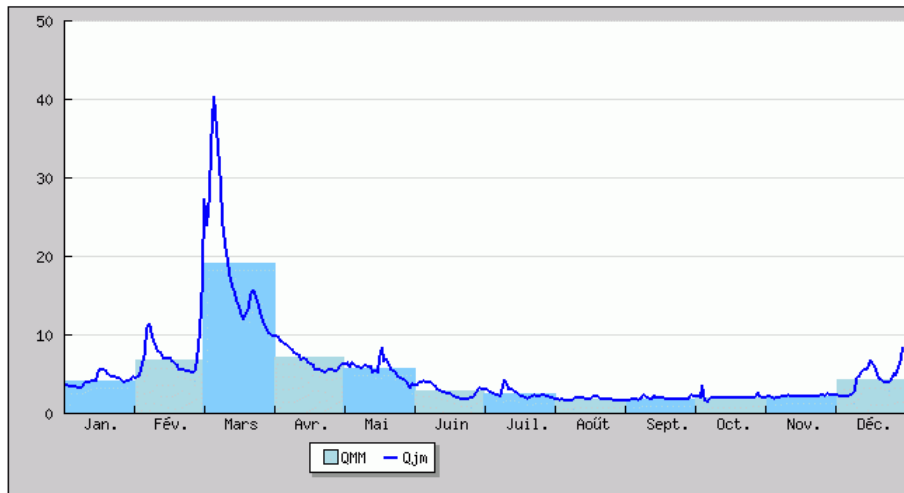
Dans cette annexe, nous analysons l'ensemble des paramètres physico-chimiques (i.e. ions majeurs, COD, MES, conductivité et pH) et les conditions hydrologiques mesurées au cours des suivis temporels du Clain, de la Jalle et du Gier. L'objectif est d'identifier les périodes de crues et les conditions inhabituelles qui pourraient expliquer des variations de la contamination de ces cours d'eau.

Le site du Clain

Les variations des débits journaliers mesurés sur le site du Clain sont représentées sur la Figure 7. Les campagnes se sont étendues du 07/06/2017 au 06/06/2018. Au cours de l'année 2017, les conditions hydrologiques étaient très stables avec des débits proches de 2 m³/s. A partir de mi-décembre, les premiers épisodes pluvieux sont apparus et se sont accentués en janvier et février 2018 pour atteindre un débit journalier jusqu'à 70 m³/s. Ensuite, des épisodes pluvieux moins intenses ont continué jusqu'à fin avril où le débit journalier est redescendu jusqu'à 10 m³/s environ. Un dernier épisode pluvieux a eu lieu mi-juin 2018 atteignant des débits journaliers de 20 m³/s.

Débits année 2017

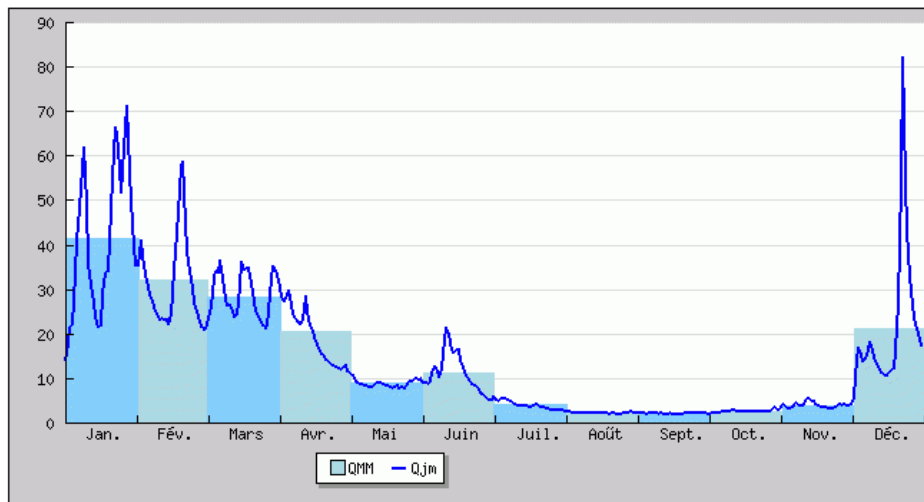
Débits journaliers en m³/s



QMM : écoulement mensuel mesuré
Qjm : débit journalier moyen
QMN : écoulement naturel reconstitué

Débits année 2018

Débits journaliers en m³/s



QMM : écoulement mensuel mesuré
Qjm : débit journalier moyen
QMN : écoulement naturel reconstitué

Figure 7: Bilan des débits journaliers et de l'écoulement mensuel mesuré en m³/s sur le site du Clain dans la période du 07/06/2017 au 06/06/2018 (Source Banque HYDRO)

Les variations des paramètres physico-chimiques mesurées au cours du suivi temporel du Clain sont représentées Figure 8. L'amplitude de variation des paramètres physico-chimiques est assez faible. Globalement les concentrations augmentent légèrement jusqu'à fin décembre, avec l'apparition début décembre de l'épisode pluvieux qui entraîne une dilution de l'ensemble de ces paramètres et donc une diminution des concentrations. Le pic de l'épisode pluvieux avec le débit journalier le plus important correspond aux concentrations en ions les plus basses et également à la concentration en MES la plus élevée due à un apport de matière lié aux ruissellement des eaux pluviales.

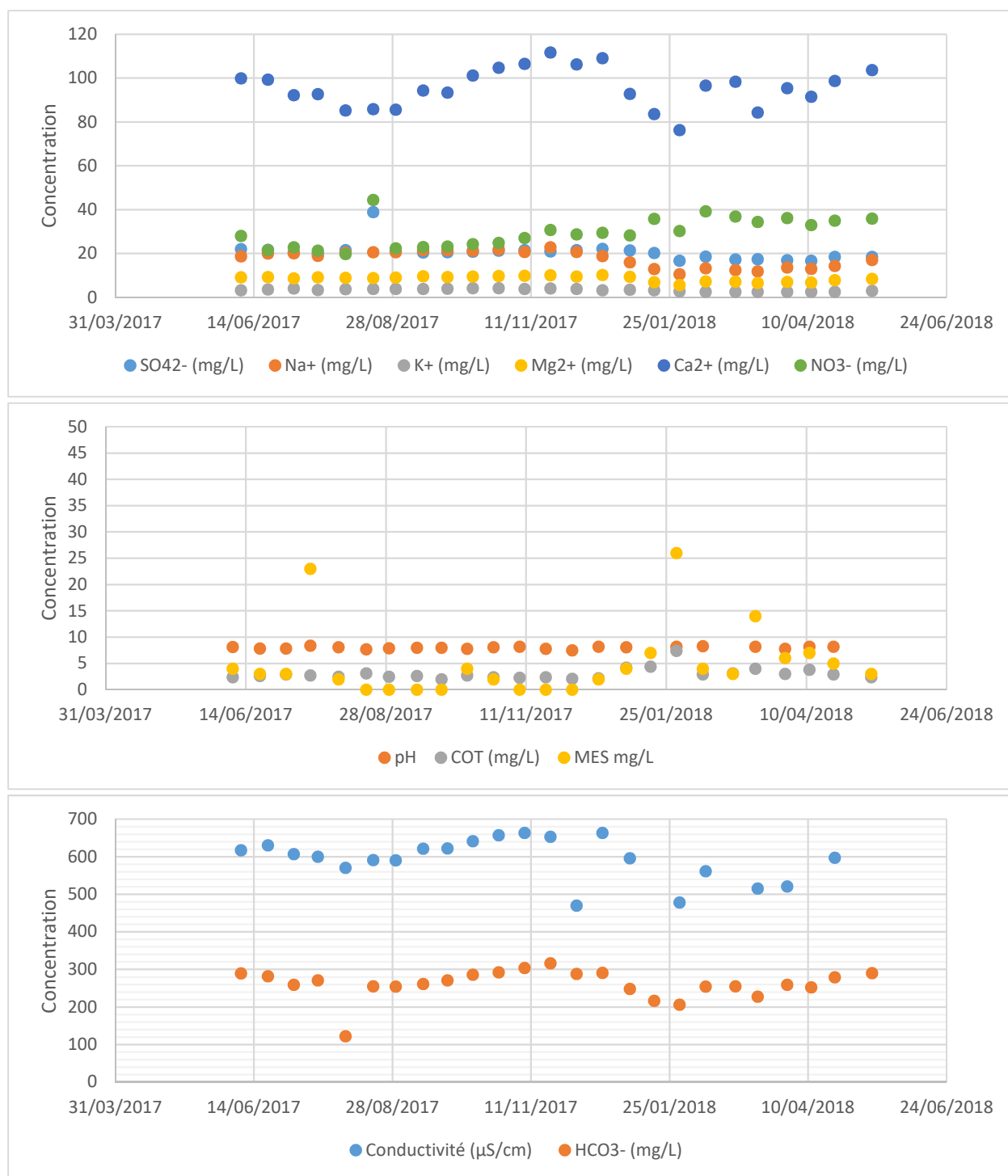


Figure 8: Evolution au cours du temps des concentrations en SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , COT, MES, HCO_3^- , conductivité et pH pour le site du Clain, l'unité des paramètres est indiquée dans la légende

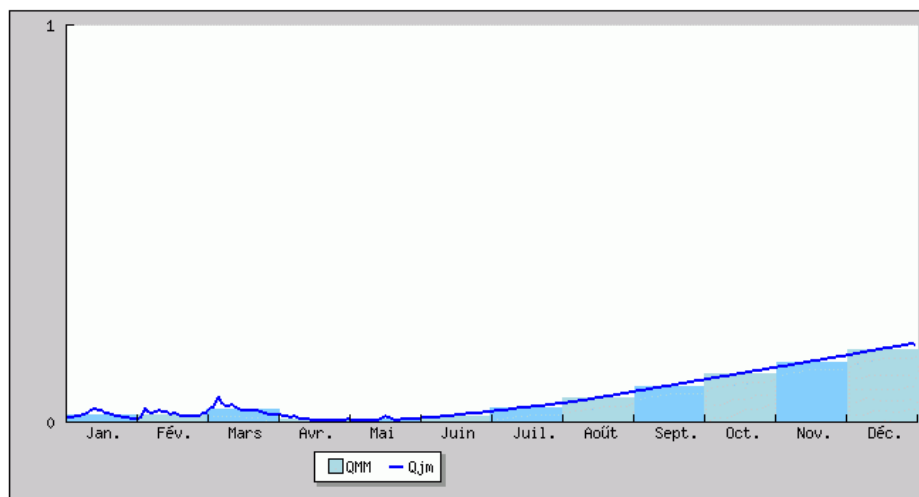
Le site de la Jalle

Les variations des débits journaliers mesurés sur le site de la Jalle sont représentées sur la Figure 9. Les campagnes se sont étendues du 26/04/2017 au 02/05/2018. Au cours de l'année 2017, les conditions hydrologiques au cours des campagnes étaient très stables avec des débits inférieurs à $1 \text{ m}^3/\text{s}$. A partir

de janvier 2018 les premiers épisodes pluvieux sont apparus jusqu'à fin février. Ces épisodes pluvieux n'étaient pas très intenses avec des débits journaliers max de 3 m³/s.

Débits année 2017

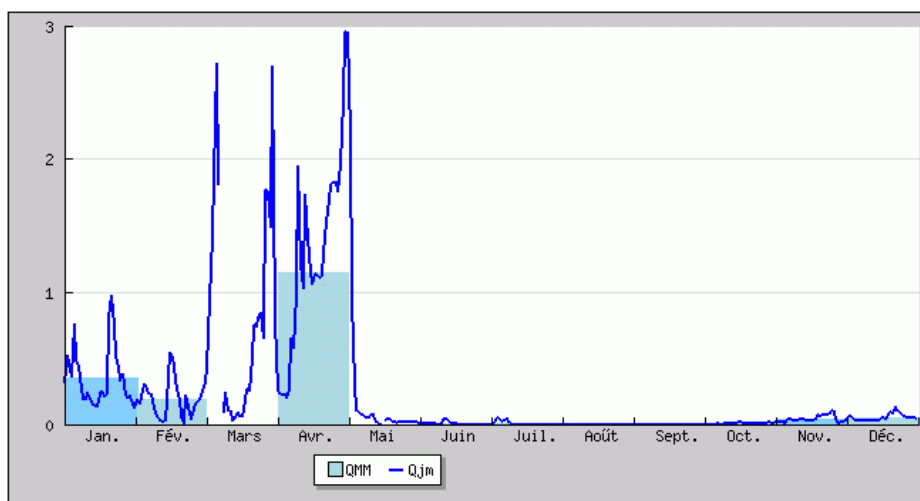
Débits journaliers en m³/s



QMM : écoulement mensuel mesuré
Qjm : débit journalier moyen
QMN : écoulement naturel reconstitué

Débits année 2018

Débits journaliers en m³/s



QMM : écoulement mensuel mesuré
Qjm : débit journalier moyen
QMN : écoulement naturel reconstitué

Figure 9: : Bilan des débits journaliers et de l'écoulement mensuel mesuré en m³/s sur le site de la Jalle dans la période du 26/04/2017 au 02/05/2018 (Source Banque HYDRO)

Les variations des paramètres physico-chimiques mesurées au cours du suivi temporel de la Jalle sont représentées Figure 10. L'amplitude de variation est assez faible. On observe un pic de conductivité au cours du mois de septembre. Aucun évènement hydrologique n'explique ce pic qui pourrait être induit par un rejet ponctuel de station d'épuration des eaux usées domestiques ou bien un rejet industriel.

On observe les concentrations en ions les plus importantes fin octobre. Encore une fois, aucun évènement hydrologique n'explique ces concentrations. Celles-ci diminuent ensuite au cours du temps notamment avec l'apparition des légers épisodes pluvieux. Les faibles variations des concentrations observées indiquent que le cours d'eau de la Jalle est soumis à des pressions anthropiques liées à des activités industrielles ou des rejets de station d'épuration des eaux usées domestiques, mais que ceux-ci peuvent être considérés comme bien traités (conforme avec les normes en vigueur).

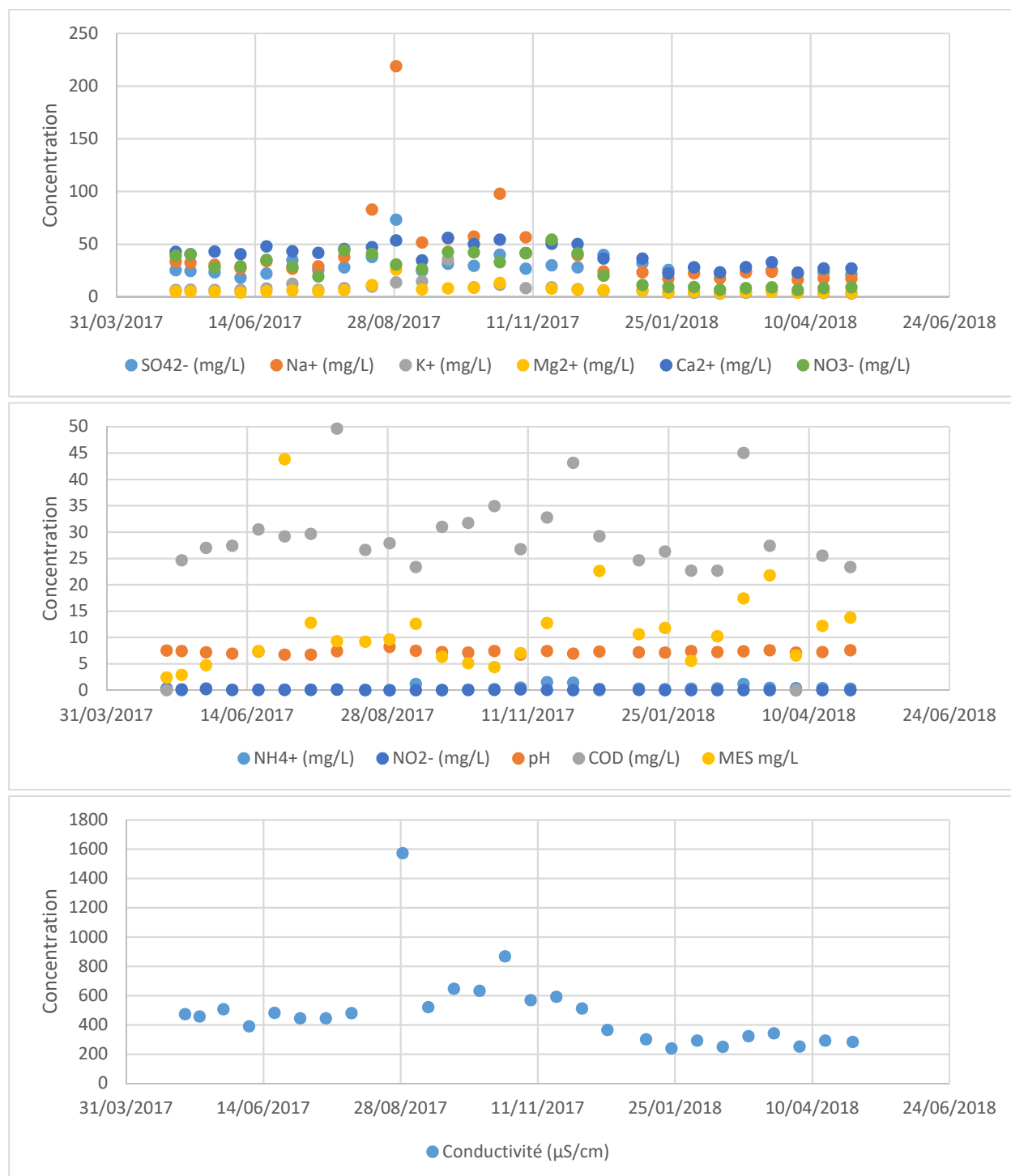
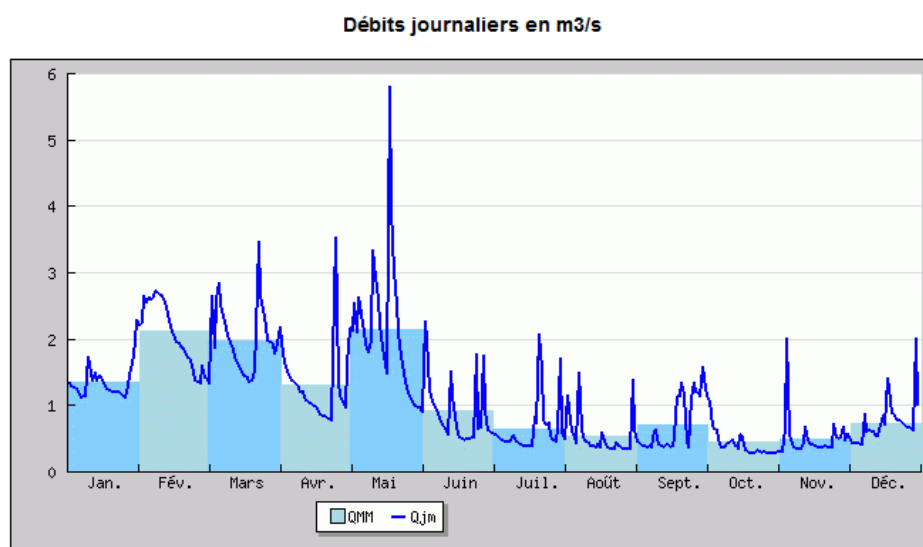


Figure 10: Evolution au cours du temps des concentrations en SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , COD, MES, conductivité et pH pour le site de la Jalle, l'unité des paramètres est indiquée dans la légende

Le site du Gier :

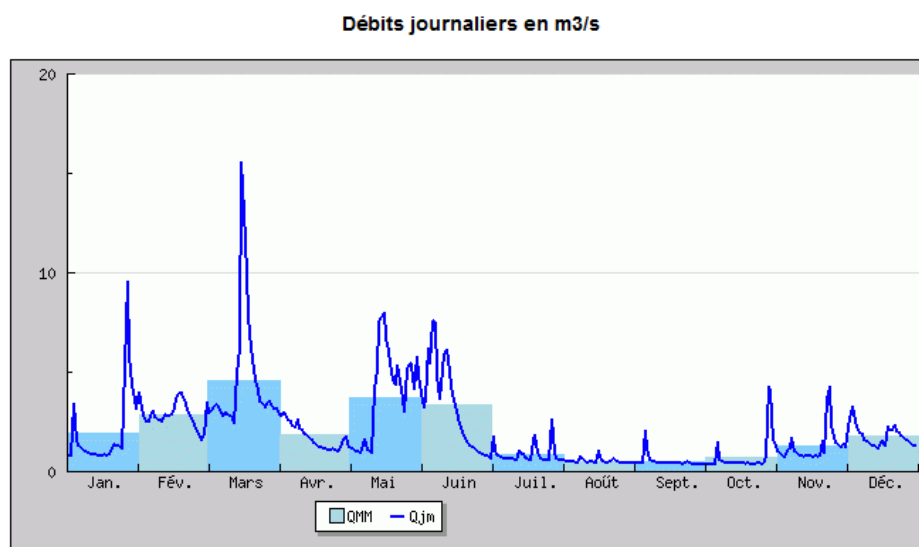
Les variations des débits journaliers mesurés sur le site du Gier sont représentées sur la Figure 11. Les campagnes se sont étendues du 24/05/2017 au 23/05/2018. Au cours de l'année 2017, les conditions hydrologiques étaient relativement stables avec des débits journaliers variant de 0,5 m³/s à 2 m³/s. Trois épisodes pluvieux de fortes intensités mais de courtes durées ont été observés au cours de l'année 2018 : Un premier épisode pluvieux fin janvier entraînant une augmentation des débits journaliers jusqu'à 10 m³/s environ ; un deuxième épisode pluvieux mi-mars entraînant une augmentation des débits journaliers jusqu'à 16 m³/s environ ; un troisième épisode pluvieux mi-mai entraînant une augmentation des débits journaliers jusqu'à 8 m³/s environ.

Débits année 2017



QMM : écoulement mensuel mesuré
Qjm : débit journalier moyen
QMN : écoulement naturel reconstitué

Débits année 2018



QMM : écoulement mensuel mesuré
Qjm : débit journalier moyen
QMN : écoulement naturel reconstitué

Figure 11: Bilan des débits journaliers et de l'écoulement mensuel mesuré en m³/s sur le site du Gier dans la période du 24/05/2017 au 23/05/2018 (Source Banque HYDRO)

Les variations des paramètres physico-chimiques mesurées au cours du suivi temporel du Gier sont représentées Figure 12. On observe une augmentation des concentrations des paramètres physico-chimiques jusqu'à fin décembre environ. Les conditions hydrologiques au cours de cette période étaient relativement stables avec de très faibles épisodes pluvieux. Cette augmentation peut s'expliquer par un apport lié à un rejet de station d'épuration des eaux usées domestiques ou des rejets industriels. L'augmentation des concentrations en nitrates allant de 5 à 22 mg/L peut être

caractéristique d'un traitement biologique de station d'épuration des eaux usées non optimal. Ensuite, les concentrations diminuent à cause d'un phénomène de dilution lié à l'apparition des 3 forts épisodes pluvieux mentionnés précédemment. Seule la concentration en MES augmente, indiquant un apport de matière lié aux ruissellements des eaux pluviales, et ceci, principalement pour le dernier épisode pluvieux, en mai 2018.

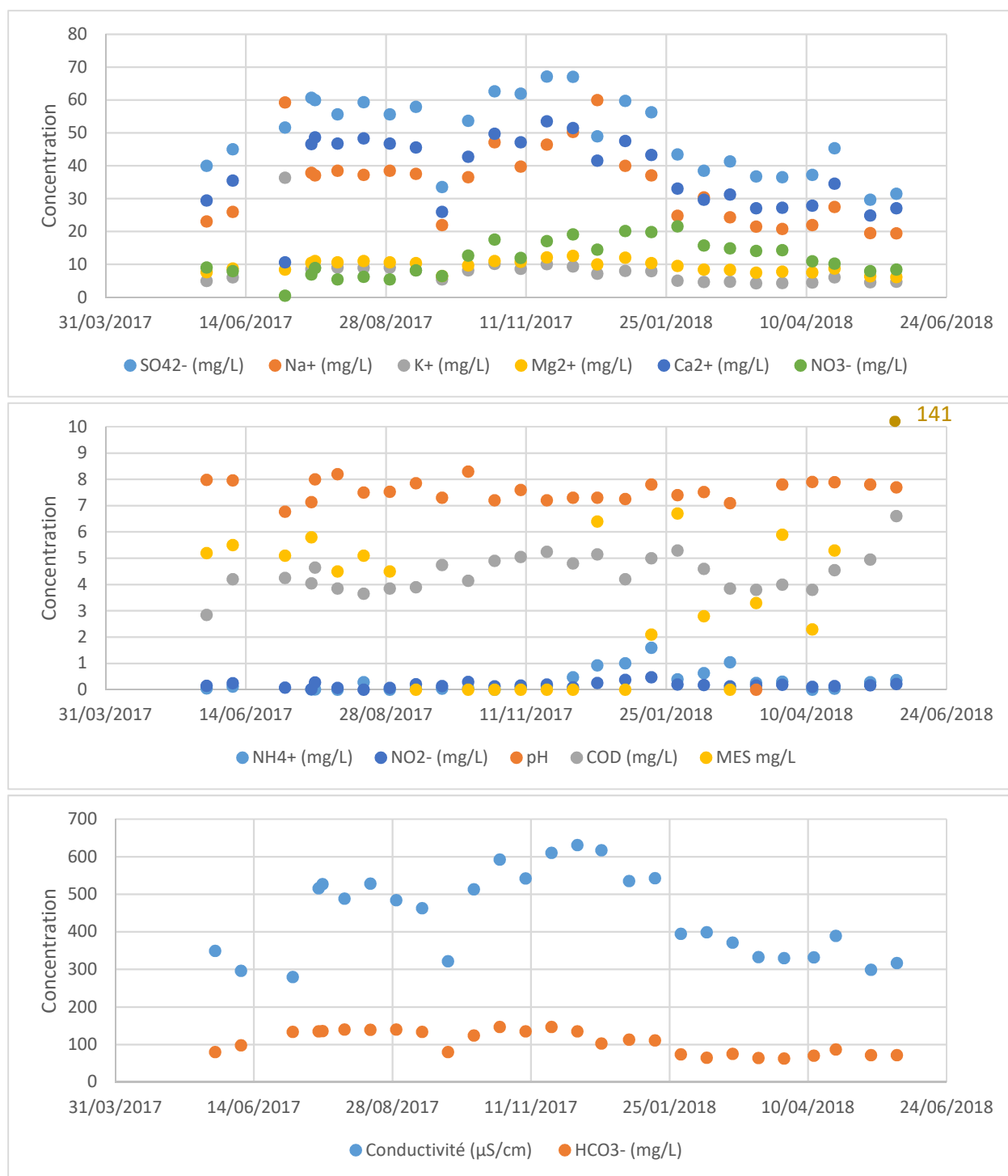


Figure 12: Evolution au cours du temps des concentrations en SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , HCO_3^- , COD, MES, conductivité et pH pour le site du Gier, l'unité des paramètres est indiquée dans la légende

Annexe 19 : Comparaisons des mesures Ifremer et BRGM

Pour certaines molécules, les analyses étaient dupliquées avec les analyses conduites à Ifremer et au BRGM. Les analyses ont été effectuées sur des membranes différentes mais déployées de la même manière dans des cages similaires. Nous pouvons donc nous attendre à trouver des masses similaires de contaminants accumulés. La Figure 13 présente le ratio des masses mesurées dans les membranes analysées au BRGM sur celles des membranes Ifremer. En principe, un ratio de 1 devrait être trouvé pour toutes les molécules avec des mesures > LQ. Ensuite, les LQ des deux laboratoires n'étant pas les mêmes, les ratios déterminés sont en principe pour les molécules/sites avec les masses accumulées les plus importantes. Les ratios observés pour le *p,p'*-DDE, la dieldrine, l' α -endosulfan, le β -hexachlorocyclohexane et le γ -hexachlorocyclohexane sont proches de 1. Pour le β -hexachlorocyclohexane, les masses accumulées sur le site de Pérou Père en Guadeloupe sont de l'ordre de 50 à 100 ng et clairement le site le plus contaminé de cette étude pour ce composé. Des différences plus significatives peuvent être aperçues pour le *p,p'*-DDT et le β -endosulfan. Pour le *p,p'*-DDT, il est surprenant de le mesurer > LQ quand le *p,p'*-DDE reste < LQ. Dans la plupart des cas, à part de contamination en DDT récente, le *p,p'*-DDE devrait être trouvé en concentration supérieure au composé parent. Or ce n'est pas le cas avec les résultats du BRGM. Il est difficile pour le moment de donner plus d'explications à ces données.

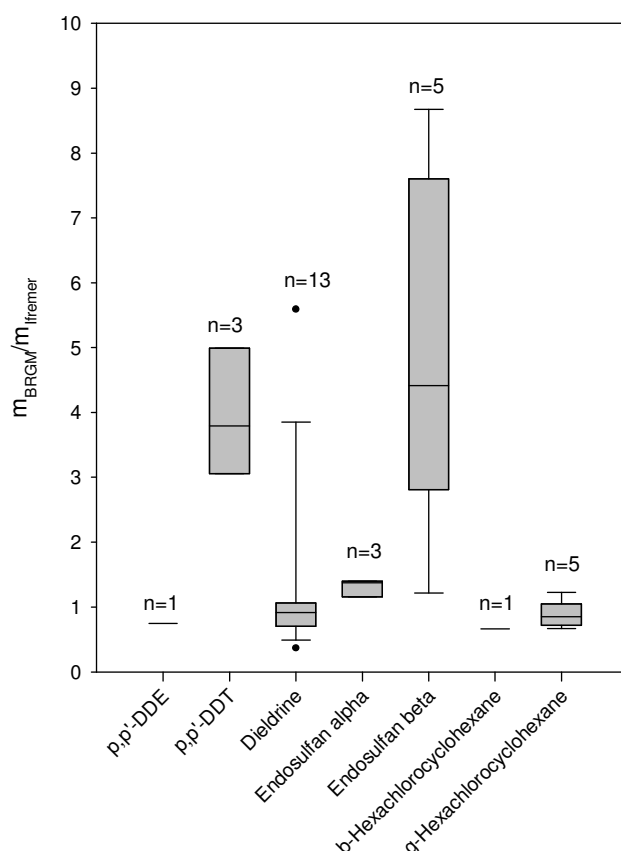


Figure 13 : Ratio de masses accumulées dans les membranes analysées au BRGM sur celles d'Ifremer. Seules les valeurs > LQ sont rapportées. Il faut noter que les analyses étaient faites sur des membranes différentes.

Annexe 20 : Bilan des Fréquence de quantification (%) des contaminants dans les POCIS vs Ponctuel.

Micropolluants	POCIS (%)	Ponctuel (%)	Micropolluants	POCIS (%)	Ponctuel (%)
17-alpha-Ethinylestradiol (POCIS, n=31)			Glyphosate (POCIS, n=40)		
17-alpha-Ethinylestradiol (P, n=40)	0%	48%	Glyphosate (P, n=40)	60%	55%
17-bêta-Estradiol (POCIS, n=31)			Imidaclopride (POCIS, n=137)		
17-bêta-Estradiol (P, n=40)	32%	75%	Imidaclopride (P, n=94)	87%	34%
Acétochlore (POCIS, n=180)			Isoproturon (POCIS, n=185)		
Acétochlore (P, n=121)	3%	4%	Isoproturon (P, n=121)	9%	7%
Acide fénofibrique (POCIS, n=53)			Ketoprofène (POCIS, n=133)		
Acide fénofibrique (P, n=74)	38%	66%	Ketoprofène (P, n=85)	96%	85%
Alachlore (POCIS, n=185)			Linuron (POCIS, n=185)		
Alachlore (P, n=121)	30%	6%	Linuron (P, n=121)	58%	25%
AMPA (POCIS, n=40)			Métazachlore (POCIS, n=185)		
AMPA (P, n=40)	63%	65%	Métazachlore (P, n=121)	24%	11%
Atrazine (POCIS, n=185)			Metformine (POCIS, n=133)		
Atrazine (P, n=121)	49%	17%	Metformine (P, n=74)	98%	65%
Atrazine deisopropyl (POCIS, n=185)			Métolachlore (POCIS, n=185)		
Atrazine deisopropyl (P, n=121)	20%	13%	Métolachlore (P, n=121)	63%	48%
Atrazine desethyl (POCIS, n=181)			Ofloxacin (POCIS, n=133)		
Atrazine desethyl (P, n=111)	95%	48%	Ofloxacin (P, n=67)	56%	19%
Azithromycine (POCIS, n=116)			Oxadiazon (POCIS, n=139)		
Azithromycine (P, n=66)	64%	38%	Oxadiazon (P, n=89)	81%	2%
Azoxystrobine (POCIS, n=186)			Oxazepam (POCIS, n=133)		
Azoxystrobine (P, n=121)	6%	4%	Oxazepam (P, n=85)	98%	94%
Boscalid (POCIS, n=185)			Paracetamol (POCIS, n=133)		
Boscalid (P, n=121)	67%	1%	Paracetamol (P, n=84)	95%	99%
Carbamazépine (POCIS, n=139)			Pirimicarbe (POCIS, n=137)		
Carbamazépine (P, n=95)	99%	98%	Pirimicarbe (P, n=94)	2%	6%
Carbamazépine-epoxyde (POCIS, n=132)			Prochloraz (POCIS, n=48)		
Carbamazépine-epoxyde (P, n=85)	98%	69%	Prochloraz (P, n=27)	0%	0%
Carbendazime (POCIS, n=137)			Propyzamide (POCIS, n=48)		
Carbendazime (P, n=90)	26%	3%	Propyzamide (P, n=27)	44%	0%
Chlordécone (POCIS, n=4)			Simazine (POCIS, n=185)		
Chlordécone (P, n=6)	100%	67%	Simazine (P, n=121)	51%	6%
Chlorfenvinphos (POCIS, n=137)			Sulfaméthoxazole (POCIS, n=133)		
Chlorfenvinphos (P, n=89)	41%	4%	Sulfaméthoxazole (P, n=85)	96%	92%
Chlorpyrifos (POCIS, n=137)			Tebuconazole (POCIS, n=185)		
Chlorpyrifos (P, n=87)	6%	0%	Tebuconazole (P, n=121)	74%	17%
Chlortoluron (POCIS, n=185)			Terbutylazine (POCIS, n=185)		
Chlortoluron (P, n=121)	37%	14%	Terbutylazine (P, n=121)	2%	7%
Clarithromycine (POCIS, n=133)			Terbutryne (POCIS, n=48)		
Clarithromycine (P, n=77)	69%	35%	Terbutryne (P, n=27)	52%	4%
Cyclophosphamide (POCIS, n=133)					
Cyclophosphamide (P, n=85)	86%	52%			
Cyprodinil (POCIS, n=1852)					
Cyprodinil (P, n=121)	3%	9%			
Diazepam (POCIS, n=117)					
Diazepam (P, n=85)	95%	72%			
Dichlorvos (POCIS, n=138)					
Dichlorvos (P, n=89)	3%	0%			
Diclofénac (POCIS, n=131)					
Diclofénac (P, n=85)	98%	91%			
Dimethenamide (POCIS, n=186)					
Dimethenamide (P, n=121)	38%	12%			
Dimethoate (POCIS, n=138)					
Dimethoate (P, n=94)	4%	6%			
Diuron (POCIS, n=186)					
Diuron (P, n=121)	64%	20%			
Epoxiconazole (POCIS, n=186)					
Epoxiconazole (P, n=121)	11%	8%			
Erythromycine (POCIS, n=133)					
Erythromycine (P, n=85)	75%	22%			
Estrone (POCIS, n=31)					
Estrone (P, n=40)	0%	15%			

