

# Cartographie de l'état chimique du réseau hydrographique de la baie des VEYS à l'aide d'outils innovants (échantillonneurs passifs)

---

« CAPA »



Convention n°1056155-1  
entre l'Agence de l'eau Seine-Normandie et le GIP LABÉO  
Rapport final  
Mai 2018

Pour citer cette étude :

Letourniant C., Duvallet M., Basuyaux O., Bouchart V., Lefebvre V., Pain J., Dubreule C., Le Glatin S., Guibert F., Sarraza M., Teurtrie M-J, 2018. Cartographie de l'état chimique du réseau hydrographique de la baie des VEYS à l'aide d'outils innovants (échantillonneurs passifs). Rapport d'étude CAPA, Agence de l'Eau Seine Normandie.

---

# SOMMAIRE

---

LISTE DES ABREVIATIONS.....	5
INTRODUCTION.....	6
• Contexte.....	6
• Zone d'étude.....	6
• Objectifs.....	7
• Substances et échantillonneurs passifs.....	7
<b>1. Mise au point expérimentale .....</b>	<b>9</b>
1.1. Développements analytiques .....	9
1.1.1. DGT.....	9
1.1.2. SPMD.....	11
1.1.3. POCIS.....	16
1.2. Déploiement sur le terrain.....	19
1.2.1. Stratégie de déploiement .....	19
1.2.2. Dispositif de déploiement.....	19
• Pour les DGT.....	19
• Pour les SPMD.....	20
• Pour les POCIS.....	20
1.2.3. Méthodes de pose des dispositifs.....	21
1.2.4. Les sites d'instrumentation.....	21
1.2.5. Analyses terrain .....	25
1.3. Evaluation de la méthodologie sur deux rivières.....	26
1.3.1. DGT.....	26
1.3.2. SPMD.....	26
1.3.3. POCIS.....	27
1.3.4. Principales observations et conclusions .....	28
<b>2. Synthèse comparée des résultats.....</b>	<b>29</b>
2.1. Comparaison entre les périodes de déploiement .....	29
2.1.1. DGT.....	29
2.1.2. SPMD :.....	30
2.1.3. POCIS :.....	31
2.2. Comparaison des résultats entre les EIP et les prélèvements d'eau.....	33
2.2.1. DGT :.....	33
2.2.2. SPMD :.....	36
2.2.3. POCIS :.....	36

2.3.	Comparaison des résultats avec les données du réseau Agence de l'Eau Seine-Normandie .....	37
2.3.1.	D'un point de vue qualitatif : étude en nombre de molécules.....	37
•	Nombres de molécules quantifiées par les deux méthodes.....	37
•	Classification des polluants selon les limites de quantification.....	38
2.3.2.	Information quantitative produite par les échantillonneurs passifs .....	39
•	Métaux : .....	39
•	HAP : .....	40
•	Pesticides : .....	41
<b>3.</b>	<b>Etude cartographique de l'état chimique du réseau hydrographique de la Baie des Veys ...</b>	<b>42</b>
3.1.	Cartographie des molécules quantifiées .....	45
•	Concentrations en pesticides.....	45
•	Différences observées selon les cours d'eau .....	47
•	Différences entre les deux périodes d'échantillonnage .....	47
•	Concentrations en HAP .....	49
•	Différences observées entre les cours d'eau .....	50
•	Différences entre les deux périodes d'échantillonnage .....	51
•	Concentrations en métaux.....	52
•	Différences observées selon les cours d'eau .....	53
•	Différences entre les deux périodes d'échantillonnage .....	53
3.2.	Hiérarchisation des tributaires de la Baie des Veys.....	54
•	Contribution des cours d'eau en pesticides.....	55
•	Contribution des cours d'eau en HAP .....	57
•	Contribution des cours d'eau en métaux.....	58
CONCLUSION.....		61
LISTE DES FIGURES .....		62
LISTE DES PHOTOGRAPHIES .....		65
LISTE DES TABLEAUX .....		66



# LISTE DES ABREVIATIONS

---

AESN	Agence de l'Eau Seine-Normandie
SMEL	Synergie Mer Et Littoral
CAPA	Capteurs Passifs (acronyme du projet)
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
NQE	Norme de qualité environnementale
LQ	Limite de quantification
NP	Nonylphénols
NP1EO	Nonylphénol monoéthoxylé (famille des nonylphénols)
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
IFREMER	Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer
DGT	Diffusive gradient in thin film
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Samplers
DEHP	Phtalate de di-2-éthylhexyle (famille des phtalates)
PCB	PolyChloro Biphényles
SPMD	Semi Permeable Membrane Device
PRC	Composé de référence et de performance
AQUAREF	Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques
ICP-MS	Spectroscopie de masse avec plasma à couplage inductif
ICP-QQQ	Spectroscopie de masse avec plasma à couplage inductif (triple quadripole)
UPLC-MS-MS	Chromatographie en phase liquide ultra performante avec double quadripole
GC-MS-MS	Chromatographie en phase gazeuse avec double quadripole
LC-Qtof	Chromatographie en phase liquide avec quadripole en temps de vol
USGS	United States Geological Survey

Liste des personnes ayant participé au montage et à la réalisation du projet

Agence de l'Eau Seine-Normandie

Manuel Sarraza, Florent Guibert

Synergie Mer Et Littoral

Olivier Basuyaux, Vincent Lefebvre, Suzy Moal

LABÉO

Céline Letourniant, Julien Pain, Stéphane Le Glatin, Valérie Bouchart, Christelle Dubreule, Mathilde Duvallet, Marie-José Teurtrie

# INTRODUCTION

---

- *Contexte*

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a fixé des objectifs pour la restauration et la préservation de l'état des eaux superficielles (eaux douces et côtières). Des normes de qualité environnementales (NQE) dans l'eau ont été définies pour un ensemble de substances chimiques.

Différentes méthodes permettant d'assurer un suivi de l'état chimique des milieux existent. Jusqu'à présent, le suivi de l'état chimique des masses d'eau est essentiellement basé sur des techniques d'échantillonnage ponctuel suivies par des analyses en laboratoire afin de déterminer les concentrations en polluants (cf. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre du dossier de consultation des entreprises - AQUAREF - Décembre 2011). Toutefois, cette technique ne permet d'obtenir qu'un instantané de l'état du milieu.

Les niveaux à mesurer sont souvent très faibles et pour certains polluants de l'ordre des ultra traces. Compte tenu de ces niveaux et des préconisations inscrites dans la Directive Cadre concernant l'incertitude maximum à la NQE et du niveau des limites de quantification à atteindre, certaines substances sont difficilement mesurables voire impossible à mesurer dans les eaux échantillonnées selon les méthodes usuelles.

Ainsi, pour réaliser les programmes de surveillance, de contrôle et d'enquête, l'utilisation de méthodes alternatives est introduite par la DCE. Une méthode alternative de surveillance consiste à installer dans le milieu des dispositifs intégrant les contaminants en continu. Il s'agit, entre autre, de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs. Cette méthode permet d'obtenir une mesure intégrée des substances polluantes dans le temps par rapport à des prélèvements ponctuels et une plus grande facilité de mise en œuvre que le prélèvement en continu par pompage (volume plus faible et stabilité de l'échantillon).

- *Zone d'étude*

La baie des Veys se situe autour de la limite entre la Manche et le Calvados, deux départements très différents notamment du point de vue agricole. La région Est est plutôt céréalière tandis que la région Ouest est majoritairement recouverte de prairies temporaires ou permanentes. Sept cours d'eau se jettent dans cette anse : l'Aure, la Vire, la Taute, la Douve, l'Escalgrain, le Rhin et la Grande Crique (figure 1) dont certains possédant des bassins versants très vastes (jusqu'à plus de 120 000 ha pour celui de la Vire) ainsi que des débits assez élevés ( $4.56\text{m}^3/\text{s}$  en mai 2016 pour la Vire). L'étude des caractéristiques de ces cours d'eau ainsi que leur influence au niveau de la baie des Veys a été nécessaire pour répondre aux objectifs du projet décrits dans le chapitre suivant. Un point eau de mer a également été testé dans le port de Ouistréham.



Figure 1 : Positionnement des sites de pose des échantillonneurs

### • Objectifs

L'un des objectifs de ce projet est d'évaluer les possibilités de mise en œuvre future des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) dans un contexte opérationnel, selon la norme NF EN ISO 5667-23 (lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface). Les échantillonneurs intégratifs passifs permettent une mesure intégrée, c'est-à-dire une moyenne sur un temps défini des concentrations des molécules choisies. Le but de cette étude est donc d'évaluer l'intérêt de ces nouveaux outils par rapport à des prélèvements ponctuels. Cette analyse traitera seulement des différences de résultats obtenus entre les deux méthodes de prélèvements et non des coûts financiers de chacune. Les données de prélèvements ponctuels proviennent de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN), de campagnes menées par IFREMER ainsi que des analyses réalisées par LABÉO.

La quantification des flux de polluants (organiques et métalliques) de chaque affluent de la baie selon la période de l'année (mai ou octobre) a été réalisée (hiérarchisation des tributaires). Une cartographie a été réalisée afin de modéliser les différences de débits et de concentrations en polluants dans chaque cours d'eau étudié, en relation avec les activités présentes sur leur bassin versant respectif. Une étude environnementale a été nécessaire afin de lier les résultats obtenus durant le projet aux origines possibles des polluants retrouvés (activités humaines, type de sol, climat...)

### • Substances et échantillonneurs passifs

Afin d'effectuer un suivi chimique large, trois types d'échantillonneurs intégratifs passifs ont été retenus :

- POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour les molécules chimiques organiques hydrophiles ( $\log K_{ow} < 3$ ) ;
- SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) pour les molécules chimiques organiques hydrophobes ( $\log K_{ow} > 3$ ) ;
- DGT (Diffusive Gradient Thin film) pour les métaux.

Les familles de molécules sélectionnées étaient les suivantes :

- Métaux

- Pesticides Organophosphorés
- Pesticides Organochlorés
- Phtalates
- PCB
- HAP
- Pesticides (environ 200 molécules quantifiées complétées par un screening)
- Alkyl phénols

L'ANNEXE 1 récapitule l'ensemble de ces molécules sous forme de tableau, par famille.

Les métaux ont été analysés avec un ICP-MS XSerie II Thermofisher, les molécules organiques ont été analysées avec les appareils suivants : UPLC-MS-MS Agilent 6470, GC-MS-MS Quantum Thermofisher, LC-Qtof Agilent 6540.

L'étude présente trois volets :

**- Volet 1 : étude des performances et de caractérisation des trois types d'échantillonneurs, mise au point des méthodes d'analyses**

Dans un premier temps, une étude des performances et caractéristiques des différents échantillonneurs intégratifs passifs a été réalisée : extraction et mesure des différentes molécules, évaluation des performances en laboratoire, mise au point d'un protocole d'extraction et d'analyse des molécules intégrées.

**- Volet 2 : mise au point du déploiement sur le terrain**

Ensuite, il est nécessaire d'établir un protocole de déploiement sur le terrain en accord avec la norme NF EN ISO 5667-23. Pour cela, un essai de déploiement dans deux rivières (La Douve et La Vire) a été programmé en Septembre 2015 préalablement aux deux campagnes de mesure. Ce volet a notamment permis de déterminer la durée d'exposition optimale pour les différents échantillonneurs.

**- Volet 3 : réalisation des deux campagnes de mesure**

Deux campagnes de déploiement ont été réalisées : Mai 2016 (période d'épandage) et Octobre 2016 (période sans épandage).

Le choix des deux périodes de mesures avait pour but d'observer l'influence de l'épandage de produits phytosanitaires sur la qualité des cours d'eau étudiés.

Des mesures ponctuelles ont été réalisées lors de la pose et de la récupération des échantillonneurs intégratifs passifs (pH, MES, conductivité, COT, COD, température, vitesse du courant).

# 1. Mise au point expérimentale

## 1.1. Développements analytiques

L'objectif de cette partie, incluant principalement le volet 1 du projet, est de déterminer si les résultats obtenus avec ces outils sont justes et robustes

### 1.1.1. DGT

Afin d'extraire les métaux de la résine, le protocole décrit dans la fiche AQUAREF « Application de la DGT pour la quantification de métaux dissous labiles dans l'eau » a été utilisé. Pour cela, 1mL d'acide nitrique 1M a été déposé sur la résine et a été laissé en contact pendant 24h sous sorbonne. Par la suite, 19mL d'eau sont ajoutés à l'extrait qui est analysé ensuite par ICP-MS XSeries II Thermofisher.



Photographie 1 : Expérience en laboratoire avec les DGT

Un calcul est nécessaire pour déterminer la concentration labile de l'échantillon en  $\mu\text{g/L}$ . La formule utilisée est la suivante :

$$C_{lab} = \frac{\text{pente} \times V_e}{FC \times f_e}$$

$C_{lab}$  : concentration labile en  $\mu\text{g/L}$ ,

pente : pente de la droite de régression du graphique ( $\mu\text{g/L}$  par jour),

$V_e$  : volume d'élution (mL),

$FC$  : facteur de concentration (mL/jours),

$f_e$  : coefficient d'élution (sans unité).

Le coefficient d'élution déterminé dans la fiche AQUAREF est appliqué lors de l'évaluation de la masse de métal accumulé. Ce coefficient est de 0,8 pour tous les métaux sauf pour le cadmium (1) et le plomb et le fer (0,7). Le facteur de concentration  $FC$  peut être calculé avec la formule suivante :

$$FC = \frac{A \times D}{\Delta g}$$

$A$  : aire du gel non restrictif ( $\text{cm}^2$ ),

$\Delta g$  : épaisseur du gel (cm),

$D$  : Coefficient de diffusion de chaque métal ( $\text{cm}^2/\text{jour}$ ).

Des tables existent pour déterminer le coefficient de diffusion de chaque métal en fonction de la température du milieu expérimental.

Des tests en laboratoire ont été réalisés afin de vérifier l'ensemble du protocole d'extraction. Dans ces essais, une solution de nitrate de sodium à une concentration de  $10^{-2}$  M a été ajoutée afin de reproduire la force ionique des échantillons naturels. Des problèmes de pH ont été rencontrés lors de ces tests. En effet, l'ajout d'une petite quantité de solution étalon contenant les métaux faisait diminuer le pH de l'échantillon autour de 4. Il est préconisé que le pH soit autour de 5,5. Ces valeurs impératives de pH s'expliquent par la nature des greffons de la résine, constituée de groupe acétiques liés à un ammonium. A ce pH, le groupement est sous forme de zwitterion comme peut le démontrer le diagramme ci-dessous ce qui permet de retenir les métaux.

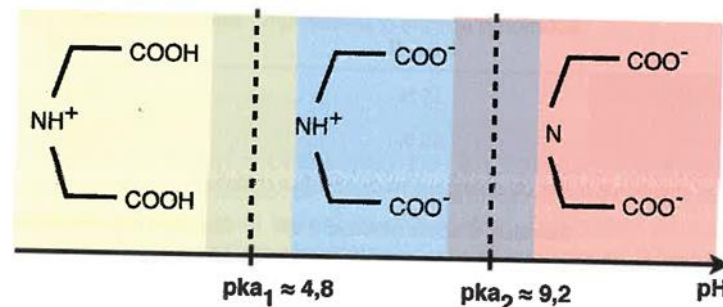


Figure 2 : Formules chimiques des greffons de la résine des DGT en fonction du pH

Afin d'augmenter le pH, une solution diluée de soude a été utilisée. Un témoin de la solution sans DGT indique une précipitation du fer et de l'argent qui ne pourront pas être testés suivis dans cette expérimentation en laboratoire. Par la suite, les tests ont été réalisés à l'aide d'un échantillon dopé avec l'ensemble des métaux ciblés dans l'étude à une concentration théorique de  $20\mu\text{g/L}$  pour tous les métaux à l'exception du cadmium dont la concentration est de  $10\mu\text{g/L}$ . Elle a été menée sur 5 jours avec l'utilisation de trois DGT qui ont été retirés après un jour, deux jours et cinq jours de contact. Un témoin a été également utilisé pour simuler le J0 et la possible contamination du blanc.

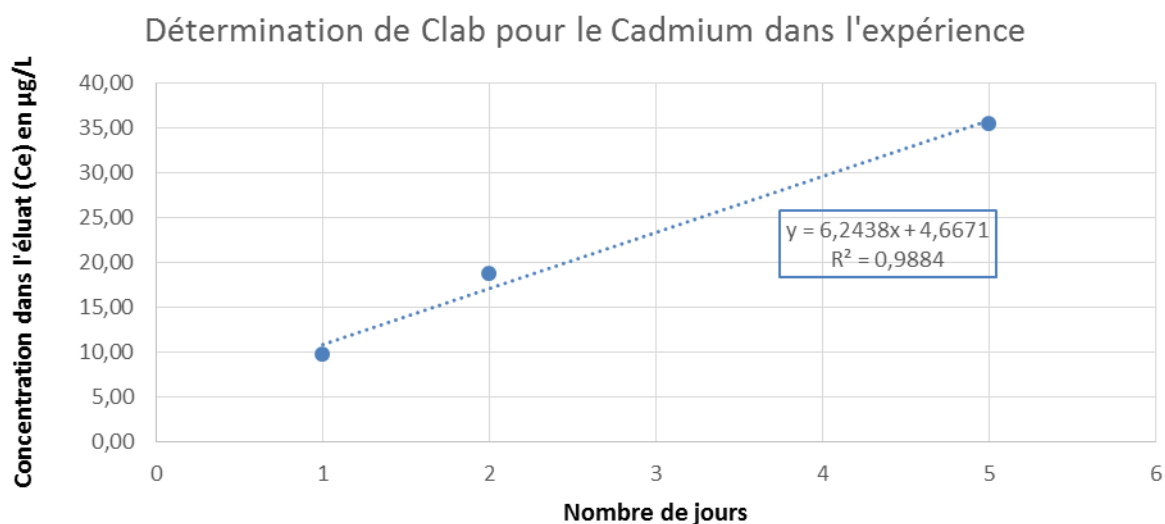
En prenant l'exemple du Cadmium, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1 : Concentrations en cadmium en  $\mu\text{g/L}$  dans l'éluât (Ce) en fonction du temps

Temps	Concentration en cadmium dans l'éluant Ce en $\mu\text{g/L}$
J=0 initial	0,05
J=1	9,79
J=2	18,77
J=5	35,55

A partir de ces résultats, le graphique suivant est tracé afin de déterminer la pente de régression nécessaire au calcul du Clab.





**Figure 3 : Représentation graphique des concentrations en cadmium en µg/L dans l'éluat (Ce) en fonction du temps afin de déterminer la pente pour le calcul de Clab**

Ce protocole est suivi pour l'ensemble des métaux de l'étude à l'exception du fer et de l'argent du fait de précipitations observées lors du protocole expérimental. Le pourcentage de récupération lors de cette expérience varie de 68 % à 100 % (hors argent, chrome et fer). Ainsi, le biais obtenu comparé à la valeur théorique varie de -32 % pour le cadmium à 0 % pour le Zinc.

Des tests supplémentaires ont été effectués sur un métal : le chrome. Le chrome n'a pas été fixé sur la résine. Après des recherches bibliographiques, il a été démontré que le chrome se retrouve dans l'eau majoritairement sous la forme anionique (chromate d'hydrogène ( $\text{HCrO}_4^-$ ) et chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )). Dans les sources d'eau naturelle, l'anion  $\text{HCrO}_4^-$  prédomine à un pH inférieur à 6,5, alors que l'anion  $\text{CrO}_4^{2-}$  prédomine à un pH supérieur à 6,5 (Sharma et coll., 2008). Le chrome ne sera pas dosé pour la suite de l'étude.

### 1.1.2. SPMD

Concernant les composés hydrophobes, six familles de composés ont été ciblées pour ce projet : HAP, PCB, pesticides organochlorés, pesticides organophosphorés, alkylphénols et phtalates. L'ensemble des composés de chaque famille est présenté en ANNEXE 1.

Un focus sur la famille des alkylphénols permet de mettre en évidence une différence entre les composés demandés à l'origine du projet et ceux réellement effectués. En effet, il y a parfois des méprises lors de la désignation des composés par les différents organismes mais également par les fournisseurs eux-mêmes. Par exemple, les nonylphénols se différencient par leur isomérisation de position et par les isomérisations de ramification pouvant ainsi atteindre 211 combinaisons possibles. De même, à un moment donné un code SANDRE pouvait correspondre à une molécule unique ou à une combinaison de molécules comprenant cette première molécule. Ainsi, le 4-n-nonylphénol a été remplacé par le nonylphénol. Le nonylphénol est un mélange d'isomères de chaîne linéaire toutes positions. Il y a donc trois pics chromatographiques représentant les positions ortho, para et méta. D'après les études bibliographiques, le 4-n-nonylphénol n'a jamais été retrouvé dans l'environnement. Il a donc été utilisé en tant qu'étalon interne pour l'analyse en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem. Le tableau ci-dessous permet de récapituler les informations de la famille des alkyl phénols.

Tableau 2: Informations sur la famille des Alkyl phénols

Composé	Abréviations usuelles	Numéro CAS	Code SANDRE
Nonylphénols		25154-52-3	1957
4-tert-octylphenol	4 tert OP	140-66-9	1959
<u>4-tert-Octylphénol monoéthoxylate</u>	OP1EO	2315-67-5	6370
<u>4-tert-Octylphénol diéthoxylate</u>	OP2EO	2315-61-9	6371
<u>4-n-Nonylphénol</u>	4-n-NP	104-40-5	5474
<u>4-Nonylphénol</u>	4-NP	84852-15-3	1958
<u>4-Nonylphénol monoéthoxylate</u>	NP1EO	27986-36-3	6366
<u>4-Nonylphénol diéthoxylate</u>	NP2EO	27176-93-8	6369
<u>4-n-Octylphénol</u>	4-n-OP	1806-26-4	1920
<u>Octylphénol</u>			somme du 1920+1959
<u>Nonylphénols linéaire /ramifiés</u>			Somme 5474+1958 = 6598

De plus, pour la famille des alkylphénols, certains composés, peuvent s'accumuler à la fois sur le SPMD et le POCIS. C'est pourquoi, dans cette étude, les résultats pour ces molécules ont été mesurés avec les deux types d'échantillonneurs.

Une précision est également nécessaire pour la famille des phtalates. En effet, la demande initiale comprenait le MonoEthylHexylPhtalate (MEHP) et le DiEthylHexylPhtalate (DEHP). Toutefois, la séparation de ces deux composés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem n'est pas réalisable. En effet, le temps de rétention de ces composés est similaire et ils se fractionnent de la même façon au sein de la source de spectrométrie de masse. Les résultats correspondent, donc, à la somme de ces deux molécules.

Une membrane semi-perméable (Semi Permeable Membrane Device, SPMD) est constituée d'un tube en polyéthylène, renfermant une couche mince de lipide (trioléine). Les pores de la membrane polymérique, dont le diamètre maximal est d'environ 10 Å, ainsi que son hydrophobie, permettent une solubilisation des contaminants organiques hydrophobes dans la membrane et leur migration jusqu'à la phase lipidique.

L'accumulation des composés dans la phase SPMD est modélisée par un échange cinétique du premier ordre. La concentration dans l'eau peut être calculée grâce à l'équation suivante :

$$C_w = \frac{C_s}{K_{spmd} \times (1 - e^{-ket})}$$

$C_w$  : concentration dans l'eau en composés disponibles pour l'accumulation (ng/L),

$C_s$  : concentration dans la SPMD (ng/L),

$K_{SPMD}$  : coefficient de partage entre la SPMD et l'eau.



Le coefficient de partage peut être exprimé par la relation suivant

$$K_{SPMD} = \frac{k_u}{k_e}$$

$k_u$  : constante d'accumulation (j-1),

$k_e$  : constante d'élimination (j-1).

La vitesse d'accumulation d'un composé est souvent exprimée par le taux d'échantillonnage  $R_s$  qui représente le volume d'eau extrait par la SPMD par unité de temps d'exposition :

$$R_s = V_s \times k_u$$

$V_s$  : volume du SPMD.

Ainsi la formule suivante est obtenue :

$$K_{SPMD} = \frac{R_s}{k_e \times V_s}$$

Pour estimer la concentration dans l'eau, il est donc nécessaire de connaître, pour chaque substance et chaque condition d'exposition,  $K_{SPMD}$  et  $k_e$ . Les conditions environnementales telles que la température, l'hydrodynamique, la présence de biofilm jouent un rôle important sur les cinétiques d'accumulation. Afin de prendre en compte ces paramètres, des marqueurs internes, appelés « Performance Reference Compounds » (PRC) sont utilisés.

Selon la méthode AQUAREF ME 02 - HAP/SPMD/eaux douces, marines et usées, mise à jour le 18/11/08 : « Application de la SPMD pour la quantification des contaminants organiques hydrophobes dissous dans l'eau », le suivi des HAP et des PCB utilise une solution de PRC composé d'un mélange de PCB4, PCB29, PCB155, PCB204 à 2.5 mg/L, acénaphthène-d8 et fluorène-d10 à 12 mg/L, anthracène-d10 à 24 mg/L fluoranthène-d10 et benzo[g,h,i]pérylène-d12 à 10 mg/L. Dans le cadre du projet, l'anthracène-d10 a été remplacé par le phenanthrène-d10 du fait de son utilisation en tant qu'étalon interne dans la méthode d'analyse. La concentration en PRC dopée dans les SPMD est de 500µg/L.

Le projet incluant un nombre plus important de composés organiques, des PRC supplémentaires ont été ajoutés. Afin de prendre en compte les propriétés chimiques de ces composés, les PRC retenus font partie de la même famille que les polluants recherchés et ont été sélectionnés afin de balayer la gamme du Log Kow de cette famille. Le Log Kow, est une mesure de la solubilité différentielle de composés chimiques dans deux solvants : octanol et eau. Le Log Kow permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule

Pour la famille des organophosphorés deux PRC ont été sélectionnés car la gamme de Log kow est très étendue au sein de cette famille de 1,3 pour le Paraoxon méthyl à 5,1 pour l'éthion.

Les PRC sélectionnés pour le projet sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : PRC retenus par famille de molécules

Famille de composés	Log Kow des composés	PRC associé	Log Kow du PRC
PCB	5,7-7,4	PCB4	4,7
		PCB29	5,6
		PCB155	6,4
		PCB204	7,3
HAP	3,5-6,9	Acénaphène d10	4,2
		Phénanthrène d10	4,5
		Fluorène d10	4,4
		Benzo(g,h,i)pérylène d12	6,9
Organochlorés	2,9-6,5	4,4-DDE d8	5,5
Organophosphorés	2,9-5,1	Fenchlorphos	3,3
Composés spécifiques de la famille des Méthacrifos, Paraoxon méthyl, Méthidation, Profenofos	1,3-2,6	Dichlorvos d8	1,9

Selon la méthode AQUAREF ME 02 - HAP/SPMD/eaux douces, marines et usées, mise à jour le 18/11/08 : « Application de la SPMD pour la quantification des contaminants organiques hydrophobes dissous dans l'eau », l'extraction de composés hydrophobes accumulés dans la SPMD se fait par dialyse, en plaçant la SPMD dans 250 mL d'heptane et en laissant à température ambiante pendant 48h sur une table d'agitation. L'extrait dans le solvant est ensuite concentré par évaporation. L'extrait est purifié avant analyse sur une colonne de silice. L'analyse est réalisée par injection par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem. Le chromatogramme obtenu est en ANNEXE 2.

Au cours de ce projet, un développement a été réalisé afin d'optimiser les étapes d'extraction et de purification pour l'ensemble des composés. Un nouveau protocole a été mis en place afin d'obtenir les rendements optimum (figure 4). Les principaux changements concernent la nature de la phase organique utilisée pour la dialyse et la nature de la purification. En effet, une nouvelle méthode de purification intitulée « dSPE » pour dispersive Solid Phase Extraction a été utilisée. Cette méthode permet une purification plus simple et plus rapide des composés tout en réduisant le volume de solvant organique utilisé. De plus, un protocole spécifique pour l'analyse des alkyl phénols a été mis en place. En effet, pour cette famille de composés, une dérivation au BSTFA est nécessaire avant injection en chromatographie en phase gazeuse.

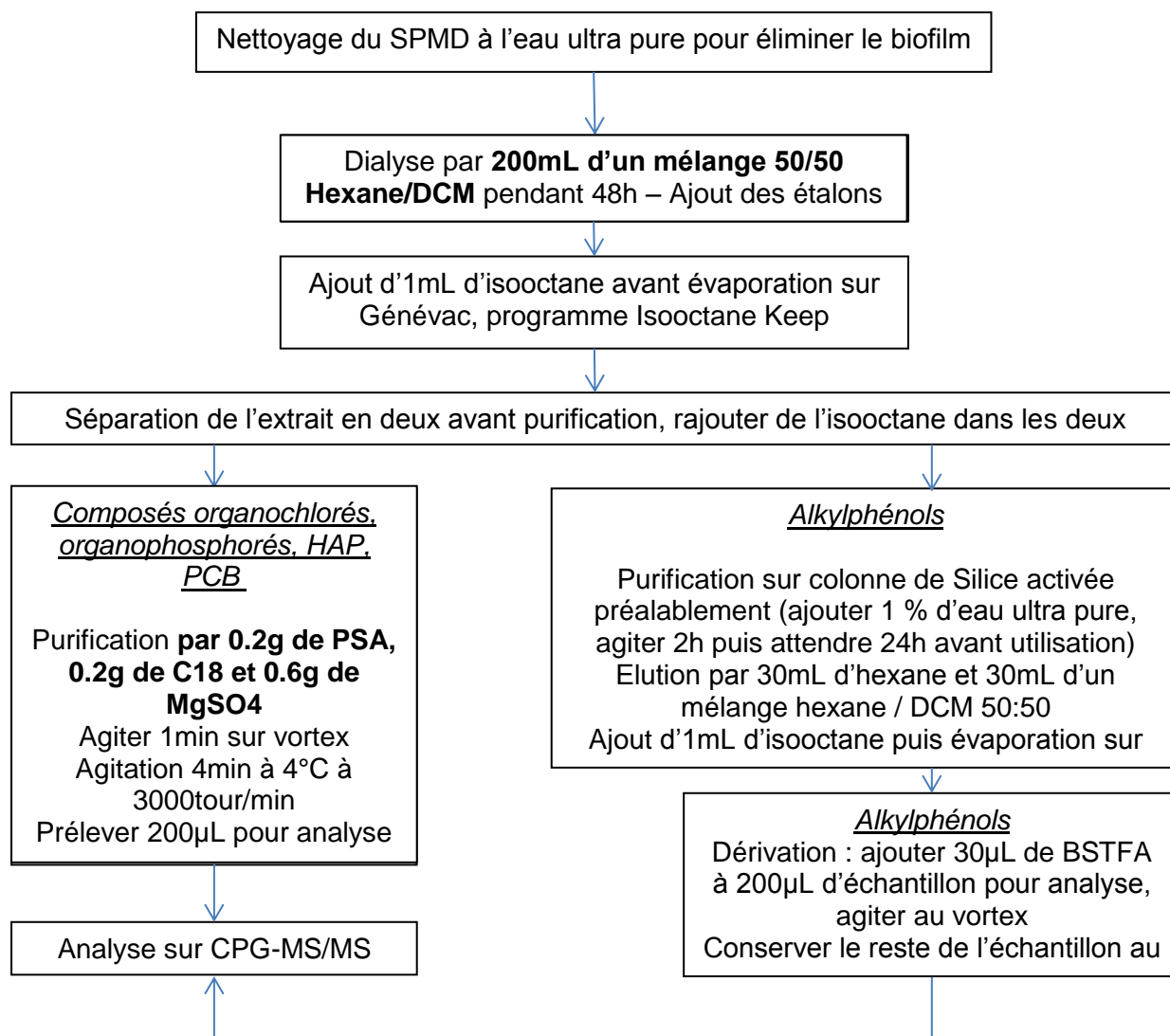


Figure 4 : Schéma du protocole analytique des polluants organiques échantillonnés par la SPMD

L'ANNEXE 3 récapitule l'ensemble des moyennes des rendements d'extraction des composés ciblés à l'exception de la famille des alkyl phénols. Trois essais ont été effectués pour réaliser cette moyenne. Quatre rendements sont en dehors des limites de 70 – 120% décrites dans le guide SANCO/12571/2013. Parmi ces composés, le naphthalène (203%), le phénanthrène (132%), le DEHP (532%) et le chlorothalonil (rendement non déterminé) ont des rendements moyens en dehors de ces limites. Pour les trois premiers composés un problème de contamination est supposé, notamment lors de la manipulation. Il a également été noté que les témoins étaient quantifiés pour ces composés. La norme « NF EN ISO 18856 - Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse » donne des précautions à suivre afin de limiter la contamination environnementale lors de la manipulation au sein du laboratoire. Ainsi plusieurs précautions ont été mises en place :

- Verrerie dédiée à l'analyse Phtalate, traitée thermiquement (four à 500°C pendant 2h) et bouchée avec du papier aluminium,
- Rinçage de la verrerie à l'hexane avant toute utilisation,
- Ajout de 75g d'Alumine dans les bouteilles de solvant.

Malgré ces précautions, les blancs analytiques étaient toujours positifs. La deuxième supposition a été une contamination venant de la SPMD elle-même. Ainsi, un second fournisseur, dont la SPMD était composée d'une trioléine Ultra High Pure, a été sélectionné. Les rendements obtenus avec cette nouvelle SPMD sont conformes aux préconisations comme l'indique le tableau suivant :

Tableau 4 : Rendements d'extraction du naphthalène et du diéthylhexylphthalate en fonction du type de SPMD

Composés	SPMD classique		SPMD Ultra High Pure Trioleine	
	Rendement %	CV %	Rendement %	CV%
Naphtalène	203	23	120	14
DiEthylHexylPhtalate	532	45	104	28

Cette nouvelle membrane SPMD a été sélectionnée entre les deux campagnes du volet 3. Ainsi les concentrations en naphthalène et en DEHP ne pourront pas être prises en compte pour la première campagne de mai et sont donc surestimées. Par contre, les données de la deuxième campagne d'octobre pourront être exploitées. Concernant le chlorothalonil, le protocole d'extraction n'est pas adapté à ce composé et ne pourra donc pas être analysé pour le reste de l'étude.

Afin de calculer la concentration en pg/L dans l'eau échantillonnée à partir du résultat en pg/SPMD, un ensemble de feuilles de calcul Microsoft Excel a été créé par l'USGS. Un exemple de ce fichier est présenté en ANNEXE 4. Dans ce fichier, il y a la possibilité d'utiliser plusieurs PRC. Cette pratique réduit la variabilité présente dans une seule mesure en utilisant une valeur moyenne des ke pour déterminer le Rs in situ.

### 1.1.3. POCIS

Concernant les composés hydrophiles, on utilise les échantillonneurs intégratifs POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour plusieurs pesticides ciblés pour ce projet ainsi que les alkyl phénols. Ces dispositifs sont adaptés pour les composés organiques hydrophiles ( $\log K_{ow} < 3$ ), mais ils peuvent également accumuler des composés plus lipophiles ( $\log K_{ow} < 5$ ).

L'ensemble des composés de chaque famille analysé sur ce support est présenté en ANNEXE 1.

Les POCIS sont constitués d'une membrane hydrophile microporeuse sous la forme d'un disque plat renfermant une phase solide adsorbante, le tout étant maintenu entre deux disques en acier inoxydable. Il existe 2 types de phases solides disponibles dont l'un est plus spécifique des pesticides POCIS-PEST tandis que l'autre est préconisée pour les analyses de produits pharmaceutiques (POCIS-PHARM). Dans le cadre de ce projet orienté pesticides, nous avons donc choisi les POCIS-PEST dont la phase (200 mg) est constituée d'un mélange de 90% de phase Isolute-env/8% biobeads SX3/2 % carbone, commercialisés par Exposmeter.

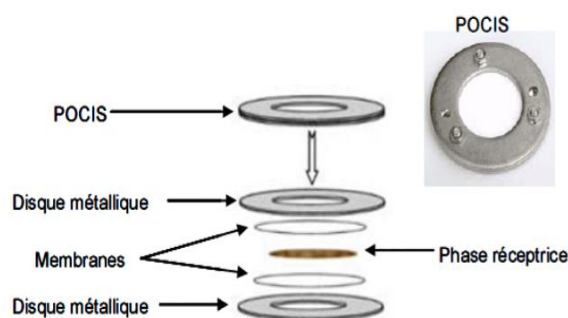


Figure 5 : Dispositif POCIS

La membrane joue un rôle de filtre (fraction échantillonnée dissoute  $< 100$  nm) et la phase solide permet l'accumulation des molécules selon un phénomène d'adsorption après diffusion passive au travers de la membrane.

Le principe d'échantillonnage sur ce dispositif repose sur 3 phases d'accumulation : la phase 1 est intégrative dans le temps et l'accumulation des molécules est linéaire, la seconde phase a un mode d'accumulation curvilinéaire et la troisième phase correspond à l'équilibre de distribution des molécules

entre le milieu à échantillonner et l'échantillonneur intégratif (Figure 6). Les durées des phases dépendent des molécules et des conditions d'exposition.

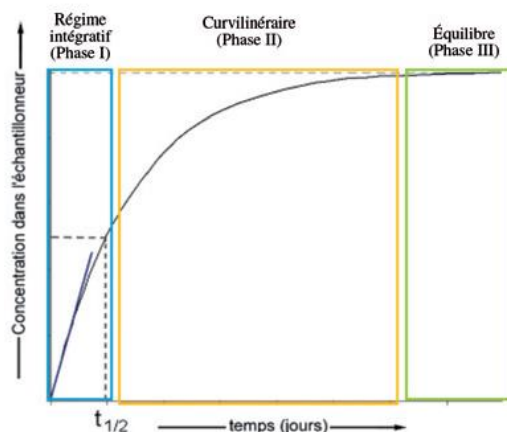


Figure 6 : Les 3 phases d'accumulation des molécules organiques d'un POCIS en fonction du temps d'exposition (Vrana et al., 2005)

Théoriquement, pour évaluer les concentrations du milieu, il faut être dans la première phase linéaire et se baser sur l'équation suivante :

$$C_{\text{eau}} = (C_{\text{pocis}} \times M_{\text{pocis}}) / (R_s \times t)$$

avec :

$C_{\text{eau}}$  : concentration moyenne (sur la période d'échantillonnage) dans l'eau ambiante en  $\mu\text{g/L}$

$C_{\text{pocis}}$  : la concentration dans le Pocis en  $\mu\text{g/g}$

$M_{\text{pocis}}$  : masse de phase adsorbante du pocis en g

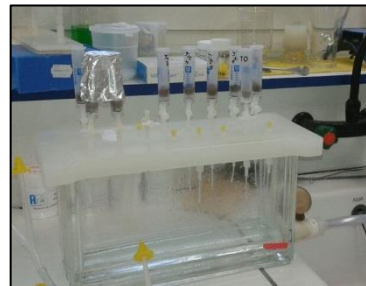
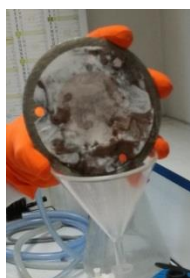
$R_s$  : le taux d'échantillonnage ( $\text{L/j}$ ) correspond au volume d'eau épurée par unité de temps

$T$  : durée d'exposition en jours

Toutefois, il apparaît difficile de déterminer le  $R_s$  pour chaque molécule, car il dépend également fortement des conditions du milieu (température, courant/agitation, fouling). Dans le cadre de ce travail, il s'agit d'une approche semi-quantitative visant notamment à comparer les sites entre eux et nous avons donc choisi d'exprimer nos résultats en  $\text{ng/pocis}$ . Nous avons tout de même utilisé un PRC (Composé de référence et de performance) avec la Desisopropylatrazine deutérée (DIA d5), qui permet d'évaluer la désorption durant la période d'échantillonnage, et ainsi d'avoir la possibilité de corriger les taux d'échantillonnage *in situ*.

La première phase a donc consisté à mettre au point les outils analytiques pour permettre l'analyse des POCIS.

Nous avons dans un premier temps défini les conditions pour réaliser le démontage des supports et le transfert de la phase sans perte de matériel. L'adsorbant est récupéré dans un bécher avec de l'eau ultrapure puis est déposé dans un tube SPE muni d'un fritté en polyéthylène. Après séchage sous azote, les molécules peuvent être éluées avec un solvant adapté.



Photographie 2 : Récupération de la phase POCIS et dispositif d'élution

Nous avons ensuite réalisé des essais afin de déterminer le solvant d'élution le plus adapté et le volume optimal pour extraire au mieux les nombreuses molécules suivies.

Le protocole définitif retenu est décrit dans la figure 7 :

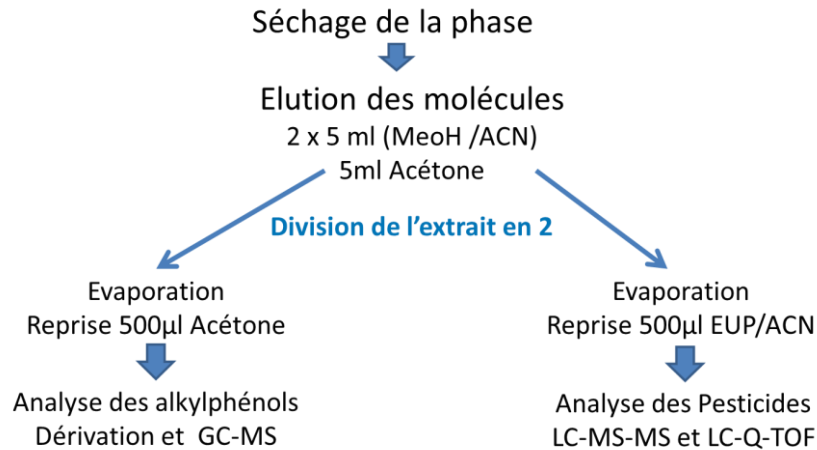


Figure 7 : Protocole d'extraction des POCIS mis en place pour le projet CAPA

Ces extraits sont ensuite analysés selon plusieurs méthodes :

- 132 Molécules identifiées et quantifiées en LC/MS/MS (Pesticides « OFF et acide »)
- 94 Molécules identifiées et quantifiées en LC/Q-TOF (Pesticides « ON ») en analyse ciblée ; cet extrait est également analysé en LC-Q-TOF en recherche non ciblée avec identification de molécules à l'aide des bases de données disponibles au laboratoire.
- 8 Molécules identifiées et quantifiées en GC-MS après dérivation (Alkylphénols)

Les limites de quantification sont selon les molécules de 0,05 à 1 ng/POCIS pour les 226 pesticides recherchés.

Les rendements d'extractions ont été calculés pour déterminer le taux de récupération théorique liée à chaque molécule. Cette information ne reflète que le décrochage de la molécule de la phase contenue dans le POCIS lors de l'élution par les solvants et est à bien différencier du Rs correspondant au taux d'échantillonnage de la molécule dans le milieu.

Les rendements d'extraction ont donc été définis pour toutes les molécules analysées avec le protocole établi.

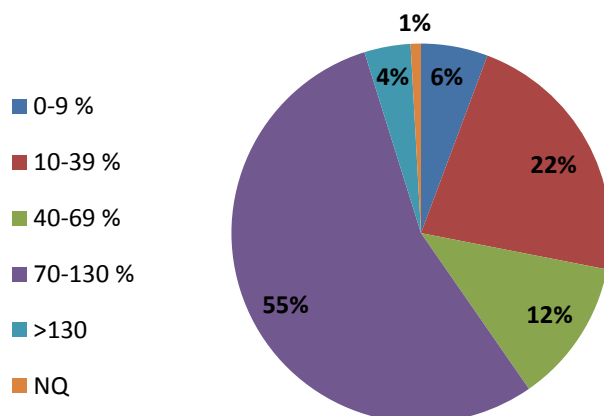


Figure 8 : Répartition des rendements d'extraction selon les pesticides analysés.

Tableau 5 : Rendements d'extraction obtenus avec les POCIS pour les alkylphénols

Composés	Rendement Moyen sur POCIS	Coefficient de variation CV %
4 n octylphenol	85,2%	24%
4-n-nonylphénol	88,3%	27%
NP	154,3%	23%
NP1EO	33,5%	11%
NP2EO	116,8%	11%
OP	54,7%	28%
OP1EO	96,7%	17%
OP2EO	39,2%	10%

## 1.2. Déploiement sur le terrain

Cette première étude sur le terrain avait pour but d'évaluer la durée d'exposition optimale des échantillonneurs, ainsi que de voir les difficultés logistiques terrain.

### 1.2.1. Stratégie de déploiement

Un repérage des différents points à échantillonner dans le cadre de cette étude a été réalisé en amont de cette campagne d'essai.

Le choix des emplacements précis ont été définis en se basant sur les informations suivantes :

- accessibilité,
- environnement autour du point de prélèvement (prairies, cultures, etc.),
- faisabilité de mise en œuvre,
- niveau d'eau afin d'assurer une immersion permanente des systèmes.

Pour chaque site de déploiement, une fiche descriptive a été réalisée (cf. ANNEXE 5).

Pour ce volet de l'étude, l'échantillonnage a été réalisé avec trois échantillonneurs de chaque type afin d'étudier l'influence du temps de pose sur les résultats. L'échantillonnage a ensuite été fractionné en trois périodes : après une semaine de pose, après deux semaines et enfin après quatre semaines. En effet, la première idée consiste à augmenter la durée de déploiement afin d'accumuler les composés en plus grande quantité. Néanmoins, l'augmentation croissante de la durée accroît le risque de perte, accentue l'impact du biofouling sur les échantillonneurs. De plus, les risques d'atteindre l'équilibre et de perdre les PRC pour les SPMD augmentent.

### 1.2.2. Dispositif de déploiement

- *Pour les DGT*

Les DGT sont fixés sur des supports en polyéthylène. Ce support est composé de deux plaques (60x190 mm), l'une pleine, l'autre dans laquelle sont percés trois trous d'un diamètre de 32 mm permettant d'insérer les DGT. Deux vis en polyéthylène permettent d'associer les deux plaques afin d'immobiliser les DGT. L'ensemble est fixé sur une corde en matière plastique (polyéthylène ou polypropylène).





Photographie 3 : Système de fixation des DGT

- *Pour les SPMD*

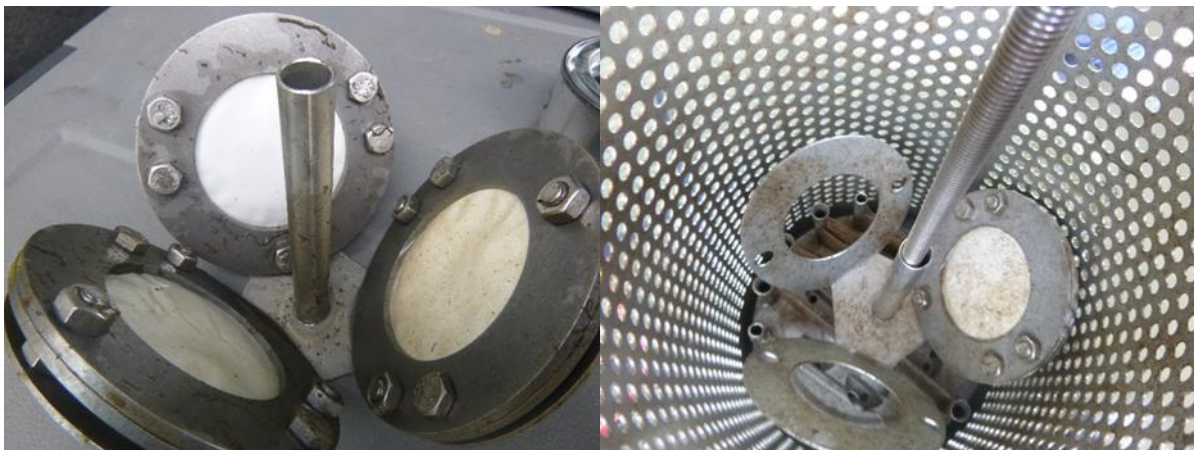
Les membranes SPMD (bandelette de 32 mm x 1000 m) sont disposées sur des supports spécifiques en inox fournis par le fabricant. Un système de ressort permet de les tendre sur le support. Trois supports avec membrane peuvent être disposés dans la même cage ainsi qu'un système pour 3 POCIS.



Photographie 4 : Système de fixation des SPMD et système d'accrochage des cages

- *Pour les POCIS*

Les membranes POCIS (disque circulaire d'environ 90mm) sont fixés sur un support inox spécifique fourni par le fabricant. Ce support inox est ensuite fixé sur un système en inox à l'aide de vis. Chaque système permet de fixer trois POCIS. L'ensemble est placé dans une cage cylindrique (300 x 160 mm) en inox disposant d'anneaux pour l'accrocher.



Photographie 5 : Système de fixation des POCIS



### 1.2.3. Méthodes de pose des dispositifs

Selon la configuration du site, trois méthodes ont été utilisées pour mettre en œuvre les échantillonneurs (figure9).

- Par bouée (1) : lorsque le niveau d'eau est suffisant (minimum 50 cm). Sur un lest suffisamment important (5 à 10 kg) est fixé une corde munie d'une bouée. Cette dernière sera complètement immergée afin de ne pas attirer l'attention.
- Suspendu (2): lorsque l'on dispose d'un support au-dessus du niveau d'eau à la verticale (pilier de pont, ponton...). Un câble ou corde muni d'un lest en béton permet de fixer les systèmes.
- Au fond (3): Lorsque la hauteur d'eau est faible (inférieur à 50 cm), deux pieux en fer à béton de 20 mm sont fixés dans le sédiment et reliés par une corde. Le système est fixé sur cette corde en essayant de ne pas toucher le fond.

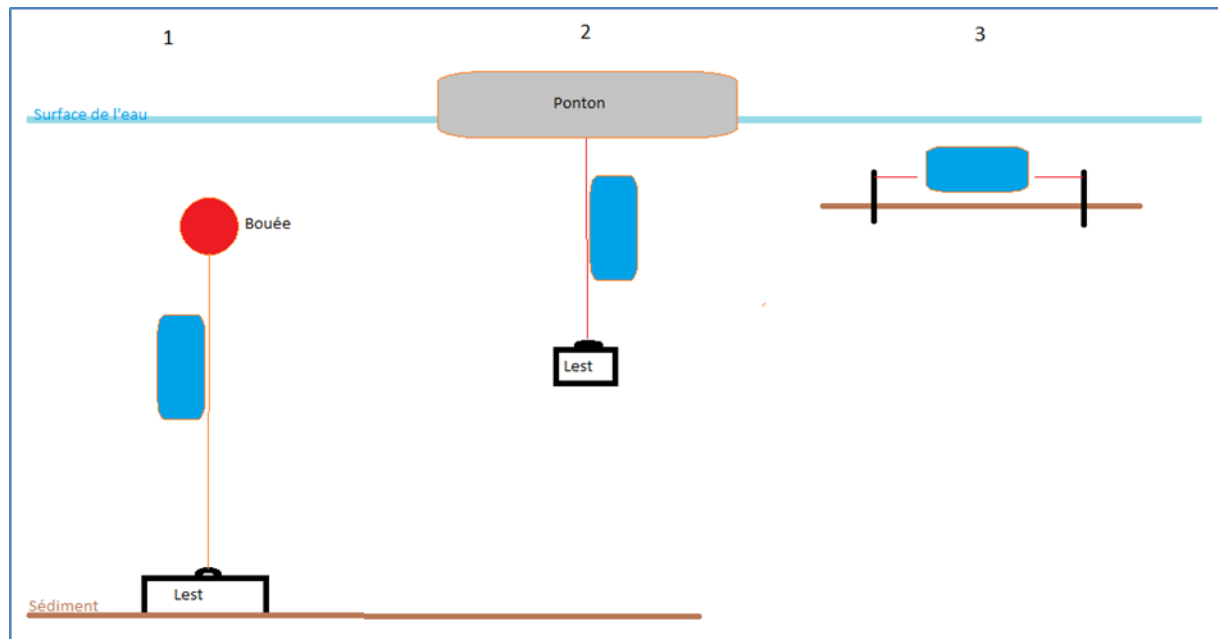


Figure 9 : Schéma des différentes méthodes de pose mises en œuvre

Sur certains points il est indispensable d'intervenir en combinaison de plongée. Sur d'autres bottes ou cuissardes sont nécessaires.

### 1.2.4. Les sites d'instrumentation

Les sites retenus pour le déploiement sont décrits ci-dessous.

Tableau 6 : Situation et coordonnées GPS des sites

Point n°	Cours d'eau	Commune	Coordonnées GPS	Système fixation
1	Grande Crique	Poupeville (50)	1° 11' 2.08'' W 49° 23' 17.03'' N	1
2	L'escalgrain	Sainte-Marie-du-Mont (50)	1° 11' 20.04'' W 49° 21' 52.78'' N	2
3	La douve	Carentan (50)	1° 15' 49,47'' W 49° 19' 8.63'' N	2
4	La taute	Saint Hillaire Petit Ville (14)	1° 14' 3.58'' W 49° 18' 3.41'' N	1
5	La vire	Montmartin-en-Graignes (50)	1° 8' 6.64'' W 49° 17' 23.50'' N	1
6a	L'aure	Isigny-sur-mer (14)	1° 5' 32.54'' W 49° 19' 9.18'' N	1
6b	L'aure	Isigny-sur-mer (14)	1° 5' 27.95'' W 49° 19' 0.13'' N	1

6c	L'aure	Monfréville (14)	1°0'41.69'' W 49°19'35.80'' N	3
7	Le Rhin Rau	Géfosse-Fontenay (14)	1° 6' 10.45'' W 49° 22' 4.84''N	3
8	Avant - port	Ouistreham (14)	0° 14' 54.51'' W 49° 16'.08'' N	2



Photographie 6 : La grande crique (Poupeville)



Photographie 7 : L'escalgrain (Sainte-Marie-du-Mont)



Photographie 8 : La Douve (Carentan)



Photographie 9 : La Taute (Carentan)



Photographie 10 : La Vire (Montmartin-en-Graignes)



Photographie 11 : L'Aure (Isigny-sur-mer) (6a)





Photographie 12 : L'Aure (Isigny-sur-mer) (6b)



Photographie 13 : L'Aure (Monfréville) (6c)



Photographie 14 : Le Rhin Rau (Géfosse-Fontenay)



Photographie 15 : Ouistréham

### 1.2.5. Analyses terrain

Le pH est mesuré in situ lors de la mise en place et de la récupération des échantillonneurs à l'aide d'un conductimètre VWR 340i.

Un enregistreur TPS (Température/Pression/Salinité) de type STPS30-SI de marque NKE a été utilisé dans la Douve où des remontées d'eau de mer sont possibles et dans l'avant-port de Ouistreham très sensible aux variations de salinité.



Photographie 16 : Sonde TPS

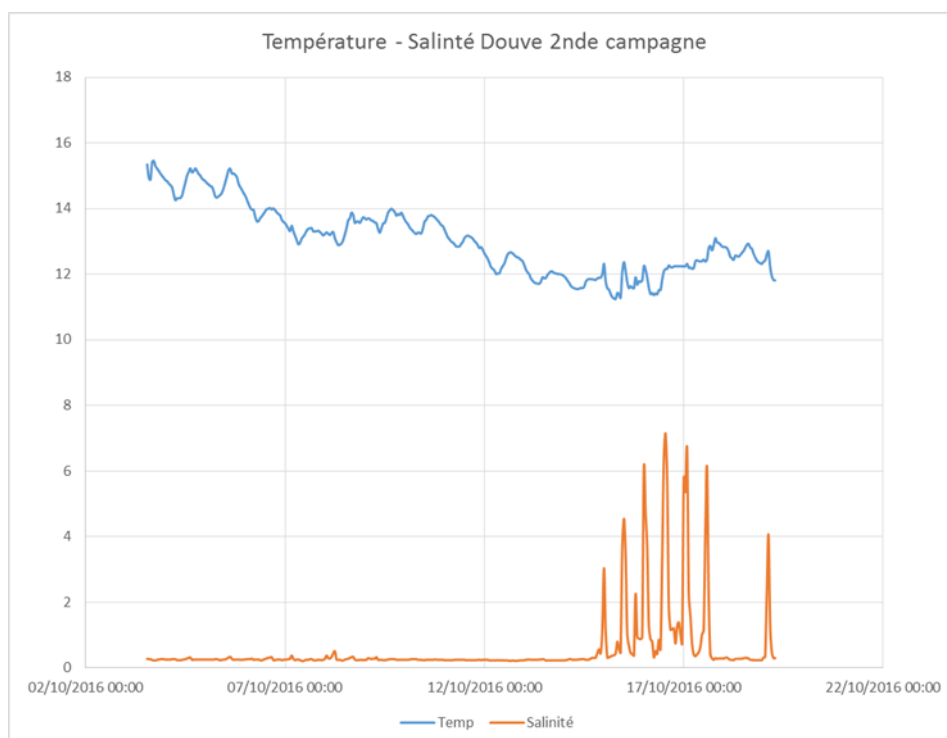


Figure 10 : Enregistrement des températures et de la salinité avec une sonde TPS (Douve deuxième campagne)

En alternative de la sonde TPS, des enregistreurs de température boutons (sonde TOMPROBE AES - type MD30100) permettant la mesure en continu de la température ont été utilisés pour les autres points lors des différentes campagnes. Ces enregistreurs ont été programmés pour un enregistrement horaire à minima.

Lors de la pose et la dépose des échantillonneurs, la température, le pH, la conductivité et la vitesse du courant sont mesurés. Des prélèvements de l'eau des rivières sont réalisés pour suivre la physico-chimie du milieu grâce à l'analyse des matières en suspension (MES), du carbone organique dissous (COD), du carbone organique total (COT) et de la turbidité. Les analyses du pH et de la conductivité sont également réalisées au laboratoire (cf. ANNEXE 6).

### 1.3. Evaluation de la méthodologie sur deux rivières

Cette évaluation s'est déroulée pendant la période du 11 septembre 2015 au 05 octobre 2015 sur deux rivières de la Manche : la Vire et la Douve. Cette phase sur le terrain avait pour but d'évaluer la durée d'exposition optimale des échantillonneurs, ainsi que de voir les difficultés logistiques en conditions réelles.

#### 1.3.1. DGT

Une diminution des concentrations est observée entre le point prélevé à J=7 et le point prélevé à J=28, pour les deux rivières.

**Tableau 7 : Concentration en métaux Clab en µg/l dans la Vire (V) et la Douve(D) après 7, 14 et 28 jours (J)**

Métal	Concentration labile (Clab) en µg/L					
	Vire			Douve		
	J=7	J=14	J=28	J=7	J=14	J=28
Fer	4,697	4,150	3,729	-	-	-
Cobalt	0,107	0,060	0,042	0,110	0,108	0,08
Nickel	0,937	0,751	0,676	0,615	0,574	0,505
Cuivre	0,204	0,185	0,176	0,237	0,192	0,152

Une durée de 14 jours semble être la durée optimum pour apprécier la concentration en métal dans le milieu.

#### 1.3.2. SPMD

Les résultats obtenus lors de ce volet sont présentés dans le tableau 8.

**Tableau 8 : Concentration en µg/l des polluants mesurés dans la Douve et la Vire-Echantillonnage SPMD**

Molécule	Concentrations en pg/L dans l'eau			
	DOUVE		VIRE	
	J+7	J+30	J+7	J+14
Pendiméthaline	33	39,2	22	25
Acenaphthene	131	175	133	125
Fluorene	211	277	148	147
Phenanthrene	441	600	251	300
Anthracene	76	100	51	55
Fluoranthene	131	173	48	52
Pyrene	70	89	24	27
HCB	17	14	8,3	5,85
PCB52	19	14	9,2	11

L'échantillonnage à J+30 de la rivière la Vire et à J+14 de la Douve ont été exclus suite à un problème d'évaporation lors de l'analyse au laboratoire. De plus, les valeurs en naphtalène et en DEHP n'ont pas été prises en compte du fait de la contamination des blancs due aux échantillonneurs eux-mêmes.

Les concentrations dans l'eau en polluants sont stables, on retrouve en effet des valeurs similaires dans le milieu après calcul à partir des concentrations en composés retrouvés dans la trioléine et la concentration en PRC après une semaine d'exposition et après un mois d'exposition. Ainsi, la durée d'exposition n'est pas un facteur limitant pour l'analyse des contaminations organiques hydrophobes dans l'eau par l'intermédiaire des SPMD pour les molécules retrouvées.

### 1.3.3. POCIS

Les résultats obtenus dans cette phase pour les POCIS pour les différents temps d'accumulation sont présentés dans le tableau 9.

**Tableau 9 : Concentration en ng/Pocis des polluants mesurés dans la Douve et la Vire pour les POCIS**

En ng par POCIS	Douve J+7	Douve J+14	Douve J+30	Vire J+7	Vire J+14	Vire J+30
2.4D	21,96	52,47	57,49	11,64	25,44	41,15
2.6DICHLOROBENZAMIDE	1,61	3,38	4,23	1,98	1,74	6,91
ACETOCHLOR	0,59	1,36	1,31	0,23	0,33	0,79
ACETOCHLORE ESA + ALACHLORE ESA	15,12	32,60	34,70	20,48	48,78	63,90
ALACHLORE	0,11	< LQ	0,42	< LQ	< LQ	0,24
AMETRYNE	0,26	0,60	0,67	0,21	0,29	0,71
ATRAZINE	12,34	28,28	33,16	9,09	14,29	24,58
BENTAZONE	2,20	3,41	1,17	9,94	7,65	11,79
BOSCALID	< LQ	< LQ	0,91	< LQ	< LQ	< LD
CARBENDAZIME	0,18	0,46	0,70	0,23	0,41	0,98
CHLORTOLURON	0,22	0,38	0,37	0,14	0,21	0,49
CLOMAZONE	24,71	39,30	27,37	1,16	2,51	5,15
DCPMU	< LQ	0,61	0,86	< LQ	0,30	1,12
DEISOPROPYLATRAZINE	2,87	4,55	14,55	2,70	4,40	9,10
DESETHYLATRAZINE	28,28	46,02	55,38	12,28	19,35	40,70
DESETHYLTERBUMETON	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,32
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	0,27	0,60	0,52	0,34	0,50	< LQ
DICHLORPROP	17,33	35,57	18,02	6,77	12,15	10,79
DINOTERB	6,01	8,18	4,15	4,83	2,60	3,27
DNOC	0,48	0,68	0,50	0,42	0,71	0,68
EPOXYCONAZOLE	0,87	2,94	2,50	0,26	0,81	1,96
FENPROPIDINE	0,30	0,65	< LQ	0,17	0,29	0,34
FIPRONIL	1,60	4,57	3,32	1,11	1,86	4,67
HYDROXYATRAZINE	11,68	28,19	47,23	7,51	12,13	23,91
IRGAROL	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,22
ISOPROTURON	6,02	21,94	22,54	2,96	13,36	28,37
ISOXABEN	0,12	0,29	1,73	0,70	1,78	3,00
METAZACHLORE	67,38	112,14	60,64	8,19	14,94	19,96
METCONAZOLE	0,63	1,50	0,54	0,16	0,16	0,55
METOLACHLOR	20,81	52,66	44,45	14,26	20,31	36,57
METOLACHLORE ESA	98,76	184,62	192,11	107,88	207,43	211,07
METOLACHLORE OA	17,44	30,70	47,19	23,58	48,55	26,43
OXADIAZON	1,04	2,80	2,06	< LQ	< LQ	3,07
PIRIMICARB	< LQ	2,21	3,04	< LQ	< LQ	2,36
PROPAZINE	0,24	0,58	0,62	0,18	0,36	0,56
PROPYZAMIDE	< LQ	0,84	1,02	1,39	3,19	4,38
SIMAZINE	2,42	5,22	9,70	2,49	3,83	7,27
TERBUTRYN	1,52	3,48	2,87	1,36	2,31	4,49
QUIMERAC	0,43	1,74	1,20	3,16	2,86	3,49

CLOTHIANIDINE	< LD	0,75	0,98	< LQ	< LD	< LD
DIMETACHLOR	97,46	145,13	86,90	< LD	3,97	6,97
DIMETHENAMID	< LQ	1,97	1,85	1,00	3,04	4,01
PROPICONAZOLE	4,53	14,13	7,55	2,42	4,49	13,20
TEBUCONAZOLE	3,06	8,28	5,02	1,56	6,32	10,19
TERBUTHYLAZINE	< LQ	< LQ	0,54	< LQ	< LQ	0,82
TERBUTHYLAZINE-2-HYDROXY	1,55	4,40	4,72	1,59	2,30	4,84
NONYPHENOL	412,09	405,15	481,08	330,19	340,39	602,72

Pour certaines molécules quantifiées, on observe une plus faible accumulation entre J15 et J30, ou une stabilisation, et voire dans certains cas une diminution. Ces résultats indiquent que le temps optimal d'accumulation est de 15 jours pour les POCIS en rivière. Cette durée d'intégration de 15 jours est également retrouvée dans la bibliographie.

#### 1.3.4. Principales observations et conclusions

##### ▪ **Retour d'expérience pour la mise en œuvre de l'échantillonnage :**

- Disparition du matériel (vol-vandalisme): Le système disposé dans l'Aure (Isigny-sur-mer), à quelques centaines de mètres des habitations a été vandalisé et n'a pas été retrouvé. Bien que placé de manière très discrète, la corde a été sectionnée. Le point de suivi a été changé
- Envasement : Dans le système de pose n°1 où une bouée assure la flottabilité du système, cette dernière doit être suffisamment importante pour décoller entièrement le système du sédiment mais sans excès pour laisser la bouée totalement immergée. De ce fait, le lest doit être suffisamment important pour permettre de maintenir l'ensemble.
- Faible hauteur d'eau : Pour une hauteur d'eau inférieure à 30 cm, il est difficile de mettre en place les systèmes dans de bonnes conditions. Pour cette raison, le Rhin a été remplacé par la Grande Crique.
- Les systèmes doivent être immergés en permanence.
- Eloigner suffisamment les DGT de la cage contenant les POCIS et les SPMD. En effet, cette dernière étant en inox, elle pourrait contaminer les DGT. Il est ainsi indispensable de disposer les DGT en amont.
- La mesure du courant est un paramètre important à prendre en compte, mais apparaît parfois difficile à mesurer selon la typologie du cours d'eau,
- Des précautions supplémentaires sont à prendre en compte, à la fois sur le terrain et en laboratoire, compte tenu des pollutions possibles pour certains polluants (ex : phtalates),
- Le suivi des températures et de la conductivité à l'aide de sonde est à envisager pour tous les points de surveillance et pendant toute la durée de l'échantillonnage.

##### ▪ **Retour d'expérience suite aux résultats analytiques :**

Les résultats de ce volet démontrent surtout pour les POCIS une saturation de la membrane après quatre semaines d'immersion. Ainsi un compromis pour une durée d'échantillonnage de 15 jours a été défini pour la suite de l'étude.



## 2. Synthèse comparée des résultats

Les résultats des mesures effectuées pour les six rivières et le port sur les deux périodes sont présentés dans un tableau Excel annexe. L'objectif de cette partie est de comparer l'ensemble des résultats obtenus au sein de l'étude (Volet 2 et volet 3).

### 2.1. Comparaison entre les périodes de déploiement

Seules les données de la Vire et de la Douve du volet 2 seront comparées avec celles obtenues durant le troisième volet.

#### 2.1.1. DGT

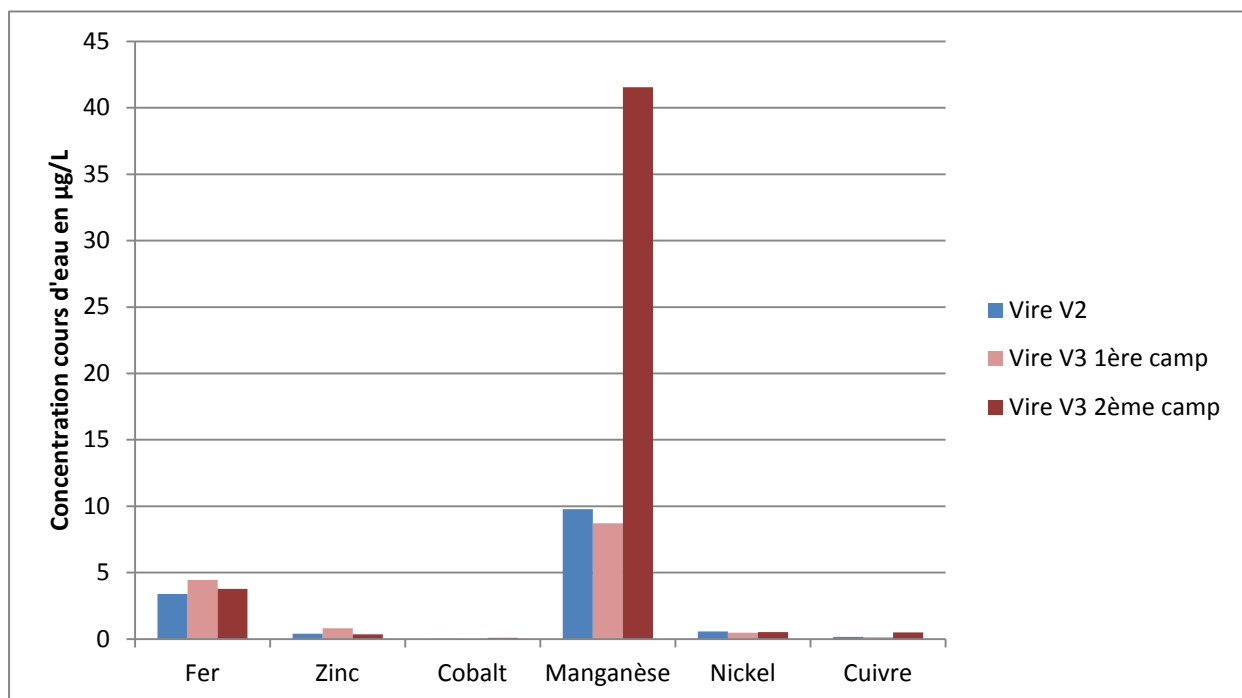


Figure 11 : Concentrations en métaux mesurées dans la Vire, en septembre 2015 (Vire V2), mai (Vire V3 1ère camp) et octobre (Vire V3 2ème camp) 2016, grâce aux DGT

Une certaine similitude est observable entre les résultats obtenus lors du volet 2 et ceux mesurés durant la deuxième campagne du troisième volet, notamment dans le cas du fer et du nickel.

Une concentration en cuivre légèrement plus élevée est observée en automne 2016. Le cuivre peut provenir de traitement d'arbres fruitiers avec de la bouillie bordelaise (mélange de sulfate de cuivre et de chaux) utilisée en prévention des maladies cryptogamiques (champignons) après la chute des feuilles.

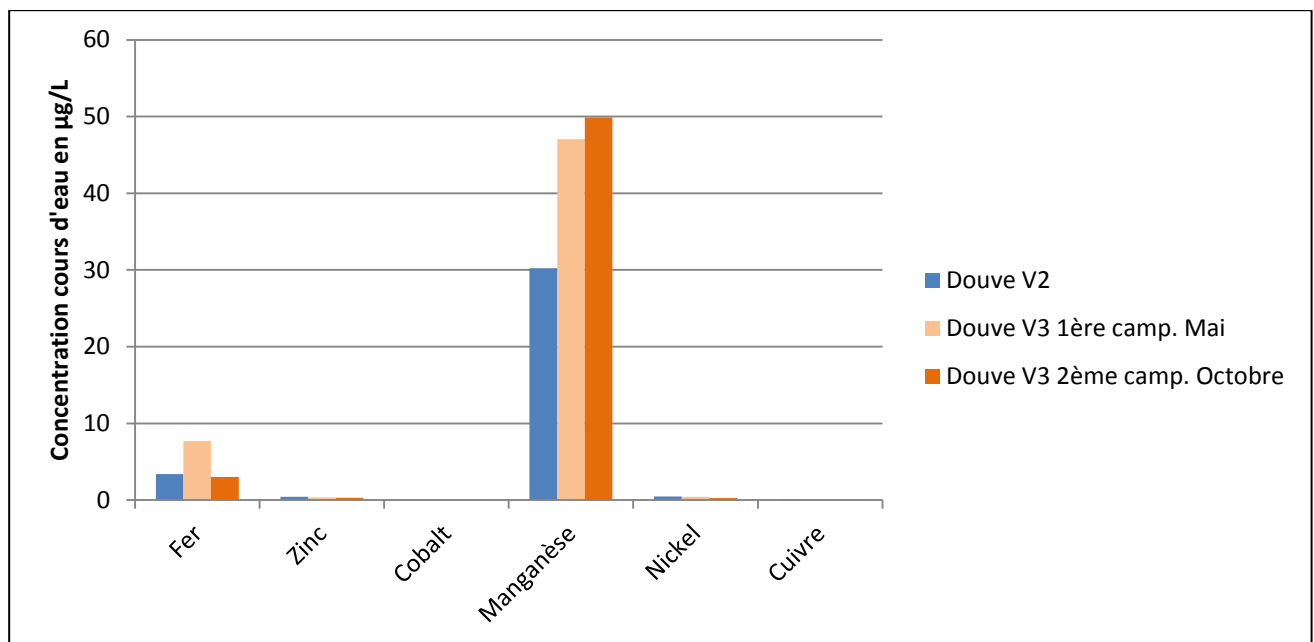


Figure 12 : Concentrations en métaux mesurées dans la Douve, en septembre 2015 (Douve V2), mai 2016 (Douve V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Douve V3 2ème camp. Octobre), grâce aux DGT

Dans la Douve, les concentrations mesurées en zinc, cobalt, nickel et cuivre sont très faibles quelle que soit la date d'échantillonnage. Les concentrations en fer 2015 et 2016 sont très proches (3.39µg/L en septembre 2015 et 3µg/L en octobre 2016). Pour le manganèse, autre élément d'origine géologique, la concentration en 2015 et 2016 présente une différence marquée.

Les essais répétés pour l'aluminium et le fer pour le volet 3 lors de la première et deuxième campagne démontrent une grande variabilité des résultats. Néanmoins, cette variabilité est similaire pour ces deux métaux. Le fer et l'aluminium sont des métaux qui se lient facilement aux matières en suspension. Il est recommandé de nettoyer le DGT dans l'eau de la rivière échantillonné avant stockage afin d'éviter la contamination de la résine lors de l'ouverture de l'échantillonneur.

### 2.1.2. SPMD :

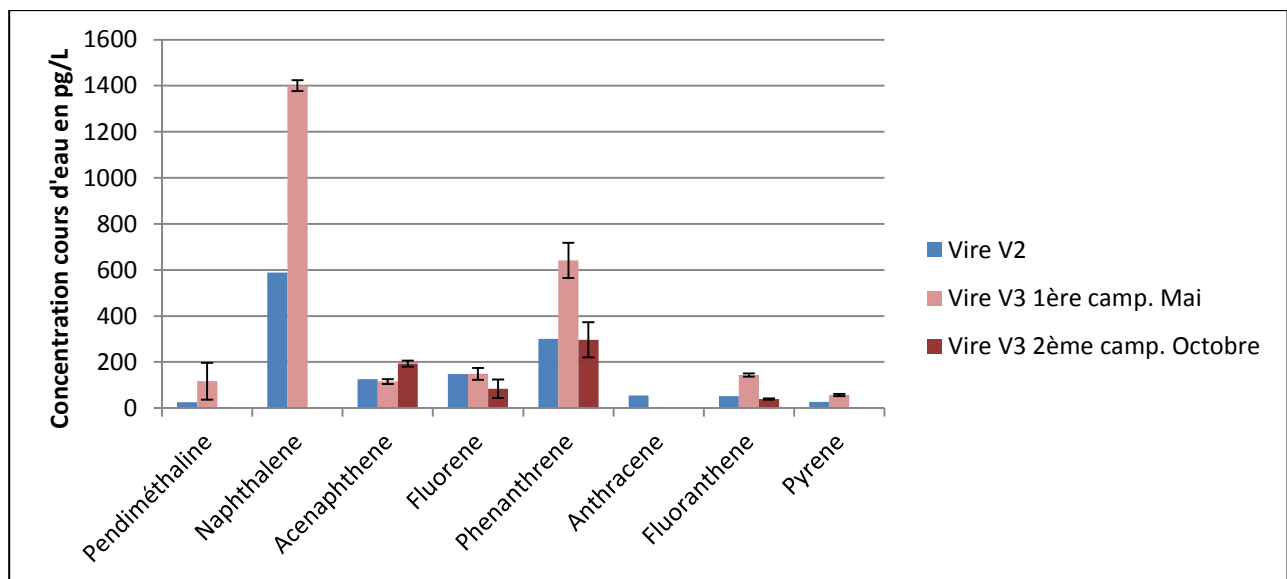


Figure 13 : Concentrations en HAP et en pendiméthaline mesurées dans la Vire, en septembre 2015 (Vire V2), mai 2016 (Vire V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Vire V3 2ème camp. Octobre), grâce aux SPMD

Dans les cas du phénanthrène et du fluoranthène, une concordance est présente entre les résultats du volet 2 et ceux de la deuxième campagne du volet 3. Pour les autres molécules, soit les différences entre les mesures ne sont pas significatives (acénaphthène et fluorene), soit le composé n'a pas été quantifié lors de la campagne d'octobre 2016. Une concentration relativement élevée de naphthalène est observable en mai

2016 (1400pg/L) mais cela est vraisemblablement dû à une contamination des membranes. Des SPMD de qualité supérieure (trioléine purifiée) ont été achetés et utilisés pour la campagne d'octobre 2016.

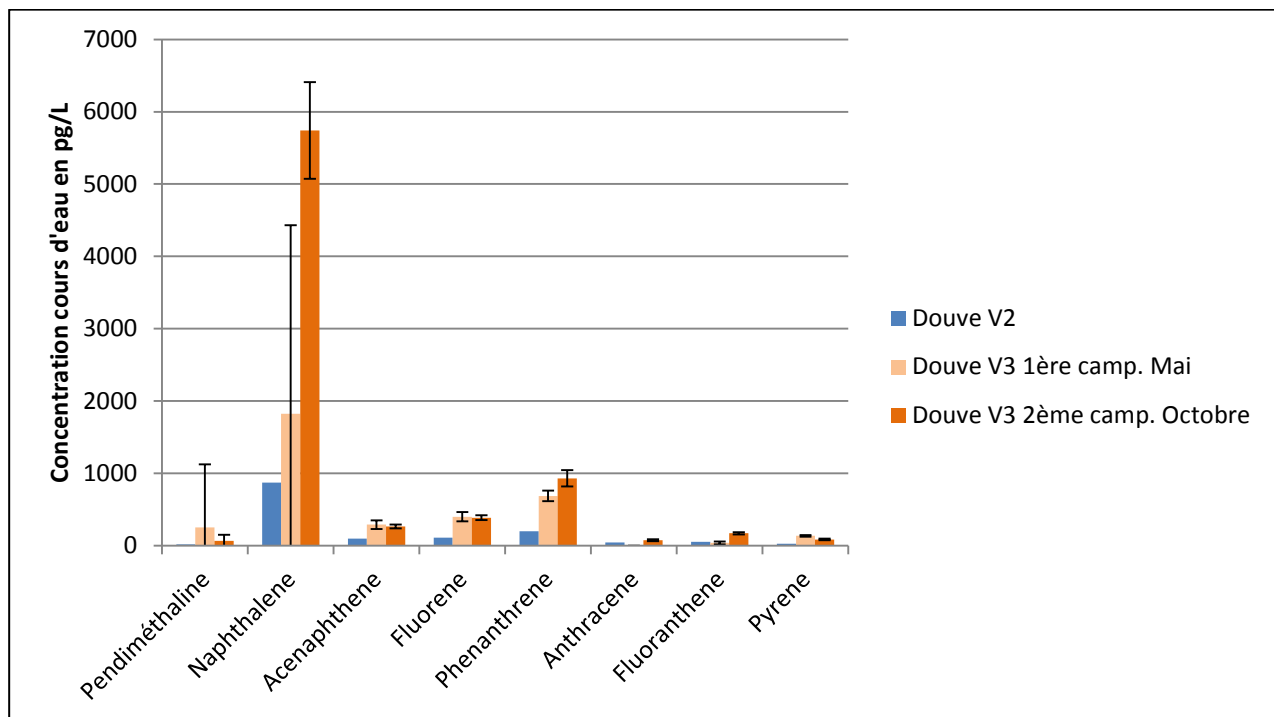


Figure 14 : Concentrations en HAP et en pendiméthaline mesurées dans la Douve, en septembre 2015 (Douve V2), mai 2016 (Douve V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Douve V3 2ème camp. Octobre), grâce aux SPMD

Il n'est pas possible d'observer, dans le cas de la Douve, de cohérence nette entre les concentrations obtenues en septembre 2015 et celles mesurées en octobre 2016.

Certains composés sont retrouvés uniquement en mai 2016 tels que les nonylphénols dans l'Aure, la Taute, la Douve, l'Escalgrain et la Vire. La pendiméthaline est retrouvée en mai et en octobre 2016 dans l'Aure, la Taute, la Douve ; mais seulement en mai 2016 dans l'Escalgrain et la Vire.

### 2.1.3. POCIS :

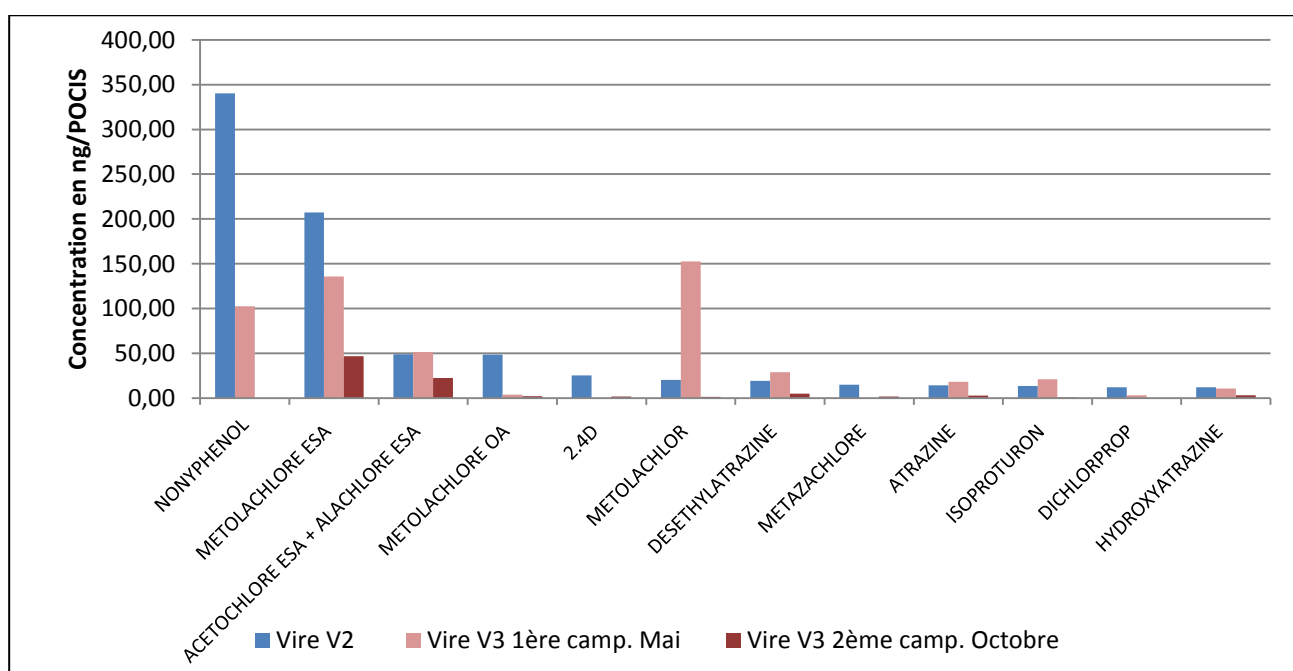


Figure 15 : Concentrations en pesticides mesurées à plus de 10ng/POCIS, dans la Vire, en septembre 2015 (Vire V2), mai 2016 (Vire V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Vire V3 2ème camp. Octobre), grâce aux POCIS

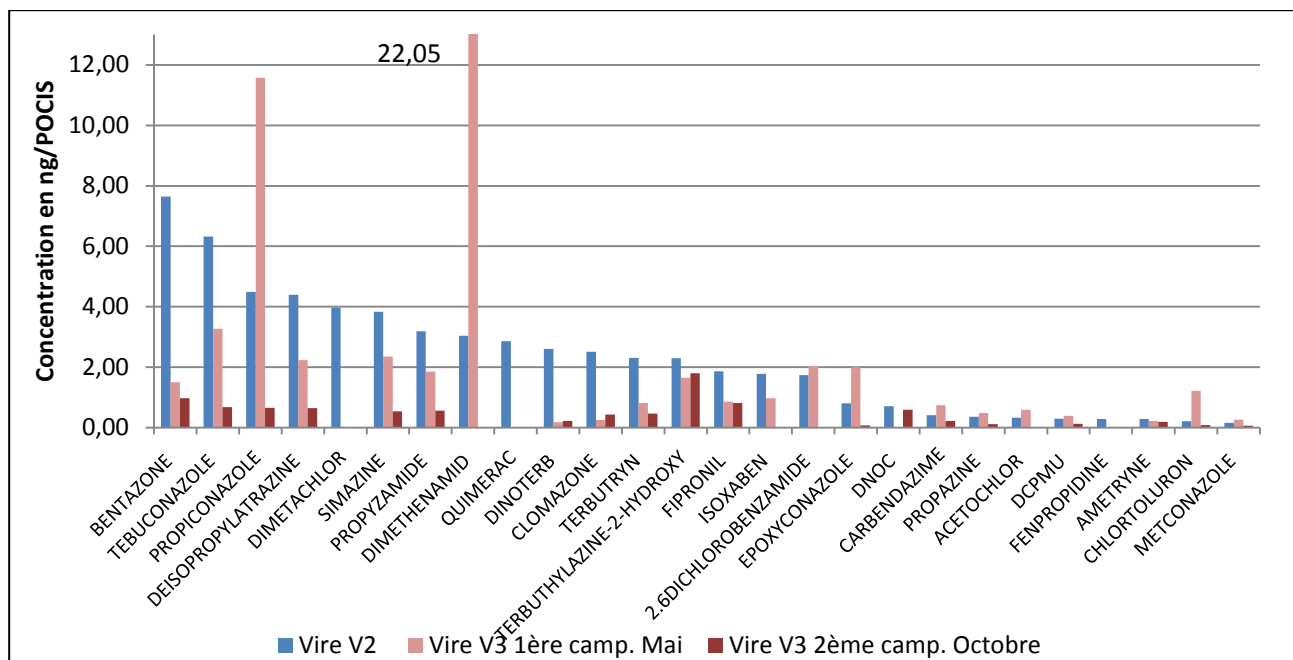


Figure 16 : Concentrations en pesticides quantifiés à moins de 10ng/POCIS, dans la Vire, en septembre 2015 (Vire V2), mai 2016 (Vire V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Vire V3 2ème camp. Octobre), grâce aux POCIS

Pour ce qui est des pesticides quantifiés avec POCIS, une similitude entre les concentrations mesurées en septembre 2015 et en octobre 2016 est observée pour le propiconazole (4.49ng/POCIS et 0.66ng/POCIS contre 11.57ng/POCIS en mai 2016), le diméthénamid (3.04ng/POCIS et <LQ contre 22.05 ng/POCIS en mai 2016) et dans une moindre mesure pour la carbendazime, le DCPMU, la propazine, le chlortoluron et le metconazole. Cependant, il est à noter que pour la majorité des molécules quantifiées, les concentrations observées sont plus élevées en septembre 2015 que celles mesurées en octobre 2016. Cette comparaison ne prend pas en compte le débit et donc le volume d'eau échantillonné à chaque période ce qui rend la comparaison difficile même si le résultat n'est pas exprimé en ng/L dans le milieu échantillonné.

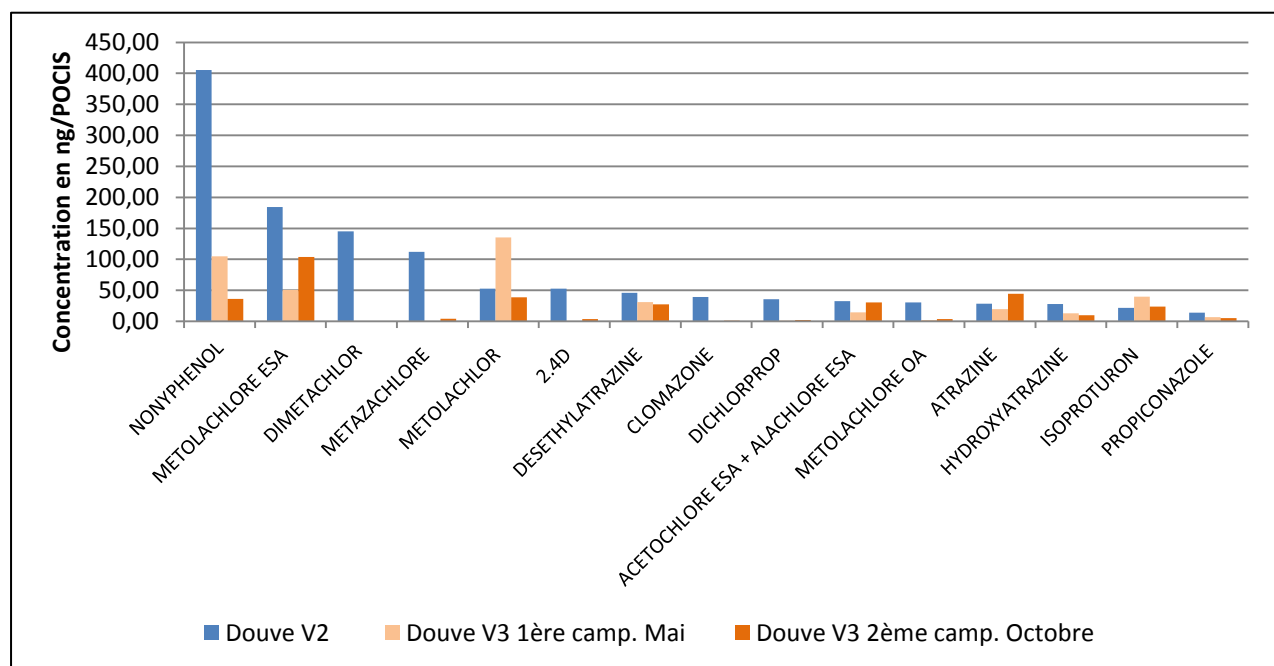


Figure 17 : Concentrations en pesticides quantifiés à plus de 10ng/POCIS, dans la Douve, en septembre 2015 (Douve V2), mai 2016 (Douve V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Douve V3 2ème camp. Octobre), grâce aux POCIS

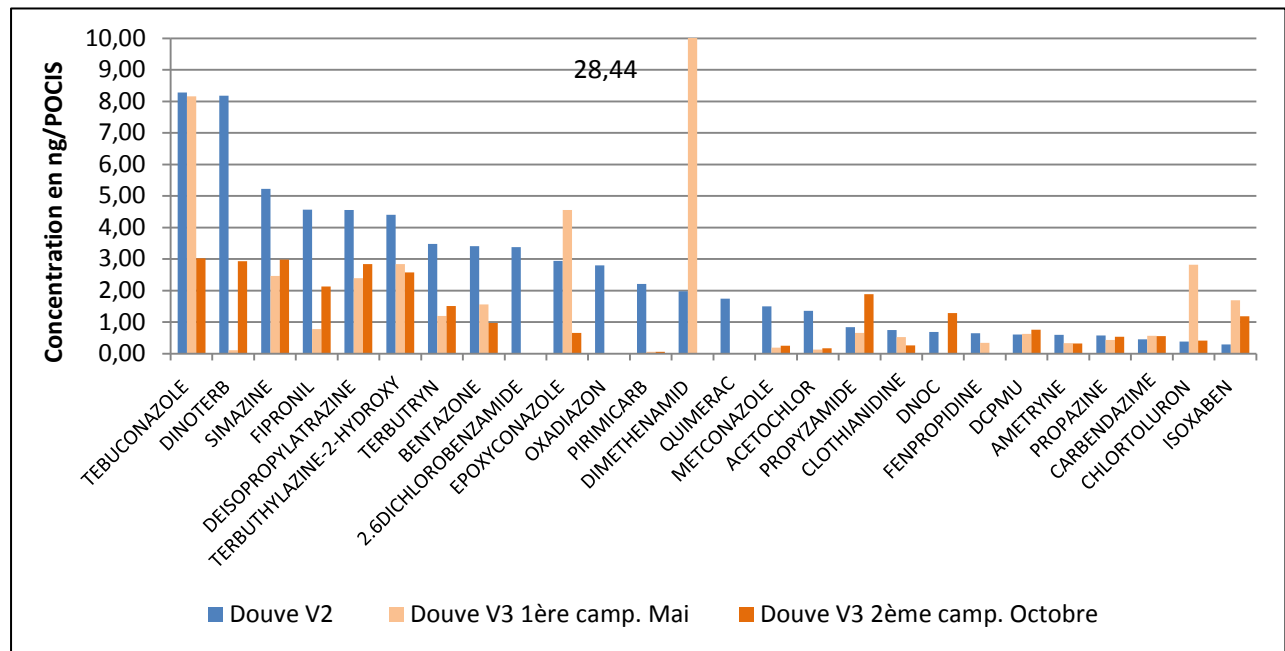


Figure 18 : Concentrations en pesticides quantifiées à moins de 10ng/POCIS, dans la Douve, en septembre 2015 (Douve V2), mai 2016 (Douve V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Douve V3 2ème camp. Octobre), grâce aux POCIS. Diméthamid à 28,44 ng/POCIS pour la Douve, volet 3, campagne de mai.

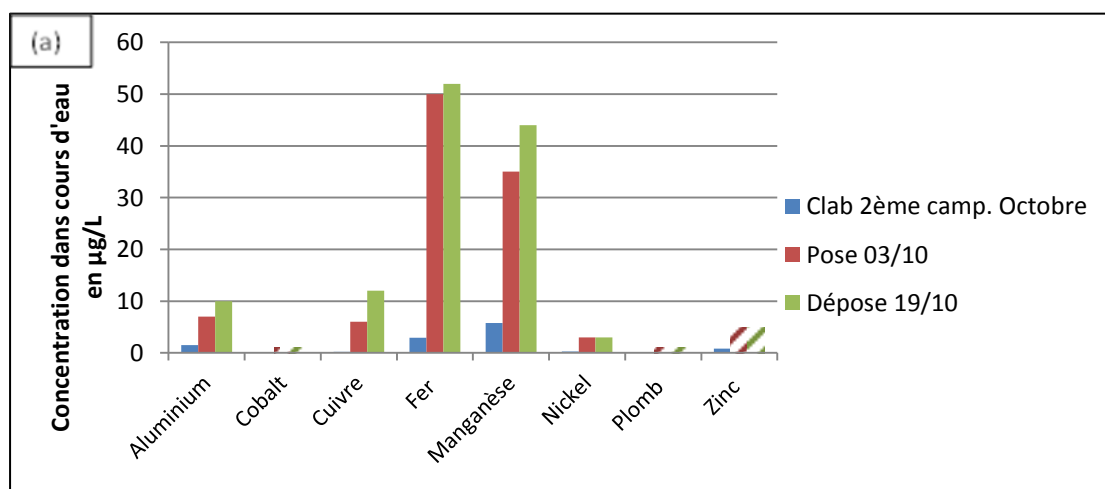
Dans la Douve, de nombreuses molécules quantifiées présentent des concentrations plus élevées en automne 2015 que celles mesurées en automne 2016. La différence de pluviométrie d'une année à l'autre, pourrait expliquer les variations de concentrations mesurées.

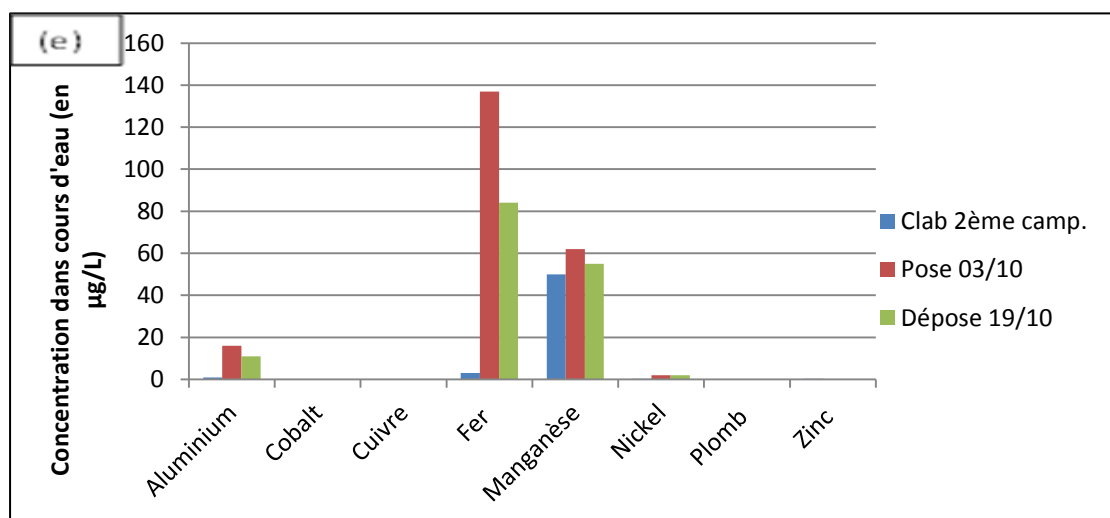
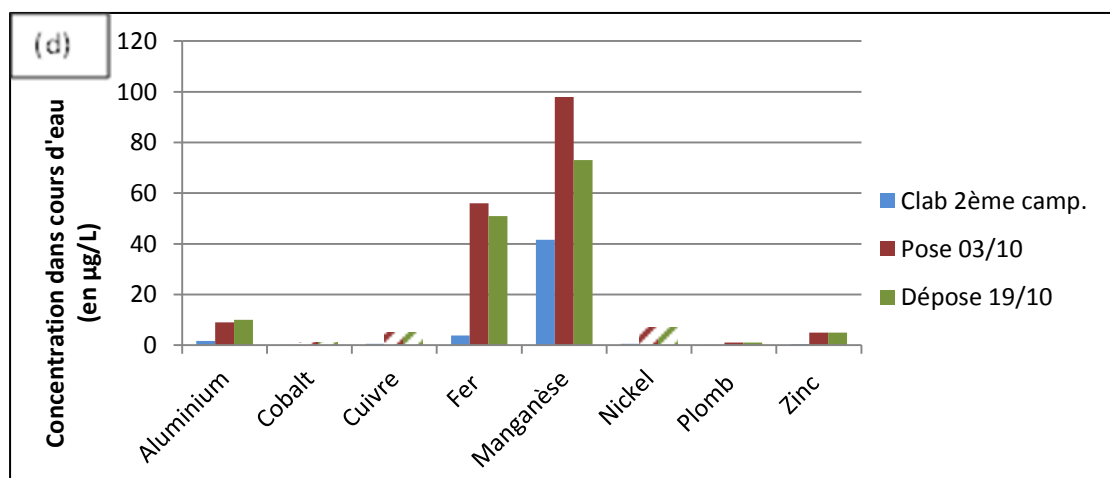
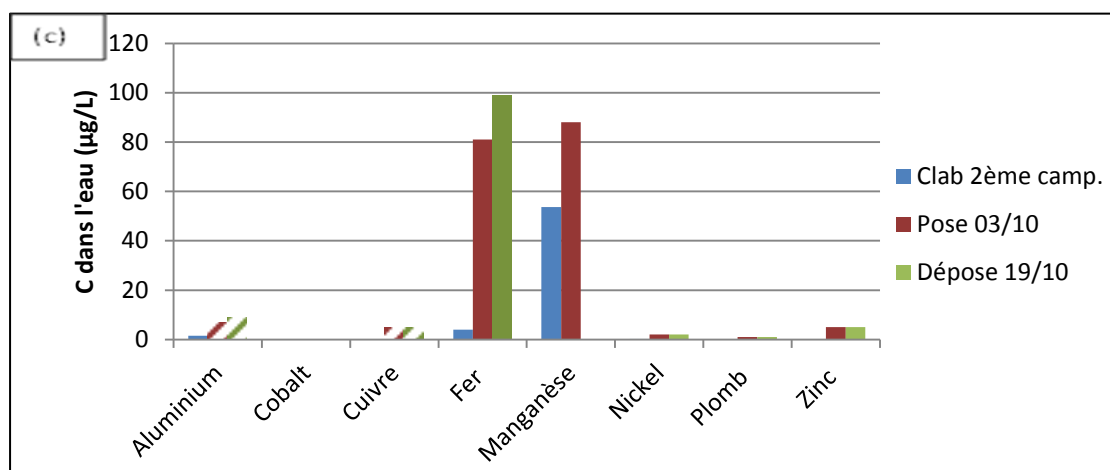
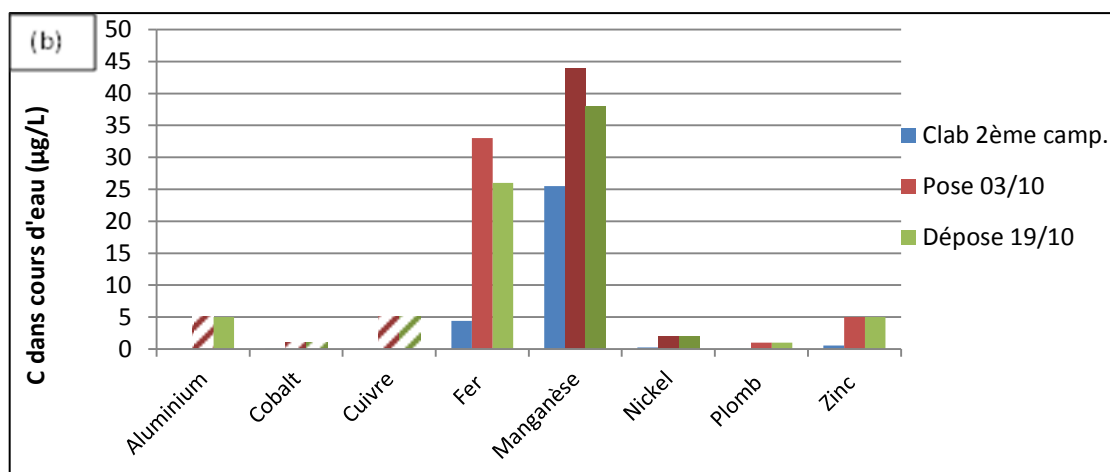
La comparaison entre les périodes d'échantillonnage de mai et d'octobre 2016, en relation avec l'environnement, se fera dans la partie 3 de ce rapport.

## 2.2. Comparaison des résultats entre les EIP et les prélèvements d'eau

En octobre 2016, des prélèvements d'eau ont été effectués au moment de la pose des échantillonneurs intégratifs passifs et lors de la récupération (dépose), deux semaines plus tard afin de les comparer aux résultats issus de l'échantillonnage passif.

### 2.2.1. DGT :





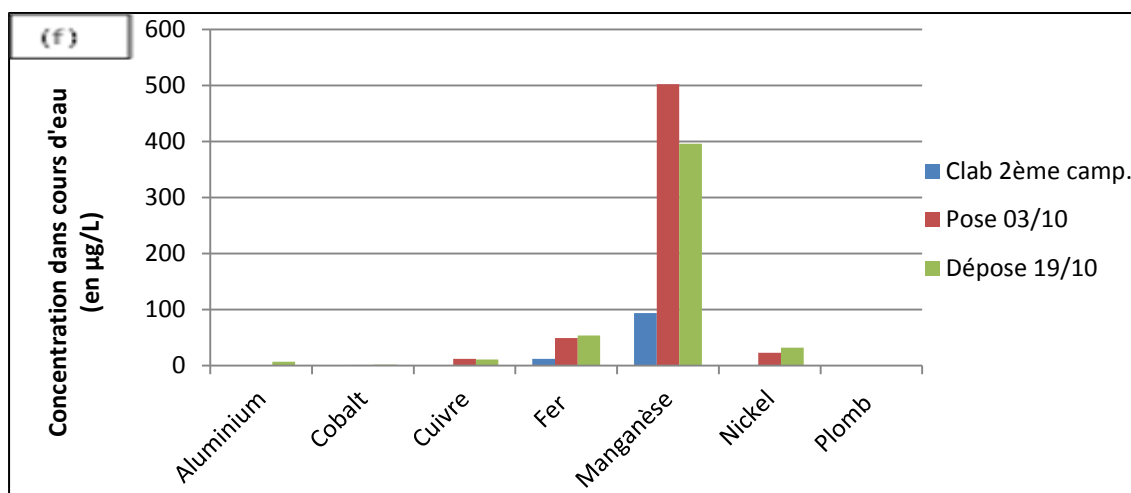


Figure 19 : Concentrations en métaux mesurées dans (a) l'Aure (b) l'Escalgrain (c) la Taute (d) la Vire (e) la Douve et (f) la Grande Crique en octobre 2016 (Clab 2ème camp.) avec les DGT et par prélèvements d'eau (Pose 03/10 : prélèvement d'eau le 3 octobre au moment de la pose des DGT \_ Dépose 19/10 : prélèvement d'eau le 19 octobre au moment du retrait des DGT). Les barres rayées représentent les concentrations inférieures à la LQ. Le manganèse à la dépose pour la Taute n'a pas été mesuré.

Des différences marquées sont observées entre les deux méthodes d'analyses (échantillonneurs intégratifs passifs et analyse d'eau). Les métaux apparaissent en quantités plus importantes dans les prélèvements d'eau que celles mesurées avec les échantillonneurs passifs.

Les concentrations mesurées en **cadmium**, **cobalt**, **cuivre**, **nickel** et **plomb** sont **très faibles** (<1µg/). Le fer et le manganèse sont prépondérants par rapport aux autres métaux, ce qui s'explique du fait de l'origine géologique de ces métaux. Le cobalt ayant été mesuré en concentrations très faibles (inférieures à 0.1µg/L), il n'est pas représenté sur tous les graphiques.

L'analyse des prélèvements d'eau après filtration mesure les concentrations en métaux dissous sous forme ionique libre, sous forme inorganique ( $\text{CuOH}^+$ , ...) et sous forme organique correspondant à des complexes de taille inférieure à la porosité du filtre utilisé (métaux complexés aux substances humiques, protéines,...) et facilement dissociables. Tandis que les concentrations mesurées avec les DGT correspondent à la fraction labile.

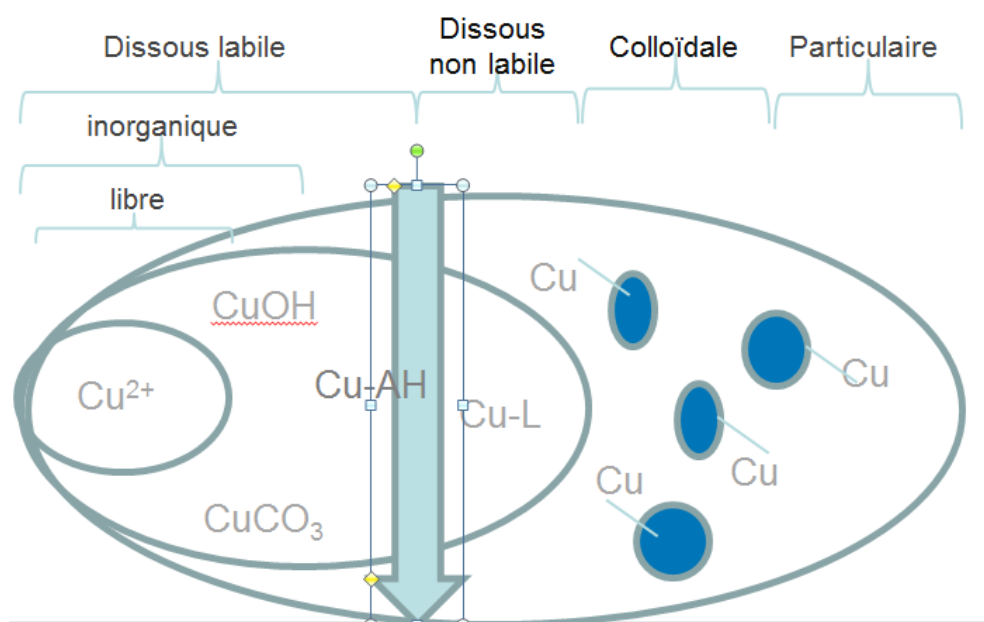


Figure 20 : Les différentes formes chimiques du cuivre

### 2.2.2. SPMD :

Aucun des composés analysés n'a pu être quantifié dans les prélèvements d'eau. Ainsi, il semble que les échantillonneurs passifs permettent la quantification de molécules présentes dans l'eau en quantités très faibles (de l'ordre du nanogramme par litre), inférieures aux limites actuelles de quantification des analyses d'eau.

### 2.2.3. POCIS :

Dans les figures suivantes les concentrations mesurées par prélèvements d'eau sont données en  $\mu\text{g/L}$  tandis que celles calculées grâce aux POCIS sont exprimées en  $\mu\text{g/POCIS}$ . Seule une analyse qualitative est envisageable compte tenu de cette différence d'expression des résultats.

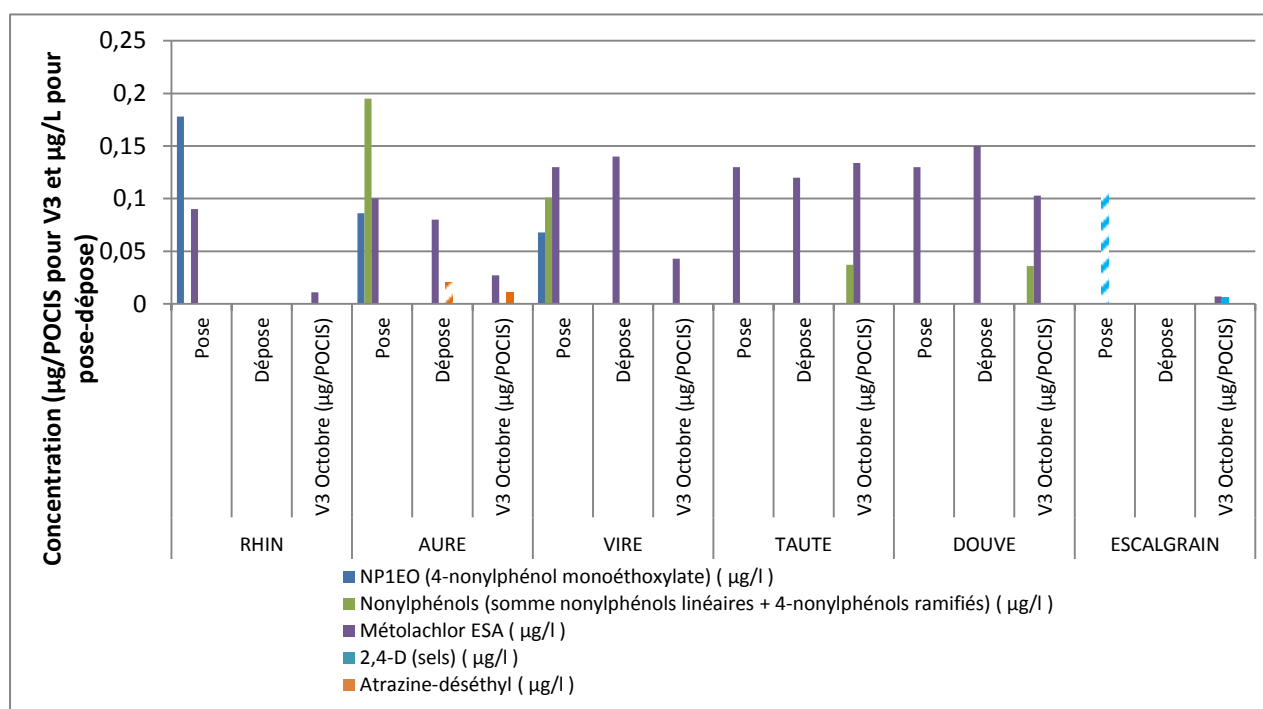


Figure 21 : Concentrations en pesticides au moment de la pose et de la dépose (en  $\mu\text{g/L}$ ) et sur le POCIS du volet 3 en octobre 2016 ( $\mu\text{g/POCIS}$ ). Les barres rayées représentent les concentrations inférieures à la LQ.

Quelques molécules ont pu être mesurées lors des prélèvements d'eau à la pose et à la dépose : NP1EO, nonylphénols, métolachlore ESA, 2,4-D (sels) et atrazine-déséthyl. Le métolachlore ESA, un métabolite du métolachlore (remplacé par son énantiomère, le S-métolachlore) utilisé dans le désherbage du maïs, est présent dans toutes les rivières sauf dans l'Escalgrain. Parmi les molécules mesurées lors de la pose et de la dépose, les concentrations des nonylphénols, du 2,4-D, du métolachlore ESA et de l'atrazine-déséthyl ont pu être également mesurées avec les échantillonneurs passifs. Beaucoup de pesticides supplémentaires ont pu être mesurés avec la méthode intégrative (78 éléments quantifiés au total avec les échantillonneurs passifs contre seulement 5 avec les prélèvements d'eau).

Suite à cette étude, il semblerait qu'il y ait une amélioration de la sensibilité de détection des polluants par les SPMD et les POCIS en particulier par rapport aux prélèvements d'eau.

Pour les métaux, la fraction analysée est un facteur important pour l'interprétation des résultats ainsi que leur forme physico chimique dans le milieu.



## 2.3. Comparaison des résultats avec les données du réseau Agence de l'Eau Seine-Normandie

Une comparaison des valeurs mesurées pour les concentrations des molécules recherchées, entre les méthodes de prélèvements ponctuel ou intégratif est nécessaire afin d'évaluer l'intérêt que peuvent avoir les échantillonneurs passifs. Une analyse purement qualitative sera d'abord effectuée afin d'accomplir une sélection des molécules ayant été quantifiées au moins une fois, que ce soit par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie ou par les échantillonneurs passifs lors de ce projet. Dans un second temps, une étude plus en détail de chaque molécule sera réalisée dans le but de vérifier si les deux méthodes de mesure donnent des résultats semblables ou non.

Afin de procéder à cette comparaison, il a été nécessaire de choisir les stations de l'AESN dont les données allaient être extraites : de préférence le plus proche possible des points d'échantillonnage du projet CAPA (cf. carte ANNEXE 7). Seule la Grande Crique ne possédait aucune station de l'AESN ; les concentrations mesurées à l'aide des échantillonneurs intégratifs passifs n'ont donc pas pu être confrontées à celles résultant de prélèvements d'eau. Dans les cas de la Douve et de la Vire, les points de mesure de l'Agence se situaient à plusieurs kilomètres en amont de ceux de l'échantillonnage passif (environ 6km pour la Vire et 8,5km pour la Douve). En outre, entre ces stations, des affluents relativement importants se jettent dans les cours d'eau : l'Elle dans la Vire et la Sèves dans la Douve. Cela pourrait expliquer les différences retrouvées entre les deux méthodes d'échantillonnage, soit par dilution des concentrations mesurées en amont par l'AESN ou soit par apport de molécules non présentes ou en très faible quantité avant la confluence. Cependant, la recherche des concentrations en molécules étudiées, au niveau de l'Elle et de la Sèves (cf. carte ANNEXE 7) montre que ces polluants n'ont, soit jamais été quantifiés dans le cas de l'Elle, soit jamais été mesurés dans le cas de la Sèves. Ainsi, il n'est pas possible d'évaluer précisément l'influence de ces affluents sur les résultats du projet CAPA par rapport à ceux mesurés via des prélèvements ponctuels.

L'ANNEXE 8 présente un tableau récapitulatif des molécules recherchées et quantifiées lors de cette étude et lors du réseau de surveillance « Surval » en 2014.

### 2.3.1. D'un point de vue qualitatif : étude en nombre de molécules

- *Nombres de molécules quantifiées par les deux méthodes*

Les échantillonneurs passifs permettant l'accumulation des molécules recherchées durant la période d'échantillonnage. Les limites de quantification étant ainsi abaissées, des concentrations en polluants dans l'eau non quantifiables lors des analyses de prélèvements des eaux deviennent quantifiables par l'intermédiaire des échantillonneurs passifs. Le décompte des molécules quantifiées dans chaque cours d'eau avec les échantillonneurs passifs est comparé aux résultats de l'AESN réalisés sur des prélèvements d'eau. Les données de l'Agence prises en compte sont celles ayant été collectées lors des dernières campagnes de mesures (cf. années Figure 22). Dans les deux jeux de données (CAPA et AESN), seules les molécules ayant été recherchées avec les deux méthodes ont été retenues afin de réaliser cette comparaison.

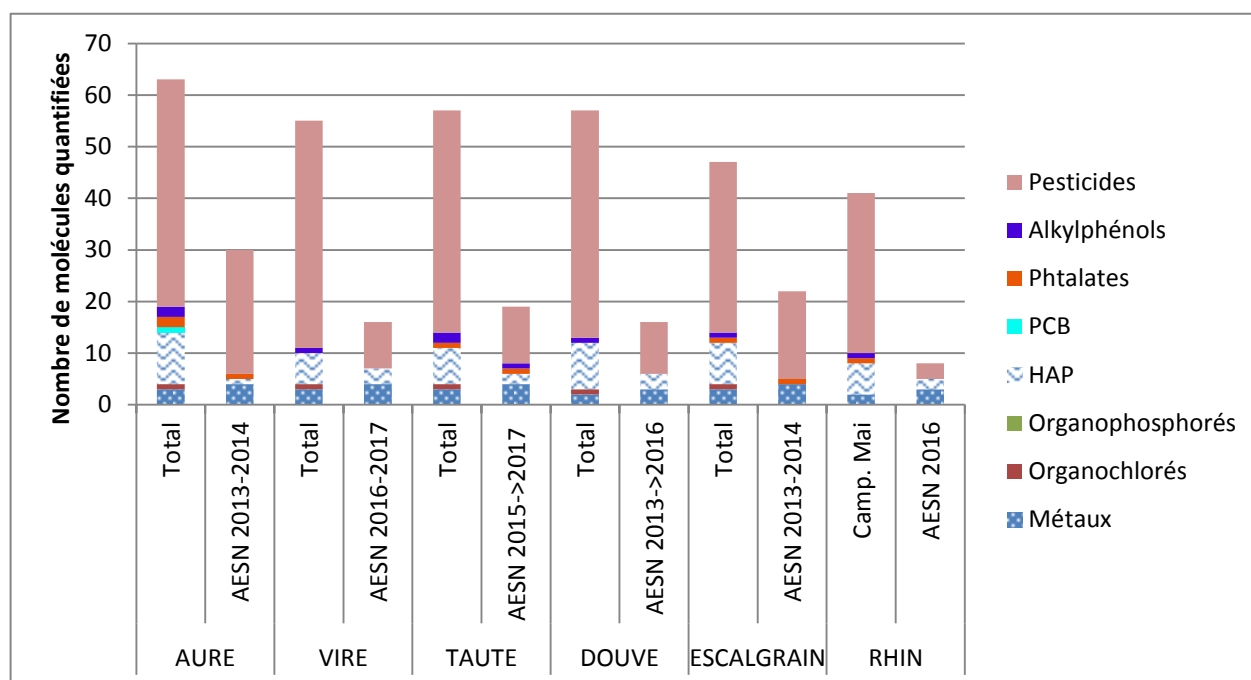


Figure 22. Nombres de molécules quantifiées lors du troisième volet avec les échantillonneurs passifs, campagnes de mai et d'octobre confondues (Total) et par l'AESN via des prélèvements d'eau (AESN années des campagnes)

Cinq fois plus de molécules ont été quantifiées avec les échantillonneurs passifs dans le Rhin que dans les analyses ponctuelles d'eau. Dans une moindre mesure, cette tendance se retrouve dans les autres cours d'eau.

Par ailleurs, les alkylphénols, la pendiméthaline (organochlorés) et un PCB (PCB 52) ont seulement pu être quantifiés lors du projet CAPA et jamais durant les campagnes de l'AESN.

- *Classification des polluants selon les limites de quantification*

D'après le Sandre, la limite de quantification est la « valeur correspondant au seuil de quantification », c'est-à-dire la valeur au-dessous de laquelle le laboratoire n'est plus en mesure de déterminer avec exactitude la quantité du paramètre recherché. La limite de quantification est la plus petite valeur à partir de laquelle il existe un résultat de mesure avec une fidélité suffisante ».

L'accumulation de polluants dans les échantillonneurs intégratifs passifs permet d'abaisser leur limite de quantification dans l'eau. Ainsi, il est possible de mesurer la concentration de plus de molécules lors d'un échantillonnage passif que lors d'un prélèvement d'eau. L'histogramme suivant montre le nombre de polluants répartis dans différentes catégories définies selon les limites de quantification des deux méthodes d'échantillonnage.

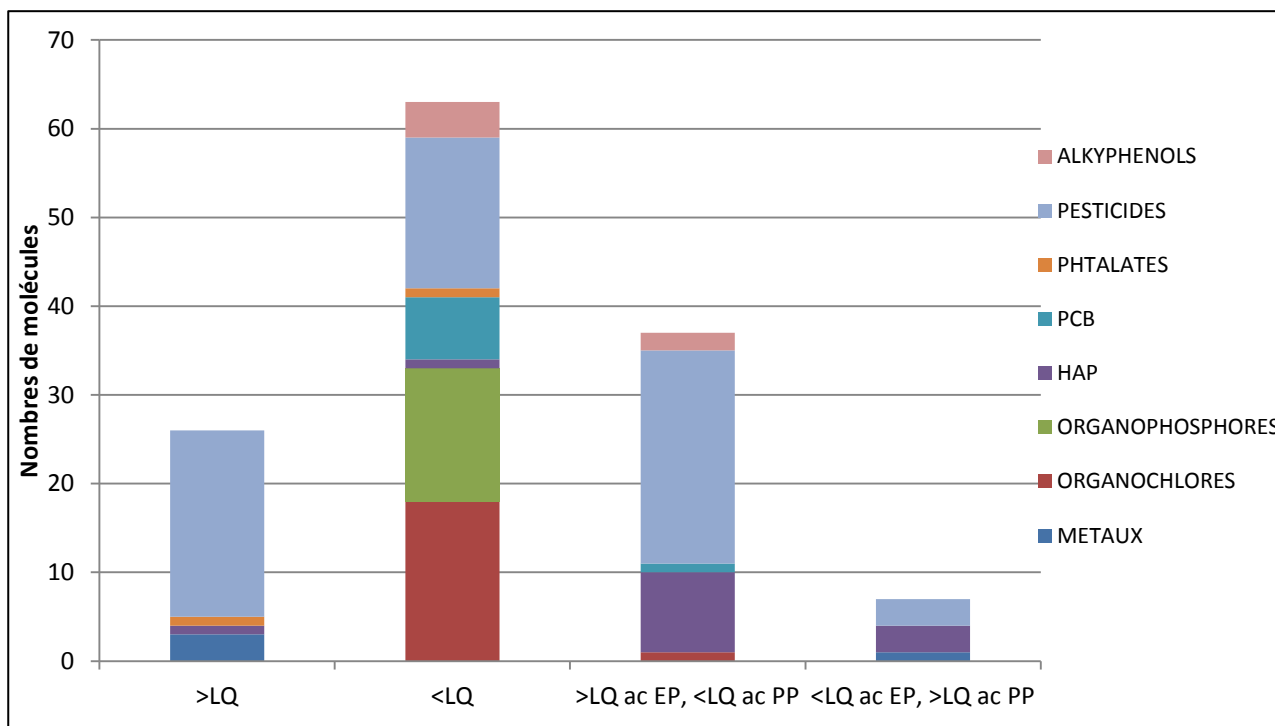


Figure 23 Classification des polluants selon la limite de quantification dans l'Aure (campagnes de mai et octobre confondues, AESN : données de 2014) :

- >LQ=molécules quantifiées par prélèvement ponctuel et par échantillonnage passif,
- <LQ=molécules non quantifiées avec les deux procédés,
- >LQ ac EP, <LQ ac PP=molécules quantifiées grâce à l'échantillonnage passif mais dont la concentration dans l'eau est inférieure à la limite de quantification dans l'eau,
- <LQ ac EP, >LQ ac PP=molécules supérieures à la limite de quantification dans l'eau mais non quantifiées avec les échantillonneurs passifs.

La classification des molécules dans les autres cours d'eau possède le même profil (cf. ANNEXE 9) : plus de molécules non quantifiées avec aucune des deux méthodes que de polluants dont la concentration a pu être mesurée avec les deux différents procédés. Par ailleurs, le nombre de molécules ayant été quantifiées à l'aide des échantillonneurs intégratifs passifs mais pas par prélèvements d'eau est plus élevé que le nombre de polluants quantifiés dans l'eau mais pas sur les échantillonneurs passifs (environ cinq fois plus important).

Les échantillonneurs passifs paraissent avoir plus de possibilités de quantification que les analyses directement sur l'eau. Toutefois, pour les POCIS, les unités ne sont pas comparables. Les coefficients Rs permettant de convertir les concentrations en ng/l dans l'eau sont encore difficiles à déterminer car ces coefficients spécifiques pour chaque molécule nécessitent d'être déterminés expérimentalement et varient selon les conditions du milieu.

L'utilisation des échantillonneurs passifs permet la quantification d'un nombre plus important de molécules que les prélèvements d'eau grâce à leur capacité d'accumulation de ces polluants sur la durée d'échantillonnage.

### 2.3.2. Information quantitative produite par les échantillonneurs passifs

Les molécules ayant été quantifiées par les échantillonneurs sont comparées aux concentrations mesurées directement dans l'eau par les techniques traditionnelles.

- *Métaux :*

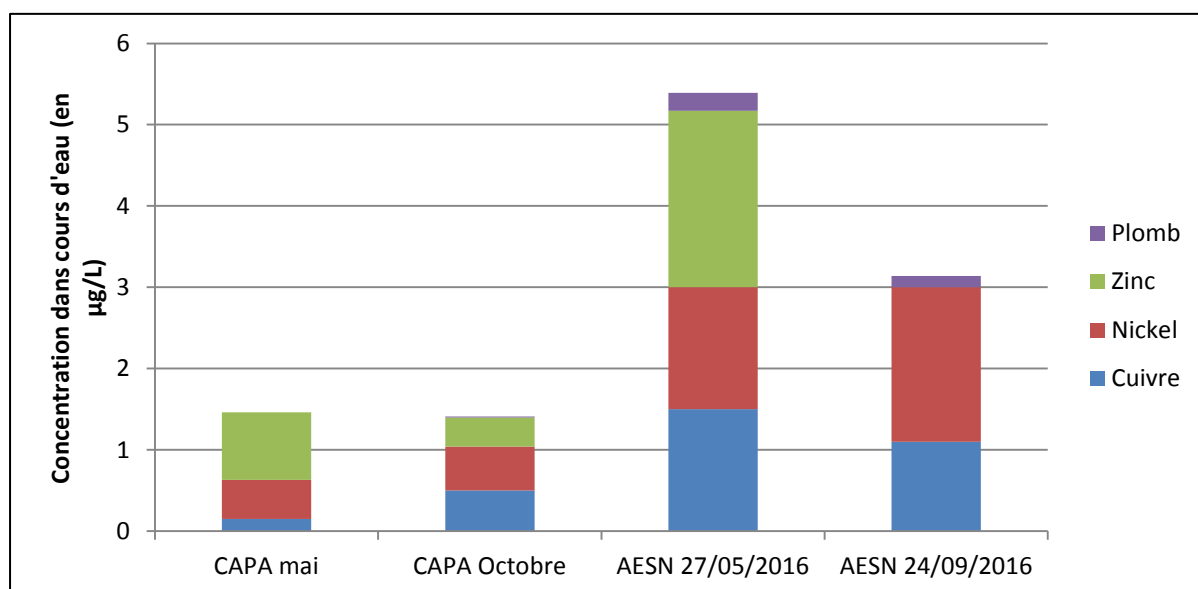


Figure 24 : Concentration des métaux recherchés à la fois par LABÉO (CAPA) et par l'AESN dans la Vire en mai et octobre 2016

Les échantillonneurs passifs sous-estiment les concentrations en plomb, zinc, nickel et cuivre dans l'eau par rapport aux analyses d'eau de l'AESN. A noter que les échantillonneurs procèdent à une intégration de la concentration en polluants sur 15 jours, la valeur mesurée est une moyenne des concentrations dans l'eau sur toute la durée d'échantillonnage.

- *HAP :*

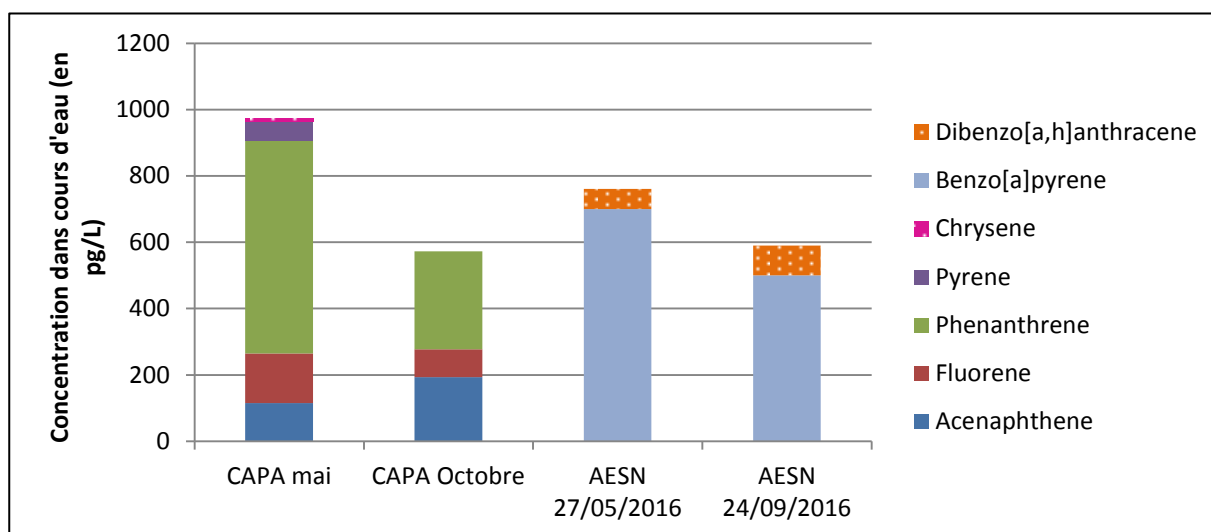


Figure 25 : Concentrations des HAP recherchés à la fois par LABÉO (CAPA) et par l'AESN (AESN) dans la Vire, en mai et octobre 2016

Les HAP quantifiés par le réseau de surveillance de l'AESN sont différents de ceux quantifiés par les échantillonneurs passifs. Les concentrations du dibenzo[a,h]anthracène et du benzo[a]pyrène ne sont mesurées que via les prélèvements d'eau tandis que le chrysène, le pyrène, le phénanthrène (641pg/L en mai et 296pg/L en octobre), le fluorène et l'acénaphthène (115pg/L en mai et 193pg/L en octobre) ont pu être quantifiés grâce aux échantillonneurs passifs. Le benzo[a]pyrène possède un coefficient de partage sol-eau très élevé ( $K_{oc}=5070000\text{mL/g}$ ) ce qui le range dans la catégorie des molécules très peu mobiles selon le Comité de liaison Ministère chargé de l'environnement /Ministère de l'Agriculture. Ainsi il est présent dans les cours d'eau sous forme fixée aux matières en suspension, ce qui empêche son échantillonnage par les échantillonneurs passifs mais permet sa quantification via des prélèvements d'eau : l'extraction liquide/liquide réalisée sur l'eau brute permettant sans doute d'extraire les molécules fixées aux matières

en suspension. De même, concernant le dibenzo[a,h]anthracène, la valeur du Koc est de 1400000 mL/g. Ce composé est donc surement présent dans le milieu mais fixé aux matières en suspension

Le naphthalène en grande quantité (1400pg/L en mai) a été retiré de la figure 25 du fait de la contamination des échantillonneurs utilisés.

Les échantillonneurs passifs permettent de diminuer la limite de quantification d'un facteur 50 (pour le naphthalène) à 1000 (pour le benz (g,h,i)perylène) en fonction de la polarité de la molécule.

- *Pesticides :*

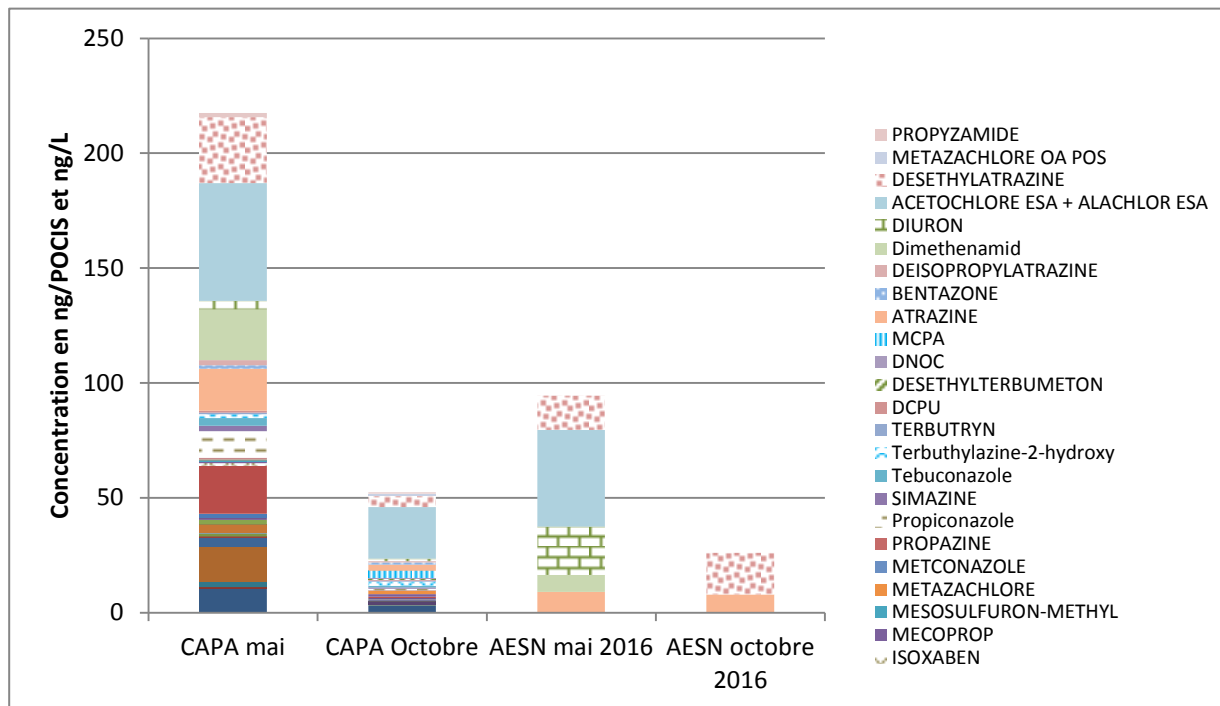


Figure 26 : Concentrations des pesticides recherchés à la fois par LABÉO (CAPA) et par l'AESN dans la Vire, en mai et octobre 2016 \_ sur les échantillonneurs passifs, concentrations exprimées en ng/POCIS, dans l'eau concentrations exprimées en ng/L

Comme observé dans la partie précédente, une quantité supérieure de pesticides différents ont pu être quantifiée grâce aux échantillonneurs intégratifs passifs par rapport aux analyses dans l'eau. Les concentrations obtenues sur les échantillonneurs passifs étant exprimées en ng/POCIS, il n'est pas possible de comparer quantitativement ces données avec celles du réseau AESN (cf. ANNEXE 10). Pour pouvoir calculer les résultats en concentration dans l'eau, tous les coefficients  $R_s$  doivent être déterminés pour l'ensemble des molécules. De plus, comme signalé précédemment, ces coefficients varient selon les conditions du milieu. Le PRC, pour les POCIS, sert uniquement à vérifier l'intégrité des POCIS pendant l'échantillonnage. Pour cette étude, le PRC utilisé est la DIA-d5.

Il est cependant possible de remarquer qu'en mai les molécules ayant été mesurées en plus grande quantité avec les POCIS (déséthylatrazine, somme acétochlore ESA+alachlore ESA, diuron, diméthénamid et atrazine) ont bien été quantifiées au même moment dans les prélèvements d'eau. Cependant, la somme acétochlore ESA +alachlore ESA mesurée en concentration importante en octobre avec les POCIS (51.24ng/POCIS) n'est pas retrouvée à la même période par l'AESN. Par contre, comme pour les métaux et les HAP, la comparaison s'effectuant avec seulement une mesure ponctuelle de l'AESN à des dates un peu différentes des périodes d'échantillonnage passif, il s'avère compliqué de comparer les présences et absences de molécules quantifiées par les deux procédés. En effet, la présence d'un pesticide peut rapidement évoluer dans le cours d'eau selon la date à laquelle il a été épandu, la concentration étant dépendante du ruissèlement.

Il est possible de conclure que les échantillonneurs passifs permettent la quantification de plus de pesticides présents en très faible quantités (de l'ordre du nanogramme par litre) dans les cours d'eau.



### 3. Etude cartographique de l'état chimique du réseau hydrographique de la Baie des Veys

Afin de modéliser les concentrations mesurées dans les rivières ainsi que les causes des différences observées au niveau spatial (d'un cours d'eau à l'autre) et temporel (en mai et en octobre), une représentation cartographique des résultats obtenus et de quelques caractéristiques des rivières (cf. ANNEXE 11) et des bassins a été réalisée (cf. ANNEXE 12). Il est possible de mettre en relation les activités et utilisation des sols de chaque bassin versant avec les quantités de polluants retrouvées grâce aux échantillonneurs passifs. Dans ce but, le nombre d'habitants ainsi que la couverture des sols dans les bassins versants ont été représentés. Il a fallu, en premier lieu, réaliser la délimitation des bassins versants des cours d'eau étudiés. Il a ensuite été possible de ramener à l'échelle des bassins versants les informations présentes dans les bases de données de l'IGN à l'échelle des communes et des départements.

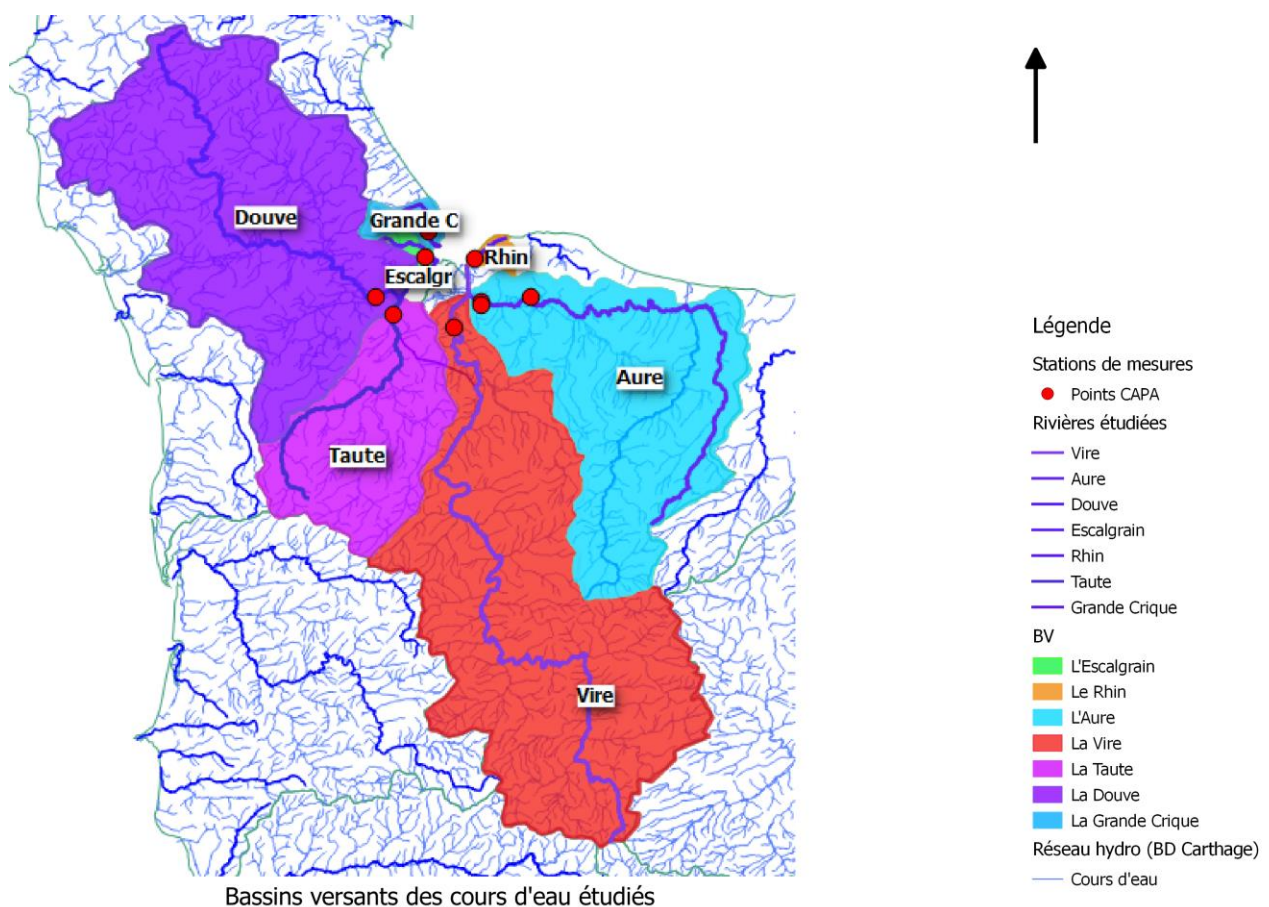
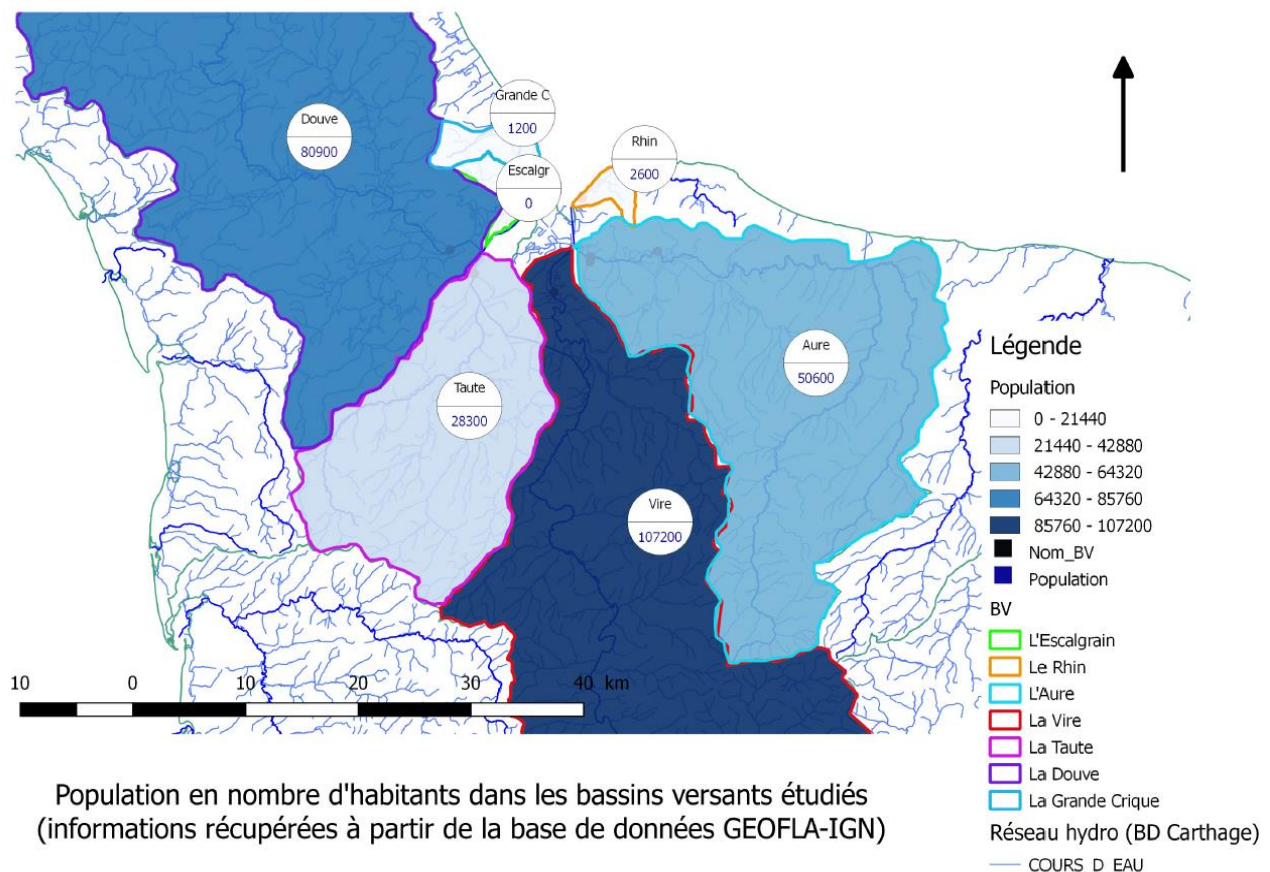


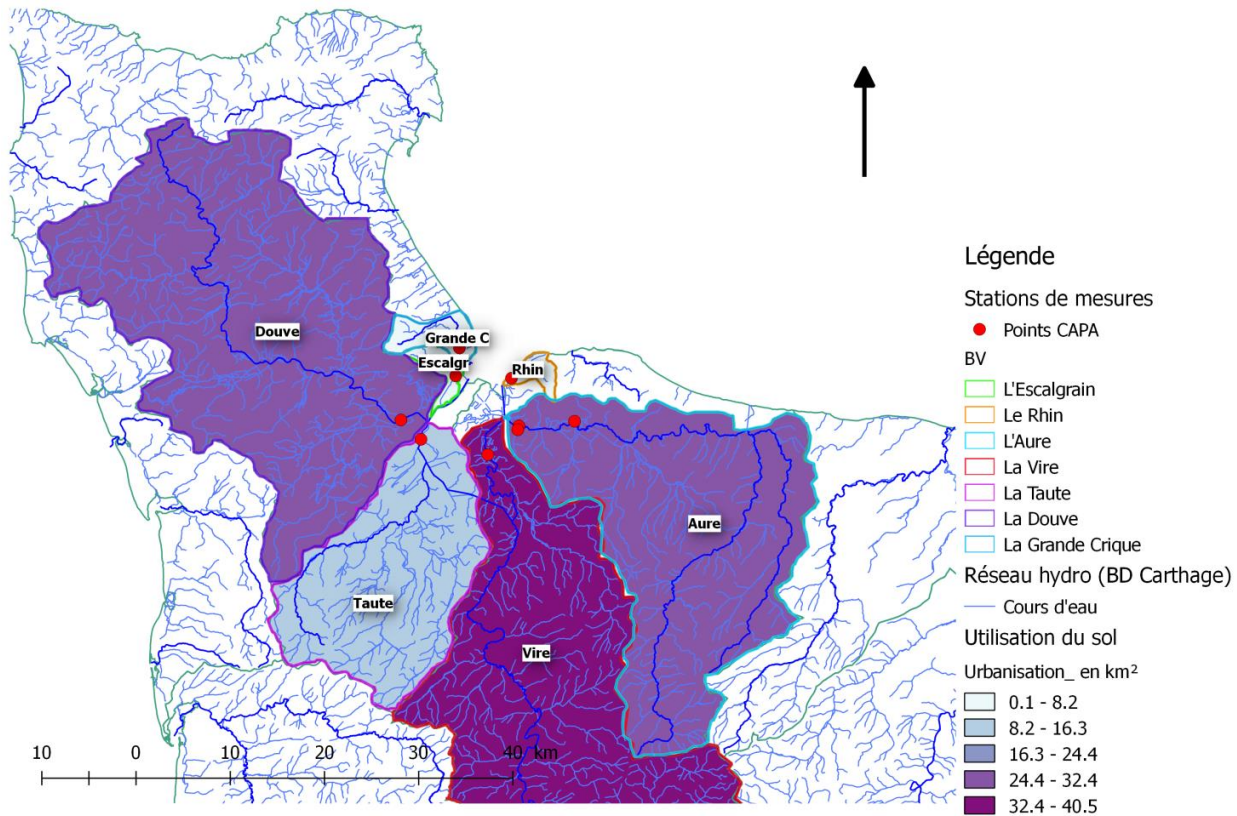
Figure 27 : Représentation des bassins versants des cours d'eau étudiés et des points d'échantillonnage (Points CAPA).



**Figure 28 : Carte représentant le nombre d'habitants par bassins versants: informations récupérées à partir des données sur les communes du Calvados et de la Manche de la base GEOFLA 2016 de l'IGN**

Les bassins les plus importants en surface sont aussi ceux possédant le plus d'habitants. Il a été nécessaire de faire des compromis afin d'élaborer cette carte : le nombre d'habitants étant associé à chaque commune et les communes pouvant se retrouver à cheval sur deux bassins versants, le logiciel QGIS a automatiquement réparti les communes par bassin versant. C'est pour cette raison que le bassin de l'Escalgrain apparaît comme n'ayant aucun habitant bien que le territoire de quelques communes se situe, en partie, dans cette zone. Ainsi, la population représentée sur cette carte est une approximation et sert davantage d'indicateur que d'information précise.

Une partie de la pollution peut avoir une origine anthropique: la source majeure de HAP est liée à la combustion incomplète d'hydrocarbures dans les foyers domestiques ou dans les moteurs à combustion<sup>(8)</sup>, certains métaux comme le nickel, le plomb et le zinc sont en grande partie d'origine urbaine (65% pour le zinc, 61% pour le plomb) ou industrielle. L'hypothèse que dans les zones plus peuplées il y a plus de trafic routier susceptible de générer des HAP en grande quantité est pertinent. De plus, une certaine proportion des pesticides recherchés dans cette étude peut aussi être liée à l'urbanisation (désherbage par les particuliers ou par les agents communaux).



Surface urbanisée par bassin versant en km²

Figure 29 : Représentation de la surface urbanisée en km² par bassin versant

Les bassins de l'Aure, la Vire et la Douve possèdent les plus grands nombres d'habitants et les zones urbaines les plus importantes.

Par ailleurs, le cuivre, le nickel, les pesticides et certains alkylphénols proviennent en majorité des activités agricoles et du lessivage des sols. La carte suivante présente la proportion de la surface de chaque bassin versant utilisée pour la culture des céréales (maïs, blé tendre...), des oléagineux, des protéagineux...



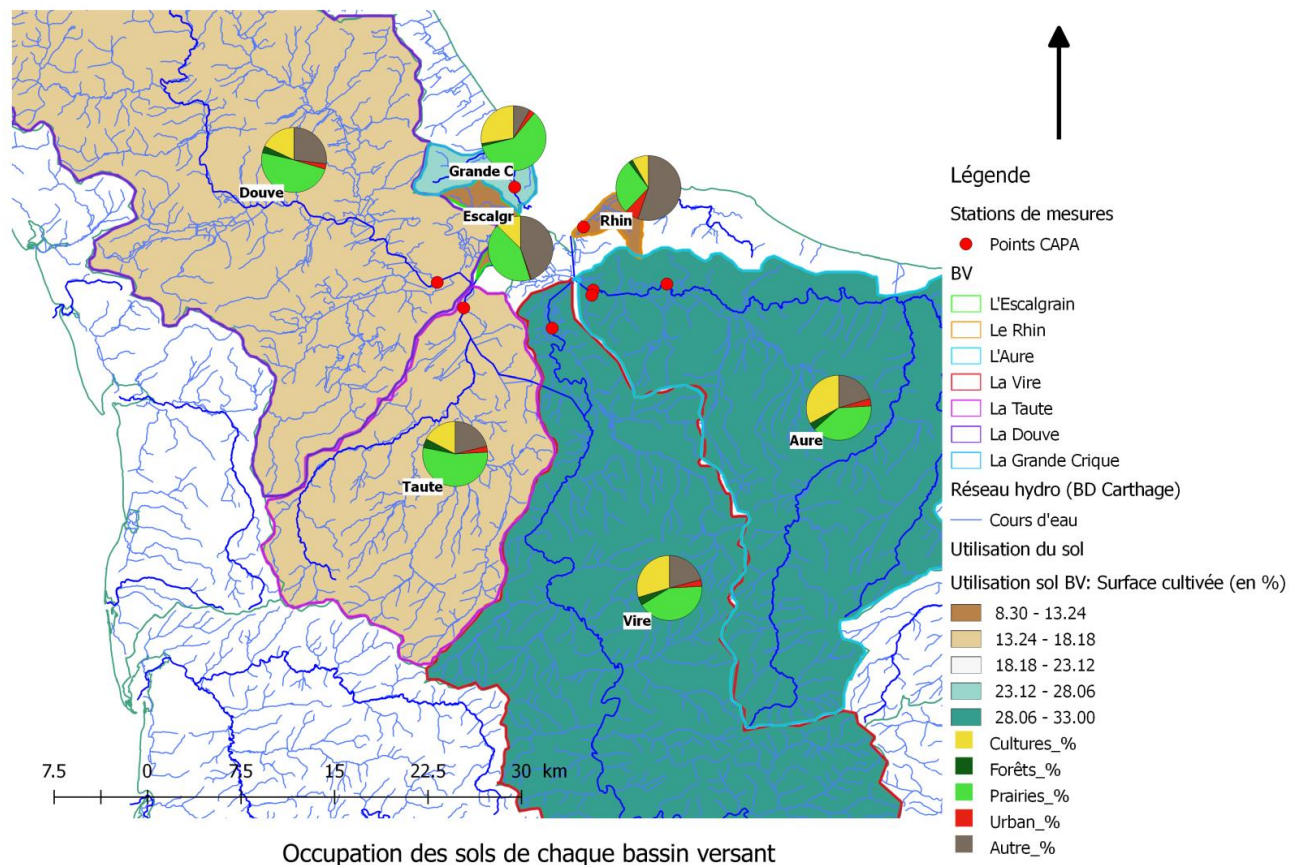


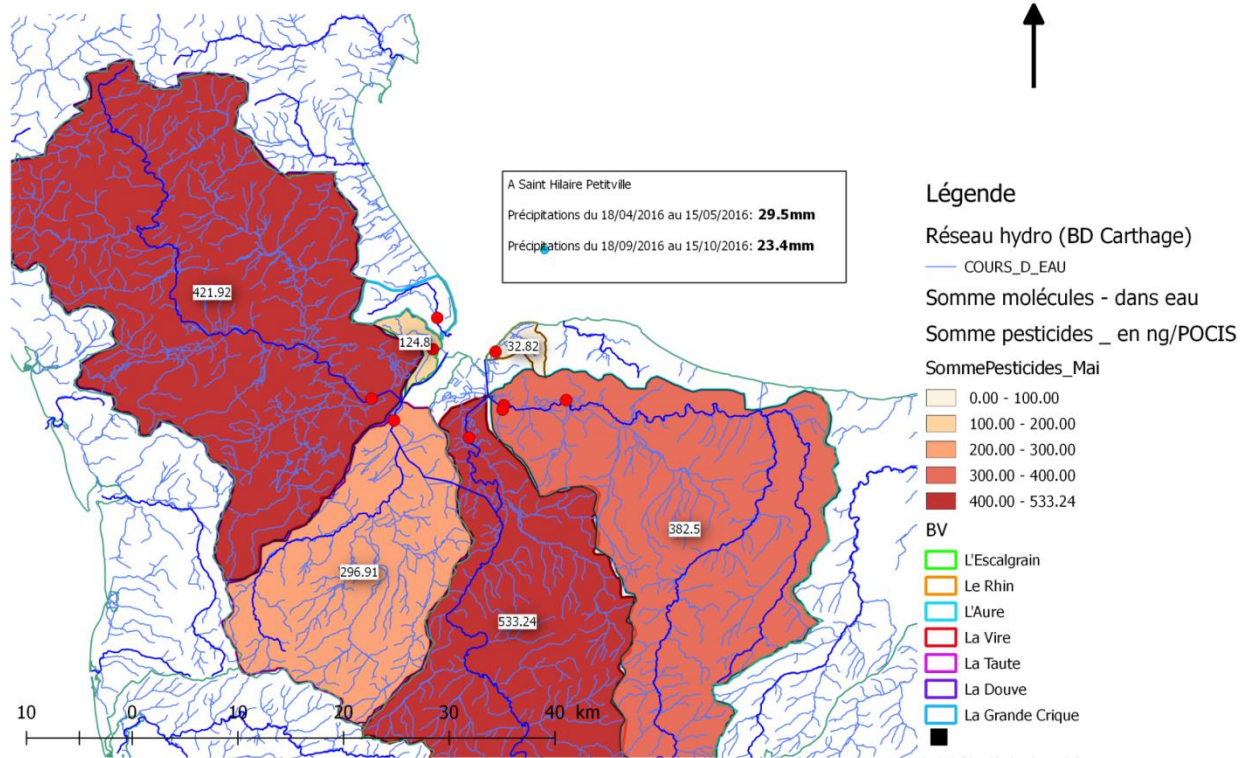
Figure 30 : Carte: Occupation du sol de chaque bassin versant\_ Proportion de surface cultivée (par rapport à la surface totale du bassin) et utilisation des sols des bassins (diagrammes) (1)(9) . La catégorie « autre » peut représenter les dunes, les zones en gel, les zones humides

Il est possible de constater que les deux grands bassins situés à l'Est (bassins de l'Aure et de la Vire) possèdent une proportion de sols cultivés beaucoup plus importante que les bassins de la Douve et de la Taute notamment (entre 28 et 33% contre 8 à 13%) qui sont recouverts par une surface plus grande de prairies temporaires et permanentes.

Grâce à ces premières cartes et à l'ANNEXE 12 détaillant les activités présentes sur les différents bassins versants, il est envisageable de mettre en parallèle les représentations des concentrations en polluants mesurées à l'aide des échantillonneurs passifs afin d'observer une éventuelle corrélation.

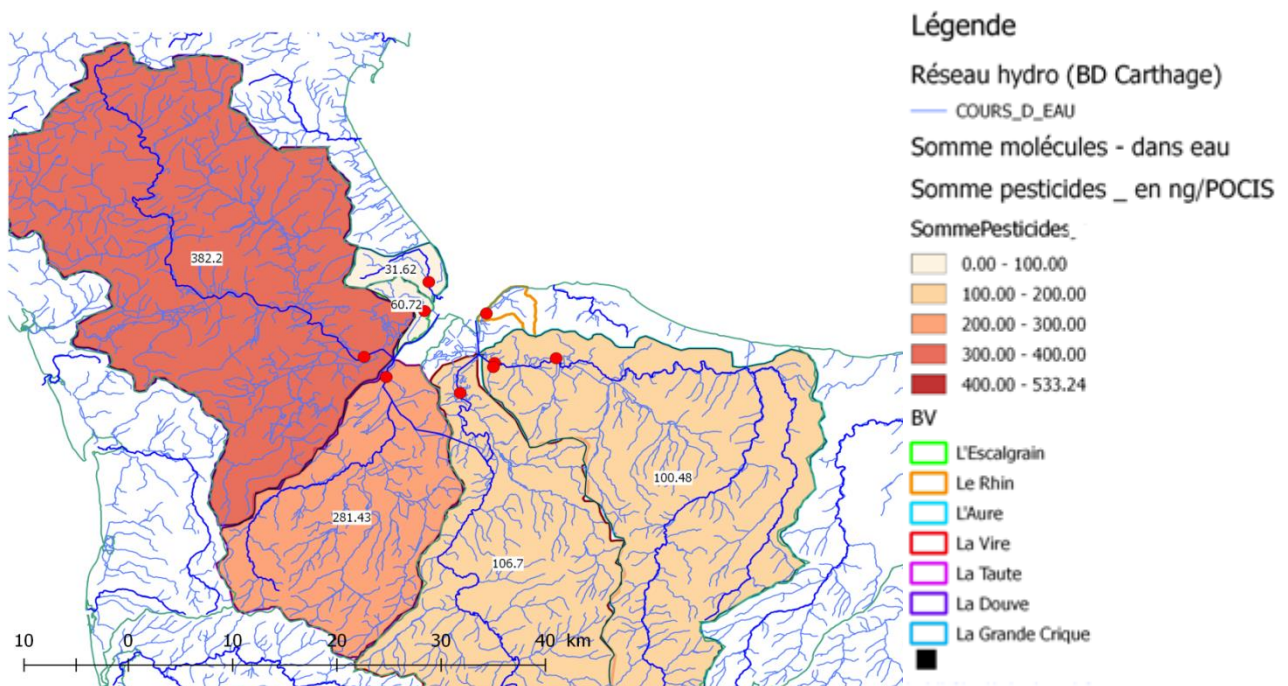
### 3.1. Cartographie des molécules quantifiées

- *Concentrations en pesticides*



Somme des pesticides quantifiés en Mai 2016 avec les POCIS (en ng/POCIS)

Figure 31 : Somme des concentrations en pesticides mesurées sur les POCIS en mai 2016 (en ng/POCIS)



Somme des pesticides quantifiés en Octobre 2016 avec les POCIS (en ng/POCIS)

Figure 32 : Somme des concentrations en pesticides mesurées sur les POCIS en octobre 2016 (en ng/POCIS)



- *Différences observées selon les cours d'eau*

En mai, les concentrations en pesticides mesurées à l'aide des échantillonneurs passifs sont plus élevées dans la Vire, la Douve, l'Aure et la Taute (533.24ng/POCIS, 421.92ng/POCIS, 382.5ng/POCIS et 296.91ng/POCIS respectivement), les rivières ayant les plus grands bassins versants. Ce sont des herbicides (l'atrazine et le métolachlore) ainsi que leurs métabolites (la déséthylatrazine, la déisopropylatrazine et le métolachlore ESA) qui sont retrouvés en plus grande quantité dans ces cours d'eau. Ces deux pesticides étaient principalement utilisés dans la lutte contre les graminées en culture de maïs avant leur interdiction d'utilisation en octobre 2003 pour l'atrazine et en janvier 2004 pour le métolachlore. Ce dernier composé a été remplacé par le S-métolachlore qui est un énantiomère du métolachlore et est encore autorisé pour les cultures de maïs. Le dosage ne permet pas de distinguer ces deux molécules ; les résultats correspondent donc au métolachlore total.

Ces polluants peuvent se fixer sur des particules du sol, en particulier le métolachlore qui possède un coefficient de partage eau-sol relativement élevé ( $K_{oc}=488.5\text{mL/g}$ ), et être entraînés, par ruissellement, jusque dans les cours d'eau lors de fortes pluies. De plus, une concentration élevée de la somme acétochlore ESA + alachlore ESA est mesurée dans les cours d'eaux cités précédemment. L'alachlore et l'acétochlore sont, aujourd'hui, utilisés en remplacement de l'atrazine pour le désherbage des cultures de maïs<sup>(11)</sup>. Cet usage spécifique peut expliquer les résultats obtenus grâce aux échantillonneurs passifs pour la somme des herbicides et de leurs métabolites. En effet, les bassins concernés par les concentrations importantes de ces pesticides et de leurs métabolites sont aussi ceux qui possèdent les plus grandes superficies de cultures de maïs. Par ailleurs, certains des pesticides dont la quantité a été mesurée sur les POCIS ont pu être utilisés dans les zones urbaines par des particuliers et des agents communaux : les rivières dont les bassins possèdent les surfaces urbanisées les plus importantes sont donc susceptibles de contenir plus de polluants phytosanitaires. Cependant, il peut paraître étonnant que l'Aure reçoive moins de pesticides que la Douve alors que la surface cultivée dans le bassin de l'Aure soit plus élevée que celle du bassin de la Douve et que les mêmes types de sols soient présents sur ces deux zones hydrographiques. Ces résultats peuvent s'expliquer, en partie, par une topographie, dans le bassin de la Douve, qui favorise le ruissellement.

D'autre part, dans les trois cours d'eau ayant les plus petits bassins versants (Escalgrain, Rhin et Grande Crique) une concentration moins élevée de pesticides a été retrouvée, ce qui peut s'expliquer par des surfaces cultivées beaucoup moins vastes que dans les quatre autres bassins versants.

- *Différences entre les deux périodes d'échantillonnage*

Globalement, il est possible de constater que dans tous les cours d'eau, la somme des concentrations en pesticides est moins importante en octobre qu'en mai. Seule la Vire possède des valeurs très proches pour les deux périodes d'échantillonnage : 296.91ng/POCIS en mai et 281.43ng/POCIS en octobre. Les différences observées entre les deux campagnes peuvent s'expliquer par la pluviométrie mesurée sur une période allant de deux semaines avant la mise en place des échantillonneurs à la fin de la mesure (du 18 avril 2016 au 15 mai 2016 pour la première campagne et du 18 septembre 2016 au 15 octobre 2016 pour la seconde campagne). Cependant, les résultats d'une seule station de mesure (à Saint Hilaire-Petitville) ont été relevés dans la zone d'étude et pour cette raison, il n'est pas possible de réaliser une distinction spatiale du régime de précipitations entre les différents bassins versants. Un peu avant et durant la première campagne de mesure, en mai 2016, la hauteur d'eau de pluie mesurée a été un peu plus importante qu'en septembre-octobre 2016 (29.5mm contre 23.4mm). Cependant, l'écart entre les deux est relativement faible et n'explique pas à lui seul les concentrations en pesticides moindres en octobre qu'en mai.

Par ailleurs, les produits phytosanitaires sont principalement épandus au début du printemps, lors de la levée. Ce constat peut être une explication probable du fait qu'une concentration en pesticides plus élevée est mesurée en mai qu'en octobre.



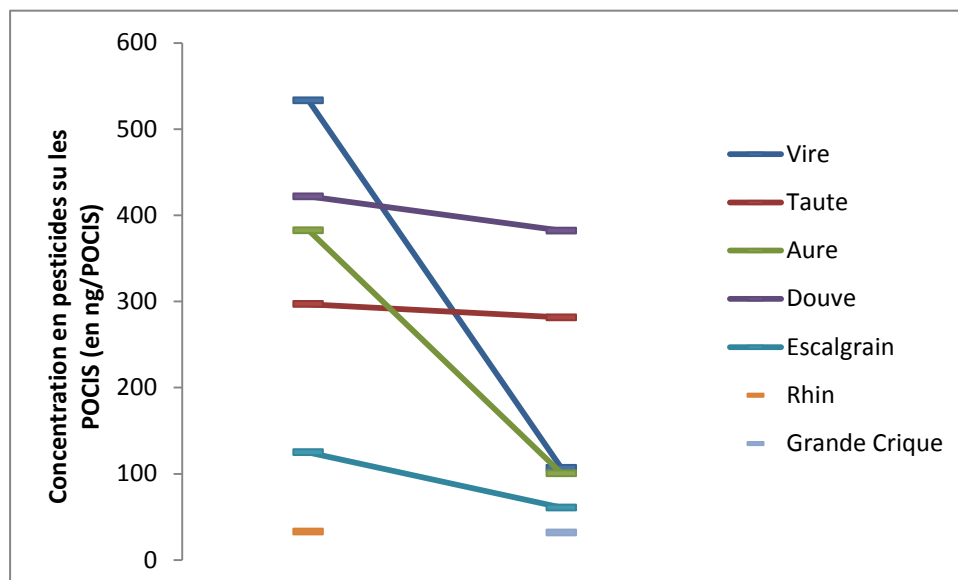


Figure 33 : Représentation de la somme des concentrations en pesticides mesurées sur les POCIS en mai et en octobre 2016, exprimée en ng/POCIS

Les diminutions des concentrations en pesticides les plus importantes sont constatées dans l'Aure et dans la Vire : la période d'échantillonnage, et donc d'épandage de produits phytosanitaires a une influence marquée sur la quantité de polluants pesticides présente dans ces rivières. En outre, il convient de rappeler que les bassins versants de l'Aure et de la Vire présentent les surfaces cultivées, et donc susceptibles d'être traitées avec des produits phytosanitaires, les plus vastes (36 817ha cultivés pour le bassin de la Vire et 23 397ha cultivés pour le bassin de l'Aure, cf. ANNEXE 12).

• *Concentrations en HAP*

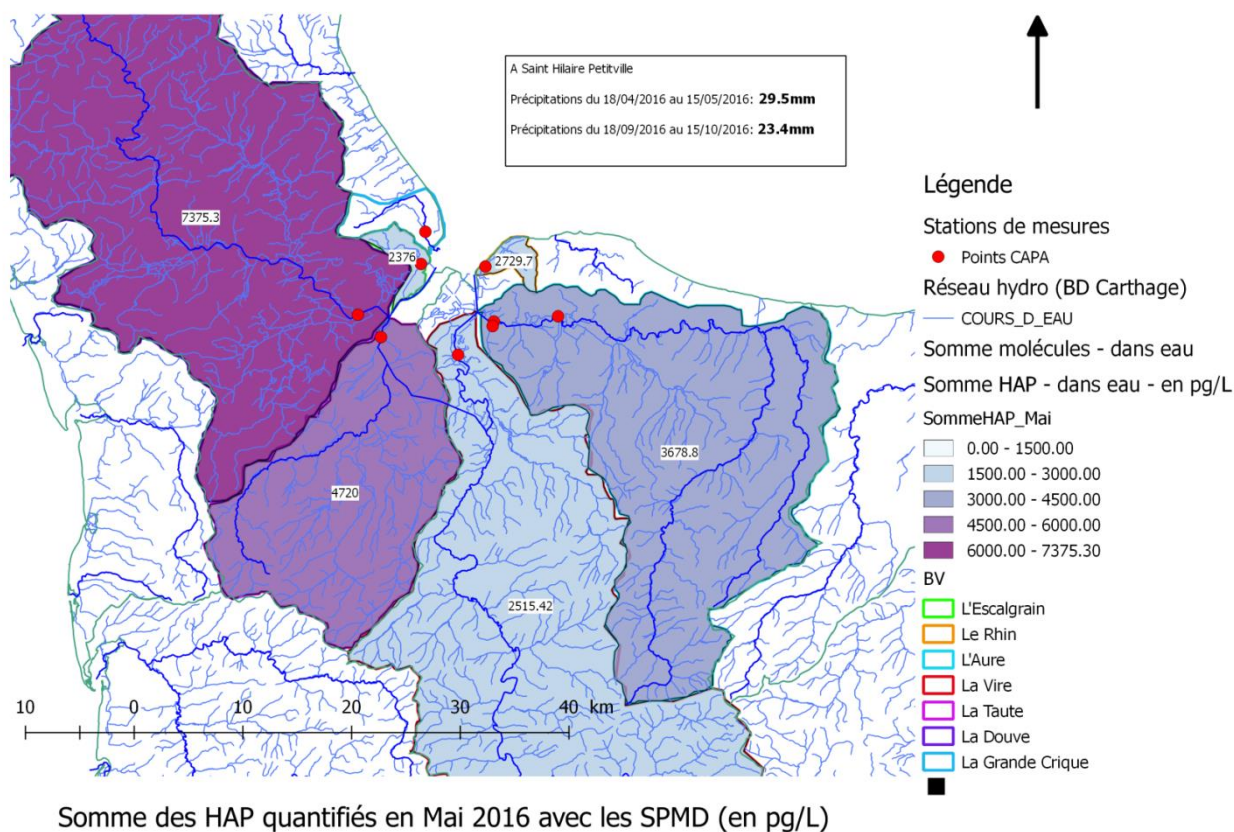


Figure 34 : Somme des concentrations en HAP dans les cours d'eau mesurées grâce aux SPMD en mai 2016 (exprimée en pg/L)

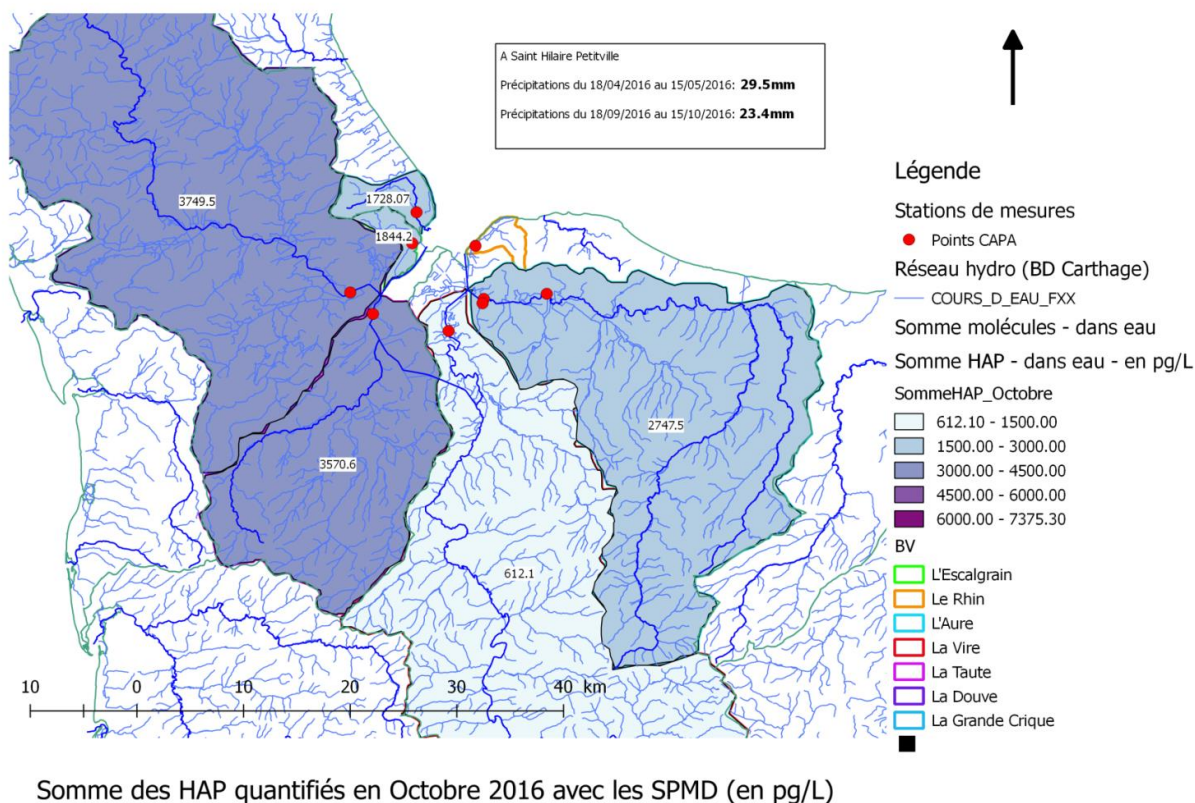


Figure 35 : Somme des concentrations en HAP mesurées dans les cours d'eau grâce aux SPMD en octobre 2016 (exprimée en pg/L)

Seuls les HAP sont représentés sur ces cartes, les phtalates (DEHP) et nonylphénols n'ayant pas pu être quantifiés sur les deux périodes ; ils ont seulement été mesurés en mai et les résultats obtenus pour la pendiméthaline présentent des écarts-types très élevés.

- *Différences observées entre les cours d'eau*

En mai et en octobre 2016, c'est dans la Douve que la somme des concentrations mesurées en HAP a été la plus importante (7375.3pg/L en mai et 3749.5pg/L en octobre), suivie par la Taute (4720pg/L en mai et 3570.6pg/L en octobre) et par l'Aure (3678.8pg/L en mai et 2747.5pg/L en octobre). Les HAP provenant, en grande partie, des activités humaines, il aurait été logique de s'attendre à ce que la Vire contienne les concentrations les plus élevées (au moins deux fois plus d'habitants que dans les autres bassins versants, cf. ANNEXE 12) or c'est ce cours d'eau qui présente la concentration la plus faible en HAP en octobre et en mai après l'Escalgrain. Dans le cas de cette famille de polluants, la superficie du bassin versant ne semble pas avoir une très grande influence. En effet, les cours d'eau ayant des petits bassins (Escalgrain, Rhin et Grande Crique) présentent des concentrations en HAP relativement élevées proportionnellement à leur taille. Il est possible de supposer que ces concentrations élevées ne sont pas du fait d'un apport important en HAP mais plutôt d'un phénomène d'accumulation de ces molécules stable dans l'eau dans ces cours d'eau à tendance stagnante. Par ailleurs, les HAP étudiés lors de ce projet sont classés dans la catégorie des molécules très peu mobiles<sup>(12)</sup> avec des valeurs de Koc très supérieures à 500mL/g. Ainsi, ils ont plutôt tendance à se fixer au carbone organique présent dans les matières en suspension ou dans les sédiments et non dans l'eau, d'où les résultats obtenus dans les sédiments par l'AESN :

**Tableau 10 : Quantités de HAP retrouvés dans les sédiments par l'Agence de l'eau (points de mesure cf. ANNEXE 7) en 2014 exprimées en µg/kg(MS)**

en µg/kg(MS)	AURE	VIRE	TAUTE	DOUVE
<b>Acenaphthene</b>		142,86		
<b>Fluorene</b>	32.86	328,57		
<b>Phenanthrene</b>	127.14	61,43	51,43	157,14
<b>Anthracene</b>	75,71			44,29
<b>Fluoranthene</b>	514.29	142,86	94,29	471,43
<b>Pyrene</b>	428.57	131,43		414,29
<b>Benz[a]anthracene</b>	257.14		48,57	257,14
<b>Chrysene</b>	271.43	74,29		
<b>Benzo[b]fluoranthene</b>	228.57			271,43
<b>Naphthalene</b>	57.14	64,29		
<b>Benzo[a]pyrene</b>		85,71	35,71	300

Les sédiments dans l'Aure et dans la Douve contiennent des HAP en quantités assez proches et plus élevées que dans la Vire et dans la Taute, en particulier pour le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo[a]anthracène et le benzo[b]fluoranthène. C'est probablement pour cette raison que les concentrations en HAP dans ces deux cours d'eau sont plus élevées que dans la Vire alors même que la surface urbanisée est la plus importante : les HAP présents dans les sédiments pouvant être relâchés en dans l'eau.

Par ailleurs, une concentration assez importante de HAP est mesurée dans l'eau de la Taute, qui peut être due à la proximité de la ville de Carentan, le point d'échantillonnage dans ce cours d'eau étant situé au même niveau que la zone urbaine, juste en face de l'embarcadere de la Taute, point de départ d'une croisière en bateau dans les marais d'avril à septembre<sup>(13)</sup>. Or comme écrit précédemment, la combustion des hydrocarbures permettant le fonctionnement du bateau produit des HAP qui sont relâchés dans l'eau et qui ont pu être captés par les échantillonneurs placés à cet endroit en Mai.

D'un autre côté, les HAP circulant dans l'air, ils peuvent provenir de zones situées en dehors des limites des bassins versant, selon les vents.

- *Différences entre les deux périodes d'échantillonnage*

Dans tous les cours d'eau les résultats obtenus en mai ne sont pas systématiquement supérieurs à ceux acquis en octobre. Cependant, il convient aussi de prendre en compte la hauteur des précipitations durant ces deux périodes d'échantillonnage : il y a eu un peu plus de pluie en avril-mai qu'en septembre-octobre (cf. ANNEXE 12). Il n'est donc pas possible de conclure quant à un réel impact de l'épandage de produits phytosanitaires au printemps.

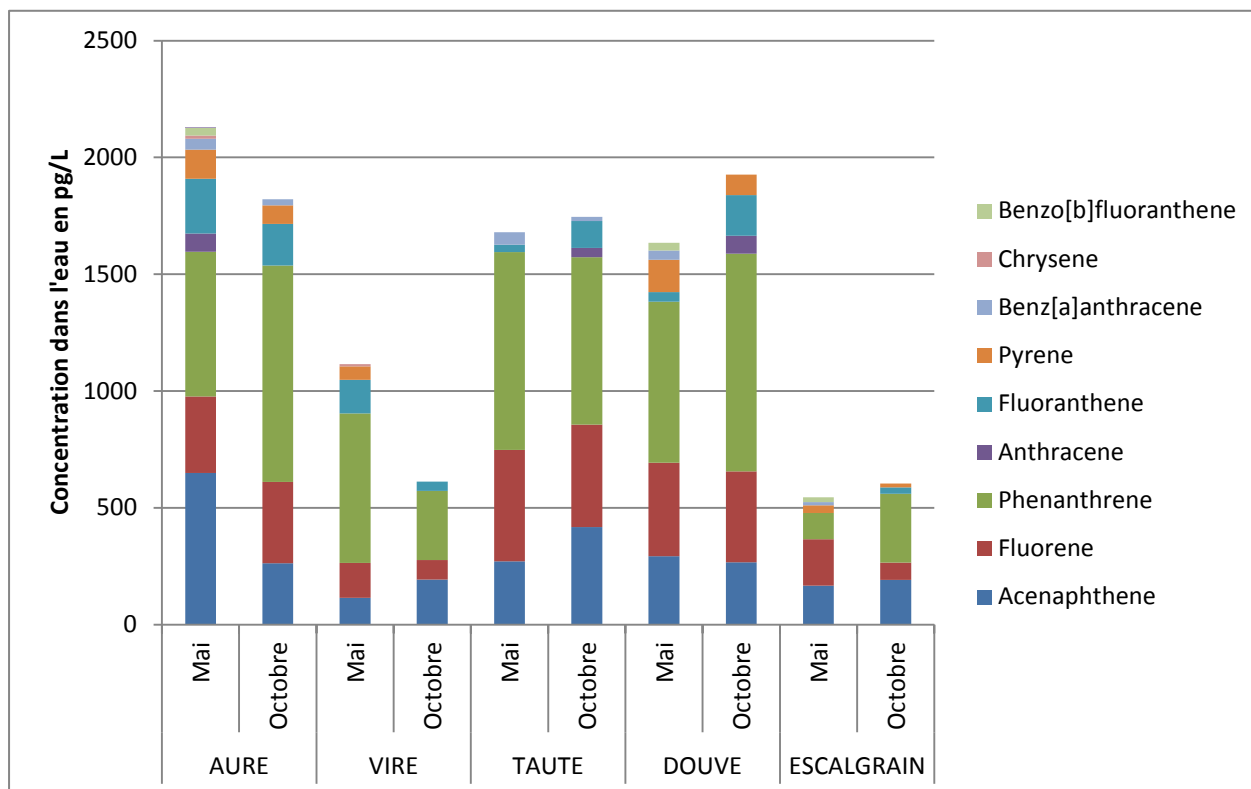


Figure 36 : Concentrations en HAP mesurées avec les SPMD dans l'eau en mai et en octobre 2016 exprimées en pg/L. le naphtalène n'est pas reporté dans ce graphique.



• *Concentrations en métaux*

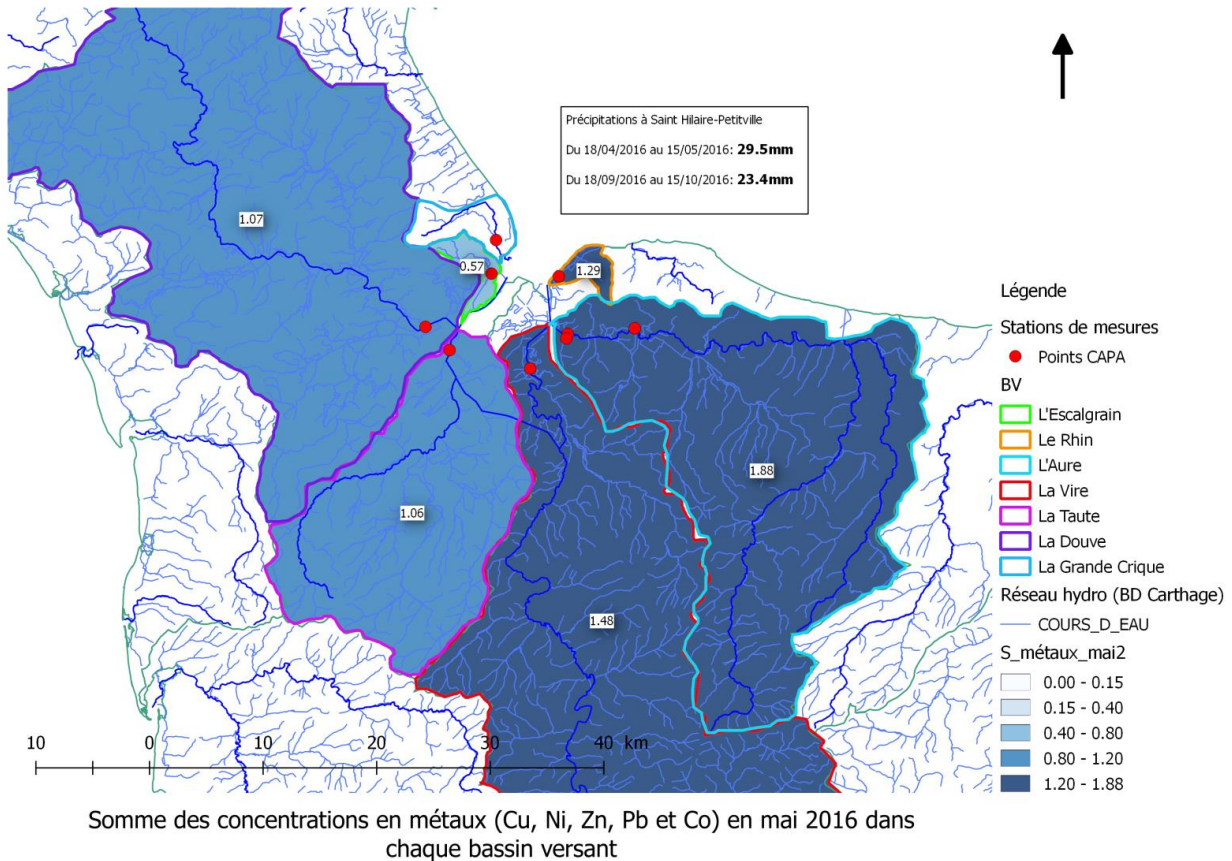


Figure 37 : Somme des concentrations en métaux (cuivre, nickel, plomb, cobalt et zinc) mesurées en mai 2016, dans les cours d'eau, grâce aux DGT (exprimée en µg/L)

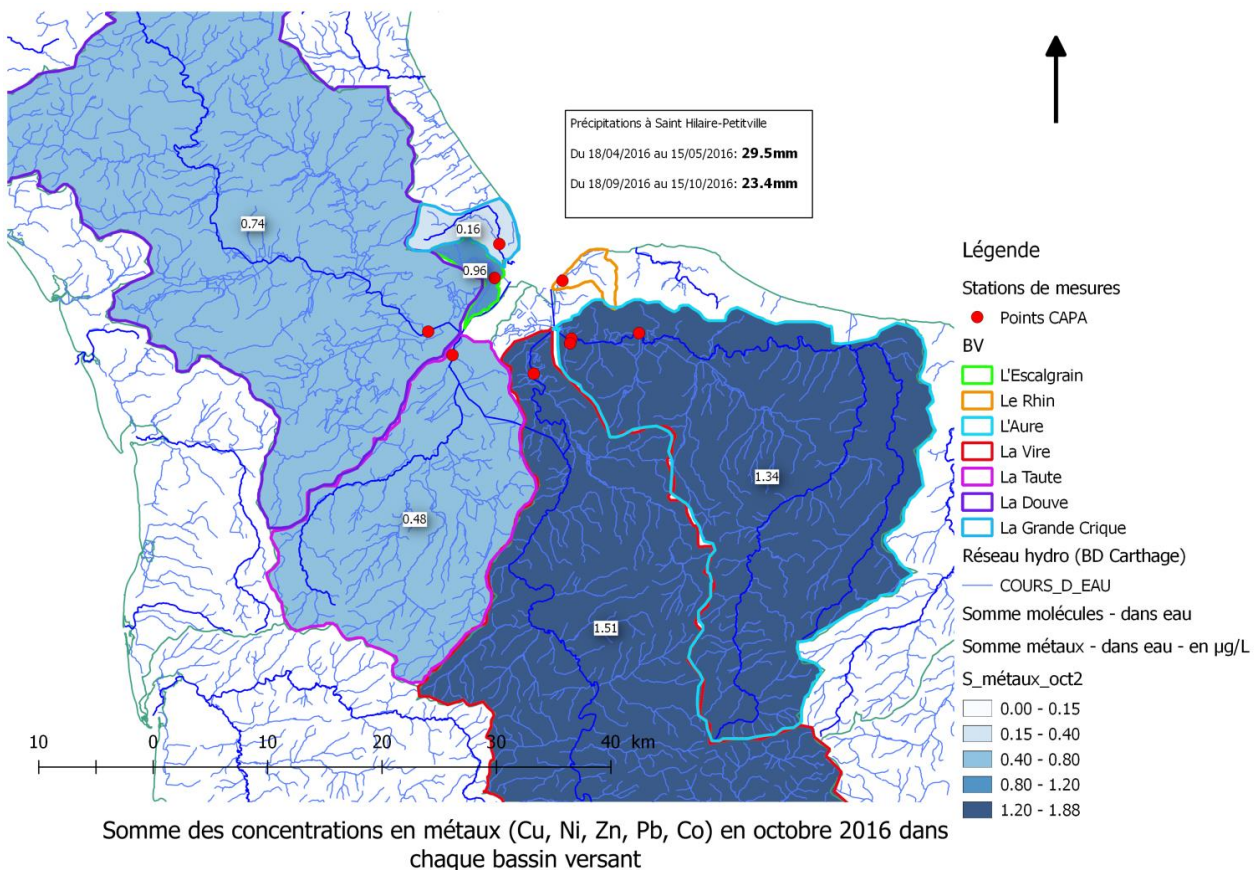


Figure 38 : Somme des concentrations en métaux dans les cours d'eau (cuivre, nickel, cobalt, zinc et plomb) mesurées dans les cours d'eau, en octobre 2016 grâce aux DGT (exprimée en µg/L)

Les autres métaux dont les concentrations ont été mesurées à l'aide des DGT (aluminium, fer et manganèse) d'origine terrigène ne sont pas pris en compte dans la réalisation de ces cartes.

- *Différences observées selon les cours d'eau*

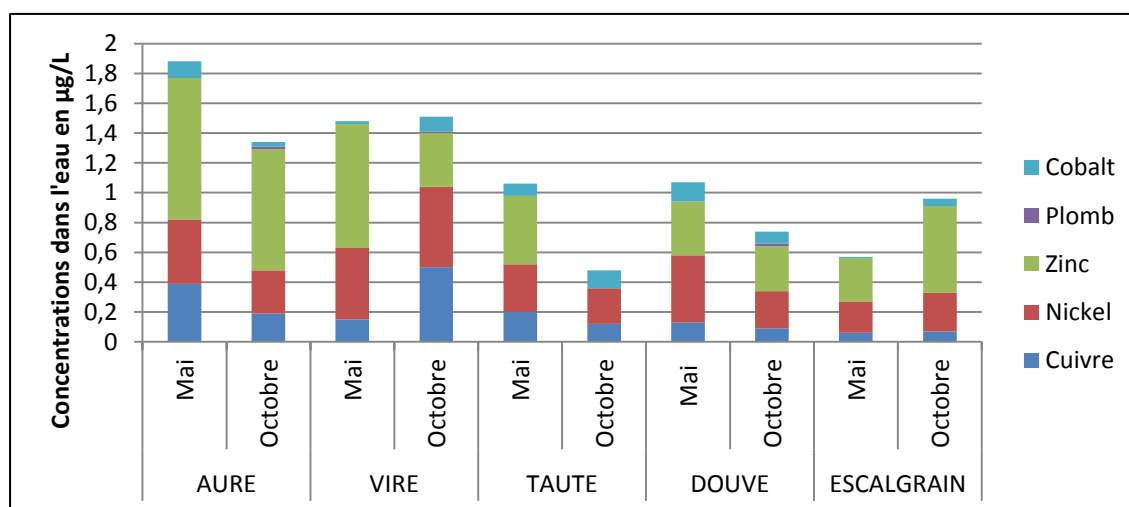
Il est possible de constater que dans les trois cours d'eau situés à l'Est de la zone étudiée (Rhin, Aure et Vire), la somme des concentrations mesurées en cuivre, cobalt, nickel, plomb et zinc est plus élevée que dans les rivières localisées plus à l'ouest, notamment en mai (1.88µg/L dans l'Aure, 1.48µg/L dans la Vire et 1.29µg/L dans le Rhin). Dans ces cours d'eau c'est le zinc qui est largement majoritaire par rapport aux métaux énoncés ci-dessus : il représente 50% pour l'Aure à 66% pour le Rhin de la somme de ces métaux. Le zinc est susceptible d'être rejeté par les stations d'épuration mais provient en grande partie du ruissellement dans les zones urbaines et de la corrosion des gouttières et toitures lors d'épisodes pluviaux<sup>(14)</sup>. Il peut aussi provenir de l'érosion des sols or les mesures réalisées par l'AESN dans les sédiments de l'Aure, la Vire, la Taute et la Douve montre des quantités de zinc relativement importantes par rapport aux autres métaux (cf. tableau 2).

**Tableau 11 : Quantités de métaux (cuivre, nickel, zinc, plomb, cobalt) retrouvés dans les sédiments par l'Agence de l'Eau en 2014 exprimées en mg/kg(MS)**

en mg/kg(MS)	AURE	VIRE	TAUTE	DOUVE
Cuivre	27.5	25	5,8	21,3
Nickel	35	28,8	13,8	30
Zinc	137	150	53,8	162,5
Plomb	30	26,65	25	40
Cobalt	18.8	15	6,5	23,8

- *Différences entre les deux périodes d'échantillonnage*

Il est globalement observable que la somme des concentrations en métaux mesurées est plus faible en octobre qu'en mai sauf dans les cas de la Vire (1.48µg/L en mai et 1.51µg/L en octobre) et de l'Escalgrain (0.57µg/L en mai et 0.96µg/L en octobre). Une partie des métaux quantifiés dans les cours d'eau peut provenir des traitements agricoles utilisés au début du printemps, à la levée. En effet, le cuivre peut notamment être employé dans la bouillie bordelaise en tant que fongicide, insecticide ou algicide et le nickel peut servir de catalyseur dans la lutte contre les champignons. Ainsi, il est envisageable que la différence observée entre mai et octobre dans la plupart des cours d'eau soit due à un épandage de pesticide peu avant la période d'échantillonnage de mai.



**Figure 39 : Concentrations en métaux (cuivre, nickel, zinc, plomb, cobalt) dans l'eau, exprimées en µg/L**



Cependant, en étudiant le diagramme précédent, il ne semble pas y avoir qu'une tendance globale à des concentrations plus faibles en octobre (somme des métaux mesurés) sauf pour la Vire et l'Escalgrain. Pour ces deux cours d'eau, les concentrations en cuivre pour la Vire et en zinc pour l'Escalgrain sont plus élevées qu'en mai.

Les types de sols des bassins versants étudiés (sols bruns lessivés et d'alluvions fluviales en grande majorité) ont tendance à favoriser le ruissellement, ce qui a pour conséquence l'entraînement des polluants dans les cours d'eau avec une période de latence faible. Dans la région étudiée durant ce projet, les précipitations n'ayant pas beaucoup variées en mai et en octobre, il est envisageable de penser que c'est principalement les fluctuations dans l'utilisation des pesticides notamment qui entraîne des différences entre les résultats obtenus en mai et en octobre, en supposant que les autres activités humaines restent à peu près constantes toute l'année.

### 3.2. Hiérarchisation des tributaires de la Baie des Veys

Afin de prendre en compte le débit des différents cours d'eau étudiés des calculs de flux ont été réalisés : la somme des concentrations des molécules de chaque famille (pesticides, HAP et métaux) a été multipliée par le débit de chaque cours d'eau mesuré pour chaque période d'échantillonnage afin d'obtenir des flux en quantité relâchée dans la baie par mois. Cependant, les concentrations en pesticides étant exprimées en ng/POCIS, le nombre calculé est seulement un indicateur des quantités arrivant dans la mer qui peut servir à comparer les cours d'eau entre eux en mai ou en octobre mais en aucun cas à quantifier les flux réels de ces molécules. Par ailleurs, pour les rivières les plus petites (Taute, Escalgrain, Rhin et Grande Crique), les débits retenus sont des moyennes interannuelles des mois de mai et d'octobre et ne reflètent pas exactement les débits réels en 2016. En effet, les précipitations en mai et octobre 2016 ont été moins importantes à Saint Hilaire-Petitville que l'année précédente :

**Tableau 12 : Hauteur des précipitations en avril-mai 2016 et septembre-octobre 2016 par rapport à celles mesurées aux mêmes périodes en 2015**

	18/04/2016-15/05/2016	18/04/2015-15/05/2015	18/09/2016-15/10/2016	18/09/2015-15/10/2015
<b>Hauteur des précipitations</b>	29,5mm	40,2mm	23,4mm	63,9mm

Les débits en mai et octobre 2016 ont donc pu être un peu plus faible que les moyennes interannuelles du fait du temps relativement sec de cette année-là. De plus, lors de la mise en place des échantillonneurs en octobre, des lentilles d'eau ont été observées dans la Grande Crique, ce qui peut être le signe d'une eau relativement stagnante.

• Contribution des cours d'eau en pesticides

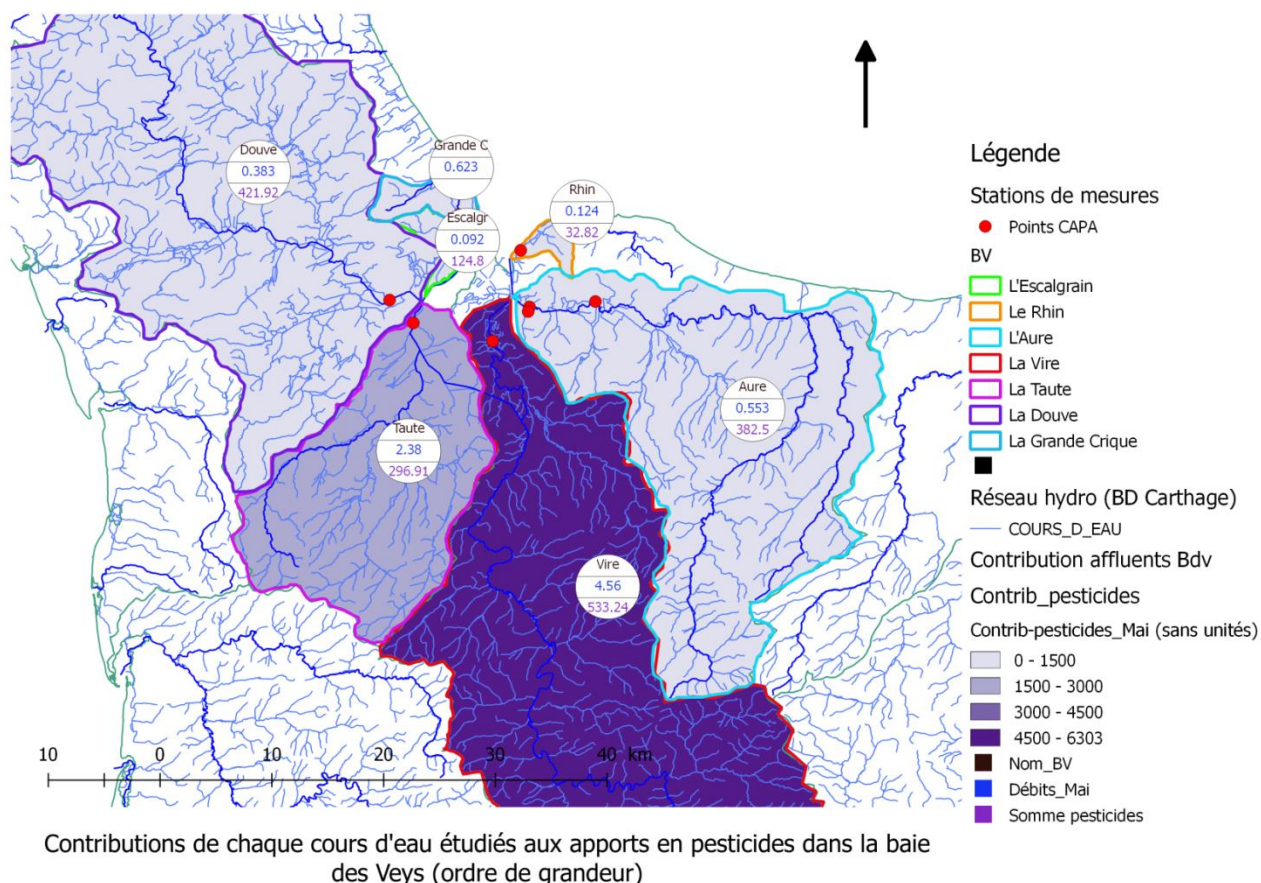


Figure 40 : Contribution de chaque cours d'eau aux apports en pesticides dans la baie des Veys en mai 2016 (indicateur)

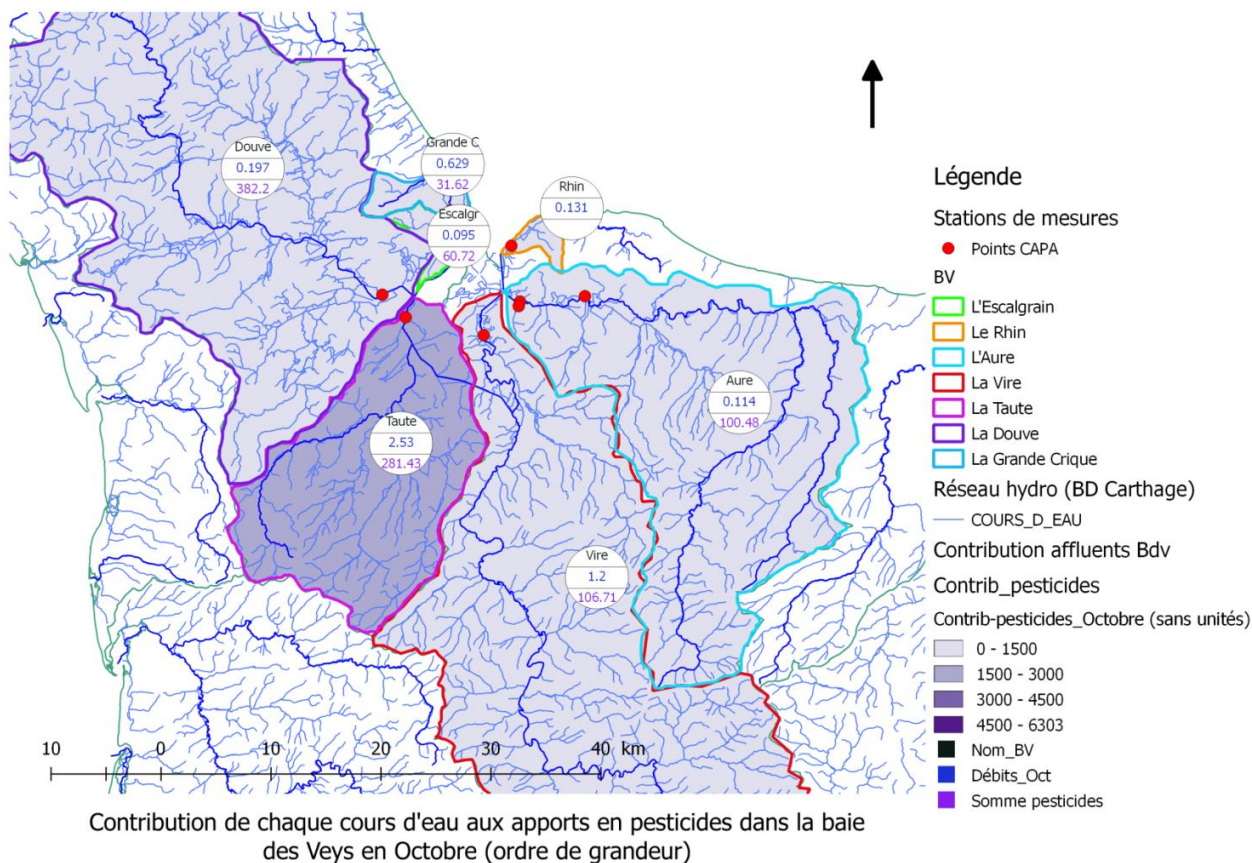
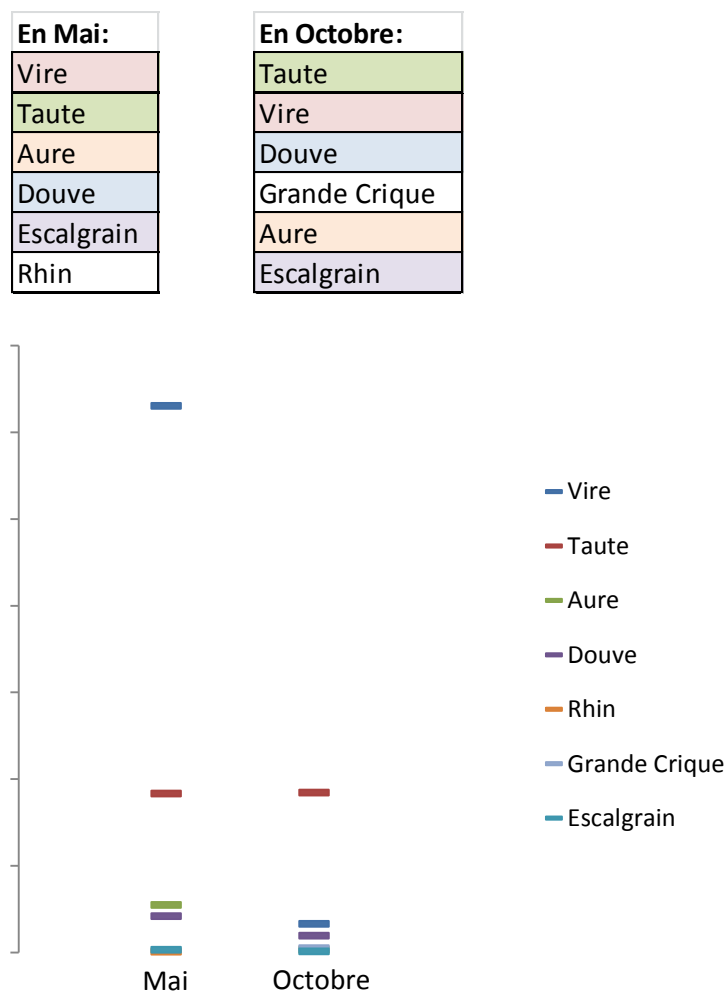


Figure 41 : Contribution de chaque cours d'eau aux apports en pesticides dans la Baie des Veys en octobre 2016 (indicateur)

En mai, la Vire possédant le débit le plus fort ( $4.56\text{m}^3/\text{s}$ ) et la concentration en pesticides la plus élevée, elle est le plus gros contributeur de l'apport en pesticides à la Baie des Veys. Par ailleurs, la moyenne interannuelle des débits de la Taute en mai et en octobre étant relativement importante ( $2.38\text{m}^3/\text{s}$  en mai et  $2.53\text{m}^3/\text{s}$  en octobre), elle est le deuxième tributaire amenant le plus de pesticides dans la mer en mai et le premier en octobre. Au contraire, comme les débits des autres cours d'eau (Aure, Douve, Escalgrain, Rhin et Grande Crique) sont faibles (entre  $0.629\text{m}^3/\text{s}$  en octobre dans la Grande Crique et  $0.0992$  en mai dans l'Escalgrain), ils apportent une quantité moindre de pesticides par mois bien que les concentrations en ces polluants soient importantes, notamment dans la Douve et dans l'Aure. En outre, du fait de la grande diminution du débit de la Vire en octobre par rapport à celui de mai, elle devient le deuxième contributeur en pesticides.

**Tableau 13 : Classement des affluents à la Baie des Veys en termes de contribution à l'apport de pesticides en mai et en octobre 2016**



**Figure 42 : Représentation de la contribution en pesticides de chaque cours d'eau en mai et octobre 2016 (indicateur)**



• Contribution des cours d'eau en HAP

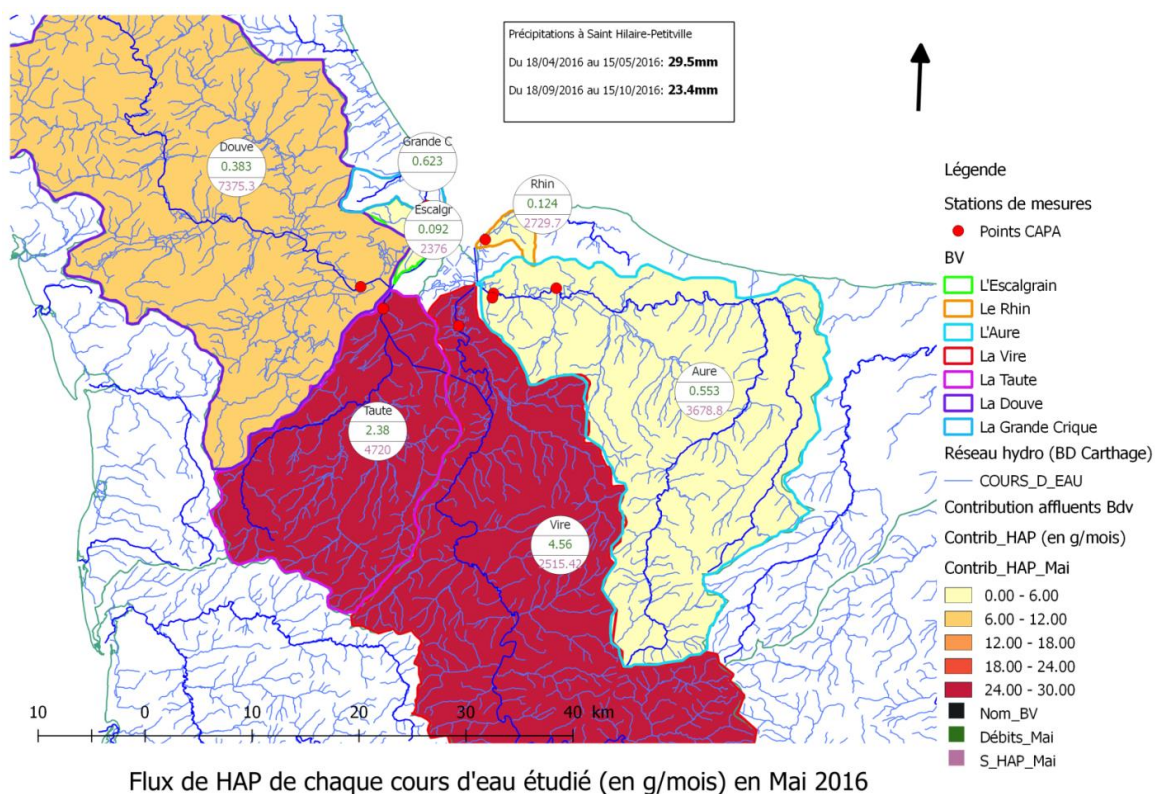


Figure 43 : Flux de HAP calculés à partir des concentrations obtenues grâce aux SPMD en mai 2016, exprimés en g/mois

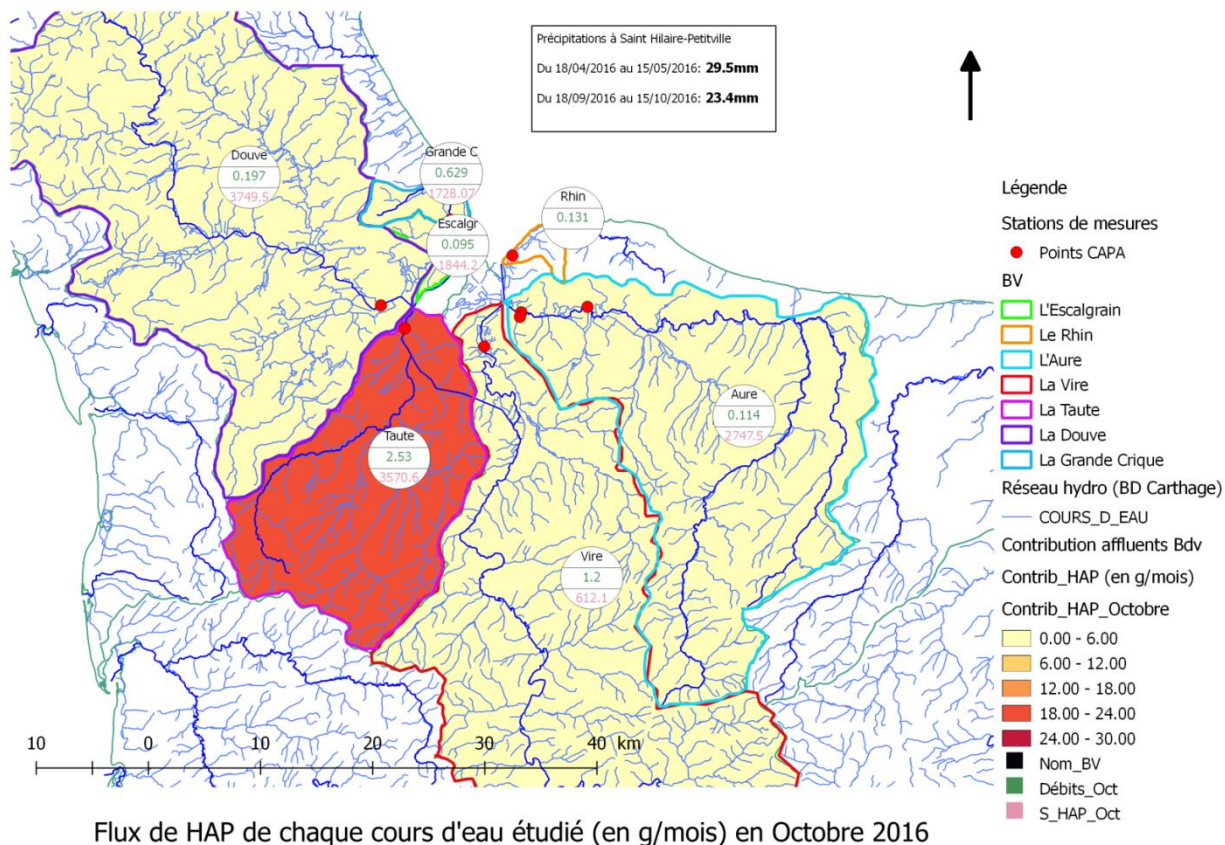


Figure 44 : Flux de HAP calculés à partir des concentrations obtenues grâce aux SPMD en octobre 2016, exprimés en g/mois

Comme pour les pesticides, du fait de leurs forts débits en mai, la Vire et la Taute sont les premiers contributeurs de l'apport en HAP dans la Baie des Veys. La Douve ayant un débit relativement faible (0.383m<sup>3</sup>/s en mai), et bien que sa concentration en HAP mesurée à l'aide des échantillonneurs passifs soit la plus élevée, elle ne rejette qu'entre 12 et 18 g de HAP par mois dans la mer. Par ailleurs, il est possible de constater qu'en octobre, les flux en HAP sont moins importants dans tous les cours d'eau par rapport à ceux de mai, du fait des débits plus faibles et des concentrations en HAP moins élevées (le flux de HAP dans la Vire passe de 29.73g/mois en mai à 1.90g/mois en octobre).

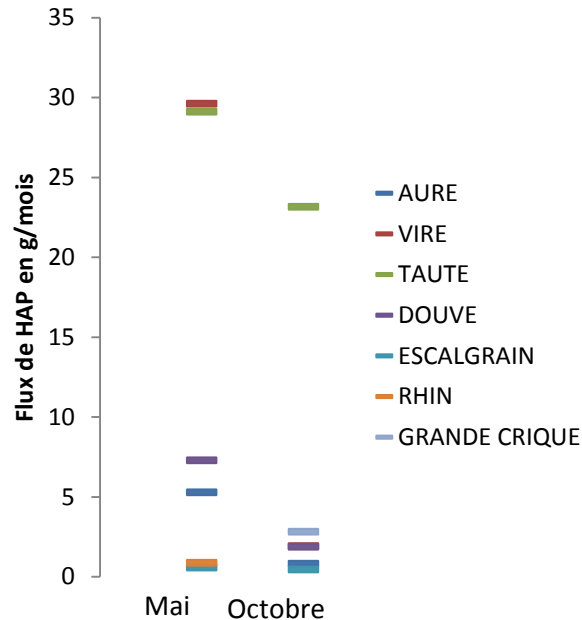


Figure 45 : Hiérarchie des affluents à la Baie des Veys en termes de contribution à l'apport de HAP dans la mer en mai et octobre 2016, exprimée en g/mois

- Contribution des cours d'eau en métaux

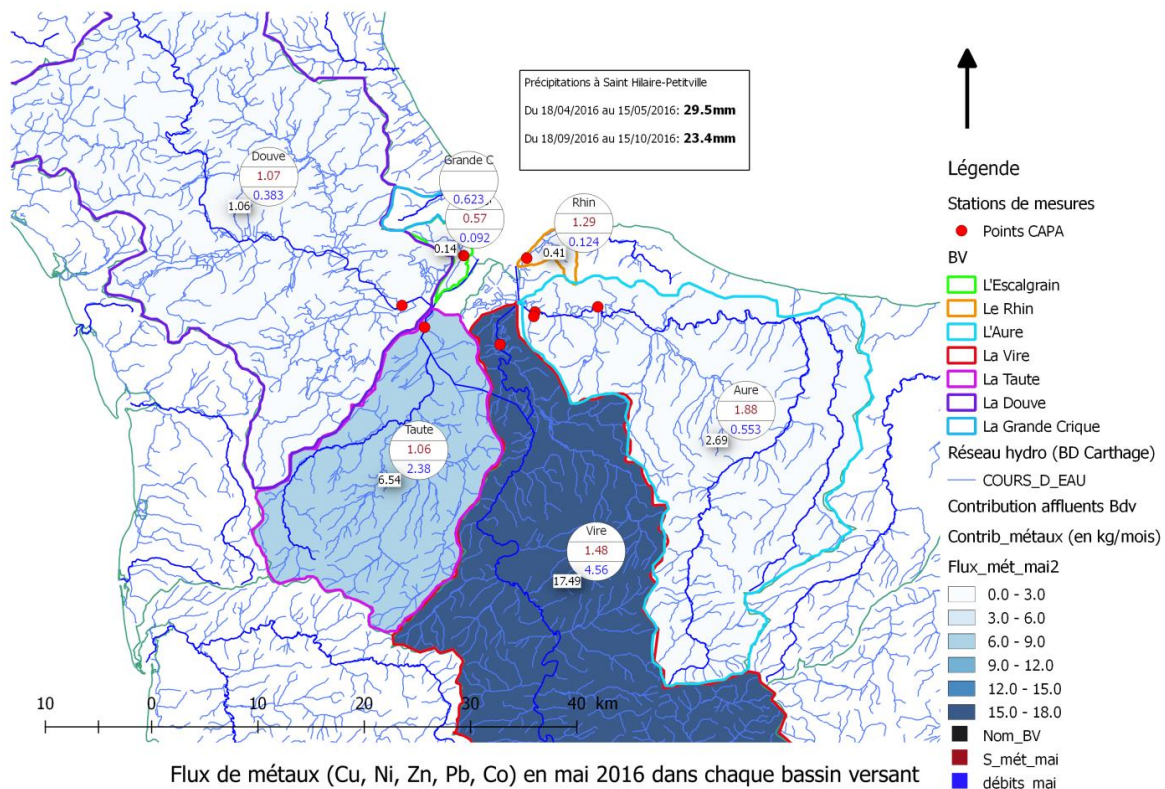


Figure 46 : Flux de métaux (cuivre, cobalt, nickel, plomb et zinc) calculés à partir des concentrations mesurées grâce aux DGT en mai 2016, exprimés en kg/mois



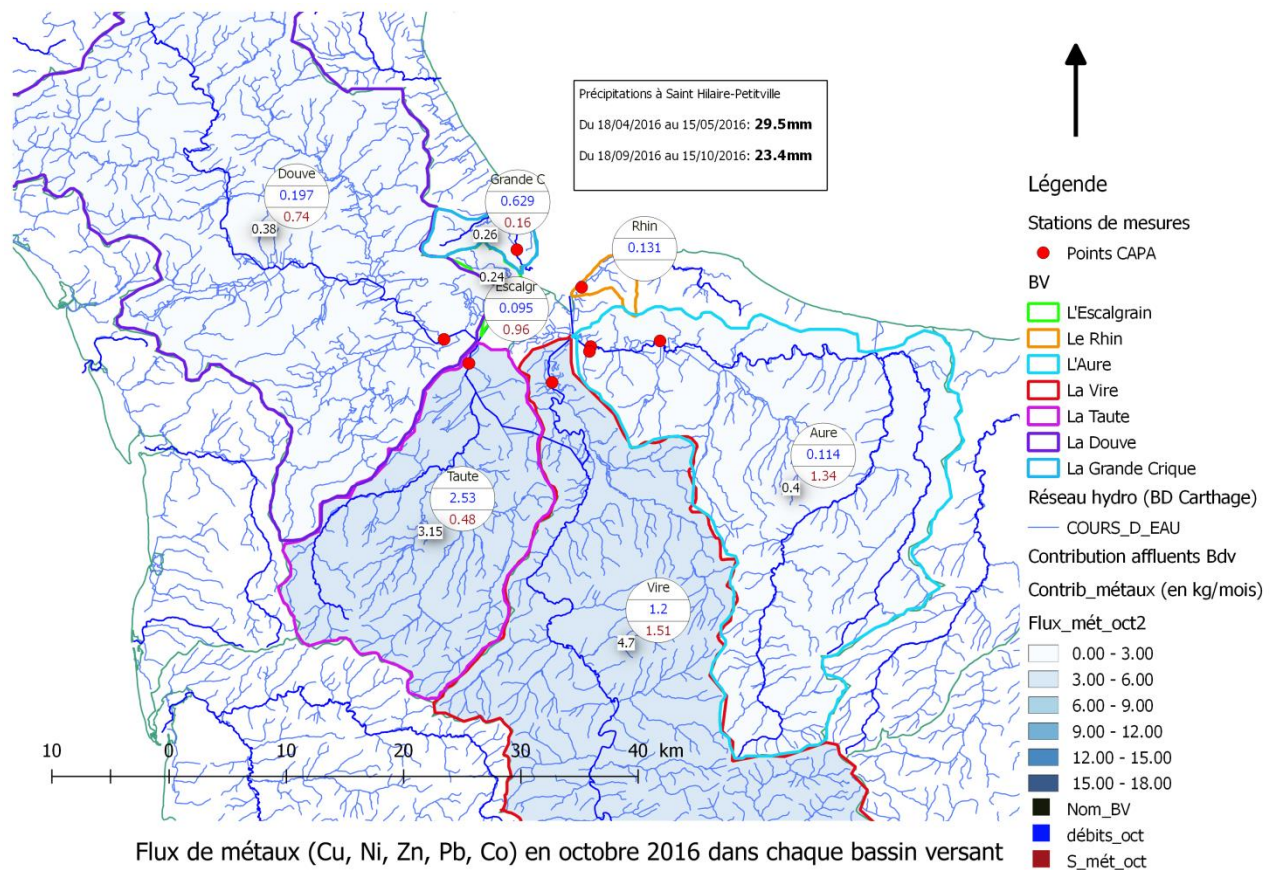


Figure 47 : Flux de métaux (cuivre, cobalt, nickel, plomb et zinc) calculés à partir des concentrations mesurées grâce aux DGT en octobre 2016, exprimés en kg/mois

La Taute et la Vire sont les affluents qui apportent le plus de métaux dans la Baie des Veys en mai et en octobre 2016. Les cours d'eau étudiés ayant de petits bassins (Escalgrain, Rhin, Grande Crique) contribuent très faiblement à la décharge de cuivre, cobalt, nickel, zinc et plomb dans la mer : la somme des concentrations est globalement du même ordre de grandeur que celle des autres rivières mais du fait de leurs débits très faibles, ils apportent une quantité moindre de métaux dans la mer.

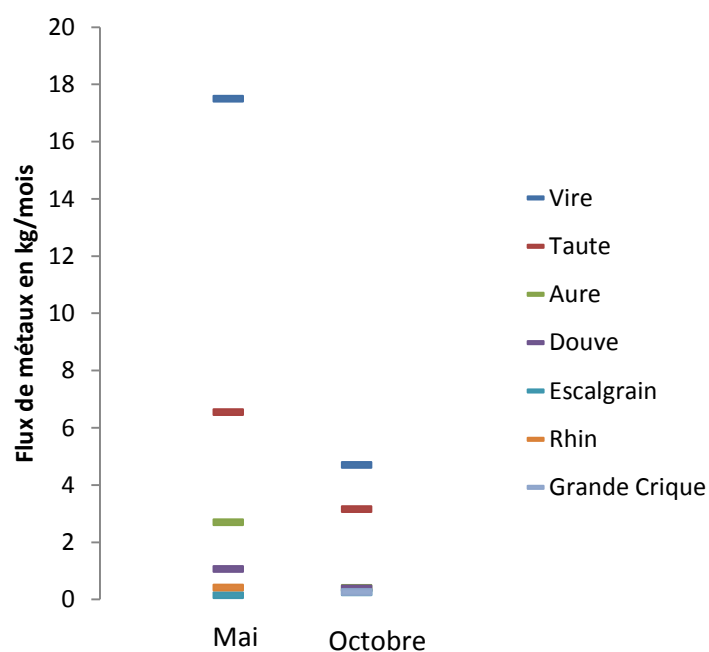


Figure 48 : Hiérarchie des affluents à la Baie des Veys en termes de contribution à l'apport de métaux dans la mer, exprimée en kg/mois



La hiérarchisation des cours d'eau étudiés par rapport à leur débit et en termes de contribution à l'apport de pesticides, HAP et métaux en Baie des Veys est présentée en annexe (cf. ANNEXE 13).

# CONCLUSION

---

Grâce à leur capacité à accumuler les polluants pendant un temps donné (quelques semaines), les échantillonneurs passifs permettent la quantification d'un nombre beaucoup plus important de composés que les simples prélèvements d'eau. D'autre part, comme ils réalisent une mesure moyenne des concentrations en molécules d'intérêts, ils permettent l'obtention d'un résultat plus précis intégratif des pics de pollution. Il est ainsi possible de mesurer des valeurs plus réalistes des concentrations en polluants auxquels sont exposés les organismes présents dans l'eau. A noter cependant que, pour les DGT, l'échantillonnage est très dépendant de la forme physico-chimique des métaux dans le milieu. Seuls les métaux labiles sont échantillonnés. Pour les POCIS, l'influence de plusieurs facteurs (débit du cours d'eau, température, fouling...) peut avoir un effet sur l'échantillonnage, d'autre part, l'accès à des constantes d'échantillonnage Rs consensuelles pour chaque molécule permettrait d'améliorer la métrologie de ces outils. Pour conclure, après amélioration des techniques d'utilisation et d'analyse des échantillonneurs passifs, leur emploi semble pouvoir permettre l'obtention de mesures plus représentatives et la quantification d'un plus grand nombre de molécules même présentes en quantités très faibles dans l'eau. Environ **cinq fois plus de molécules** ont été mises en évidence lors de cette étude, grâce aux échantillonneurs passifs.

Le **caractère intégratif** des échantillonneurs permet **une efficacité accrue** par rapport aux prélèvements ponctuels pour les molécules actuellement utilisées (pesticides hydrophiles, HAP, alkyl phénols). Les deux outils, biotes et échantillonneurs passifs, semblent complémentaires pour réaliser une surveillance environnementale permettant d'apprécier la qualité du milieu en tenant compte de la pollution historique et de la pollution actuelle.

Cette étude a permis la hiérarchisation des flux pour les pesticides, les métaux et les HAP. Les flux sont liés à la fois au débit et aux concentrations mesurées dans les rivières, paramètres qui dépendent tous les deux des précipitations ayant eu lieu pendant et juste avant la période d'échantillonnage. Ainsi, la Vire et la Taute sont les deux plus gros contributeurs de la baie des Veys en particulier au printemps. Les écarts sont plus faibles en automne. A cette période, les autres cours d'eau peuvent également engendrer un flux de polluants significatifs.

Les flux de polluant étant dépendants des saisons et des précipitations, une étude plus poussée des deux principaux contributeurs de la Baie des Veys durant une année permettrait d'affiner les périodes optimales d'échantillonnage. Cette nouvelle étude devrait également, pour tenir compte du retour d'expérience, associer un suivi précis des précipitations par bassin versant et la mesure en continu des paramètres physico-chimiques et de débit des deux cours d'eau.

# LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Positionnement des sites de pose des échantillonneurs.....	7
Figure 2 : Formules chimiques des greffons de la résine des DGT en fonction du pH .....	10
Figure 3 : Représentation graphique des concentrations en cadmium en $\mu\text{g/L}$ dans l'éluât (Ce) en fonction du temps afin de déterminer la pente pour le calcul de Clab .....	11
Figure 4 : Schéma du protocole analytique des polluants organiques échantillonnés par la SPMD.....	15
Figure 5 : Dispositif POCIS .....	16
Figure 6 : Les 3 phases d'accumulation des molécules organiques d'un POCIS en fonction du temps d'exposition (Vrana et al., 2005).....	17
Figure 7 : Protocole d'extraction des POCIS mis en place pour le projet CAPA .....	18
Figure 8 : Répartition des rendements d'extraction selon les pesticides analysés. ....	18
Figure 9 : Schéma des différentes méthodes de pose mises en œuvre .....	21
Figure 10 : Enregistrement des températures et de la salinité avec une sonde TPS (Douve deuxième campagne) .....	25
Figure 11 : Concentrations en métaux mesurées dans la Vire, en septembre 2015 (Vire V2), mai (Vire V3 1ère camp) et octobre (Vire V3 2ème camp) 2016, grâce aux DGT .....	29
Figure 12 : Concentrations en métaux mesurées dans la Douve, en septembre 2015 (Douve V2), mai 2016 (Douve V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Douve V3 2ème camp. Octobre), grâce aux DGT .....	30
Figure 13 : Concentrations en HAP et en pendiméthaline mesurées dans la Vire, en septembre 2015 (Vire V2), mai 2016 (Vire V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Vire V3 2ème camp. Octobre), grâce aux SPMD. ....	30
Figure 14 : Concentrations en HAP et en pendiméthaline mesurées dans la Douve, en septembre 2015 (Douve V2), mai 2016 (Douve V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Douve V3 2ème camp. Octobre), grâce aux SPMD .....	31
Figure 15 : Concentrations en pesticides mesurées à plus de 10ng/POCIS, dans la Vire, en septembre 2015 (Vire V2), mai 2016 (Vire V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Vire V3 2ème camp. Octobre), grâce aux POCIS.....	31
Figure 16 : Concentrations en pesticides quantifiés à moins de 10ng/POCIS, dans la Vire, en septembre 2015 (Vire V2), mai 2016 (Vire V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Vire V3 2ème camp. Octobre), grâce aux POCIS.....	32
Figure 17 : Concentrations en pesticides quantifiés à plus de 10ng/POCIS, dans la Douve, en septembre 2015 (Douve V2), mai 2016 (Douve V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Douve V3 2ème camp. Octobre), grâce aux POCIS .....	32
Figure 18 : Concentrations en pesticides quantifiés à moins de 10ng/POCIS, dans la Douve, en septembre 2015 (Douve V2), mai 2016 (Douve V3 1ère camp. Mai) et octobre 2016 (Douve V3 2ème camp. Octobre), grâce aux POCIS. Diméthamid à 28,44 ng/POCIS pour la Douve, volet 3, campagne de mai. ....	33
Figure 19 : Concentrations en métaux mesurées dans (a) l'Aure (b) l'Escalgrain (c) la Taute (d) la Vire (e) la Douve et (f) la Grande Crique en octobre 2016 (Clab 2ème camp.) avec les DGT et par prélèvements d'eau (Pose 03/10 : prélèvement d'eau le 3 octobre au moment de la pose des DGT _ Dépose 19/10 : prélèvement d'eau le 19 octobre au moment du retrait des DGT). Les barres rayées représentent les concentrations inférieures à la LQ. Le manganèse à la dépose pour la Taute n'a pas été mesuré. ....	35
Figure 20 : Les différentes formes chimiques du cuivre .....	35
Figure 21 : Concentrations en pesticides au moment de la pose et de la dépose (en $\mu\text{g/L}$ ) et sur le POCIS du volet 3 en octobre 2016 ( $\mu\text{g/POCIS}$ ). Les barres rayées représentent les concentrations inférieures à la LQ. ....	36

Figure 22. Nombres de molécules quantifiées lors du troisième volet avec les échantillonneurs passifs, campagnes de mai et d'octobre confondues (Total) et par l'AESN via des prélèvements d'eau (AESN années des campagnes) .....	38
Figure 23 Classification des polluants selon la limite de quantification dans l'Aure (campagnes de mai et octobre confondues, AESN : données de 2014) : .....	39
Figure 24 : Concentration des métaux recherchés à la fois par LABÉO (CAPA) et par l'AESN dans la Vire en mai et octobre 2016.....	40
Figure 25 : Concentrations des HAP recherchés à la fois par LABÉO (CAPA) et par l'AESN (AESN) dans la Vire, en mai et octobre 2016.....	40
Figure 26 : Concentrations des pesticides recherchés à la fois par LABÉO (CAPA) et par l'AESN dans la Vire, en mai et octobre 2016 _ sur les échantillonneurs passifs, concentrations exprimées en ng/POCIS, dans l'eau concentrations exprimées en ng/L.....	41
Figure 27 : Représentation des bassins versants des cours d'eau étudiés et des points d'échantillonnage (Points CAPA). .....	42
Figure 28 : Carte représentant le nombre d'habitants par bassins versants: informations récupérées à partir des données sur les communes du Calvados et de la Manche de la base GEOFLA 2016 de l'IGN.....	43
Figure 29 : Représentation de la surface urbanisée en km <sup>2</sup> par bassin versant.....	44
Figure 30 : Carte: Occupation du sol de chaque bassin versant_ Proportion de surface cultivée (par rapport à la surface totale du bassin) et utilisation des sols des bassins (diagrammes) (1)(9) . La catégorie « autre » peut représenter les dunes, les zones en gel, les zones humides .....	45
Figure 31 : Somme des concentrations en pesticides mesurées sur les POCIS en mai 2016 (en ng/POCIS)...	46
Figure 32 : Somme des concentrations en pesticides mesurées sur les POCIS en octobre 2016 (en ng/POCIS) .....	46
Figure 33 : Représentation de la somme des concentrations en pesticides mesurées sur les POCIS en mai et en octobre 2016, exprimée en ng/POCIS.....	48
Figure 34 : Somme des concentrations en HAP dans les cours d'eau mesurées grâce aux SPMD en mai 2016 (exprimée en pg/L).....	49
Figure 35 : Somme des concentrations en HAP mesurées dans les cours d'eau grâce aux SPMD en octobre 2016 (exprimée en pg/L).....	49
Figure 36 : Concentrations en HAP mesurées avec les SPMD dans l'eau en mai et en octobre 2016 exprimées en pg/L. le naphthalène n'est pas reporté dans ce graphique. ....	51
Figure 37 : Somme des concentrations en métaux (cuivre, nickel, plomb, cobalt et zinc) mesurées en mai 2016, dans les cours d'eau, grâce aux DGT (exprimée en µg/L).....	52
Figure 38 : Somme des concentrations en métaux dans les cours d'eau (cuivre, nickel, cobalt, zinc et plomb) mesurées dans les cours d'eau, en octobre 2016 grâce aux DGT (exprimée en µg/L).....	52
Figure 39 : Concentrations en métaux (cuivre, nickel, zinc, plomb, cobalt) dans l'eau, exprimées en µg/L...	53
Figure 40 : Contribution de chaque cours d'eau aux apports en pesticides dans la baie des Veys en mai 2016 (indicateur).....	55
Figure 41 : Contribution de chaque cours d'eau aux apports en pesticides dans la Baie des Veys en octobre 2016 (indicateur).....	55
Figure 42 : Représentation de la contribution en pesticides de chaque cours d'eau en mai et octobre 2016 (indicateur).....	56
Figure 43 : Flux de HAP calculés à partir des concentrations obtenues grâce aux SPMD en mai 2016, exprimés en g/mois.....	57
Figure 44 : Flux de HAP calculés à partir des concentrations obtenues grâce aux SPMD en octobre 2016, exprimés en g/mois.....	57
Figure 45 : Hiérarchie des affluents à la Baie des Veys en termes de contribution à l'apport de HAP dans la mer en mai et octobre 2016, exprimée en g/mois.....	58

Figure 46 : Flux de métaux (cuivre, cobalt, nickel, plomb et zinc) calculés à partir des concentrations mesurées grâce aux DGT en mai 2016, exprimés en kg/mois .....	58
Figure 47 : Flux de métaux (cuivre, cobalt, nickel, plomb et zinc) calculés à partir des concentrations mesurées grâce aux DGT en octobre 2016, exprimés en kg/mois .....	59
Figure 48 : Hiérarchie des affluents à la Baie des Veys en termes de contribution à l'apport de métaux dans la mer, exprimée en kg/mois .....	59

# LISTE DES PHOTOGRAPHIES

---

Photographie 1 : Expérience en laboratoire avec les DGT .....	9
Photographie 2 : Récupération de la phase POCIS et dispositif d'élution.....	17
Photographie 3 : Système de fixation des DGT .....	20
Photographie 4 : Système de fixation des SPMD et système d'accrochage des cages .....	20
Photographie 5 : Système de fixation des POCIS.....	20
Photographie 6 : La grande crique (Poupeville) .....	22
Photographie 7 : L'escalgrain (Sainte-Marie-du-Mont).....	22
Photographie 8 : La Douve (Carentan) .....	22
Photographie 9 : La Taute (Carentan).....	23
Photographie 10 : La Vire (Montmartin-en-Graignes).....	23
Photographie 11 : L'Aure (Isigny-sur-mer) (6a) .....	23
Photographie 12 : L'Aure (Isigny-sur-mer) (6b) .....	24
Photographie 13 : L'Aure (Monfréville) (6c) .....	24
Photographie 14 : Le Rhin Rau (Géfosse-Fontenay) .....	24
Photographie 15 : Ouistréham .....	24
Photographie 16 : Sonde TPS.....	25



# LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 1 : Concentrations en cadmium en µg/l dans l'éluât (Ce) en fonction du temps .....	10
Tableau 2: Informations sur la famille des Alkyl phénols .....	12
Tableau 3 : PRC retenus par famille de molécules.....	14
Tableau 4 : Rendements d'extraction du naphthalène et du diéthylhexylphthalate en fonction du type de SPMD.....	16
Tableau 5 : Rendements d'extraction obtenus avec les POCIS pour les alkylphénols.....	19
Tableau 6 : Situation et coordonnées GPS des sites.....	21
Tableau 7 : Concentration en métaux Clab en µg/l dans la Vire (V) et la Douve(D) après 7, 14 et 28 jours (J) .....	26
Tableau 8 : Concentration en µg/l des polluants mesurés dans la Douve et la Vire-Echantillonnage SPMD .	26
Tableau 9 : Concentration en ng/Pocis des polluants mesurés dans la Douve et la Vire pour les POCIS .....	27
Tableau 10 : Quantités de HAP retrouvés dans les sédiments par l'Agence de l'eau (points de mesure cf. ANNEXE 7) en 2014 exprimées en µg/kg(MS) .....	50
Tableau 11 : Quantités de métaux (cuivre, nickel, zinc, plomb, cobalt) retrouvés dans les sédiments par l'Agence de l'Eau en 2014 exprimées en mg/kg(MS) .....	53
Tableau 12 : Hauteur des précipitations en avril-mai 2016 et septembre-octobre 2016 par rapport à celles mesurées aux mêmes périodes en 2015 .....	54
Tableau 13 : Classement des affluents à la Baie des Veys en termes de contribution à l'apport de pesticides en mai et en octobre 2016.....	56

# Liste des annexes

---

ANNEXE 1 : Liste des éléments et molécules ciblées dans le cadre de cette étude

ANNEXE 2 : Chromatogramme obtenu en GC-MSMS pour la famille des HAP, PCB, organochlorés et organophosphorés

ANNEXE 3 : Moyennes des rendements d'extraction des polluants organiques des SPMD à l'exception des Alkyl phénols

ANNEXE 4 : Fichier Excel permettant de convertir les données de  $\mu\text{g}/\text{SPMD}$  en  $\mu\text{g}/\text{L}$  dans le milieu : Exemple des HAP à la limite de quantification de la méthode (2,5ng/mL)

ANNEXE 5 : Fiches descriptives des points d'échantillonnage

ANNEXE 6 : Données terrain et analyses physico-chimiques pour les volets 2 et 3

ANNEXE 7 : Localisation des stations de mesure CAPA et AESN

ANNEXE 8 : Molécules recherchées : résultats CAPA et réseau Surval

ANNEXE 9 : Classification des polluants selon leur limite de quantification dans l'eau dans chaque cours d'eau

ANNEXE 10 : Liste des molécules recherchées et limites de quantification

ANNEXE 11 : Caractéristiques des cours d'eau étudiés

ANNEXE 12 : Récapitulatif des caractéristiques des bassins versants étudiés

ANNEXE 13 : Hiérarchisation des cours d'eau étudiés par rapport à leur débit et en termes de contribution à l'apport de pesticides, métaux et HAP en Baie des Veys

**ANNEXE 1 : Liste des éléments et molécules ciblées dans le cadre de cette étude**

Métaux	
Argent	Fer
Aluminium	Manganèse
Cadmium	Nickel
Cobalt	Plomb
Chrome	Zinc
Cuivre	

Pesticides Organophosphorés	
Méthacrifos	Chlorpyrifos éthyl
Phorate oxon	Phorate sulfone
Phorate	Parathion éthyl
Diazinon	Méthidation
Disyston (disulfoton)	Pyrazophos
Paraoxon méthyl	Azinphos éthyl
Chlorpyrifos méthyl	Disulfoton sulfone
Parathion méthyl	Profenofos
Pyrimiphos méthyl	Ethion
Malathion	Triazophos

Pesticides Organochlorés	
HCB	Endosulfansulfate
HCH alpha	2,4-DDE
HCH beta	4,4-DDE
HCH gamma	2,4-DDD
Heptachlore	4,4-DDD
Cis heptachlore	2,4-DDT
Aldrine	4,4-DDT
Dieldrine	Chlorothalonil
Endrine	Pendiméthaline
Endosulfan alpha	Chlorobenzilate
Endosulfan beta	Methoxychlore

Phtalates	
DEHP	MEHP

PCB	
PCB 28	PCB 138
PCB 52	PCB 153
PCB 101	PCB 180
PCB 118	

HAP	
Naphtalène	Benzo(a)anthracène
Acénaphène	Benzo(a)pyrène
Acénaphthylène	Benzo(b)fluoranthène
Fluorène	Benzo(g,h,i)pérylène
Anthracène	Chrysène
Phénanthrène	Benzo(k)fluoranthène
Fluoranthène	Dibenzo(a,h)fluoranthène
Pyrène	Indéno(1,2,3-c,d)pyrène

Alkyl phénols	
4 tert-octylphenol	Nonylphénols linéaires /ramifiés
OP1EO	NP1EO
OP2EO	NP2EO
4-n-nonylphénol	4-n-Octylphénol
	Octylphénol

Pesticides (« OFF »)	
2,4,5-T (sels)	2,4-D (sels)
MCPA	2,4-MCPB
2,6-dichlorobenzamide	Acétochlore
Alachlore	Aldicarbe
Amétryne	Atrazine
Atrazine-déséthyl	Atrazine-2-hydroxy
Atrazine-déisopropyl (déséthylsimazine)	Azimsulfuron
Benoxacor	Bentazone
Bitertanol	Boscalide
Bromacil	Bromoxynil
Butraline	Carbaryl
Carbendazime	Carbofuran
Chlorbromuron	Chloroxuron
Chlorprophame	Chlortoluron
Clodinafop-propargyl	Clomazone
Clothianidine	Cyazofamide
Cyanazine	DCPMU (1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée)
Cybutryne (Irgarol)	Desmétryne
DCPU (1-(3,4-dichlorophényl)-urée)	Dichlorprop
Dichlorophène	Difénoconazole
Difénacoum	Diéflufénicanil
Diéflubenzuron	Dinosèbe
Dimétomorphe	Diuron
Dinoterbe	Epoxyconazole
DNOC	Fénarimol
Ethofumésate	Fénoxycarbe
Fénoxaprop-éthyl	Fenpropimorphe
Fenpropidine	Flamprop-isopropyl
Fipronil	Fluazifop-butyl
Flazasulfuron	Fludioxonil
Fluazinam	Fluquinconazole
Flufénoxuron	Fluroxypyr-meptyl

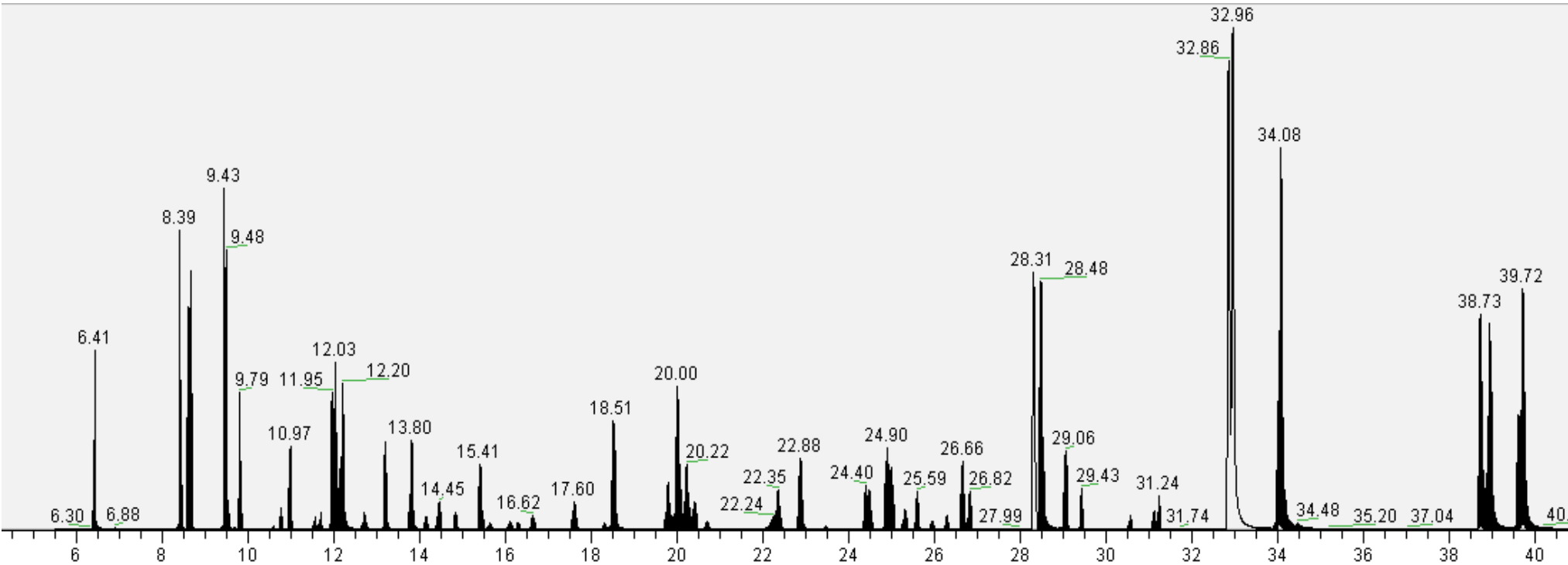
Flurochloridone	Fomesafen
Flurtamone	Indoxacarbe
Imazalile	Isoproturon
Ioxynil	Krésoxim-méthyl
Isoxaben	Mécoprop
Linuron	Mésotrione
Mésosulfuron-méthyl	Métazachlore
Métamitrone	Métobromuron
Metconazole	Métoxuron
Métolachlore	Monolinuron
Métribuzine	Norflurazon
Monuron	Oxadiazon
Oryzalin	Paclobutrazole
Oxadixyl	Pentachlorophénol
Pendiméthaline	Pyrimicarbe
Phoxime	Prométryne
Prochloraze	Propaquizafop
Propanil	Prophame
Propazine	Pyriméthanil
Propyzamide	Rimsulfuron
Quizalofop-p-éthyl	Simazine
Secbuméton	Sulfosulfuron
Sulcotrione	Terbuméton-déséthyl
Terbuméton	Terbutryne
Terbuthylazine-déséthyl	Thiametoxame
Thiodicarbe	Triflusaluron-méthyl
Trinexapac-éthyl	

Pesticides (« ON »)	
Acétamipride	Amidosulfuron
Atrazine-déséthyl-2-hydroxy	Azoxystrobine
Bénalaxyl	Buturon
Carbétamide	Carbofuran-3-hydroxy
Carboxine	Chloridazone
Chlorsulfuron	Coumafène (Warfarin)
Coumatétralyl	Cycloxydime
Cycluron	Cyproconazole
Cyprodinil	Diéthofencarbe
Diméfuron	Dimétachlore
Diméthénamide	Dimoxystrobine
Ethidimuron	Ethoprophos
Fénazaquine	Fenbuconazole
Fénuron	Florasulam
Fluométuron	Flupyrsulfuron-méthyl sodium
Flusilazole	Fluthiamide (thiafluamide)
Flutolanil	Flutriafol
Foramsulfuron	Haloxyp-2-éthoxyéthyl



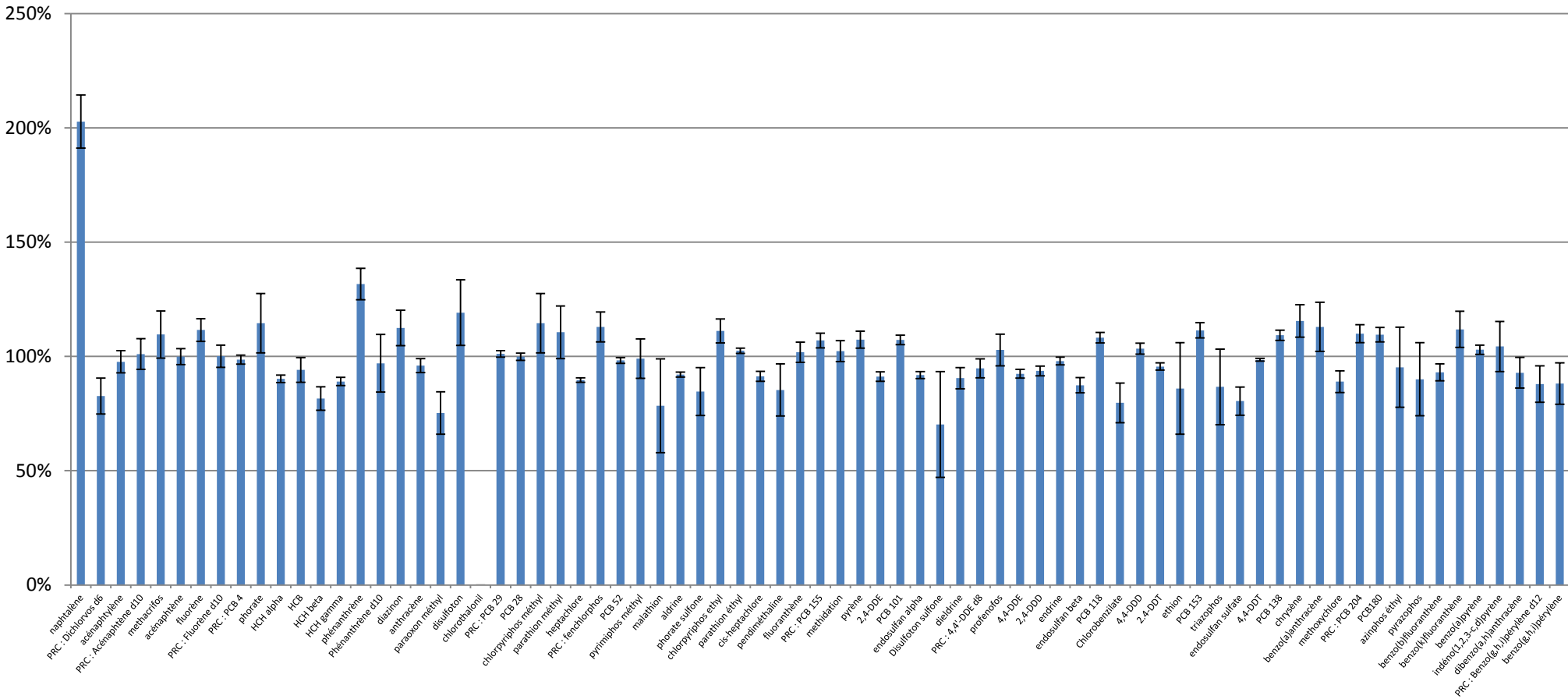
Hexaconazole	Hexazinone
Imazaméthabenz	Imazaméthabenz-méthyl
Imazaquine	Imidaclopride
Iodosulfuron-méthyl sodium	IPPMU (isoproturon-desméthyl)
Iprovalicarbe	Mercaptodiméthur (méthiocarbe)
Métalaxyl	Méthabenzthiazuron
Méthomyl	Métaldéhyde
Métosulam	Metsulfuron-méthyl
Mévinphos	Myclobutanil
Napropamide	Néburon
Nicosulfuron	Ométhoate
Oxydéméton-méthyl	Penconazole
Pencycuron	Phosphamidon
Picoxystrobine	Prométon
Propamocarbe	Propiconazole
Prosulfocarbe	Prosulfuron
Pymétrozine	Pyraclostrobine
Quinalphos	Quinoxylène
Sébuthylazine	Siduron
Simazine-2-hydroxy	Simétryne
Spiroxamine	Tébuconazole
Tébufénoside	Tébuthiuron
Terbuthylazine	Terbuthylazine-2-hydroxy
Tétraconazole	Thiabendazole
Thifensulfuron-méthyl	Triasulfuron
Triazamate	Triazoxide
Tribénuron-méthyl	Trifloxystrobine
Triticonazole	Vamidotion
Zoxamide	

ANNEXE 2 : Chromatogramme obtenu en GC-MSMS pour la famille des HAP, PCB, organochlorés et organophosphorés



ANNEXE 3 : Moyennes des rendements d'extraction des polluants organiques des SPMD à l'exception des Alkyl phénols

Rendements d'extraction



ANNEXE 4 : Fichier Excel permettant de convertir les données de µg/SPMD en µg/L dans le milieu : Exemple des HAP à la limite de quantification de la méthode (2,5ng/mL)

Volume du SPMD (L) = 0,00495

Le volume peut être calculé dans l'onglet SPMD volume calculator\A1

Masse du vial vide (g) = 1

Masse du vial + ech (g) = 1,69

Volume de l'extrait (mL) = 1,00

PRC =

Concentration initiale du PRC (ng/mL) =

Concentration finale en PRC (ng/mL) =

Log  $K_{ow}$  du PRC =

$a_o$  pour la détermination du  $K_{sw-PRC}$  =

$k_{s-PRC}$  (d<sup>-1</sup>) =

log  $K_{sw-PRC}$  (mL/mL) =

$R_{s-PRC}$  (L d<sup>-1</sup>) =

log  $\alpha_{PRC}$  =

$a_{oPRC}$  =

acénaphthène d10	phénanthrène d10	fluorène d10	benzo(g,h,i) pérylène d12
500	500	500	500
125	125	125	125
3,8	3,8	2,6	4,1
-2,61	-2,61	-2,61	-2,61
-2,61	-2,61	-2,61	-2,61
0,092	0,092	0,092	0,092
3,87	3,87	2,29	4,17
3,4	3,4	0,1	6,7
4,66	4,66	3,89	4,76
-4,12	-4,12	-4,95	-3,93

Echantillon :

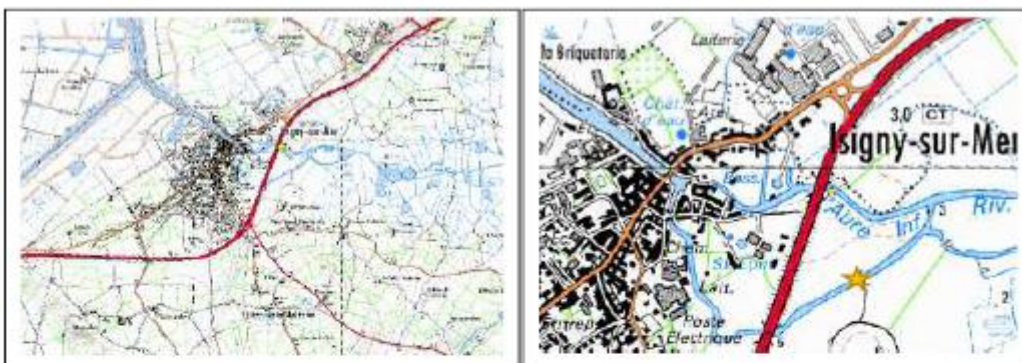
HPA	Log Kow	$a_o$ (-2.61 or -3.20)	log $K_{sw,i}$ (mL/mL)	log $\alpha_i$	$R_{s,i}$ (L d <sup>-1</sup> )	Concentration listing ng/mL	Concentration sur le SPMD $C_{SPMD}$ (ng/SPMD)	Concentration estimée dans $C_w$ (pg/L)	(ng/L)	(µg/L)
Heterocyclic Compounds										
Naphthalene	3,5	-2,61	3,47	4,50	13,3	2,5	2,5	170,5	1,70E-01	1,70E-04
Acenaphthylene	4,1	-2,61	4,17	4,76	24,0	2,5	2,5	34,7	3,47E-02	3,47E-05
Acenaphthene	4,2	-2,61	4,30	4,80	26,3	2,5	2,5	25,6	2,56E-02	2,56E-05
Fluorene	4,4	-2,61	4,45	4,83	28,7	2,5	2,5	18,7	1,87E-02	1,87E-05
Phenanthrene	4,5	-2,61	4,52	4,85	29,7	2,5	2,5	16,2	1,62E-02	1,62E-05
Anthracene	4,5	-2,61	4,59	4,86	30,7	2,5	2,5	14,2	1,42E-02	1,42E-05
Fluoranthene	5,2	-2,61	5,08	4,92	34,7	2,5	2,5	7,2	7,18E-03	7,18E-06
Pyrene	5,3	-2,61	5,15	4,92	34,6	2,5	2,5	6,8	6,84E-03	6,84E-06
Benz[a]anthracene	5,9	-2,61	5,46	4,86	30,6	2,5	2,5	6,4	6,37E-03	6,37E-06
Chrysene	5,6	-2,61	5,32	4,90	33,2	2,5	2,5	6,3	6,33E-03	6,33E-06
Benzo[b]fluoranthene	5,8	-2,61	5,40	4,88	31,9	2,5	2,5	6,3	6,30E-03	6,30E-06
Benzo[k]fluoranthene	6,2	-2,61	5,56	4,81	27,4	2,5	2,5	6,8	6,81E-03	6,81E-06
Benzo[a]pyrene	6,4	-2,61	5,60	4,78	25,5	2,5	2,5	7,2	7,17E-03	7,17E-06
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6,8	-2,61	5,68	4,69	20,5	2,5	2,5	8,7	8,67E-03	8,67E-06
Dibenzo[a,h]anthracene	6,5	-2,61	5,64	4,75	23,5	2,5	2,5	7,7	7,68E-03	7,68E-06
Benzo[g,h,i]perylene	6,9	-2,61	5,70	4,65	18,7	2,5	2,5	9,4	9,44E-03	9,44E-06

## ANNEXE 5 : Fiches descriptives des points d'échantillonnage

Titre manip :	CAPA
Identification du point de suivi :	<b>1- Géfosse Fontenay (Le Rhin Rau)</b>
Position GPS :	<b>1° 6' 10.45" W / 49° 22' 4.84" N</b>
	
	
<p>Mise en place matériel : Prévoir des piquets (4 x 1.5 m) à enfoncer dans le cours d'eau pour maintenir le matériel.</p> <p>Prévenir l'agriculteur</p>	
<p>Cahier d'intervention :</p> <p>4/5/2016(OB+VL+MJT labeo) : 13h20 12.4°C - pH 7.47 : Beaucoup de lentilles d'eau. Mise en place à environ 30 m en amont du pont en plaçant une corde à travers le cours d'eau (fixé par 2 pieux sur la berge). Système quasiment invisible de la berge.</p> <p>17/5/16 : 11h10 : 12.6°C - pH 7.4. Beaucoup lentilles d'eau. Récupération sans problème de l'ensemble.</p> <p>3/10/16 : niveau d'eau insuffisant pour mettre le dispositif. Dispositif transférer sur Grande Crique</p>	



Titre manip :	CAPA
Identification du point de suivi :	2bis-Isigny sur mer (L'Aure)
Position GPS :	1°5'27.95" - 49°19'0.13"







Mise en place matériel : Lest + bouée accroché à un pieu dans la berge par corde coulant. Juste en aval du petit pont



#### Cahier d'intervention :

17/5/2016- 14h45 – 17.2°C – pH 8.9 (OB+VL+MJT labeo): Mise en place de membranes suite au vol sur le point 2.

30/5/16 – 10h15 – 17.4°C – 8.85 pH – Sal 2.5 – Récupération des cage OK – Boué sans doute n peu trop petite car cage très légèrement dans la vase.

Résultat non satisfaisant par rapport à l'objectif et non représentatif de l'Aure. Le point sera modifié pour la seconde campagne




Titre manip :	<b>CAPA</b>
Identification du point de suivi :	<b>2ter-Isigny sur mer (L'Aure)</b>
Position GPS :	<b>1°0'41.69" / 49°19'35.80"</b>
	
	
<p>Mise en place matériel : pieux en fer planté dans le substrat sous l'arbre relié par une corde. Les dispositifs sont suspendus.</p>	
<p>Cahier d'intervention :</p> <p>Risque lié aux éventuels kayakistes. Dispositif assez peu visible sous l'arbre. Courant assez important mais hauteur d'eau faible.</p> <p>Mise en place du dispositif le 3/10/16 : 11h45 – pH 7.767 – T = 13.5°C – S = 0.2</p>	

Titre manip : CAPA	
Identification du point de suivi :	<b>3- Montmartin en Graignes (La vire)</b>
Position GPS :	<b>1° 8' 6.64" W / 49° 17' 23.50" N</b>
	
	
<p>Mise en place matériel : Prévoir lest + bouée sub-surface accroché sur l'enrochement (accrochage : prévoir perforateur + groupe)</p> <p>Caravane habitée à proximité, discuté avec l'habitant (OK pas de pb).</p>	
<p><b>Cahier d'intervention :</b></p> <p>Le 11 septembre 2015 : Mise en place de la prémanip. Fixation de la cage DGT à droite du pont sur tige métallique accroché au pont – Pose des autres membranes 5 m en aval avec corde accroché à un arbre. Boué trop grosse donc mise en place avec une petite bouée</p> <p>Mise en place le 4/5/16 à 12h15 (OB+VL+MJT labeo) : T=15.2, pH= 7.85</p> <p>Récupération le 17/5/16 à 12h10 : T=16.5, pH=7.98</p> <p>Mise en place le 3/10/16 à 10h30 (OB+SM+Julien labeo): T=14.1- pH=7.753, S=4.9</p>	



Titre manip :	CAPA
Identification du point de suivi :	4- Saint Hillaire Petit Ville (La Taute)
Position GPS :	1° 14' 3.58" W / 49°18' 3.41" N

Mise en place matériel : Sous le pont, rive gauche – 1 piton déjà en place mais prévoir éventuellement de le remplacer pour une meilleure prise – prévoir 2 lests et 2 bouées sub\*surfaces

Attention terrain assez glissant sur le bord (Gilet de sauvetage ?).

Parking dans la cours de l'entreprise

Cahier d'intervention :

Mise en place le 4/5/16 prélèvement 11h50(OB+VL+MJT labeo) : T=15.1 pH=7.77 – immersion à 15h15

Récupération système le 17/5/16 à 12h40 T= 16.7 – pH=7.88

Visite le 15/9/16 : niveau OK

Mise en place le 3/10/16 à 12h30(OB+SM+Julien labeo) : T= 15.8 – pH=7.725 – S=1.2

Titre manip :	CAPA
Identification du point de suivi :	5- Carentan (La Douve)
Position GPS :	1° 15' 49,47" W / 49° 19' 8.63" N







Mise en place matériel : Prévoir des cordes pour descendre le long du pont (2 personnes) – prévoir accrochage par fixation anneau (perforateur + groupe) + prévoir lest et bouées sub-surface

Possibilité de se garer du bon côté de la route derrière la balustrade

Cahier d'intervention :

Le 11 septembre 2015 – Mise en place prémanip. Un escalier avait été fait au niveau du pont-présence de pêcheurs. Pose des deux cages accrochées sous le pont en entourant un pilier avec une corde. Accessible en combinaison de plongée.



Mise en place dispositif le 4/05/2016 à 9h30 (Sonde TPS n° 3) (OB+VL+MJT labeo): T=13.6-pH= 7.64

Récupération le 17/05/2016 : T=16.9-pH= 7.87

Visite du 15/9/16 : niveau assez haut, courant en sens vers l'amont, pas de pb





Mise en place le 3/10/16 à 14h15(OB+SM+Julien labeo): T=15.4, pH 7.950 – S=0.2 (courant vers l'amont)



Titre manip :	CAPA
Identification du point de suivi :	6- Sainte Marie du Mont (L'Escalgrain)
Position GPS :	1° 11' 20.04" W / 49°21' 52.78" N
	
	
<p>Mise en place matériel : Prévoir des piquets (4 x 1.5 m) à enfoncer dans le cours d'eau pour maintenir le matériel. Waders pour mise en place</p> <p>Prévenir l'agriculteur (Agriculteur non trouvé)</p>	
<p>Cahier d'intervention :</p> <p>Mise en place du dispositif le 4/5/16 à 11 h (OB+VL+MJT labeo) : T= 13.2 – pH=7.82</p> <p>Récupération le 17/5/16 à 10h00 T= 15.4 – pH = 7.90</p> <p>Mise en place du dispositif le 3/10/2016 à 15h20 (OB+SM+Julien labeo) : T= 12.0 – pH= 7.477 – S=0.2</p>	

Titre manip :	CAPA
Identification du point de suivi :	7 - Ouistreham (Avant - port)
Position GPS :	0° 14' 54.51" W / 49° 16'.08" N



	
	

Mise en place matériel : Sous le ponton des bateaux de service (bout du ponton) – suspendu par cordage.  
 Une manip déjà en cours sur ce site (OK avec le gestionnaire PNA)

Cahier d'intervention :

Mise en place dispositif 3/5/16 à 16h30 (ob+VL)(sonde tps n°4)  
 Récupération le 17/5/16 à 16 h30 T= 15.2 – pH=8.38- S = 20.7

Mise en place le 4/10/2016 entre 14 et 15 h (OB + Christelle LABEO). (vu gendarmerie + SNSM) T=17.1°C  
 pH 8.015 S = 25.2 g/kg

Titre manip :	CAPA
Identification du point de suivi :	8- Pouppeville (Grande Crique)
Position GPS :	1° 11' 2.08" W / 49° 23' 17.03" N
	
	
<p>Mise en place matériel : sous le pont attaché avec un pieu planté sur le côté. 1 lest + bouée</p> <p>Système très peu visible du pont</p>	

## Cahier d'intervention :

Système implanté le 3 octobre 2016 à 16 :10 (OB+SM+Julien Iabeo)

T=16°C-pH 8.144 – S= 16 g/kg (forte influence de la marée) Lentille d'eau en amont du pont et très peu en aval (sans doute poussée par l'eau de mer)



## ANNEXE 6 : Données terrain et analyses physico-chimiques pour les volets 2 et 3

### DONNÉES TERRAIN - ANALYSES pour le volet 2

#### Volet 2

Point	Point d'eau	Date de pose	Température initiale	pH initial	Vitesse du courant (m/s)	Conductivité (µS/cm)	COT (mg/l)	COD (mg/l C)	MES (mg/l)	T°C lors de la mesure de la Turbidité	Turbidité (NFU)
3	La vire	11/09/2015	18,6	7,4	0,32	1319,0	4,8	4,3	4	-	3,55
		21/09/2015	16,1	6,5	0,20	403,0	5,8	5,0	5	-	4,00
		28/09/2015	14,2	7,2	0,04	488,0	7,0	3,4	6	15,2	3,40
		12/10/2015	15,0	-	0,20	319,0	4,0	3,7	4	15,8	3,10
5	La douve	11/09/2015	18,6	7,5	0,2	551,0	7,2	6,6	5	-	4,55
		21/09/2015	16,2	7,2	0,5	412,0	14,0	12,0	18	-	12,00
		28/09/2015	14,6	7,3	-0,2	484,0	13,1	6,3	11	14,2	9,00
		12/10/2015	15,5	7,4	0,0	508,0	11,8	10,6	13	15,6	12,80

#### Volet 3 : Première campagne de mai

Point	Point d'eau	Date de pose	Heure	Température initiale en °C	pH initial	Date de dépose	Heure	Température finale	pH	Salinité
1	Le rhin Rau	04/05/2016	13:30	12,4	7,47	17/05/2016	11:10	12,6	7,4	
2	L'aure	04/05/2016	12:40	15,5	8,25	17/05/2016	11:04	16,3	8,31	
2bis	L'aure inférieur	17/05/2016	14:45	17,2	8,9	30/05/2016	10:15	17,4	7,85	2,5
3	La vire	04/05/2016	17:15	15,2	7,85	17/05/2016	12:10	16,5	7,98	
4	La taute	04/05/2016	11:50	15,1	7,77	17/05/2016	12:10	16,7	7,88	
5	La douve	04/05/2016	10:15	13,6	7,64	17/05/2016	09:30	16,9	7,87	
6	L'escalgrain	04/05/2016	11:00	13,2	7,82	17/05/2016	10:10	15,4	7,9	
7	Port ouistrehan	03/05/2016	16:30			17/05/2016	16:30	15,2	8,38	20,7

Volet 3 : Deuxième campagne  
d'octobre

Point	Point d'eau	Date de pose	Heure	Température initiale en °C	pH initial	Salinité initiale	Date de dépose	Heure	Température finale	pH final	Salinité finale
1	Le rhin Rau	*									
2	L'aure ter	03/10/2016	11 :45	13,5	7,77	0,2	19/10/2016	14 :00	11,7	8,06	0,2
3	La vire	03/10/2016	10 :30	14,1	7,75	4,9	19/10/2016	13 :20	12,5	7,98	3,8
4	La taute	03/10/2016	12 :30	15,4	7,73	1,2	19/10/2016	11 :45	12,1	7,87	0,7
5	La douve	03/10/2016	14 :15	15,4	7,95	0,2	19/10/2016	09 :50	11,9	8,05	0,2
6	L'escalgrain	03/10/2016	15 :20	12,0	7,48	0,2	19/10/2016	10 :30	9,6	7,51	0,2
7	Port ouistrehan	04/10/2016	14 :30	17,2	8,02	25,2	19/10/2016	14 :00	10,4	8,04	19,5
8	Grande crique	03/10/2016	16 :10	16,0	8,14	16,0	19/10/2016	15 :15	24,5	8,19	23,8

\* point remplacé par la Grande Crique

## ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES EN LABORATOIRE

Volet 3 : Première campagne de mai

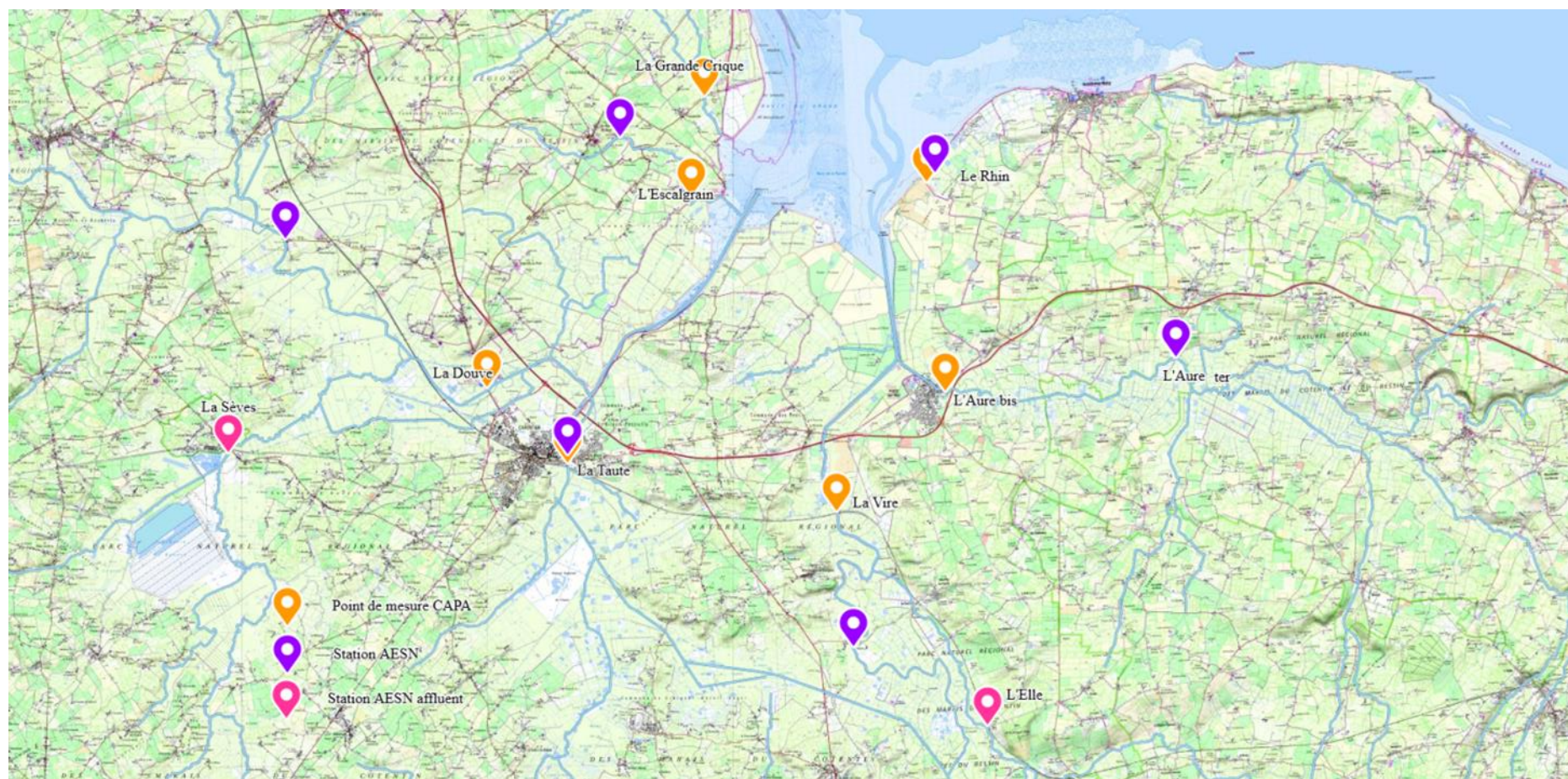
Paramètre	Aure		Vire		Taute		Rhin		Douve		Escalgrain		Oustréham	
	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose
pH (unité pH)	8,8	7,9	7,9	7,8	7,8	7,9	7,5	7,4	7,7	7,9	7,9	7,9	8,05	8,15
Conductivité à 25°C (µS/cm)	913	4650	271	285	408	387	809	764	452	484	699	660	16232	28631
Température de la mesure du pH	14,8	10,9	18,5	13,7	18,4	15,4	18,4	14,1	18,9	13,9	19,3	14,4	16,5	18,4
Matières en suspension (mg/l)	52	24	6	3	23	15	8	4	10	8	3	3	11	6
Carbone organique total (mg/l)	8,2	5,1	3,5	4,1	9,1	6,9	5,8	5	7,8	6,9	3,5	4,2	4	3,5
Carbone organique dissous (mg/l)	5,7	4,9	3,3	3,6	8,2	6,5	5,8	4,8	6,6	6,6	3,3	3,8	3,6	3
Turbidité Néphélométrique (NFU)	27,00	16,10	2,95	3,60	16,00	10,00	2,65	3,20	7,15	7,45	1,25	2,2	8,10	4,90



## Volet 3 : Deuxième campagne d'octobre

Paramètre	Aure		Vire		Taute		Rhin/G. Crique		Douve		Escalgrain		Ouistréham	
	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose	Pose	Dépose
pH (unité pH)	7,8	8,15	7,7	7,9	7,8	7,9	8,1	7,95	8,0	8,1	7,5	7,45	8	8,15
Conductivité à 25°C (µS/cm)	604	610	7821	6595	2414	1529	25478	29559	567	546	634	654	33195	33857
Température de la mesure du pH	12,1	16	12,5	16,2	12,7	15,8	12,6	16,1	13,1	15,8	14	16,1	18,6	17,8
Matières en suspension (mg/l)	8	12	5	4	6	5	37	16	9	6	14	17	4	7
Carbone organique total (mg/l)	4,2	3,8	3	2,7	3,7	3,1	13,3	14,3	3,9	6,2	5,5	3,6	3,2	2,7
Carbone organique dissous (mg/l)	4,1	3,5	2,9	2,7	3,6	3	8,3	10,5	3,7	5,7	4,3	3,3	2,8	2,3
Turbidité Néphélométrique (NFU)	3,75	7,4	2,95	2,85	3,75	4	23	14	5,65	4,65	5	4,8	2,25	4,55
Aluminium total (µg/l)	225	203	111	125	113	123	476	253	227	172	335	170	48	128
Aluminium dissous (µg/l)	7	10	9	10	7	9	<LQ	7	16	11	<LQ	5	<LQ	<LQ
Chrome total (µg/l)	<LQ	<LQ	4	4	2	2	3	6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3
Chrome dissous (µg/l)	<LQ	<LQ	2	3	1	1	1	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1	2
Cuivre total (µg/l)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	14	17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	22	17
Cuivre dissous (µg/l)	6	12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	12	11	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	27	16
Cobalt total (µg/l)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cobalt dissous (µg/l)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1	1
Fer total (µg/l)	300	306	212	258	270	327	770	457	503	399	435	261	49	157
Fer dissous (µg/l)	50	52	56	51	81	99	49	54	137	84	33	26	<LQ	4
Manganèse total (µg/l)	46	53	107	88	106	45	581	438	86	84	52	42	17	14
Manganèse dissous (µg/l)	35	44	98	73	88	36	502	396	62	55	44	38	12	7
Nickel total (µg/l)	3	3	7	6	3	2	20	28	2	2	3	3	19	-
Nickel dissous (µg/l)	3	3	7	7	2	2	23	32	2	2	2	2	23	-
Métolachlore ESA (µg/l)	0,10	0,08	0,13	0,14	0,13	0,12	0,09	<LQ	0,13	0,15	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,4-D(sels) (µg/l)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	<LQ	<LQ
NP1EO(4-nonylphénoldiéthoxylate (µg/l)	0,086	<LQ	0,068	<LQ	<LQ	<LQ	0,178	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4-nonylphénols ramifiés (µg/l)	0,195	<LQ	0,101	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Nonylphénols (somme : ramifiés+linéaires) (µg/l)	0,195	<LQ	0,101	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Atrazine-déséthyl (µg/l)	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,010
Métazachlore (µg/l)	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,001
Terbutryne (µg/l)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,001

**ANNEXE 7 : Localisation des stations de mesure CAPA et AESN**

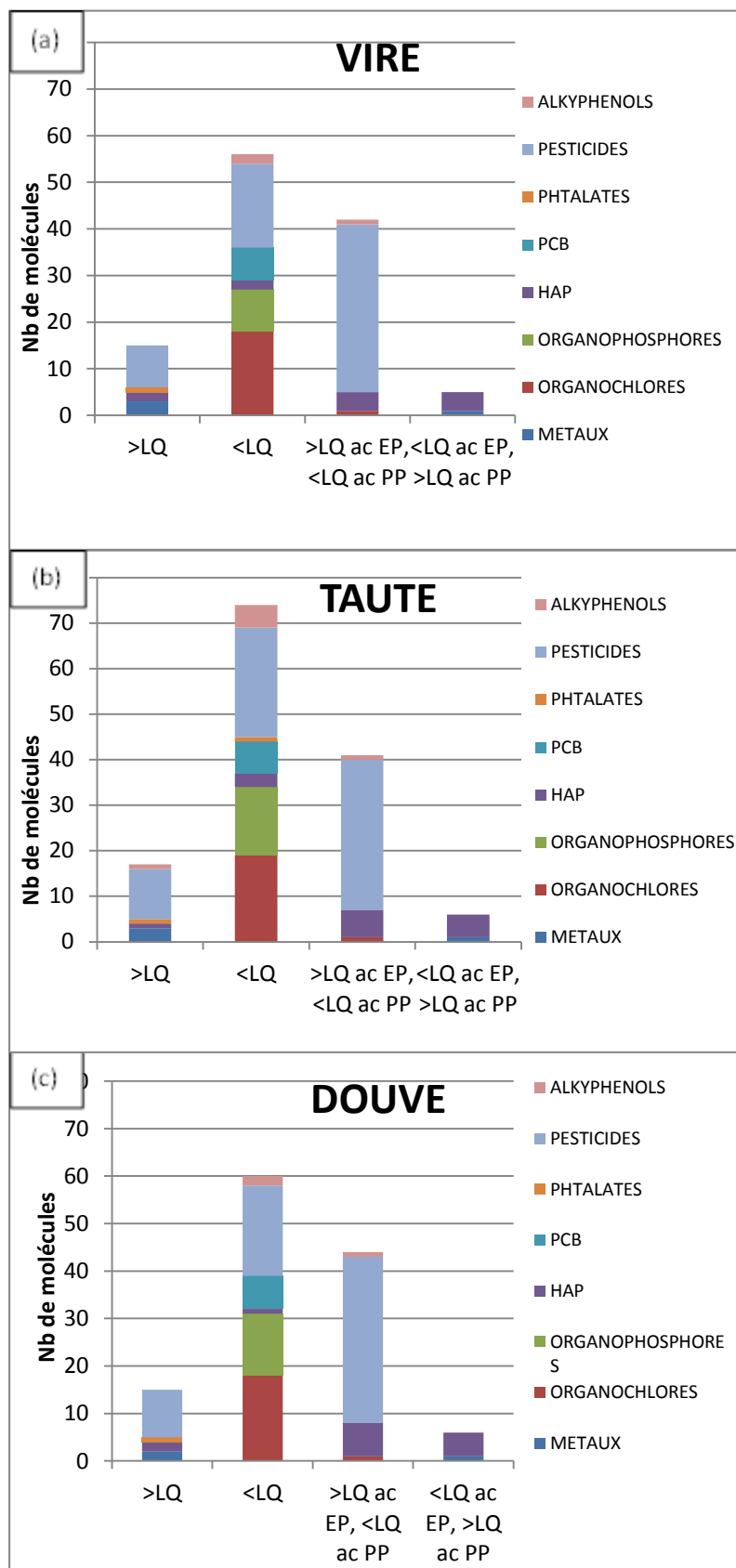
**ANNEXE 8 : Molécules recherchées : résultats CAPA et réseau Surval**

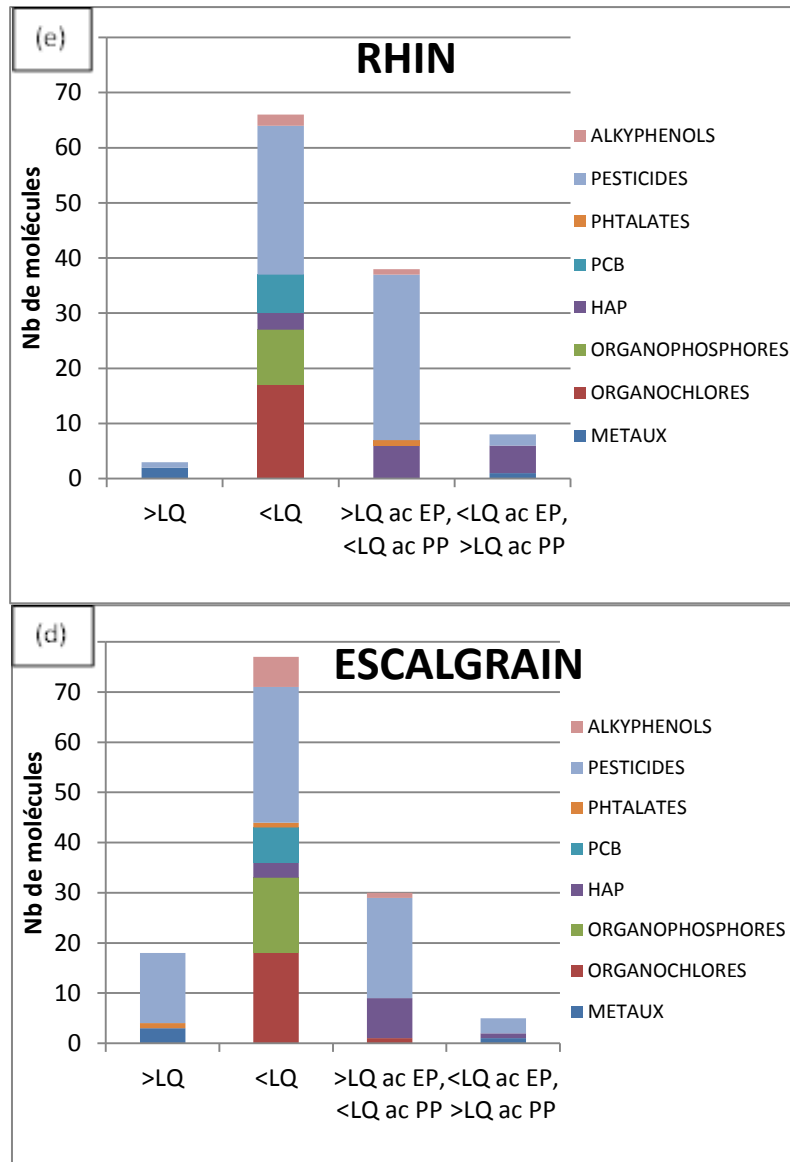
		CAPA	SURVAL_BIOTE
<b>HAP</b>	Acenaphthene	X	
	Anthracene	X	
	Benz[a]anthracene	X	
	Benzo[a]pyrene	A	
	Benzo[b]fluoranthene	M	
	Benzo[k]fluoranthene	A	X
	Chrysene	M	X
	Fluoranthene	X	X
	Fluorene	X	X
	Naphthalene	X	
	Phenanthrene	X	
	Pyrene	X	
	Acénaphthylène	A	X
<b>METAUX</b>	Cobalt	X	
	Cuivre	X	X
	Fer	X	
	Manganèse	X	
	Nickel	X	
	Plomb	O	
	Zinc	X	X
<b>PCB</b>	PCB52	M	X
	PCB 180	A	X
	PCB 101	A	X
	PCB 118	A	X
	PCB 138	A	X
	PCB 153	A	X
	PCB 28	A	X
<b>PESTICIDES</b>	ACETOCHLOR	X	
	ACETOCHLORE ESA + ALACHLOR ESA	X	
	ATRAZINE	X	
	CARBENDAZIM	X	
	CHLORTOLURON	X	
	DESETHYLATRAZINE	X	
	DIURON	X	
	HYDROXYATRAZINE	X	
	METAZACHLORE	X	
	METOLACHLOR	X	
	Métolachlore ESA	X	
	Métolachlore OA	X	
	Carbétamide	A	
<b>ORGANOCHLORES</b>	Heptachlore epoxy exo/end	A	
	Aldrine	A	
	Dieldrine	A	
	Endosulfan beta	A	X
	DDT-pp'	A	X
<b>ALKYLPHENOLS</b>	NP10E	A	

<b>Quantifié avec CAPA:</b>	M: Mai	<b>CAPA :</b> Echantillonneurs	<b>Surval:</b>	X quantifié
	O: Octobre	<b>SURVAL_BIOTE :</b> Moules	<b>Surval: 2014</b>	Mesuré et non quantifié
	X: Les deux			
	A: Mesuré et non quantifié			



## ANNEXE 9 : Classification des polluants selon leur limite de quantification dans l'eau dans chaque cours d'eau





Classification des polluants selon la limite de quantification dans (a) la Vire, (b) la Taute, (c) la Douve, (d) l'Escalgrain, (e) le Rhin (campagnes de mai et octobre confondues, AESN : données de 2016)

- >LQ=molécules quantifiées par prélèvement ponctuel et par échantillonnage passif,
- <LQ=molécules non quantifiées avec les deux procédés,
- >LQ ac EP, <LQ ac PP=molécules quantifiées grâce à l'échantillonnage passif mais dont la concentration dans l'eau est inférieure à la limite de quantification dans l'eau,
- <LQ ac EP, >LQ ac PP=molécules supérieures à la limite de quantification de l'AESN dans l'eau mais non quantifiées avec les capteurs passifs

**ANNEXE 10 : Liste des molécules recherchées et limites de quantification**

Pesticides	LQ POCIS (ng/POCIS)	LQ AESN (ng/L)
2.4.5T	<1	5
2.4D	<0.5	5
2.4MCPB	<0,5	5
2.6DICHLOOROBENZAMIDE	<0.5	5
ACETOCHLOR	<0.25	2
<b>ACETOCHLORE ESA</b>	<1	30
ALACHLORE	<0.5	2
ALDICARB	<0.05	2
AZIMSULFURON-2	<0.05	20
BENOXACOR	<0.5	2
BITERTANOL	<0,05	20
BOSCALID	<0.5	2
BROMACIL	<0.05	2
BROMOXYNIL	<5	5
BROMUCONAZOLE	<0.5	2
BUTRALIN	<0.5	5
CARBARYL	<0.25	2
CARBENDAZIM	<0,05	2
CARBOFURAN	<0.05	2
CHLORBROMURON	<0.5	2
CHLOROXURON	<1	2
CHLORPROPHAM	<2.5	2
CHLORTOLURON	<0.05	2
CLODINAFOP-PROPARGYL	<0.5	2
CLOMAZONE	<0.05	2
CYANAZINE	<0.05	2
CYMOXANIL	<0.5	5
DCPMU	<0.05	5
DCPU	<0.5	5
DEISOPROPYLATRAZINE	<0.5	5
DESETHYLTERBUMETON	<0.05	100
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	<0.05	100
DESMETRYN	<0.05	2
DICHLOROPHEN	<0.5	5
DICHLORPROP	<1	10
DIFENACOU	<0.5	20
DIFENOCONAZOLE	<0.05	2
DIFLUBENZURON	<1	2
DIFLUFENICANIL	<0.05	1
DINOSEBE	<0.05	5
DINOTERB	<0,05	5
DNOC	<0.5	10
EPOXYCONAZOLE	<0,1	2
ETHOFUMESATE-B	<0.5	5
FENARIMOL	<0.5	2
FENOXAPROP-ETHYL	<0.05	2
FENOXYCARB	<0.5	2
FENPROPIDINE	<0.05	1
FENPROPI MORPHE	<0.25	2
FIPRONIL	<0,1	5
FLAMPROP-ISOPROPYL	<0.5	2
FLAZASULFURON	<0.05	2
FLUAZIFOP BUYTL	<0.25	20

FLUAZINAM	<0.5	5
FLUDIOXONIL	<0.5	5
FLUFENOXURON	<0.5	2
FLUQUINCONAZOLE	<0.5	2
FLUROCHLORIDONE	<0.5	2
FLUROXYPYR	<0.5	10
FLUROXYPYR-1-METHYLHEPTYLESTER	<0.05	10
FLURTAMONE	<0.05	2
FOMESAFEN	<1	5
IMAZALIL	<0.05	2
IOXYNIL	<0,05	5
IPRODIONE	<0.5	5
IRGAROL	<0.5	1
ISOPROTURON	<0.05	2
ISOXABEN	<0.25	2
LINURON	<0.5	2
MCPA	<1	5
MECOPROP	<0.5	5
MESOSULFURON-METHYL	<0.5	5
MESOTRIONE POS	<1	20
MESOTRIONE-NEG	<1	20
METAMITRONE	<0.05	2
METAZACHLORE	<0.25	2
METCONAZOLE	<0.05	2
METOBROMURON	<0.5	2
METOXURON	<0.05	2
METRIBUZINE	<0.05	2
MONOLINURON	<5	2
MONURON	<0.5	2
NORFLURAZON	<0.05	2
ORYZALIN	<1	5
OXADIAZON	<0.5	2
OXADIXYL	<0.5	2
PACLOBUTRAZOL	<0.05	2
PENDIMETHALINE	<0.5	20
PHOXIM	<0.5	0,2
PIRIMICARB	<0.25	2
PROCHLORAZE	<0.5	1
PROMETRYN	<0.05	2
PROPANIL	<0.5	2
PROPAQUIZAFOP	<0.5	20
PROPHAM	<0.5	30
PROPYZAMIDE	<0.5	2
PYRIMETHANIL	<0.5	2
QUIZALOFOP-P-ETHYL	<0.5	2
RIMSULFURON	<0.5	5
SIMAZINE	<0,5	5
SULCOTRIONE	<0.5	5
TERBUMETON	<0.05	5
THIAMETHOXAM	<0.05	10
THIODICARB	<0.05	2
TRINEXAPAC-ETHYL	<0.5	2

## ANNEXE 11 : Caractéristiques des cours d'eau étudiés

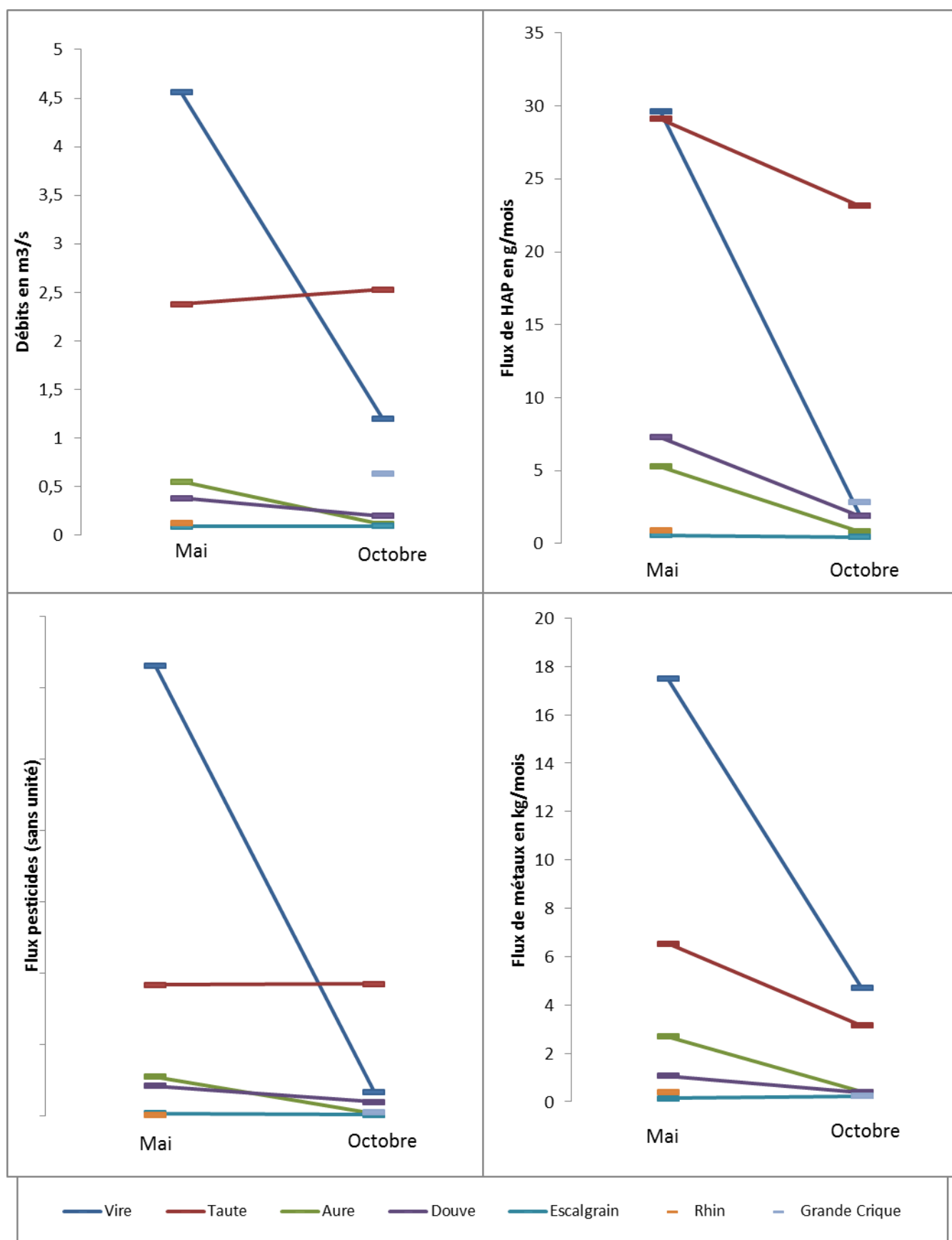
L'Aure (I4—0210)	<p>Source : de l'Aure à Caumont l'Eventé, de l'Aure inférieure à La Fosse Buhot (perte entre les deux au niveau de Maisons)</p> <p>Longueur : 82km</p> <p>Débit à Maisons (Pont-Fatu):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mai 2016 : QMM=0.553m<sup>3</sup>/s</li> <li>• Octobre 2016 : QMM=0.114m<sup>3</sup>/s</li> </ul> <p>Superficie du bassin : 702km<sup>2</sup></p>
La Vire (I4—0200)	<p>Source : Chaulieu (La Butte Brimbal)</p> <p>Longueur : 128km</p> <p>Débit à Montmartin en Graignes :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mai 2016 : 4.560m<sup>3</sup>/s</li> <li>• Octobre 2016 : 1.200m<sup>3</sup>/s</li> </ul> <p>Superficie du bassin : 1081km<sup>2</sup></p>
La Taute (I52-0400)	<p>Source : Village de la Guesnonnière</p> <p>Longueur : 39.5km</p> <p>Débit : moyennes interannuelles</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mai : 2.380m<sup>3</sup>/s</li> <li>• Octobre : 2.530m<sup>3</sup>/s</li> </ul> <p>Superficie du bassin : 384.7km<sup>2</sup></p>
La Douve (I5—0200)	<p>Source : Tollevast (la Gravelle de Bas)</p> <p>Longueur : 78.6km</p> <p>Débit à Sottevast:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mai 2016 : 0.383m<sup>3</sup>/s</li> <li>• Octobre 2016 : 0.197m<sup>3</sup>/s</li> </ul> <p>Superficie du bassin : 1001km<sup>2</sup></p>
L'Escalgrain (I5298000)	<p>Source : Sainte-Marie du Mont (Saint Martin)</p> <p>Longueur : 7.6km</p> <p>Débit à Sainte Marie du Mont : moyennes interannuelles</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mai : 0.092m<sup>3</sup>/s</li> <li>• Octobre : 0.095m<sup>3</sup>/s</li> </ul> <p>Superficie du bassin : 12.8 km<sup>2</sup></p>
Le Rhin (I4007000)	<p>Source : Grandcamp-Maisy</p> <p>Longueur : 5.7km</p> <p>Débit à Géfosse-Fontenay: moyennes interannuelles (attention mesures réalisées au niveau de la zone de pisciculture)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mai : 0.124m<sup>3</sup>/s</li> <li>• Octobre : 0.131m<sup>3</sup>/s</li> </ul> <p>Superficie du bassin : 17.6km<sup>2</sup></p>
La Grande Crique (I6001000)	<p>Source : Beaumont</p> <p>Longueur : 14.2km</p> <p>Débit à Sainte-Marie du Mont: moyennes interannuelles</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mai : 0.623m<sup>3</sup>/s</li> <li>• Octobre : 0.629 m<sup>3</sup>/s</li> </ul> <p>Superficie du bassin : 32.39km<sup>2</sup></p>



## ANNEXE 12 : Récapitulatif des caractéristiques des bassins versants étudiés

Nom du cours d'eau	Superficie du BV	Type de sol	Activités sur le bassin versant				Précipitations	
			Population et urbanisation	Traitement des eaux usées	Agriculture	Industries (de plus de 500 salariés)	En Mai 2016	En Octobre 2016
<b>L'Aure</b>	702km <sup>2</sup>	Sols bruns lessivés et sols bruns acides → risque de battance qui favorise le ruissellement	Environ 50600hab. 25.65km <sup>2</sup> urbanisés	10 STEP urbaines SCM=60889 EH	23 397ha cultivés (dont 47% de blé tendre et 63% de maïs) 27492ha de prairies → Polyculture dominante	Coopérative d'Isigny-sur-mer (IAA : lait)	29.5mm	23.4mm
<b>La Vire</b>	1081km <sup>2</sup>		Environ 170200hab. 40.53km <sup>2</sup> urbanisés	65 STEP urbaines SCM= 251576 EH	36817ha cultivés (dont 35%de blé tendre et 57% de maïs) 51838ha de prairies → Polyculture dominante	Elvir (IAA : lait), La Normandie (IAA : aliment pour animaux)		
<b>La Taute</b>	384.7km <sup>2</sup>		Environ 28300hab. 11.62km <sup>2</sup> urbanisés	21 STEP urbaines SCM=7742 EH	6865ha cultivés (dont 19% de blé tendre et 77% de maïs) 21 277ha de prairies → Elevage bovin dominant			
<b>La Douve</b>	1001km <sup>2</sup>		Environ 80900hab. 27.51km <sup>2</sup> urbanisés	22 STEP urbaines SCM=67067 EH	18852ha cultivés (dont 27% de blé tendre et 67% de maïs) 50666ha de prairies → Elevage bovin dominant	Les Maîtres Laitiers du Cotentin (IAA : lait)		
<b>L'Escalgrain</b>	12.8km <sup>2</sup>	Sols d'alluvions fluviatiles → faible perméabilité, suintement et rétention d'eau en surface	Environ 0hab. 0.09km <sup>2</sup> ubanisé	1 STEP urbaine SCM=450 EH	219ha cultivés (dont 32% de blé tendre et 68% de maïs) 738ha de prairies → Elevage bovin dominant			
<b>Le Rhin</b>	17.6km <sup>2</sup>	Sols d'alluvions fluviatiles, rendzines typiques et sols bruns → faible perméabilité qui favorise le ruissellement	Environ 2600hab. 0.96km <sup>2</sup> urbanisé	1 STEP urbaine SCM=2886 EH	193ha cultivés (dont 56%de blé tendre et 16% de maïs) 380ha de prairies → Elevage bovin dominant			
<b>La Grande Crique</b>	32.39km <sup>2</sup>		Environ 1200hab. 0.88km <sup>2</sup> urbanisé	1 STEP urbaine SCM = 95 EH	888ha cultivés (dont 34% de blé tendre et 60% de maïs) 3288ha de prairies → Elevage bovin dominant			

### ANNEXE 13. Hiérarchisation des cours d'eau étudiés par rapport à leur débit et en termes de contribution à l'apport de pesticides, métaux et HAP en Baie des Veys



# Sources

---

- <sup>(1)</sup> RPG 2012, data-gouv, <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/registre-parcellaire-graphique-2012-contours-des-ilots-cultureaux-et-leur-groupe-de-cultures-majorita/>
- <sup>(2)</sup> AGRESTE *Les dossiers N°8* – Juillet 2010 – p.10
- <sup>(3)</sup> Blog météo à Saint Hilaire-Petitville (Manche) : <http://meteo50500.free.fr/statistiques.php>
- <sup>(4)</sup> Agence de l'Eau Seine-Normandie *Fiches des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie- Famille des Métaux* : <https://www.espace-prive.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=5329>
- <sup>(5)</sup> Régions, sous-régions et zones hydrographiques en France Métropolitaine, Base de données Carthage, IGN, <http://professionnels.ign.fr/bdcarthage>
- <sup>(6)</sup> Agence de l'Eau Seine-Normandie, *La qualité des rivières des bocages normands*, p.57-61-65, 99p.
- <sup>(7)</sup> Communes 14 et communes 50, base de données GEOLA, IGN, <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/geofla-limites-des-communes-en-france/>
- <sup>(8)</sup> *Guide des analyses de la qualité de l'eau*, Patrick Savary, édition Dossier d'experts Avril 2010, 283p.
- <sup>(9)</sup> Sandre portail national, fiches cours d'eau, [http://services.sandre.eaufrance.fr/Courdo/Fiche/client/fiche\\_courdo.php?CdSandre=I4007000](http://services.sandre.eaufrance.fr/Courdo/Fiche/client/fiche_courdo.php?CdSandre=I4007000) (pour le Rhin)
- <sup>(10)</sup> Fiches INERIS, Portail des Substances Chimiques, <http://www.ineris.fr/substances/fr/glossaire/view/letter/A>
- <sup>(11)</sup> Agence de l'Eau Seine-Normandie, fiches substances, *L'Alachlore*
- <sup>(12)</sup> Substitution-CMR, Définition du coefficient de partage eau-carbone organique Koc : <https://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=37&print=1>
- <sup>(13)</sup> Tourisme marais du Cotentin, La Rosée du Soleil, balade en bateau dans les marais du Cotentin : <https://www.tourisme-marais-cotentin.com/balade-en-bateau/planning/>
- <sup>(14)</sup> Agence de l'Eau Seine-Normandie, Les fiches de substances toxiques, famille des métaux, Zinc : <https://www.espace-prive.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=5329>
-

# Bibliographie et sitographie

- Support du Séminaire de toxicologie nucléaire environnementale et humain, 17 septembre 2013,
- MNHN, Paris L'outil DGT
- Support Les Rencontres Qualiméditerranée 2013, Dominique Munaron, IFREMER, p.2
- Affinise, Echantillonneurs passifs: <http://www.affinise.fr/echantillonneurs-passifs/>
- RPG 2012, data-gouv, <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/registre-parcellaire-graphique-2012-contours-des-ilots-culturels-et-leur-groupe-de-cultures-majorita/>
- IFREMER, Bilan des surmortalités des huîtres creuses *Crassostrea gigas* depuis 2008, Bulletin épidémiologique, santé animale et alimentation n°42, 4p.
- AGRESTE Les dossiers N°8 – Juillet 2010 – p.10
- Fiche Aquaref, ME 01 : Métaux – DGT – Eaux douces, marines et usées, 6p.
- Fiche Aquaref, ME 02 : HAP – SPMD –Eaux douces, marines et usées, 6p.
- Blog météo à Saint Hilaire-Petitville (Manche) : <http://meteo50500.free.fr/statistiques.php>
- Agence de l'Eau Seine-Normandie Fiches des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie- Famille des Métaux : <https://www.espace-prive.eau-seinenormandie.fr/index.php?id=5329>
- Régions, sous-régions et zones hydrographiques en France Métropolitaine, Base de données
- Carthage, IGN, <http://professionnels.ign.fr/bdcarthage>
- Agence de l'Eau Seine-Normandie, La qualité des rivières des bocages normands, p.57-61-65, 99p.
- Communes 14 et communes 50, base de données GEOLA, IGN, <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/geofla-limites-des-communes-en-france/>
- Guide des analyses de la qualité de l'eau, Patrick Savary, édition Dossier d'experts Avril 2010
- Sandre portail national, fiches cours d'eau, [http://services.sandre.eaufrance.fr/Courdo/Fiche/client/fiche\\_courdo.php?CdSandre=I4007000\(pour le Rhin\)](http://services.sandre.eaufrance.fr/Courdo/Fiche/client/fiche_courdo.php?CdSandre=I4007000(pour%20le%20Rhin))
- Fiches INERIS, Portail des Substances Chimiques, <http://www.ineris.fr/substances/fr/glossaire/view/letter/A>
- Agence de l'Eau Seine-Normandie, fiches substances, L'Alachlore
- Substitution-CMR, Définition du coefficient de partage eau-carbone organique Koc : <https://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=37&print=1>
- Tourisme marais du Cotentin, La Rosée du Soleil, balade en bateau dans les marais du Cotentin : <https://www.tourisme-marais-cotentin.com/balade-en-bateau/planning/>
- Agence de l'Eau Seine-Normandie, Les fiches de substances toxiques, famille des métaux, Zinc : <https://www.espace-prive.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=5329>
- Carte occupation des sols en 2016 : [http://osr-cesbio.ups-tlse.fr/~oso/ui-ol/S2\\_2016/layer.html](http://osr-cesbio.ups-tlse.fr/~oso/ui-ol/S2_2016/layer.html)
- Occupation des sols par communes 2016 : <http://agreste.agriculture.gouv.fr/en-region/normandie/>
- IFT Normandie : <http://www.chambre-agriculture-50.fr/environnement/mesures-agricoles-environnementales-et-climatiques/indice-de-frequence-de-traitement/>
- Trames bleues et vertes Normandie : <http://carmen.application.developpement-durable.gouv.fr/8/srce.map>
- Dico substances INERIS : <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/422> et [http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd\\_siris\\_pesticides](http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd_siris_pesticides)
- Nombre de Strahler, hiérarchie des cours d'eau : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Nombre\\_de\\_Strahler](https://fr.wikipedia.org/wiki/Nombre_de_Strahler)
- Catalogue pesticides : <https://ephy.anses.fr/>
- Précipitations à St-Hilaire-Petitville : <http://meteo50500.free.fr/statistiques.php>
- Base de données substances actives : <http://www.agritox.anses.fr/php/fiches.php>
- Nomenclature nature système STEP : <http://services.sandre.eaufrance.fr/References/1.3.0/jeuDonnees.php?recherche=25&function=getFicheNsa&v=3.1>
- Couches WMS sur QGIS : BD Carthage (Sandre)

- Réglementation et géodiversité en Normandie (DREAL Carmen) : <http://carmen.application.developpement-durable.gouv.fr/8/nature.map#>
- Info Sandre bassin versant du Rhin : [http://services.sandre.eaufrance.fr/Courdo/Fiche/client/fiche\\_courdo.php?CdSandre=I4007000](http://services.sandre.eaufrance.fr/Courdo/Fiche/client/fiche_courdo.php?CdSandre=I4007000)
- Statistiques météo à Gonneville (proche Cherbourg) : [http://www.meteofrance.com/climat/meteo-date-passee?lieuid=142980&lieuType=VILLE\\_FRANCE&date=06-05-2016](http://www.meteofrance.com/climat/meteo-date-passee?lieuid=142980&lieuType=VILLE_FRANCE&date=06-05-2016)
- Sélection tableaux info usage des sols : <https://stats.agriculture.gouv.fr/disar/faces/report/tableauList.jsp>
- Infos métaux et autres molécules : fiches de l'AESN
- Description cultures en Normandie : <http://www.chambre-agriculture-normandie.fr/panorama-grandes-cultures-normandie/>
- Norme NF EN ISO 5667-23 : 04-2011 - Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface.
- S.K. Sharma, B. Petrushevski, G. Amy, : « Chromium removal from water: a review ». Aqua.2008-080
- Méthode AQUAREF ME 02 - HAP/SPMD/eaux douces, marines et usées, mise à jour le 18/11/08 : « Application de la SPMD pour la quantification des contaminants organiques hydrophobes dissous dans l'eau »
- Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed .SANCO ; 2007 : 3131.
- NF EN ISO 18856 : 12-2005 - Qualité de l'eau - Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.
- C. Gourlay-Francé, E. Uher, C. Mirande-Bret, A. Germain, M.Combe, L. Baratin, M. Raguét , M. Sarraza, A.S. Allonier-Fernandes,. Biodisponibilité des contaminants dans le bassin de la Seine : Outils de mesure, variabilité spatiale, facteurs biogéochimiques de contrôle de la biodisponibilité « Bio-ConBas ». Cemagref ; 2011-08
- C. Miège, H. Budzinski, R. Jacquet, C. Soulier, T. Pelte, M. Coquery - L'échantillonnage intégratif par POCIS – application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduelles traitées et les eaux de surface. Techniques Sciences Méthodes N°1/2 -2011
- B., Vrana I.J. Allan, R. Greenwood, G.A. Mills, E. Dominiak , K.Svensson, : « Passive sampling technique for monitoring pollutants in water ». Trends Anal.Chem. ; 2005- 24(10) : 845-868.