

**Suivi de la contamination du bassin versant charentais
par les pesticides :
Améliorations méthodologiques et propositions pour les
réseaux de surveillance**

Volet analytique et CAMPAGNE 2007

N. Mazzella, M. Bonnet, M. Boudigues, B. Delest, J. Huppert,
C. Madigou, B. Méchin, S. Moreira, C. Obeidy, F. Delmas

CEMAGREF

Groupement de Bordeaux
U. R. Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux
50 Avenue de Verdun
33612 - CESTAS CEDEX
Tél. : 05 57 89 27 18

Septembre 2008

Ce rapport intermédiaire présente les développements analytiques et les résultats 2007 de l'étude intitulée « Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance ». Cette étude, d'une durée totale de 2 ans (2007-2008), est co-financée par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne.

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES	5
ABREVIATIONS.....	7
I. INTRODUCTION.....	8
I.1. CONTEXTE GENERAL ET ENJEUX	8
I.2. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES SUBSTANCES ACTIVES ETUDIEES ET ASPECT LEGISLATIF	9
I.2.1. Famille des triazines	10
I.2.2. Familles des phénylurées et des chloroacétanilides.....	11
I.3. LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE	11
I.3.1. Les techniques d'échantillonnage des pesticides	11
I.3.2. Les techniques d'échantillonnage « actif »	12
I.3.3. Les techniques d'échantillonnage « passif »	15
I.3.4. Elément de conception des POCIS et modèles cinétiques	18
I.4. SITE D'ETUDE ET STATIONS DE PRELEVEMENT	26
II. MATERIEL ET METHODES	28
II.1. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	28
II.2. REACTIFS ET SOLVANTS.....	28
II.3. ECHANTILLONNEUR AUTOMATIQUE	29
II.4. ETUDE DE LA DESORPTION EN LABORATOIRE.....	29
II.4.1. Préparation des POCIS et des cartouches de référence	29
II.4.2. Dispositif expérimental.....	30
II.5. DEPLOIEMENT <i>IN SITU</i> DES POCIS SUR LA STATION DU RUINE	32
II.6. ANALYSE DES HERBICIDES.....	32
II.6.1. Elution des herbicides contenus dans les POCIS.....	32
II.6.2. Extraction des échantillons d'eau.....	32
II.6.3. Séparation des herbicides par chromatographie liquide haute performance.....	34
II.6.4. Quantification et préparation des étalons.....	35
II.6.5. Détection des herbicides par spectrométrie de masse en tandem via une source electrospray.....	36
III. RESULTATS DES PRELEVEMENTS ACTIFS ET SUIVI DE LA QUALITE DES EAUX	39
III.1. BASSIN VERSANT DU RUINE	39
III.1.1. Physico-chimie, formes de l'azote et du phosphore.....	39
III.1.2. Herbicides.....	41
III.2. CHARENTE MOYENNE ET AVAL	44
III.2.1. Physico-chimie, formes de l'azote et du phosphore.....	44
III.2.2. Herbicides.....	47
IV. ETUDE ET APPLICATION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS DU TYPE POCIS	53
IV.1. PROPOSITION D'UN COMPOSE DE REFERENCE ET DE PERFORMANCE.....	53
IV.1.1. Etude de la désorption de plusieurs herbicides	53
IV.1.2. Utilisation de plusieurs PRC	55
IV.1.3. Utilisation d'un seul PRC.....	57
IV.1.4. Modélisation de l'échantillonnage selon la polarité	58
IV.2. DEPLOIEMENT DES POCIS SUR LE BASSIN VERSANT DU RUINE ET UTILISATION DE LA DIA EN TANT QUE PRC	60
IV.2.1. Cinétiques d'accumulation <i>in situ</i>	60
IV.2.1. Utilisation d'un seul PRC.....	62
BIBLIOGRAPHIE.....	64
ANNEXES	66

Liste des tableaux et des figures

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques et écotoxicologiques des principales triazines.	10
Tableau 2. Caractéristiques physicochimiques et écotoxicologiques des principales phénylurées et de l'alachlore.	11
Tableau 3. Constantes cinétiques d'accumulation (k_u) et taux d'échantillonnages (R_s) obtenus lors de l'étalonnage en laboratoire pendant 21 jours (Mazzella <i>et al.</i> , 2007). Les eaux contenues dans les microcosmes ont été dopées avec 1-2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de chacun des herbicides et une vitesse de courant constante d'environ 2-3 cm.s^{-1} a été appliquée. Les composés sont classés par ordre croissant d'hydrophobicité ($\log K_{ow}$ allant de -1 à 5,34).	23
Tableau 4. Fréquences et types de prélèvements réalisés sur les différentes stations du site d'étude...	27
Tableau 5. Paramètres physicochimiques et chimie générale	28
Tableau 6. Dates de prélèvement et positions des POCIS dans l'aquarium.	31
Tableau 7. Principaux herbicides recherchés dans le cadre de cette étude et leurs rendements d'extraction sur phase solide.	33
Tableau 8. Composition et programmation du gradient linéaire.	34
Tableau 9. Préparation des cinq solutions étalons.	35
Tableau 10. Paramètres composés dépendants utilisés pour la détection ESI-MS/MS.	38
Tableau 11. Pluviométrie (millimètres) au niveau du site du Ruiné d'août à octobre.	39
Tableau 12. Fréquences de détection ($> 0,1 \mu\text{g/L}$) des herbicides et de leurs métabolites au niveau du bassin versant du Ruiné en 1998, 2002, 2005 et 2007.	43
Tableau 13. Valeurs de k_u et de k_e obtenues selon les conditions contrôlées du laboratoire et détermination des K_{sw}	54
Tableau 14. Constantes cinétiques de désorption déterminées en laboratoire ($k_{e \text{ cal}}$) et sur le terrain ($k_{e \text{ in situ}}$), constantes cinétiques d'accumulation déterminées en laboratoire ($k_{u \text{ cal}}$) et sur le terrain ($k_{u \text{ in situ}}$) et constantes cinétiques d'accumulation corrigées ($k_{u \text{ corr}}$) au moyen du PRC.	62
Figure 1. Représentativité de prélèvements ponctuels hebdomadaires par rapport aux variations de débit (bassin versant du Ruiné).	13
Figure 2. Fréquence des prélèvements pour un échantillonnage à pas de temps fixe ou à volume fixe (bassin versant du Ruiné).	14
Figure 3. Développement des capteurs passifs (PAD) au cours du temps (Stuer-Lauridsen, 2005).	15
Figure 4. Présentation et conception d'un POCIS.	17
Figure 5. Cinétique et régimes d'accumulation (intégratif et équilibre) des analytes (Vrana <i>et al.</i> , 2005).	20
Figure 6. Variation du taux d'échantillonnage R_s avec l'épaisseur de la couche limite eau-membrane l_w	22
Figure 7. Cinétiques d'accumulation d'un analyte et de désorption du PRC pour un échantillonneur passif du type SPMD dans les conditions du laboratoire (Nonfouled SPMDs) et sur le terrain (Fouled SPMDs).	24
Figure 8. Localisation des stations de prélèvement sur le bassin versant charentais. Les stations du Ruiné et de Beillant sont équipées de préleveurs automatisés à pas de temps fixe.	26
Figure 9. Schéma de fonctionnement du microcosme utilisé pour étudier la désorption des herbicides.	31
Figure 10. Analyse HPLC-ESI-MS/MS des 30 herbicides. L'attribution des pics est donnée dans le Tableau 10.	37
Figure 11. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires des matières en suspension et de la matière organique dans les eaux du Ruiné.	39
Figure 12. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires des formes de l'azote dans les eaux du Ruiné.	40
Figure 13. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires du phosphate dissous et du phosphore total dans les eaux du Ruiné.	40

Figure 14. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires des triazines et de leurs métabolites dans les eaux du Ruiné.....	41
Figure 15. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires des phénylurées et des chloroacétanilides dans les eaux du Ruiné.....	42
Figure 16. Variation des débits moyens hebdomadaires et des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires des matières en suspension et de la matière organique dans les eaux de la Charente aval (Beillant).....	44
Figure 17. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles des matières en suspension et de la matière organique dans les eaux de la Charente moyenne.....	44
Figure 18. Variation des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires des formes de l'azote dans les eaux de la Charente aval (Beillant).....	45
Figure 19. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles des nitrates dans les eaux de la Charente moyenne.....	45
Figure 20. Variation des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires du phosphate dissous et du phosphore total dans les eaux de la Charente aval (Beillant).....	46
Figure 21. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles du phosphate dissous et du phosphore total dans les eaux de la Charente moyenne.....	46
Figure 22. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles des triazines et de leurs métabolites dans les eaux de la Charente moyenne.....	47
Figure 23. Variation des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires des triazines et de leurs métabolites dans les eaux de la Charente aval (Beillant).....	48
Figure 24. Variation du rapport atrazine/DEA et simazine/DIA au niveau de la station de Beillant....	49
Figure 25. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles des phénylurées et des chloroacétanilides dans les eaux de la Charente moyenne.....	50
Figure 26. Variation des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires des phénylurées et des chloroacétanilides dans les eaux de la Charente aval (Beillant).....	51
Figure 27. Désorption de l'atrazine, de la DIA, de l'isoproturon et de la simazine durant 28 jours (température : $17\pm 1^\circ\text{C}$, vitesse : $2\text{-}3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, obscurité).....	53
Figure 28. Cinétiques d'accumulation de l'atrazine, de la DEA et de la DIA durant 21 jours (Mazzella <i>et al.</i> , 2007).....	55
Figure 29. Evolution des k_u et des k_e (conditions contrôlées du laboratoire) en fonction du $\log K_{ow}$..	56
Figure 30. Modélisation de k_u et de $1/k_e$ en fonction du $\log K_{ow}$ en supposant une distribution normale.....	59
Figure 31. Cinétiques d'accumulation <i>in situ</i> de l'atrazine, de la DEA, de la DET, de la DIA et de la simazine durant 22 jours.....	60
Figure 32. Comparaison entre les cinétiques de désorption <i>in situ</i> et en laboratoire (cal) de la DIA D5 durant 22 jours.....	62
Figure 33. Comparaisons entre les concentrations intégrées sur 22 jours (du 10 avril au 2 mai) réelles et estimées au moyen des POCIS. Les estimations des concentrations intégrées ont été obtenues avec les $k_{u\text{ cal}}$ (POCIS sans PRC) ou avec les $k_{u\text{ corr}}$ (POCIS avec PRC).....	63

Abréviations

DEA : Atrazine-déséthyl

DIA : Atrazine-désisopropyl

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DCPMU : 1-(3,4-dichlorophényl)-3-(méthyl)-urée

DCPU : 1-(3,4-dichlorophényl)-urée

ESI : Electrospray

HPLC-ESI-MS/MS : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

IFEN : Institut Français de l'Environnement

IPPMU : 1-(4-isopropylphényl)-3-(méthyl)-urée

IPPU : 1-(4-isopropylphényl)-urée

PNEC : Predicted No Effect Concentration

POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

PRC : Performance Reference Compound ou Composé de Référence et de Performance

RNB : Réseau National Bassin

SAU : Surface Agricole Utile

SEQ-Eau : Système d'Évaluation de la Qualité de l'Eau

SPE : Solid phase extraction ou extraction sur phase solide

SPMD : Semipermeable Membrane Device

UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes

U.R. REBX : Unité de Recherche Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux (Cemagref de Bordeaux)

USGS : United States of Geological Survey

I. Introduction

I.1. Contexte général et enjeux

Dans l'état actuel des pratiques relatives à la surveillance de qualité des écosystèmes aquatiques, notamment dans le cadre des réseaux institutionnels, la contamination des cours d'eau est approchée de façon très imparfaite par des stratégies de prélèvements ponctuels instantanés selon des cadences lâches (4 à 12 dates par an) et à des dates prédéfinies de façon fixe. Ces stratégies ont une forte tendance à sous-représenter les événements de crues qui ne constituent qu'une partie très brève d'un hydrogramme annuel alors qu'ils peuvent produire des hausses de concentrations et de flux pour certaines molécules. Lorsque de tels événements hydrodynamiques interviennent peu après les périodes de traitements, il est alors fréquent de voir transiter des bouffées relativement fugaces de pesticides hautement toxiques pour les écosystèmes (carbamates, organophosphorés, phénylurées, sulfonylurées, etc.). De ce fait, les résultats des réseaux de surveillance ne renseignent qu'incomplètement sur la gamme des molécules phytosanitaires et des métabolites transitant dans les cours d'eau et, par conséquent, sur les critères d'exposition des organismes.

Les exploitations actuelles des données obtenues par ces réseaux sont faites en termes **fréquentiels** et retranscrites en **classes de qualité du SEQ-Eau**, à savoir le pourcentage de prélèvements dépassant un seuil de quantification ou un plafond réglementaire de contamination par une matière active ou un ensemble de matières actives et métabolites. Les références à la norme de potabilisation de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ par substance et de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ toutes molécules confondues (98/83/EC) a souvent été utilisée, bien que non pertinente au niveau biologique et écotoxicologique. Des seuils davantage reliés à la toxicité intrinsèque des produits, mais encore nettement perfectibles pour certains ont été proposés plus récemment (le rapport PEC/PNEC par exemple). L'Union Européenne a pris conscience de ce déficit de connaissance et a décidé de subventionner des projets permettant de faire progresser la connaissance scientifique dans ce domaine (projet 6^{ème} PCRD REBECCA, récent A.O. 7^{ème} PCRD).

L'évaluation de l'état chimique des hydrosystèmes imposée par la mise en application de la directive cadre sur l'eau (DCE) nécessite une estimation quantitative fiable de l'exposition des cours d'eau à divers micropolluants organiques. Pour ce faire, deux approches sont envisageables : l'échantillonnage « **actif** » qui est soit ponctuel, soit

automatisé, ou alors l'échantillonnage « **passif** ». Comme cité auparavant, l'échantillonnage ponctuel, qui est encore à l'heure actuelle la pratique appliquée en routine par les réseaux de surveillance, présente un défaut majeur de représentativité temporelle. La mesure intégrée via des dispositifs de prélèvements automatiques asservis au temps ou proportionnels aux volumes passés est nettement plus fiable, cependant elle implique le traitement d'un grand nombre d'échantillons, nécessitant ainsi des durées et des coûts d'analyses nettement plus élevés. Pour la surveillance de la qualité des milieux aquatiques et plus généralement de l'état écologique, l'approche basée sur l'utilisation d'**échantillonneurs passifs** peut constituer un compromis satisfaisant et porteur d'avenir dans le cadre des réseaux de surveillance. En effet, ces dispositifs permettent de réaliser un échantillonnage intégré *in situ* assez long (jusqu'à un mois) mais aussi un abaissement assez conséquent des seuils de détection. Cependant, la validité des concentrations estimées au moyen des échantillonneurs passifs nécessite des étapes d'étalonnage et de mise au point en laboratoire ainsi que sur le terrain.

Nous présenterons dans ce document les résultats d'analyse des eaux de la Charente et du Ruiné (affluent du Né) au cours de la campagne 2007. Ces analyses comprennent le suivi des paramètres physico-chimiques, des macropolluants et de certains herbicides interdits au niveau des usages agricoles et/ou visés par la DCE. Nous exposerons également les premiers résultats obtenus avec des échantillonneurs passifs du type « Polar Organic Chemical Integrative Samplers » (POCIS), ces dispositifs étant adaptés à l'échantillonnage des micropolluants organiques polaires tels que les herbicides. Durant cette première année, nous avons comparé, sur le sous-bassin versant du Ruiné, les concentrations estimées au moyen des échantillonneurs passifs avec les mesures de référence obtenues à partir d'un préleveur automatique. L'objectif étant ici de définir le domaine d'application des POCIS (durée d'exposition maximale, composés échantillonnés, etc.) et la validité de l'estimation des concentrations intégrées.

I.2. Propriétés physicochimiques des substances actives étudiées et aspect législatif

Les molécules suivies dans le cadre de cette étude sont modérément polaires ($\log K_{ow}=2-3$) et plutôt mobiles ($K_{oc}=42-443$), ce qui provoque généralement un transfert assez important vers les cours d'eau lors des périodes d'application. La faible durée de demi-vie de ces produits phytosanitaires se traduit par des concentrations généralement élevées en

métabolites. Il en résulte une pollution diffuse des eaux de surface par ces composés qui sont plus polaires et plus persistants que les molécules parentes.

1.2.1. Famille des triazines

L'atrazine a été principalement utilisée pour le désherbage des cultures de maïs. Du fait de la contamination élevée et généralisée des eaux de surface et des eaux souterraines engendrée par son usage agricole intensif, cette molécule a fait l'objet d'une interdiction de commercialisation en 2001 (Miquel, 2003). La réglementation avait imposé par la suite une date limite d'utilisation des stocks fixée au 30 septembre 2003 pour ce qui était de l'atrazine ainsi que pour l'ensemble des triazines (excepté l'hexazinone). Au niveau de la réglementation européenne, l'atrazine et la simazine font partie les substances prioritaires visées par la directive cadre sur l'eau (2000/60/EC). La durée de demi-vie de l'atrazine dans les sols est relativement courte (Tableau 1), la molécule se décomposant en atrazine-déséthyl (DEA) et atrazine-désisopropyle (DIA). Ce dernier métabolite étant également issu de la dégradation de la simazine. Les mesures antérieures des produits phytosanitaires effectuées sur différentes stations du site d'étude ont montré que la DEA et la DIA étaient présentes dans les eaux à des niveaux égaux, voire supérieurs à ceux des molécules parentes (Dubernet *et al.*, 2004; Lesclaux, 2002).

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques et écotoxicologiques des principales triazines.

	Atrazine	Simazine	Terbuthylazine
log K _{ow}	2,61	2,18	3,21
K _{oc}	55-135	103-377	166-443
Solubilité (mg.L ⁻¹)	33	6,2	11,5
Demi-vie (jours)	40	60	46
Stabilité dans l'eau	Stable à tout pH	1-14 j (hydrolyse) 30-100 j (photolyse)	Stable à tout pH
PNEC ^a (µg.L ⁻¹)	0,3	0,3	N.D. ^b

^a Predicted No Effect Concentration.

^b Non déterminé.

1.2.2. Familles des phénylurées et des chloroacétanilides

Le Tableau 2 synthétise les principales caractéristiques de ces deux familles chimiques dans l'environnement. Le diuron, l'isoproturon et l'alachlore sont mentionnés dans l'annexe X de la DCE (2000/60/EC). Les phénylurées ont subi des restrictions progressives d'usage (diminution des doses appliquées et utilisation en association uniquement). L'isoproturon et le linuron sont principalement utilisés pour le désherbage des cultures de blé et d'orge d'hiver et le diuron pour le traitement des vignes. La dégradation dans les sols et les sédiments aboutit à la formation de produits désalkylés tels que la 1-(3,4-dichlorophényl)-3-(méthyl)-urée (DCPMU) pour le diuron ou encore la 1-(4-isopropylphényl)-3-(méthyl)-urée (IPPMU) pour ce qui est de l'isoproturon. Au niveau des chloroacétanilides, le S-métolachlore et l'acétochlore sont majoritairement utilisés pour désherber les cultures de maïs alors qu'une interdiction récente de l'alachlore a été imposée (délai d'utilisation fixé au 31/12/2007).

Tableau 2. Caractéristiques physicochimiques et écotoxicologiques des principales phénylurées et de l'alachlore.

	Diuron	Isoproturon	Linuron	Alachlore
log K _{ow}	2,68	2,87	3,20	2,80
K _{oc}	480	80-230	400	102-150
Solubilité (mg.L ⁻¹)	42	70	64	135
Demi-vie (jours)	90-180	12-45	60	30
Stabilité dans l'eau	Stable à tout pH	Stable à tout pH	Stable à tout pH	Stable à tout pH
PNEC (µg.L ⁻¹)	0,2	0,3	0,7	0,3

I.3. Les différentes techniques d'échantillonnage

1.3.1. Les techniques d'échantillonnage des pesticides

Afin d'obtenir une estimation quantitative fiable de la teneur en pesticides dans l'environnement aquatique, deux techniques d'échantillonnage sont actuellement envisageables : l'échantillonnage « actif » et l'échantillonnage « passif ». Nous tenons dans

cette partie à détailler les principales caractéristiques de ces deux techniques ainsi que leurs limites d'utilisation.

1.3.2. Les techniques d'échantillonnage « actif »

Ces techniques d'échantillonnage sont utilisées actuellement par les différents réseaux de suivi de la qualité des eaux de surface (RNB, DASS, etc.). Il existe trois types d'échantillonnage « actif » différents :

- ponctuel,
- automatique intégré à pas de temps fixe,
- automatique intégré à volume passé fixe.

L'échantillonnage ponctuel

Le prélèvement ponctuel donne une « image » à un instant t de la qualité de l'eau, plus l'intervalle de temps entre deux prélèvements sera grand et plus l'image sera « floue ». Dans le cas de petits hydrosystèmes tels que le bassin du Ruiné (5,5 km²), les variations de débits peuvent être brutales, entraînant ainsi de fortes fluctuations des concentrations en pesticides (Dubernet *et al.*, 2006b). Plus la fréquence d'échantillonnage sera lâche et moins les concentrations mesurées reflèteront la réalité des transferts de produits phytosanitaires. Par exemple, lorsque les concentrations en produits phytosanitaires sont momentanément plus élevées en période de crue, alors les erreurs concernant leurs évaluations sont importantes. La Figure 1 illustre ces propos. Elle est établie à partir d'une chronique mensuelle, sur la base de la prise hebdomadaire d'un échantillon ponctuel. Durant cette période, une succession de crues a été enregistrée. Le premier échantillon a été pris en fin de pic de la première crue, le deuxième également, le troisième dans une phase de débit stabilisé dans laquelle on peut raisonnablement penser que les niveaux de concentration sont situés dans ce que l'on a coutume d'appeler le bruit de fond. Le quatrième prélèvement se situe après un événement hydrologique de moindre importance et le dernier à nouveau dans une période de débit stabilisé. Dans tous les cas aucun prélèvement n'a pu montrer des concentrations en concordance avec la réalité de la situation hydrologique. Entre deux prélèvements, un pic de pollution relativement fugace peut se produire et donc passer inaperçu. Le meilleur moyen de s'assurer qu'aucun événement important n'est passé à travers le pas de temps consisterait bien évidemment à augmenter la fréquence de l'échantillonnage. Cependant, on se heurte vite à un

problème majeur : le nombre d'échantillons à traiter peut vite devenir ingérable et le coût des analyses prohibitif.

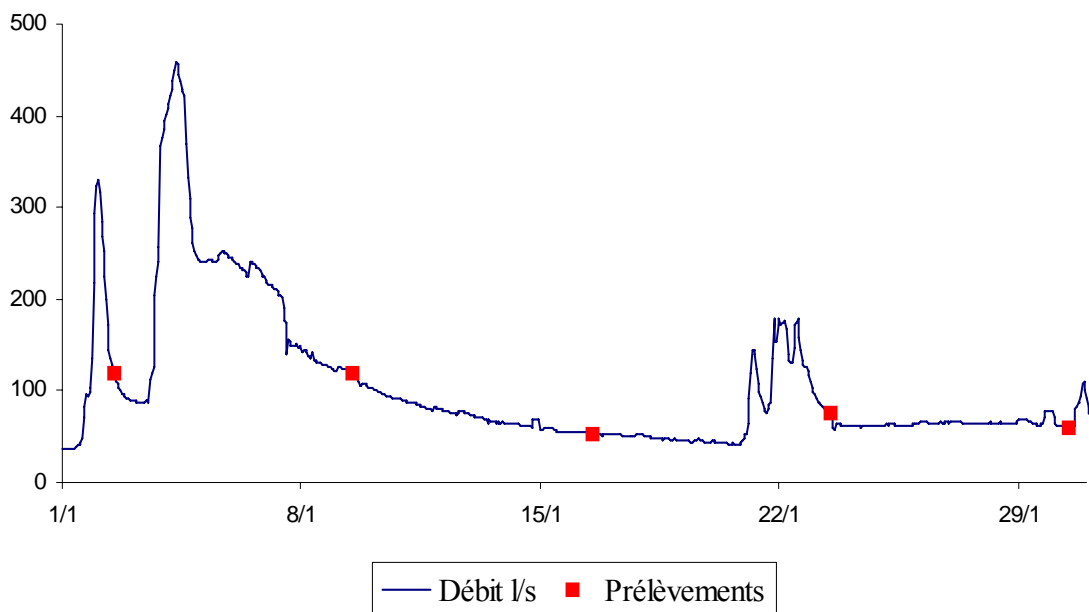


Figure 1. Représentativité de prélèvements ponctuels hebdomadaires par rapport aux variations de débit (bassin versant du Ruiné) (Dubernet *et al.*, 2006b).

L'échantillonnage automatique intégré à pas de temps fixe ou à volume passé fixe

L'échantillonnage intégré à pas de temps fixe va rassembler dans un même contenant une série de prélèvements indépendamment des variations de débit de la rivière. La Figure 2 représente le positionnement des échantillons composites prélevés toutes les heures durant une semaine (Dubernet *et al.*, 2006b). Dans ce cas de figure, la représentativité de la masse d'eau échantillonnée est largement meilleure. Toutefois, les montées et les descentes de crue ont le même poids bien que les concentrations des pesticides ne soient pas réparties de façon identique. L'échantillonnage intégré proportionnel aux volumes passés rassemble dans un même contenant une série de prélèvements prenant en compte les variations de débit. On obtient dans ce cas un échantillon véritablement représentatif de la masse d'eau écoulée et particulièrement fiable pour les calculs de flux. En terme de concentration, l'échantillonnage intégré à pas de temps fixe fournit une valeur moyenne peu différente de celle qu'on obtient avec un échantillonnage intégré à volume passé fixe dès lors qu'on utilise un pas de temps suffisamment court (un pas de temps horaire pour un échantillon intégré hebdomadaire par exemple).

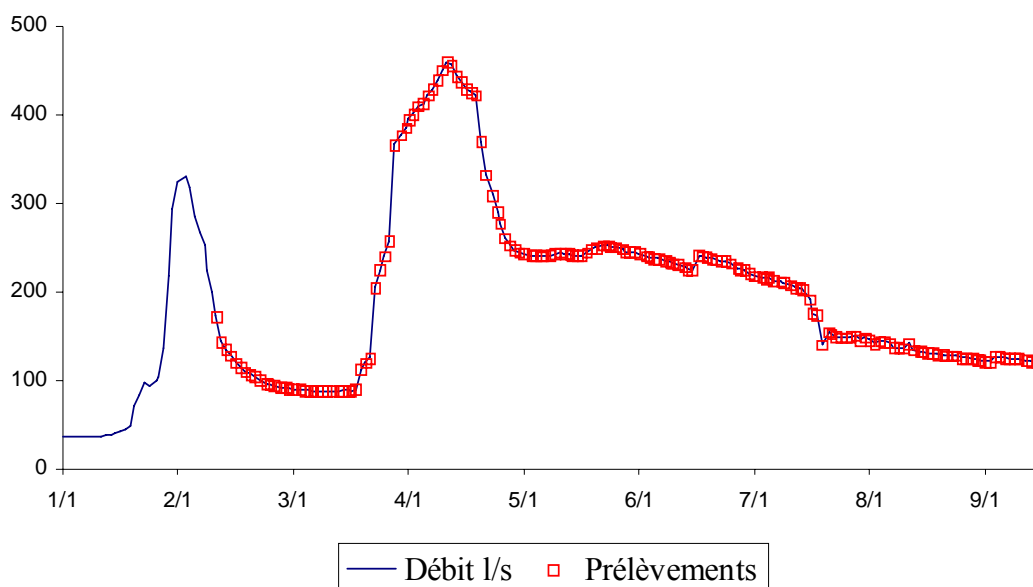


Figure 2. Fréquence des prélèvements pour un échantillonnage à pas de temps fixe ou à volume fixe (bassin versant du Ruiné) (Dubernet *et al.*, 2006b).

Toutefois, l'échantillonnage automatique intégré à pas de temps fixe ou à volume fixe présente certains inconvénients :

- il est financièrement et techniquement difficile d'équiper tous les points de prélèvement d'un même bassin versant, ce qui implique généralement le choix de quelques stations jugées a priori comme représentatives et pour lesquelles des données hydrométriques peuvent être acquises simultanément ou fournies par les réseaux de surveillance,
- en raison d'une stabilité variable (hydrolyse) et d'une perte des composés par adsorption sur les parois du contenant, l'échantillonnage intégré ne peut excéder une semaine,
- enfin, la somme des échantillons composites (environ 170 pour des prélèvements horaires sur une semaine) entraîne une dilution qui nécessite une détection performante afin d'atteindre des seuils de quantification suffisamment bas lors de l'analyse de traces ($< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$).

A cause de ces limites, il est nécessaire de disposer d'une technique alternative permettant de préconcentrer *in situ* les analytes et d'obtenir de façon simple et fiable un échantillonnage intégré sur des périodes bimensuelles, voire mensuelles. C'est pour répondre à ces besoins que nous avons envisagé l'étude et l'utilisation des échantillonneurs passifs.

I.3.3. Les techniques d'échantillonnage « passif »

Les échantillonneurs passifs accumulent les micropolluants organiques ou inorganiques au cours du temps, ce qui permet d'accéder à un échantillonnage intégré et à une détection à l'état de trace. La Figure 3 montre le développement de ces dispositifs jusqu'en 2001 (Stuer-Lauridsen, 2005). Différents types d'échantillonneurs passifs ont été utilisés afin de caractériser l'ambiance toxique dans les environnements aquatiques. Parmi les premiers dispositifs, on a les Diffusion Gradient in Thin-film (**DGT**) qui ont été développés spécifiquement pour l'échantillonnage des métaux labiles. Concernant les micropolluants organiques, les Semi-Permeable Membrane Devices (**SPMD**) ont été mis au point dès le début des années 90 par l'USGS (Huckins *et al.*, 1993; Prest *et al.*, 1992) puis d'autres dispositifs, tels que les Polar Organic Chemical Integrative Samplers (**POCIS**) (Alvarez *et al.*, 2004) et les **chemcatchers** (Kingston *et al.*, 2000; Vrana *et al.*, 2006), ont été plus récemment développés afin d'échantillonner les composés organiques polaires.

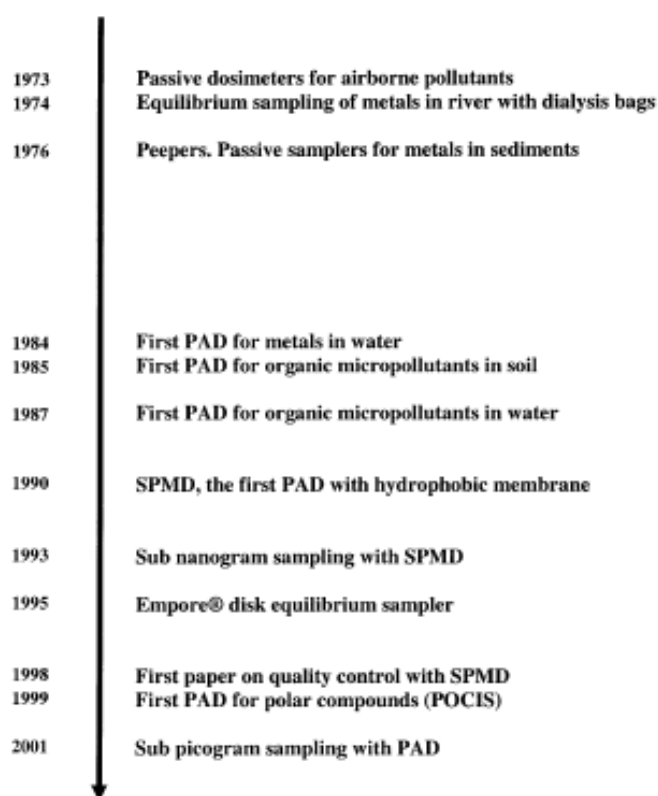


Figure 3. Développement des échantillonneurs passifs (PAD) au cours du temps (Stuer-Lauridsen, 2005).

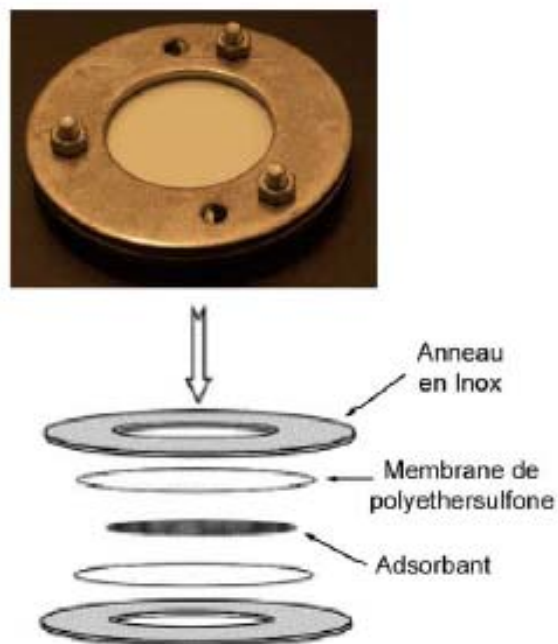
Le « Semipermeable Membrane Device »

Il s'agit d'un tube plat de polyéthylène renfermant une fine couche lipidique constituée exclusivement de la trioléine (Huckins *et al.*, 1993). Les SPMD sont exposés dans les milieux aquatiques selon des durées variables allant de quelques heures à plusieurs jours. La forte capacité de ces dispositifs à concentrer les micropolluants organiques apolaires offre de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau. En effet, cette technique permet de réaliser une mesure intégrative ainsi qu'une diminution des limites de détection (inférieure au ng.L^{-1}) concernant les contaminants présents dans un environnement donné. Il faut noter que les membranes de polyéthylène des SPMD possèdent une porosité de 10 Å environ, ce qui confère au dispositif une sélectivité vis-à-vis de la fraction échantillonnée. En effet, la membrane étant semi-perméable, elle n'autorise que l'échantillonnage des molécules hydrophobes de petite taille (HAP, PCB, etc.) contenues dans la fraction dissoute. De plus, de par ses propriétés, ce type de membrane est sujet au développement de biofilms qui perturbent les phénomènes de diffusion et, par conséquent, les cinétiques d'accumulation.

Le « Polar Organic Chemical Integrative Sampler »

L'étude des substances plus polaires ($\log K_{ow} < 3$) a amené le développement de nouveaux dispositifs tels que les POCIS (de Llasera *et al.*, 2005). En effet, certains herbicides, ainsi que leur produits de dégradation, sont particulièrement hydrophiles, ce qui rend leur isolement délicat au moyen de technique d'extraction classiques par des solvants organiques ou sur phase solide du type C_{18} (Dubernet *et al.*, 2006b). Il existe donc de réelles difficultés au niveau des étapes d'extraction et de pré-concentration de composés très polaires ($\log K_{ow} < 2$) tels que le glyphosate, les tricétones, les métabolites des triazines (composés désalkylés) ou encore les sulfonilurées. Certaines études ont montré l'intérêt des POCIS par rapport aux techniques de prélèvement classiques (de Llasera *et al.*, 2005; Petty *et al.*, 2004) et leur capacité à échantillonner des herbicides tels que l'atrazine, le diazinon, le diuron ou encore l'isoproturon (de Llasera *et al.*, 2005). Les POCIS renferment un certain type d'adsorbant. Celui-ci est piégé entre deux membranes de polyéthersulfone, elles mêmes étant maintenues par deux anneaux plats en inox (Figure 4). Les membranes de polyéthersulfone ont été choisies pour leur relative « inertie » chimique qui limite les interactions avec les substances polaires mais également pour leur résistance à la formation de biofilms. En revanche, comme

pour les SPMD, la porosité de 0,1 μm de ces membranes limite l'échantillonnage à la fraction dissoute. Il existe deux conditionnements selon la nature de l'adsorbant : les « pharmaceutiques » (adsorbant du type Oasis HLB) qui sont plutôt dédiés à l'échantillonnage de résidus médicamenteux ou d'hormones et les « pesticides » (mélange triphasique d'isolute ENV+ et d'amborsorb 1500 dispersés sur des SX3 BioBeads) qui ont été initialement développés pour l'échantillonnage des composés éponymes (de Llasera *et al.*, 2005). Aux cours de travaux antérieurs (Dubernet *et al.*, 2006b), nous avons montré que les POCIS « pharmaceutiques » étaient plus efficaces que les POCIS « pesticides » afin d'échantillonner certains herbicides (diuron et linuron par exemple) et équivalents pour les tous les autres composés appartenant aux familles des triazines, des phénylurées et des chloroacétanilides. Nous avons donc utilisé exclusivement le conditionnement du type « pharmaceutique » au cours de cette étude.



1.3.4. Élément de conception des POCIS et modèles cinétiques

L'échantillonnage « passif » est une technique basée sur les mécanismes de diffusion des polluants du milieu aquatique vers la phase réceptrice du dispositif. Cette phase réceptrice peut être un liquide (SPMD) ou un adsorbant microporeux (POCIS et Chemcatchers) (Gorecki & Namiesnik, 2002; Vrana *et al.*, 2005).

Les dispositifs du type POCIS renferment environ 200 mg d'adsorbant. L'accumulation des contaminants organiques au niveau de la phase solide du POCIS peut être décrite par une cinétique du premier ordre à condition d'avoir des échanges isotropes. Dans ce modèle on associe le système à deux compartiments (la phase aqueuse et la phase solide) avec un phénomène de diffusion entre les deux compartiments contrôlé par l'interface eau-membrane et le transfert à travers la membrane (Miège *et al.*, 2004). L'accumulation des analytes à l'intérieur de l'échantillonneur passif est supposé proportionnelle à la concentration dans l'eau C_w ($\mu\text{g.L}^{-1}$) alors que la désorption des mêmes composés est supposée proportionnelle à la concentration dans la phase solide C_{POCIS} ($\mu\text{g.g}^{-1}$) :

$$(1) \quad \frac{dC_{\text{POCIS}}}{dt} = k_u C_w - k_e C_{\text{POCIS}}$$

Les constantes cinétiques k_u ($\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ou $\text{mL.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$) et k_e (j^{-1}) correspondent respectivement à l'accumulation et la désorption de chaque analyte. La solution générale de l'équation 1 est donnée par :

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

La constante cinétique de désorption, nommée parfois constante cinétique d'échange, est définie par :

$$(3) \quad k_e = \frac{\alpha_g}{K_{sw}} \times \frac{A}{M_{\text{POCIS}}}$$

Où K_{sw} , A et M_{POCIS} correspondent respectivement au coefficient de partage eau-POCIS (comprenant l'adsorbant et la membrane) en $mL.g^{-1}$, à l'aire de la membrane (cm^2) et à la masse de l'adsorbant (g). Le terme α_g représente le coefficient global de transfert de masse. Il peut être assimilé au coefficient de transfert à travers la couche limite de l'interface eau-membrane (α_w) et/ou au coefficient de transfert à travers la membrane (α_m) (Huckins *et al.*, 1999). Ce modèle a été développé dans le cas des SPMD qui sont constitués d'une membrane semi-perméable caractérisée par des diamètres des pores inférieurs à 10 Å. Concernant les POCIS, on a une membrane microporeuse et le diamètre des pores est de 0,1 μm , c'est-à-dire plus de 100 fois plus grand que le diamètre des pores de la membrane en polyéthylène des SPMD. Dans ce cas, on ne peut négliger le transfert à travers les pores. Le coefficient de transfert à travers les pores de la membrane est désigné par α_p . Si on développe l'ensemble des coefficients de transfert, on a :

$\alpha_w = D_w / l_w$ avec D_w le coefficient de diffusion ($cm^2.j^{-1}$) à travers la couche limite de l'interface eau-membrane et l_w l'épaisseur (cm) de cette même couche limite ;

$\alpha_w = D_p / \phi_p$ avec D_p le coefficient de diffusion ($cm^2.j^{-1}$) dans l'eau interstitielle et ϕ_p la longueur des pores de la membrane (cm) incluant un coefficient de tortuosité ou d'obstruction γ ;

$\alpha_m = K_{MW} (D_m / l_m)$ avec K_{MW} étant la constante de partage eau-membrane, D_m le coefficient de diffusion ($cm^2.j^{-1}$) à travers la membrane, puis l_m l'épaisseur (cm) de la membrane.

On peut ensuite réécrire l'équation 3 avec les différents termes :

$$(4) \quad k_e = \left(\frac{D_w}{l_w} + \frac{D_p}{\phi_p} + K_{mw} \frac{D_m}{l_m} \right) \times \frac{A}{K_{sw} M_{POCIS}}$$

Selon cette relation, la désorption, comme l'accumulation, est contrôlée par l'interface eau-membrane (α_g tend vers D_w / l_w) et/ou par la membrane elle-même (α_g tend vers D_p / ϕ_p et $K_{MW} (D_m / l_m)$). Parmi les facteurs influant sur la diffusion à travers la couche limite de l'interface eau-membrane, on a la température ainsi que l'hydrodynamisme. En théorie (Alvarez *et al.*, 2004), D_w augmente au maximum de 50 % lorsque la température passe de 10 à 20 °C ou de 20 à 30 °C. En revanche, on observe une diminution considérable de l_w avec la vitesse du courant, ce qui peut entraîner un accroissement de 300 à 600 % de k_u et de k_e lorsqu'on passe d'un milieu calme vers un milieu turbulent. Quant à la diffusion dans la membrane et ses

pores, on note l'influence de la température ainsi que la résistance au passage des polluants lors de la formation d'un biofilm. L'hydrodynamisme est peu influant au niveau de la diffusion dans les pores car, même dans un milieu turbulent, l'eau interstitielle est considérée comme statique (Alvarez *et al.*, 2004) quelques heures après l'immersion, une fois que la membrane et l'adsorbant sont totalement mouillés. Par ailleurs, on peut raisonnablement supposer que le transfert à travers la membrane est essentiellement réalisé via les pores et non à travers la membrane elle-même comme dans le cas des SPMD. Ainsi, le terme α_m devient négligeable devant α_p et le coefficient global de transfert de masse se réduit à $\alpha_g = D_w/l_w + D_p/\phi_p$. Les travaux les plus récents (Alvarez *et al.*, 2004; Macleod *et al.*, 2007; Vermeirssen *et al.*, 2008) ont montré que les cinétiques d'accumulation et de désorption sont probablement contrôlées par l'interface eau-membrane pour les composés hydrophiles ($\log K_{ow} < 4$), ce qui revient à dire que les effets de la température et du biofouling sont secondaires et que l'échantillonnage est majoritairement influencé par la vitesse du courant.

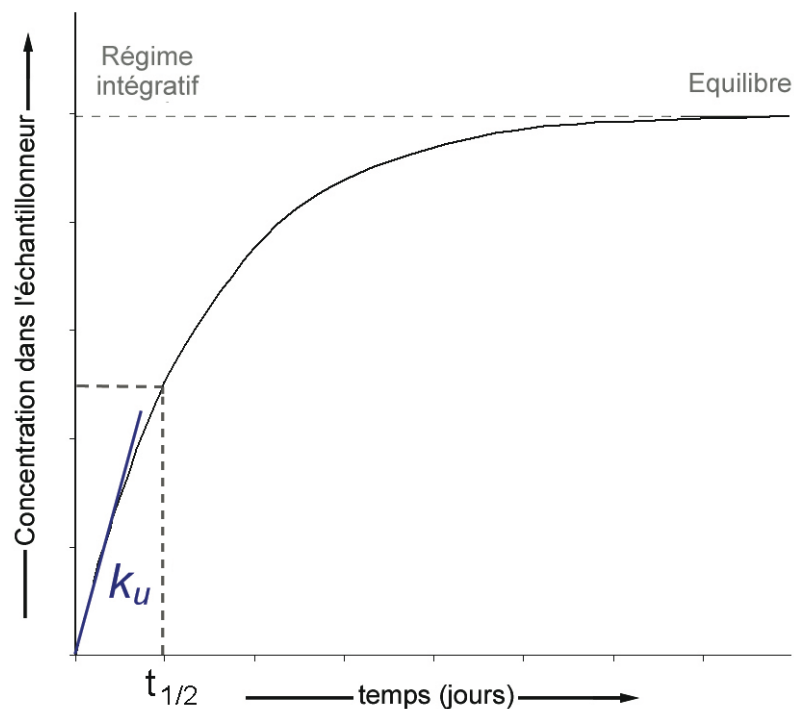


Figure 5. Cinétique et régimes d'accumulation (intégratif et équilibre) des analytes (Vrana *et al.*, 2005).

On distingue deux régimes d'accumulation durant l'exposition des échantillonneurs passifs (Vrana *et al.*, 2005). Le premier régime ($t \leq t_{1/2}$) est considéré comme intégratif puisque la cinétique d'accumulation des analytes est pseudo-linéaire. Le second régime est curvilinéaire, puis stationnaire, ce qui correspond à un équilibre thermodynamique (Figure 5).

Cet équilibre intervient après une durée d'exposition suffisamment longue ($t \gg t_{1/2}$) et dans ce cas l'équation 1 se réduit à l'expression suivante :

$$(5) \quad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = 0$$

La solution évidente de l'équation 5 permet d'estimer pour chaque analyte le coefficient de partage K_{sw} (mL.g^{-1}) entre l'adsorbant et l'eau :

$$(6) \quad K_{sw} = \frac{C_{POCIS}}{C_w} = \frac{k_u}{k_e}$$

Lorsque $t \leq t_{1/2}$, soit encore $t \leq (\ln 2)/k_e$, alors l'accumulation est linéaire. Dans ce cas, le POCIS est assimilé à un échantillonneur intégratif et l'équation 1 peut se simplifier ainsi :

$$(7) \quad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = k_u C_w$$

L'accumulation des analytes suit une cinétique d'ordre 0 (k_u correspondant à la pente à l'origine ; Figure 5) et nous pouvons utiliser la relation suivante :

$$(8) \quad C_{POCIS} = C_w k_u t$$

En théorie, le régime intégratif peut durer au minimum quatre semaines si $k_e \leq 0,025 \text{ j}^{-1}$. Si on introduit la masse de l'adsorbant M_{POCIS} , nous pouvons réarranger l'équation 8 afin d'obtenir une relation simple dans laquelle on fait intervenir le taux d'échantillonnage R_s (L.j^{-1} ou mL.j^{-1}) au lieu de la constante cinétique d'accumulation k_u :

$$(9) \quad C_{POCIS} = \frac{C_w R_s t}{M_{POCIS}}$$

$$(10) \quad R_s = \alpha_g A$$

Le taux d'échantillonnage R_s établit un lien direct entre la quantité de composé retenue par le POCIS et sa concentration dans le milieu aqueux. Cependant, R_s dépend de α_g (équation 10), ainsi ce terme est soumis à l'effet de la température, de l'hydrodynamisme et, dans une moindre mesure, à l'influence de la formation d'un biofilm sur la surface de la membrane. Par conséquent, lors de l'étalonnage des POCIS en laboratoire (détermination des R_s et du domaine de linéarité des cinétiques d'accumulation), l'ensemble de ces paramètres doivent être contrôlés.

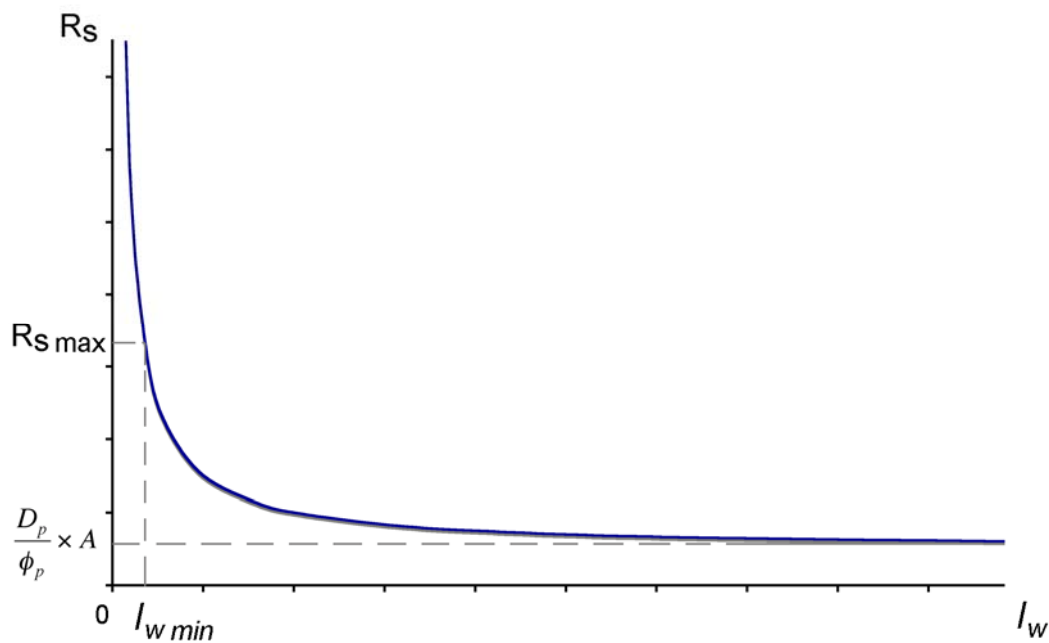


Figure 6. Variation du taux d'échantillonnage R_s avec l'épaisseur de la couche limite eau-membrane l_w .

Nous pouvons voir dans la Figure 6 que $R_s = D_p \cdot A / \phi_p$ lorsque l_w tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque la vitesse du courant est nulle. Si la turbulence du milieu augmente, alors la couche limite s'amincit et le taux d'échantillonnage s'accroît rapidement. Ce paramètre tend toutefois vers une valeur limite ($R_s \max$) lorsque l_w tend vers une valeur minimale ($l_w \min$). Dans ce cas l'accroissement de la vitesse du courant n'a plus d'influence sur le taux d'échantillonnage et on obtient $R_s \max = D_w \cdot A / l_w \min$. Ces valeurs $R_s \max$ sont encore inconnues pour les analytes échantillonnés par les POCIS. Cependant, pour un échantillonneur passif constitué d'un adsorbant polaire (disques Empore SDB-RPS), il a été montré que la quantité de composés hydrophiles accumulés devenait progressivement indépendante de la vitesse du courant lorsque celle-ci était supérieure à $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (Vermeirssen *et al.*, 2008).

Tableau 3. Constantes cinétiques d'accumulation (k_u) et taux d'échantillonnages (R_s) obtenus lors de l'étalonnage en laboratoire pendant 21 jours (Mazzella *et al.*, 2007). Les eaux contenues dans les microcosmes ont été dopées avec 1-2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de chacun des herbicides et une vitesse de courant d'environ 2-3 cm.s^{-1} a été appliquée. Les composés sont classés par ordre croissant d'hydrophobicité ($\log K_{ow}$ allant de -1 à 5,34).

Herbicides	k_u ($\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	R_s (mL.j^{-1})	C.V. % ^a	Linéarité durant 21 jours ^b
Sulcotrione	0,146	29,3	23,8	0,806
Mésotrione	0,104	20,8	13,0	0,391
Nicosulfuron	0,219	43,9	3,5	0,910
DIA	0,528 ^c	105,6 ^c	16,5	0,326
DEA	0,837 ^c	167,4 ^c	16,5	0,786
Métoxuron	0,989	197,7	2,4	0,950
Simazine	1,051	210,3	0,6	0,955
DET	1,025	205,0	2,7	0,974
IPPMU	1,135	226,9	3,4	0,981
DCPMU	1,334	266,9	3,4	0,998
Atrazine	1,195	239,0	3,4	0,985
Isoproturon	1,088	217,6	4,7	0,977
Diuron	1,236	247,3	0,1	0,998
Terbuthylazine	1,253	250,7	3,8	0,994
Linuron	1,179	235,9	0,4	0,996
Acétochlor	1,126	225,2	7,2	0,989
Ioxynil	0,884	176,8	6,2	0,971
Pendiméthaline	0,332 ^d	66,3 ^d	11,8	-
Trifluraline	0,574 ^d	114,8 ^d	20,7	-

^a Coefficients de variation des R_s (duplicats réalisés dans deux microcosmes indépendants).

^b Coefficients de corrélation des régressions linéaires.

^c Échantillonnage curvilinéaire sur 21 jours. Les k_u et R_s ont été déterminés durant les 10 premiers jours.

^d Composés non détectés dans l'eau au-delà d'une semaine. Les k_u et R_s ont été déterminés durant les 5 premiers jours.

L'étalonnage des POCIS selon les conditions maîtrisées du laboratoire fournit des informations sur le fonctionnement et le domaine d'application de ces dispositifs (Tableau 3). Toutefois, les taux d'échantillonnage R_s qui en découlent ne peuvent être directement appliqués lors d'étude *in situ*. En effet, les conditions environnementales rencontrées sur le terrain, avec notamment l'influence de la vitesse du courant comme on l'a vue précédemment,

peuvent fortement affecter les taux d'échantillonnage. Il en résulte souvent une surestimation ou une sous-estimation assez importante des concentrations intégrées réelles lorsque les vitesses de courant qui ont été appliquées lors de l'étalonnage et celles observées *in situ* diffèrent fortement (Petty *et al.*, 2000; Vrana *et al.*, 2006). Afin de corriger les variations induites par les conditions environnementales, on utilise au moins un composé de référence et de performance (PRC). Ces composés sont introduits à l'intérieur de l'échantillonneur passif avant immersion, puis on étudie les cinétiques de désorption de ces composés au cours du temps (Booij *et al.*, 2002). Dans le cas d'échanges isotropes, la désorption des PRC suit une loi cinétique d'ordre 1 (équations 11 et 12). L'accumulation d'un analyte dans un SPMD est généralement corrélée avec la désorption du PRC correspondant (la même molécule deutériée par exemple). Ainsi, lors d'une exposition *in situ* au cours de laquelle le biofouling est élevé (Figure 7), on observe simultanément une chute de la cinétique d'accumulation des analytes et de la désorption d'un PRC donné.

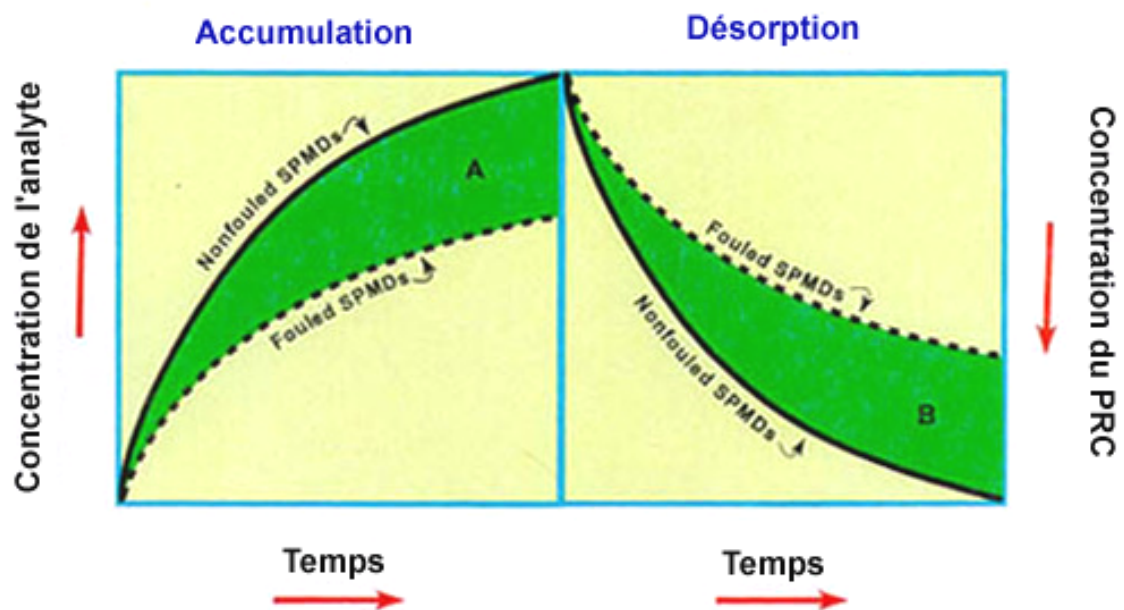


Figure 7. Cinétiques d'accumulation d'un analyte et de désorption du PRC pour un échantillonneur passif du type SPMD dans les conditions du laboratoire (Nonfouled SPMDs) et sur le terrain (Fouled SPMDs).

Les approches basées sur l'utilisation de PRC ont été appliquées avec succès en ce qui concerne les SPMD (Huckins *et al.*, 2002). Les PRC sont des composés non interférents et absents du milieu (molécules deutériées) dont la désorption durant la période d'exposition est suffisamment importante afin d'estimer leur constante k_e :

$$(11) \quad \frac{dC_{POCIS}}{dt} = -k_e C_{POCIS}$$

$$(12) \quad \frac{C_{POCIS}}{C_{POCIS0}} = e^{-k_e t}$$

C_{POCIS0} étant la concentration initiale de chaque PRC et C_{POCIS} la concentration restante après une exposition de durée t . Selon des travaux antérieurs (Petty *et al.*, 2004), après avoir déterminé pour un PRC donné la désorption en laboratoire ($k_{e \text{ PRC (cal)}}$) puis sur le terrain ($k_{e \text{ PRC (in situ)}}$), il est alors possible d'apporter pour chaque analyte un terme correctif aux taux d'échantillonnage estimés en laboratoire ($R_{s \text{ (cal)}}$). La correction des taux d'échantillonnage ($R_{s \text{ (corr)}}$) sont obtenus à partir de la relation suivante :

$$(13) \quad R_{s \text{ (corr)}} = \left(\frac{k_{e \text{ PRC (in situ)}}}{k_{e \text{ PRC (cal)}}} \right) \times R_{s \text{ (cal)}}$$

Si le PRC est convenablement choisi, alors $R_{s \text{ (corr)}}$ sera très proche du taux d'échantillonnage réel $R_{s \text{ (in situ)}}$. Il faut noter que l'on peut très bien remplacer dans l'équation 13 les termes $R_{s \text{ (corr)}}$ et $R_{s \text{ (cal)}}$ par $k_u \text{ (corr)}$ et $k_u \text{ (cal)}$. Cette relation dérive de l'équation 6 et, par conséquent, la principale contrainte d'une telle approche repose sur le fait que les coefficients de partage K_{sw} de chaque composé (PRC compris) doivent être stables quelles que soient les conditions environnementales (i.e. $K_{sw \text{ (in situ)}} \approx K_{sw \text{ (cal)}}$). Une difficulté supplémentaire concerne la vérification d'échanges isotropes pour les POCIS et l'obtention d'un composé pouvant être désorbé assez rapidement. En théorie les phénomènes d'adsorption (échanges anisotropes) devraient prédominer sur les phénomènes de partage (échanges isotropes) lorsque la phase réceptrice est un solide. De plus, quelques essais ont montré la forte rétention de certains herbicides à l'intérieur des POCIS, ce qui pourrait rendre l'utilisation de PRC assez délicate (Alvarez *et al.*, 2004). Toutefois, au cours d'une étude antérieure (Mazzella *et al.*, 2007), nous avons mis en évidence la forte désorption de la DIA après 10 jours d'immersion en laboratoire seulement. Dans la continuité de ces travaux, nous montrerons par la suite que les cinétiques d'accumulation et de désorption des herbicides sont principalement régies par des échanges isotropes et que nous pouvons effectivement envisager l'utilisation de la DIA en tant que seul et unique PRC.

I.4. Site d'étude et stations de prélèvement

Le site du Ruiné (Figure 8) est suivi par l'unité de recherche Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux (U.R. REBX) depuis une quinzaine d'année. Il est équipé d'un préleveur automatisé asservi au temps. Le débit du cours d'eau peut prendre des valeurs très diverses selon la saison. Les périodes d'étiage sont observées en juillet-août (quelques dizaines de litres par seconde) et les épisodes de crues sont généralement brefs et intenses avec des débits dépassant parfois 500 L/s. Cette particularité fait qu'on observe généralement des fortes fluctuations des concentrations en pesticides, ce qui est moins visible au niveau des bassins versants de plus grande dimension comme la Charente par exemple. Le bassin versant du Ruiné possède une superficie de 5,5 km² pour une surface agricole utile de 4,8 km². Le maïs et la vigne, avec respectivement 34% et 26% de la surface agricole utile (SAU), sont les cultures dominantes sur le bassin. Elles devancent le blé (20%) et le tournesol (18%). Le Ruiné est un petit cours d'eau de 6,5 km de long qui constitue un affluent rive droite du Né, lui même affluent rive gauche du fleuve Charente en aval de Cognac, à la frontière entre les départements de la Charente et la Charente-Maritime.

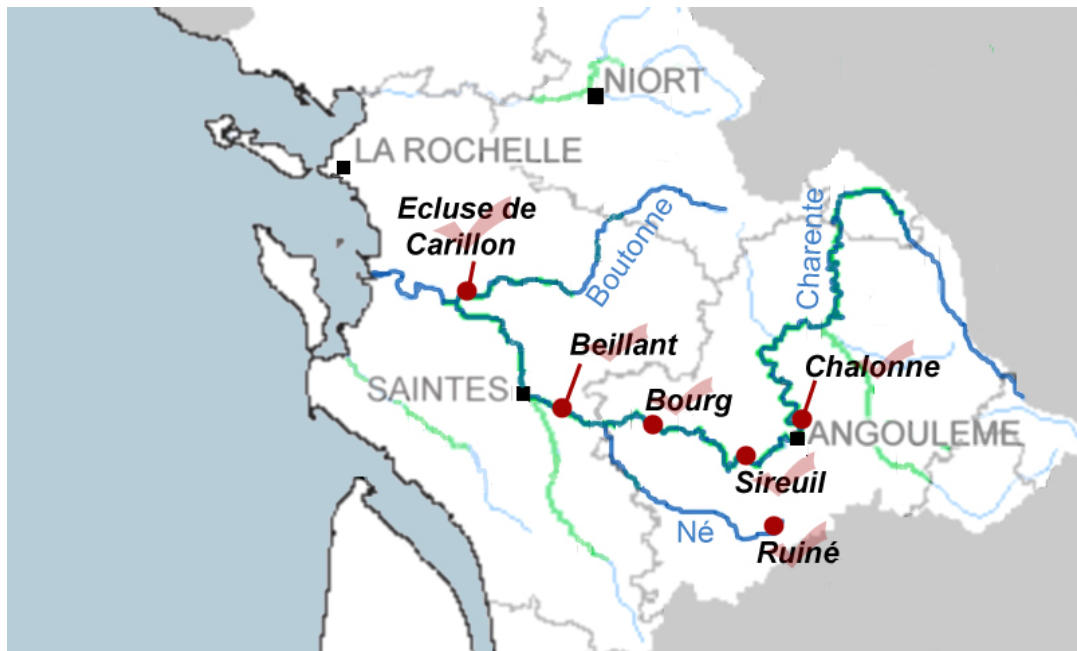


Figure 8. Localisation des stations de prélèvement sur le bassin versant charentais. Les stations du Ruiné et de Beillant sont équipées de préleveurs automatisés à pas de temps fixe.

Le suivi de la Charente moyenne, mis en place depuis 1992, s'appuyait initialement sur cinq points de prélèvement échantillonnés ponctuellement selon une fréquence mensuelle : Chalonne, Nersac, Sireuil, Bourg sur Charente et Brives sur Charente. Les concentrations mesurées en nutriments, herbicides et leurs principaux métabolites, pouvaient être relativisées en fonction des débits mesurés en continu à Jarnac. Un échantillonnage intégré hebdomadaire était également réalisé au moyen d'un préleveur installé sur la partie aval de la Charente, à Saint-Savinien. Suite à l'abandon en 2006 par la DIREN Poitou-Charentes de la station débitmétrique de Saint-Savinien, ce point a été déséquipé au profit de station de Beillant, localisée plus en amont au niveau de Saintes, pour laquelle nous disposons des chroniques de débit mesurées par le Service de Prévision des Crues Littoral-Atlantique. La station de Beillant est située dans une zone représentative de grands cours d'eau aux fluctuations hydrologiques plutôt tamponnées. Cette station est équipée d'un préleveur automatique à pas de temps régulier depuis le 17 septembre 2007. Seuls des prélèvements ponctuels hebdomadaires ont été assurés avant cette date (Tableau 4).

Tableau 4. Fréquences et types de prélèvements réalisés sur les différentes stations du site d'étude.

Stations	Ruiné	Beillant (Charente)	Ecluse de Carillon (Boutonne)	Bourg (Charente)	Sireuil (Charente)	Chalonne (Charente)
Types d'échantillonnage	Intégré*		Ponctuel			
Fréquences des échantillonnages	Hebdomadaire			Mensuel		

* Le préleveur automatique de Beillant a été opérationnel qu'à partir du 17 septembre 2007.

Les POCIS ont été déployés sur le site du Ruiné au mois d'avril 2007. Les données physico-chimiques et les analyses des pesticides seront présentées et discutées en détail pour les sites du Ruiné, de la Charente moyenne (Chalonne, Sireuil et Bourg) et aval (Beillant). Les données relatives à la Boutonne seront fournies en annexe uniquement.

II. Matériel et méthodes

II.1. Analyses Physico-chimiques

La détermination des formes de l'azote, du phosphore, de l'oxydabilité, du pH et de la conductivité a été obtenue en appliquant les normes reportées dans le Tableau 5. Les mesures de l'azote nitreux, de l'azote nitrique et de l'azote ammoniacal par analyse en flux et détection spectrométrique ont été effectuées avec un autoanalyseur Macroflux Evolution 2 (Alliance). L'azote Kjeldahl a été déterminé au moyen d'une unité de distillation automatique B-324 (Buchi). Les formes du phosphore ont été dosées au moyen d'un spectromètre UV-visible Lambda 2 (Perkin-Elmer) après minéralisation des échantillons.

Tableau 5. Paramètres physicochimiques et chimie générale

Paramètres	Limites de quantification	Normes
pH	-	NF T 90-008
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	-	NF EN 27888
Matières en suspension (mg/L)	2	NF EN 872
Oxydabilité (mg/L)	0,05	NF EN ISO 8467
Nitrates (mg/L)	0,07-0,3	NF EN ISO 13395
Nitrites (mg/L)	0,002-0,005	NF EN ISO 13395
Azote Kjeldahl (mg/L)	0,2	NF EN 25663
Azote organique (mg/L)	0,2	NF EN ISO 13395
Azote minéral (mg/L)	0,08	NF EN ISO 13395
Ammonium (mg/L)	0,005	NF EN ISO 11732
Orthophosphates (mg/L)	0,005	NF T 90-023
Phosphore total eau brute (mg/L)	0,02-0,05	

II.2. Réactifs et solvants

- Echantillonneur 6712, TELEDYNE ISCO (Etats-Unis),
- Les POCIS « pharmaceutiques » et les anneaux en inox sont fournis par Exposmeter (Suède),
- L'adsorbant Oasis HLB en vrac (60 μm) et les cartouches Oasis HLB (6 ml, 500 mg, 60 μm) pour extraction sur phase solide (SPE) proviennent de chez Waters (France),
- Les tubes vides de 1 ml pour SPE et les frittés en polyéthylène sont fournis par Supelco (France),
- Les membranes de Polyéthersulfone (PES) SUPOR 100 (porosité de 0,1 μm et diamètre de 90 mm) sont fournies par Pall (France),

- Les filtres en fibre de verre GF/F (porosité de 0,7 µm et diamètre de 90 mm) sont fournis par Whatman (France),
- L'acétonitrile, le méthanol et l'eau ultrapure (grade HPLC) ont été achetés auprès de ICS-SCIENCE Groupe (France),
- Les étalons d'herbicides (purs à 98-99 %) ont été fournis par Cluzeau Info Labo (France) : amétryne, atrazine, cyanazine, DEA, terbuthylazine-déséthyl (DET), DIA, irgarol 1051, prométryne, propazine, simazine, terbuthylazine, terbutryne, chlortoluron, diuron, 1-(3,4-dichlorophényl)-3-(méthyl)-urée (DCPMU), 1-(3,4-dichlorophényl)-urée (DCPU), fénuron, isoproturon, 1-(4-isopropylphényl)-3-(méthyl)-urée (IPPMU), 1-(4-isopropylphényl)-urée (IPPU), linuron, métobromuron, métoxuron, monolinuron, monuron, néburon, acétochlore, alachlore, métalochlore, métazachlore, atrazine D5, DEA D6, DIA D5, diuron D6, métalochlore D6.

II.3. Echantillonneur automatique

Les principaux paramètres qui définissent la programmation de l'échantillonneur automatique 6712 sont les suivants : l'intervalle de temps entre deux échantillonnages est d'une heure et le volume de chaque échantillon composite est de 50 ± 5 ml. Les heures pour le début et l'arrêt des prélèvements sont réglées de sorte à prélever 200 échantillons composites au maximum par semaine.

II.4. Etude de la désorption en laboratoire

II.4.1. Préparation des POCIS et des cartouches de référence

- Peser 5 g d'adsorbant (Oasis HLB) dans un ballon de 250 mL.
- Ajouter 25-30 ml de méthanol dopé avec 5 µg d'atrazine, de DEA, de DIA, de simazine, d'isoproturon et de métalochlore (50 µl de la solution mère à 100 mg/L) dans le ballon.
- Agiter la suspension aux ultrasons pendant 5 minutes puis éliminer le méthanol au moyen d'un évaporateur rotatif. La vitesse de rotation est de 120 t/min et la température de 50°C. Baisser la température ($\leq 40^\circ\text{C}$) et/ou réduire le vide lorsqu'il

reste peu de solvant afin d'éviter une forte ébullition qui peut entraîner la projection violente de l'adsorbant à l'intérieur de l'évaporateur rotatif.

- Sécher à l'étuve (60°C) pendant une heure l'adsorbant dopé.
- Peser ensuite 200 mg d'adsorbant dopé et le placer entre deux membranes de polyéthersulfone. L'ensemble est maintenu par deux anneaux plats en inox que l'on serre au moyen d'écrous et de boulons en inox. 8 POCIS ont été préparés de cette façon.
- Afin de tester l'homogénéité et de déterminer la concentration initiale (environ $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'adsorbant sec) du dopage, 3 cartouches de référence sont préparées au début, au cours et à la fin de la fabrication des POCIS. Pour cela, 200 mg d'adsorbant dopé sont placés directement dans des tubes SPE de 1 mL munis de frittés en polyéthylène.
- Après exposition des POCIS, nettoyer l'extérieur du dispositif (anneaux et membranes) avec de l'eau déminéralisée et en frottant doucement si nécessaire. Ouvrir chaque POCIS puis transférer les adsorbants dans autant de tubes SPE de 1 mL munis de frittés en polyéthylène. Pour ce faire, récupérer dans des béchers de 100 mL les adsorbants adhérant sur les membranes avec 25 mL d'eau ultrapure. Verser chacune des suspensions dans les tubes SPE (élimination de l'eau au moyen d'une aspiration sous vide) puis rincer de nouveau les béchers avec 10 à 20 mL d'eau ultrapure afin de récupérer les résidus d'adsorbant. Placer un fritté au dessus de l'adsorbant et sécher les cartouches ainsi préparées durant 30 minutes sous un courant d'azote.

Conserver les cartouches de référence ainsi que celles contenant les adsorbants des POCIS au réfrigérateur (4 °C) jusqu'à l'élution et l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS).

II.4.2. Dispositif expérimental

La Figure 9 schématise le fonctionnement du microcosme utilisé afin de suivre la désorption des molécules ajoutées à l'adsorbant. 2 x 4 POCIS sont immergés pendant 7, 14, 21 et 28 jours dans un aquarium de 80 L rempli avec de l'eau du robinet. Afin d'éviter la prolifération des microalgues et la formation de biofilms sur la surface des membranes, $2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfate de cuivre ont été ajoutées dans le milieu et l'expérimentation a été réalisée dans l'obscurité. Chaque POCIS a été soumis à un courant d'eau continu d'environ $2 \text{ à } 3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ au moyen d'une pompe péristaltique et d'une rampe de diffusion (milieu turbulent). La

distance entre les POCIS et la rampe était de 5 cm. Parallèlement, deux POCIS ont été exposés dans un autre microcosme contenant de l'eau du robinet et ont été soumis aux mêmes conditions expérimentales (obscurité, température constante de 17 ± 1 °C) excepté la vitesse du courant qui était nulle. L'analyse de ces deux POCIS de « contrôle » a montré une diminution quasi-négligeable des concentrations (< 10 % après 28 jours) de l'atrazine, DEA, simazine, isoproturon et métolachlore, révélant ainsi l'absence de dégradation de ces analytes dans l'adsorbant.

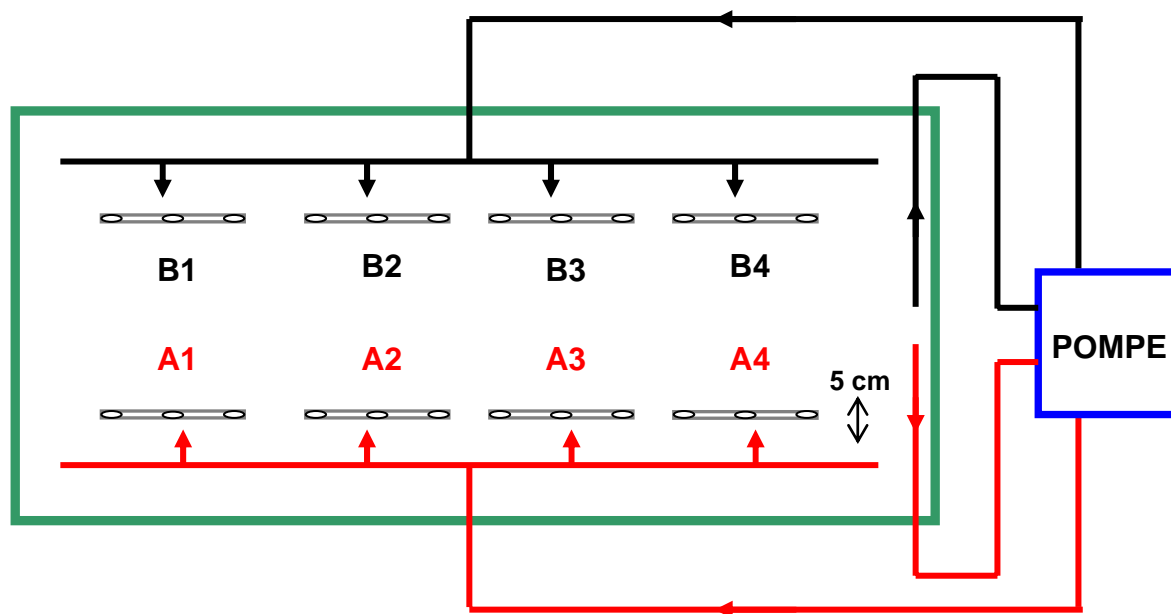


Figure 9. Schéma de fonctionnement du microcosme utilisé pour étudier la désorption des herbicides.

Tous les 7, 14, 21 et 28 jours, 2 POCIS ont été prélevés puis les adsorbants ont été récupérés comme décrit auparavant. Le Tableau 6 répertorie la position des POCIS prélevés, les dates de prélèvement, les durées d'exposition et la température de l'eau.

Tableau 6. Dates de prélèvement et positions des POCIS dans l'aquarium.

Date du prélèvement	Durée d'exposition	Positions des POCIS	T (°C)
16/03/2007	7 jours	A1+B3	16
23/03/2007	14 jours	A3+B1	17
30/03/2007	21 jours	A2+B4	18
06/04/2007	28 jours	A4+B2	18

II.5. Déploiement *in situ* des POCIS sur la station du Ruiné

Les étapes concernant la préparation des POCIS ainsi que la récupération des adsorbants sont identiques à celles décrites précédemment. Seul le dopage diffère puisque l'adsorbant destiné aux POCIS déployés sur le terrain (et les cartouches de référence correspondantes) est enrichi uniquement avec de la DIA D5 ($\sim 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'adsorbant sec). La DIA D5 est utilisée en tant que PRC aussi l'emploi de la molécule deutériée évite les problèmes d'interférence avec la DIA éventuellement présente dans les eaux naturelles.

Six POCIS dopés avec de la DIA D5 ont été disposés par paire dans des cages en polyéthylène perforées. Les cages ont été ensuite immergées dans les eaux du Ruiné du 10 avril au 2 mai 2007. Un premier duplicat a été prélevé au bout de 6 jours, les deux autres après 13 puis 22 jours. Les POCIS prélevés sur le terrain ont été conservés dans des glacières jusqu'à leur acheminement au laboratoire. Ils ont été ensuite placés au réfrigérateur ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant 24 h. En effet, il est préférable de laisser légèrement sécher l'adsorbant contenu dans les dispositifs avant leur ouverture, ce qui en facilite la récupération.

II.6. Analyse des herbicides

II.6.1. Elution des herbicides contenus dans les POCIS

Les cartouches SPE de 1 mL de référence ou contenant l'adsorbant issu des POCIS sont éluées à l'aide de 5 mL de méthanol. L'éluat est évaporé à sec sous un flux d'azote puis le résidu sec est remis en solution et récupéré au moyen de $2 \times 500 \mu\text{L}$ d'une solution eau/acétonitrile (80:20, v/v) dans un pilulier de 1,5 mL. Afin d'améliorer la précision du dosage par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse, 4 étalons internes deutériés (atrazine D5, DEA D6, diuron D6 et métalochlore D6) ont été ajoutés à chaque échantillon ($10 \mu\text{L}$ d'une solution de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). La concentration finale des étalons internes est de $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.6.2. Extraction des échantillons d'eau

Environ 500 mL d'eau de rivière (échantillons intégrés et ponctuels) sont filtrés sous vide sur des filtres en fibre de verre GF/F. Le pH du filtrat est ajusté à 7 puis on prélève 200 mL d'échantillon filtré auquel on ajoute $10 \mu\text{L}$ d'une solution de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ contenant 4 étalons deutériés (atrazine D5, DEA D6, diuron D6 et métalochlore D6). L'ajout des étalons

internes doit se faire avant l'extraction. L'extraction sous vide des échantillons est réalisée sur des cartouches SPE Oasis HLB (6 ml, 500 mg, 60 µm). Les cartouches sont initialement rincées avec 10 mL de méthanol suivi de 10 mL d'eau ultrapure. Après cette étape de rinçage et en évitant que l'adsorbant soit sec, on fait percoler 200 mL d'échantillon à travers chaque cartouche. Après extraction, on rince de nouveau l'adsorbant avec 20 mL d'eau ultrapure puis on le sèche sous un courant d'azote pendant 30 minutes. Les cartouches peuvent être conservées au réfrigérateur (4 °C) jusqu'à l'étape d'élution. L'élution est réalisée à l'aide de 5 mL de méthanol. L'éluat est évaporé à sec sous un flux d'azote puis le résidu sec est remis en solution et transféré avec 2×500 µl d'une solution eau/acétonitrile (80:20, v/v) dans un pilulier de 1,5 mL.

Tableau 7. Principaux herbicides recherchés dans le cadre de cette étude et leurs rendements d'extraction sur phase solide.

Herbicides	Familles	log K _{ow}	Rendements d'extraction ^a (C.V. %)	Limites de quantification (µg.L ⁻¹)
Amétryne	Triazine	2,98	96 (13)	0,02
Atrazine	Triazine	2,61	96 (12)	0,02
Cyanazine	Triazine	2,22	104 (11)	0,02
DEA	Triazine	1,40	73 (14)	0,02
DET	Triazine métabolite	1,98	105 (22)	0,02
DIA	Triazine métabolite	1,15	80 (13)	0,02
Irgarol 1051	Triazine	2,80	112 (9)	0,02
Prométryne	Triazine	3,51	98 (11)	0,02
Propazine	Triazine	2,93	105 (15)	0,02
Simazine	Triazine	2,18	78 (13)	0,02
Terbuthylazine	Triazine	3,21	103 (13)	0,02
Terbutryne	Triazine	3,74	110 (8)	0,02
Chlortoluron	Phénylurée	2,41	80 (11)	0,05
Diuron	Phénylurée	2,68	80 (14)	0,05
DCPMU	Phénylurée métabolite	2,46 ^b	102 (8)	0,05
DCPU	Phénylurée métabolite	2,00 ^b	122 (16)	0,05
Fénuron	Phénylurée	0,98	75 (10)	0,05
Isoproturon	Phénylurée	2,87	82 (8)	0,05
IPPMU	Phénylurée métabolite	2,63 ^b	85 (12)	0,05
IPPU	Phénylurée métabolite	2,16 ^b	99 (12)	0,05
Linuron	Phénylurée	3,20	88 (10)	0,05
Métobromuron	Phénylurée	2,38	75 (11)	0,05
Métoxuron	Phénylurée	1,64	87 (11)	0,05
Monolinuron	Phénylurée	2,30	92 (6)	0,05
Monuron	Phénylurée	1,94	85 (11)	0,05
Néburon	Phénylurée	4,15	107 (18)	0,05
Acétochlore	Chloroacétanilide	3,03	91 (17)	0,05
Alachlore	Chloroacétanilide	2,80	97 (14)	0,05
Métolachlore	Chloroacétanilide	3,13	95 (18)	0,05
Métazachlore	Chloroacétanilide	2,13	73 (13)	0,05

^a Rendements d'extraction (exprimés en pourcentages) sur phase solide obtenus à partir d'eau du robinet dopée avec 0,1 µg.L⁻¹ (n=5) ou 0,5 µg.L⁻¹ (n=10).

^b Valeurs estimées avec KowWIN (http://www.syrres.com/eSc/est_kowdemo.htm).

II.6.3. Séparation des herbicides par chromatographie liquide haute performance

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une technique de choix, pratique à mettre en oeuvre pour la recherche de nombreux herbicides dans des échantillons d'eau naturelle. En effet, elle permet, lors d'analyses multirésidus, la séparation de nombreux composés sans réactions préalables de dérivation (en chromatographie gazeuse par exemple, les phénylurées se dégradent facilement en anilines à la température d'analyse, si bien que pour pouvoir les séparer avant leur dégradation, il est nécessaire d'effectuer une dérivation pour rendre les composés moins thermolabiles).

La séparation chromatographique des herbicides et des produits de dégradation a été réalisée sur un chromatographe liquide « Finnigan SpectraSYSTEM » équipé d'un dégazeur (« SCM1000 », Finnigan SpectraSYSTEM), d'une pompe quatre solvants (« P4000 », Finnigan SpectraSYSTEM), d'un passeur/préparateur/injecteur automatique d'échantillons (« AS3000 », Finnigan SpectraSYSTEM). Le pilotage du système et l'enregistrement des résultats s'effectuent sur un ordinateur équipé du logiciel de traitement Chromquest 4.0 (Thermo). La séparation des triazines, des phénylurées et des chloroacétanilides a été réalisée par chromatographie de partage à polarité inversée avec pour phase stationnaire une colonne Spheribond ODS2 (150 x 4 mm, 3 µm) munie d'une pré-colonne C18 (10 x 4 mm, 6 µm) (Bischoff Chromatography, Allemagne). La phase mobile est initialement composée d'un mélange binaire constitué d'une solution aqueuse à 5 mM d'acétate d'ammonium et d'acétonitrile (90/10 en volume). L'élution est réalisée grâce à un gradient analytique linéaire comme indiqué dans le Tableau 8. Le volume d'injection est de 50 µl.

Tableau 8. Composition et programmation du gradient linéaire.

Temps (min.)	% ACN	% 5 mM acétate d'ammonium	Débit (mL.min ⁻¹)
0	10	90	0,5
2	10	90	0,5
18	45	55	0,5
30	80	20	0,6
33	80	20	0,6
36	10	90	0,5
40	10	90	0,5

II.6.4. Quantification et préparation des étalons

La quantification de chaque herbicide dans les échantillons d'eau et les POCIS a été réalisée au moyen d'un d'étalonnage interne. Des effets de matrice assez forts peuvent être observés avec les extraits de POCIS. Afin de les mettre en évidence et de les corriger si nécessaire, un ajout dosé de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ est recommandé.

Préparation de la solution fille ($10 \mu\text{g.mL}^{-1}$) contenant les 4 étalons internes deutériés : prélever $100 \mu\text{L}$ de chaque solution mère de DEA D6, d'atrazine D5, de diuron D6 et de métolachlor D6 ($100 \mu\text{g.mL}^{-1}$) que l'on ajoute dans un pilulier de $1,5 \text{ mL}$. Compléter avec $600 \mu\text{L}$ d'acétonitrile afin d'avoir un volume total de 1 mL . Conserver cette solution au congélateur ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$).

Préparation de la solution fille ($1 \mu\text{g.mL}^{-1}$) contenant les 30 étalons d'herbicides : prélever $250 \mu\text{L}$ de chaque solution mère ($100 \mu\text{g.mL}^{-1}$) que l'on ajoute dans une fiole de 25 mL . Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'acétonitrile. Conserver cette solution au congélateur ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$).

Préparation des solutions étalons : 5 solutions étalons ($10, 50, 100, 200$ et $500 \mu\text{g.L}^{-1}$) sont obtenues avec les différents mélanges des 30 étalons d'herbicides ($1 \mu\text{g.mL}^{-1}$) et des 4 étalons internes deutériés ($10 \mu\text{g.mL}^{-1}$). Les volumes à prélever et les dilutions sont indiqués dans le Tableau 9.

Tableau 9. Préparation des cinq solutions étalons.

Étalons ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Solution fille des 30 étalons d'herbicides ($1 \mu\text{g.mL}^{-1}$)	Solution fille des 4 étalons deutériés ($10 \mu\text{g.mL}^{-1}$)	ACN	Eau
10	$10 \mu\text{L}$	$10 \mu\text{L}$	$180 \mu\text{L}$	$800 \mu\text{L}$
50	$50 \mu\text{L}$	$10 \mu\text{L}$	$140 \mu\text{L}$	$800 \mu\text{L}$
100	$100 \mu\text{L}$	$10 \mu\text{L}$	$90 \mu\text{L}$	$800 \mu\text{L}$
200	$200 \mu\text{L}$	$10 \mu\text{L}$	-	$790 \mu\text{L}$
500	$500 \mu\text{L}^*$	$10 \mu\text{L}^*$	$200 \mu\text{L}$	$800 \mu\text{L}$

* Evaporer l'étalon $500 \mu\text{g/L}$ à sec puis reprendre dans 1 mL de mélange eau/ACN (80:20, v/v).

II.6.5. Détection des herbicides par spectrométrie de masse en tandem via une source electrospray

Cette technique d'analyse sépare les constituants d'un mélange et en mesure les abondances relatives et les masses atomiques ou moléculaires. La matière à analyser est injectée dans la source qui la transforme en ions. Ces derniers, soumis à une combinaison de champs électromagnétiques, sont ensuite détectés, comptés et identifiés. Les performances d'un spectromètre de masse se caractérisent par sa limite en masse, son pouvoir de résolution (aptitude à séparer des ions de masses voisines) et sa sensibilité (plus petite quantité de matière détectable jusqu'aux traces).

Les sources du type electrospray (ESI) autorisent le couplage et l'interfaçage entre la chromatographie liquide et la détection par spectrométrie de masse. À l'intérieur d'une source ESI le nuage de gouttelettes chargées formé par le spray traverse simultanément un gradient de champ électrique (tension du capillaire) et un gradient de pression (gaz séchant). La taille des gouttelettes est réduite progressivement jusqu'à libérer des ions totalement désolvatés. L'obtention d'ions désolvatés résulte de l'évaporation du solvant ainsi que de la compétition entre les forces de répulsion coulombiennes et la tension surfacique. Les ions peuvent être multichargés en ionisation positive (formation d'adduits avec des protons ou des cations comme le sodium par exemple) ou monochargés en ionisation négative. Le mode d'ionisation dépendant du signe de la différence de potentiel appliquée entre le capillaire et la contre-électrode.

Les analyseurs du type triple quadripôle permettent de réaliser de la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Ces analyseurs sont constitués de 3 quadripôles montés en série et nommés successivement Q1, Q2 et Q3. Il existe différents modes d'acquisition autorisant des analyses structurales ou quantitatives. Nous détaillerons uniquement le mode « suivi de réaction » qui a été utilisé dans le cadre de ces travaux pour la quantification des herbicides. Après formation des ions désolvatés au sein de la source ESI, ceux-ci sont séparés selon leur rapport masse sur charge (m/z) dans le premier quadripôle, ce qui permet d'isoler un ion précurseur ou « ion parent ». Cet ion parent est fragmenté dans le second quadripôle, également appelé « chambre de collision », au moyen d'un gaz et d'une énergie de collision. L'ion parent génère un ou plusieurs fragments, ou « ion fils », qui sont balayés par le troisième quadripôle. La sélection simultanée d'un ion parent dans Q1 ainsi que d'un ion fils caractéristique dans Q3 correspond à une transition (généralement notée $Q1 > Q3$) autorisant

une détection spécifique ainsi qu'un rapport signal sur bruit particulièrement élevé. La détection simultanée de plusieurs herbicides au moyen d'une ou deux transitions par molécule permet l'analyse quantitative et multirésidus de mélanges complexes.

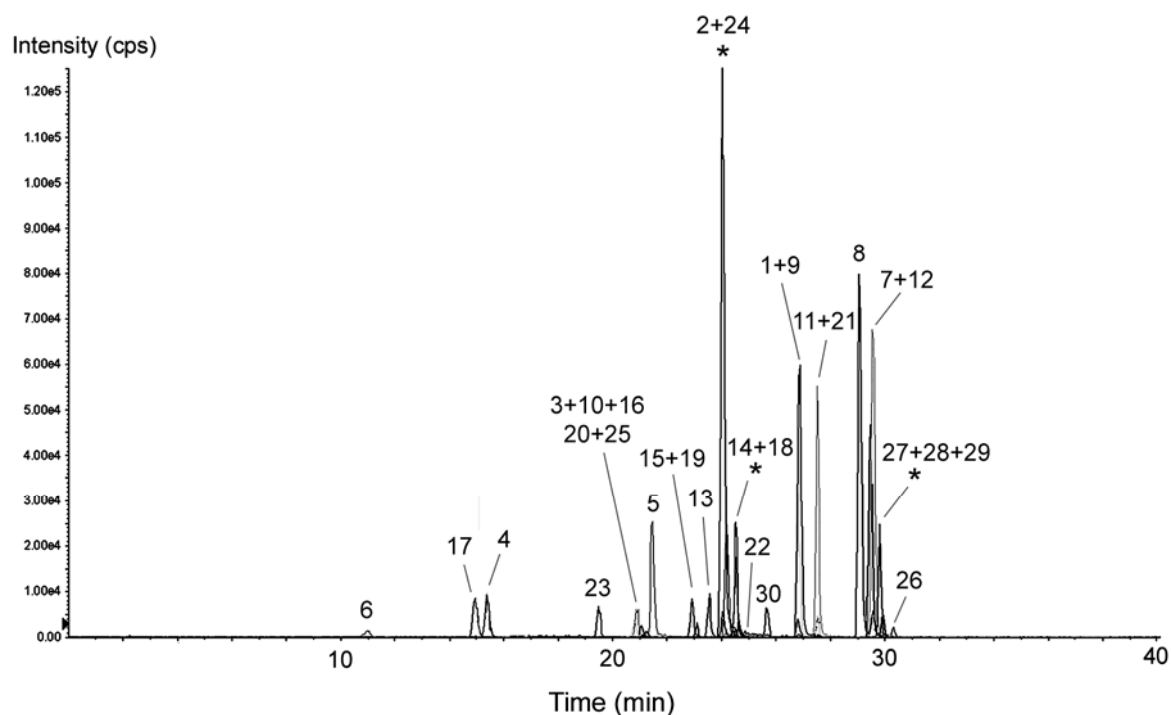


Figure 10. Analyse HPLC-ESI-MS/MS des 30 herbicides. L'attribution des pics est donnée dans le Tableau 10.

Le système de chromatographie liquide est couplé à un spectromètre de masse API 2000 (Applied Biosystems/MDS SCIEX, France) équipé d'une source turboionspray et d'un analyseur du type triple quadripôle (ESI-MS/MS). Le pilotage ainsi que l'acquisition et le traitement des données sont réalisés au moyen du logiciel Analyst 1.4.2. Le mode d'ionisation est positif et les ions désolvatés sont analysés sous la forme monochargée $[M+H]^+$. La tension de capillaire est de +5500 V. Les paramètres composés dépendants, dont les transitions et les énergies de collision, figurent dans le Tableau 10. Le multiplicateur d'électrons est maintenu à une tension de 2600 V. Les pressions du gaz (N_2) rideau, de nébulisation (CG1) et séchant (CG2) sont respectivement fixés à 30 psi, 40 psi et 75 psi. La température du gaz (N_2) séchant est de 500°C. La pression du gaz de collision (N_2) est de 3 psi. Les positions horizontale et verticale de la source sont toutes deux de 7 mm.

Tableau 10. Paramètres composés dépendants utilisés pour la détection ESI-MS/MS.

Numéro de pics	Herbicides	Transitions de quantification	Transitions de confirmation	Etalon interne	DP (V)	Energie de collision (V)	CXP (V)
1	Amétryne	228>186	228>96	Atrazine D5	30	30	4
2	Atrazine	216>174 (D5 221>179)*	216>104	Atrazine D5	25	25	4
3	Cyanazine	241>214	241>104	Atrazine D5	20-30	25-30	5
4	DEA	188>146 (D6 194>147)*	188>104	DEA D6	30	25	3
5	DET	202>146	202>104	Atrazine D5	30	25	4
6	DIA	174>104 (D5 179>101)*	174>132	DEA D6	30	35	3
7	Irgarol 1051	254>198	254>91	Atrazine D5	30	30	3
8	Prometryn	242>158	242>200	Atrazine D5	20-30	35	4
9	Propazine	230>146	230>188	Atrazine D5	20-40	30	4
10	Simazine	202>132	202>124	Atrazine D5	30	30	4
11	Terbutylazine	230>174	230>146	Atrazine D5	30	25	4
12	Terbutryn	242>186	242>91	Atrazine D5	20-40	30	4
13	Chlortoluron	213>72	213>46	Diuron D6	20-30	35	4
14	Diuron	233>72 (D6 239>78)*	233>46	Diuron D6	20-30	40	3
15	DCPMU	219>127	218>162	Diuron D6	30-40	40	4
16	DCPU	205>127	205>162	Diuron D6	30	40	4
17	Fénuron	165>72	165>46	Diuron D6	20-30	30	4
18	Isoproturon	207>72	207>165	Diuron D6	20-30	35	4
19	IPPMU	193>94	193>151	Diuron D6	30	30	4
20	IPPU	179>137	179>94	Diuron D6	30	30	4
21	Linuron	249>160	249>182	Diuron D6	30	30	4
22	Métobromuron	259>170	259>148	Diuron D6	30	30	4
23	Métoxuron	229>72	229>46	Diuron D6	30	40	3
24	Monolinuron	215>126	215>148	Diuron D6	30	30	4
25	Monuron	199>72	199>46	Diuron D6	30	30	4
26	Néburon	275>88	275>114	Diuron D6	20-40	25	4
27	Acétochlor	270>224	270>148	Métolachlore D6	20-30	20	5
28	Alachlor	270>238	270>162	Métolachlore D6	20-30	30	10
29	Métolachlor	284>252 D6 (290>258)*	270>176	Métolachlore D6	20-30	30	4
30	Métazachlor	278>134	278>210	Métolachlore D6	20-30	30	4

* Transition de quantification de l'étalon interne deutérié.

III. Résultats des prélèvements actifs et suivi de la qualité des eaux

III.1. Bassin versant du Ruiné

III.1.1. Physico-chimie, formes de l'azote et du phosphore

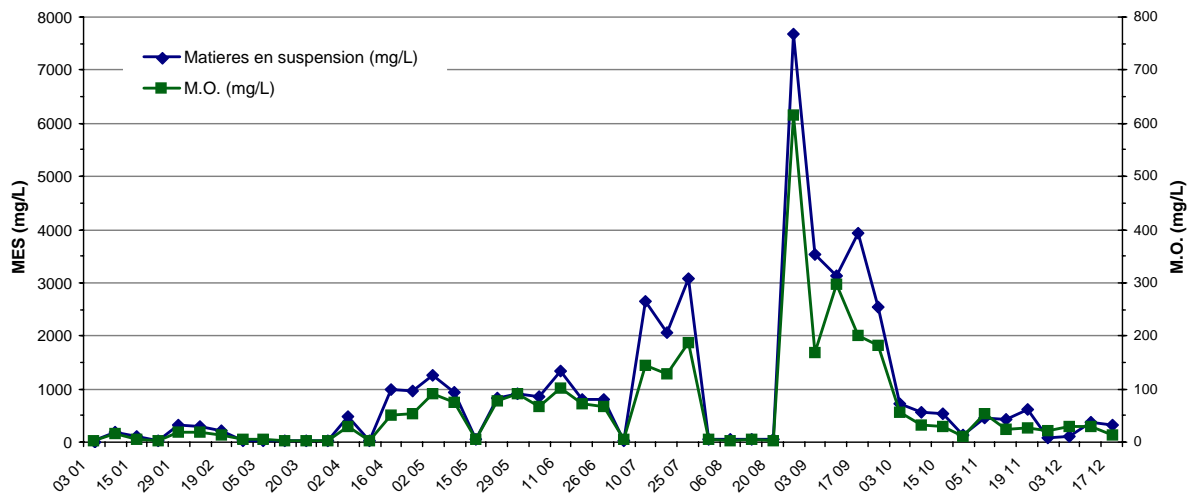


Figure 11. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires des matières en suspension et de la matière organique dans les eaux du Ruiné.

Les teneurs en matière organique (MO) sont globalement élevées (moyenne annuelle de $64,3 \text{ mg.L}^{-1}$) et suivent celles des matières en suspension (MES). Les concentrations augmentent progressivement à partir du printemps, chutent en août puis augmentent à nouveau en septembre (Figure 11). Les relevés des précipitations correspondant aux mois d'août, septembre et octobre sont fournis dans le Tableau 11. Ces données montrent d'importantes précipitations du 13 août au 3 septembre, ce qui a très probablement entraîné une augmentation des débits ainsi qu'une dilution des teneurs en MES. Les précipitations sont devenues plus faibles ensuite, ce qui a provoqué un envasement au niveau de la crépine du préleveur automatique et une très forte hausse des teneurs en MES et en MO.

Tableau 11. Pluviométrie cumulée (millimètres) au niveau du site du Ruiné d'août à octobre.

Dates	6-août	13-août	20-août	27-août	3-sept.	10-sept.	17-sept.	26-sept.	3-oct.	6-oct.	15-oct	22-oct.
mm	1,4	2,4	31,4	36,8	32,4	1,2	2,6	18,2	8,6	0,4	22	2

Les concentrations en nitrate sont également élevées et excèdent très souvent le seuil des 50 mg.L^{-1} correspondant à la norme de prépotabilisation des eaux de surface (Figure 12). Les concentrations en nitrite et en ammonium sont nettement plus faibles mais dépassent à plusieurs reprises le seuil de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

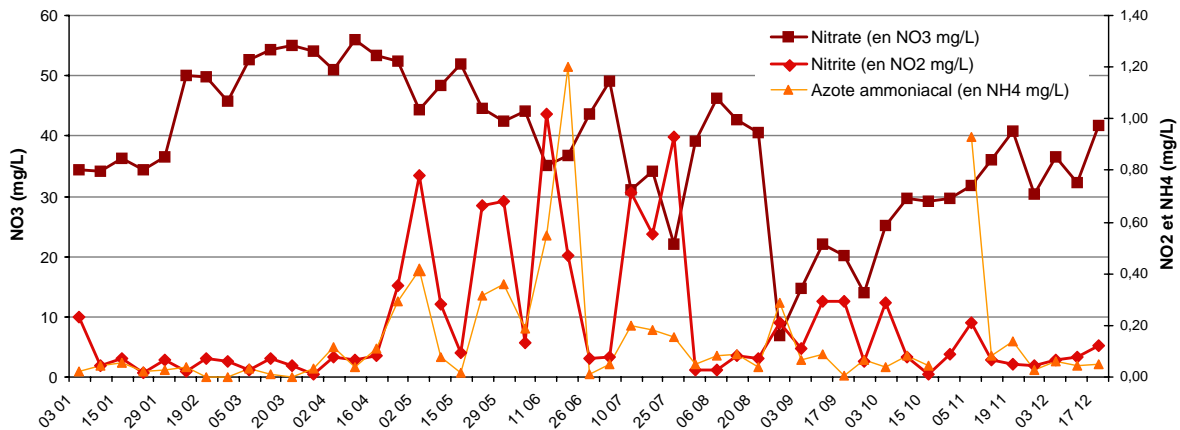


Figure 12. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires des formes de l'azote dans les eaux du Ruiné.

Les concentrations en orthophosphate (Figure 13) sont globalement faibles hormis pour le prélèvement du 2 mai ($1,72 \text{ mg.L}^{-1}$). Enfin le phosphore total est essentiellement transporté par les particules puisque les concentrations varient avec les teneurs en MES (Figure 11). Ce résultat est en accord avec les observations antérieures (Dubernet *et al.*, 2004).

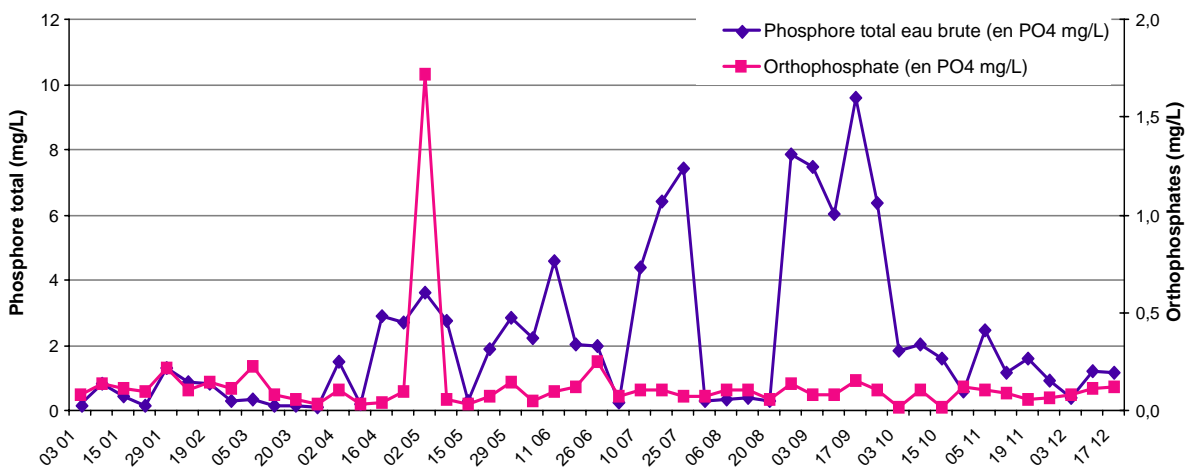


Figure 13. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires du phosphate dissous et de phosphore total dans les eaux du Ruiné.

III.1.2. Herbicides

Le suivi des triazines est caractérisé par un bruit de fond. Les concentrations oscillent entre 0,02 et 0,28 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la simazine et entre 0,02 et 0,08 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'atrazine (Figure 14). Les métabolites sont présents à des concentrations sensiblement plus élevées (jusqu'à 0,69 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la DIA), ce qui est lié à leur persistance et un probable relargage à partir des sols et des sédiments. Les concentrations des molécules mères (principalement la simazine) augmentent à partir du printemps, ce qui révèle un usage probable des triazines pour traiter les cultures de maïs.

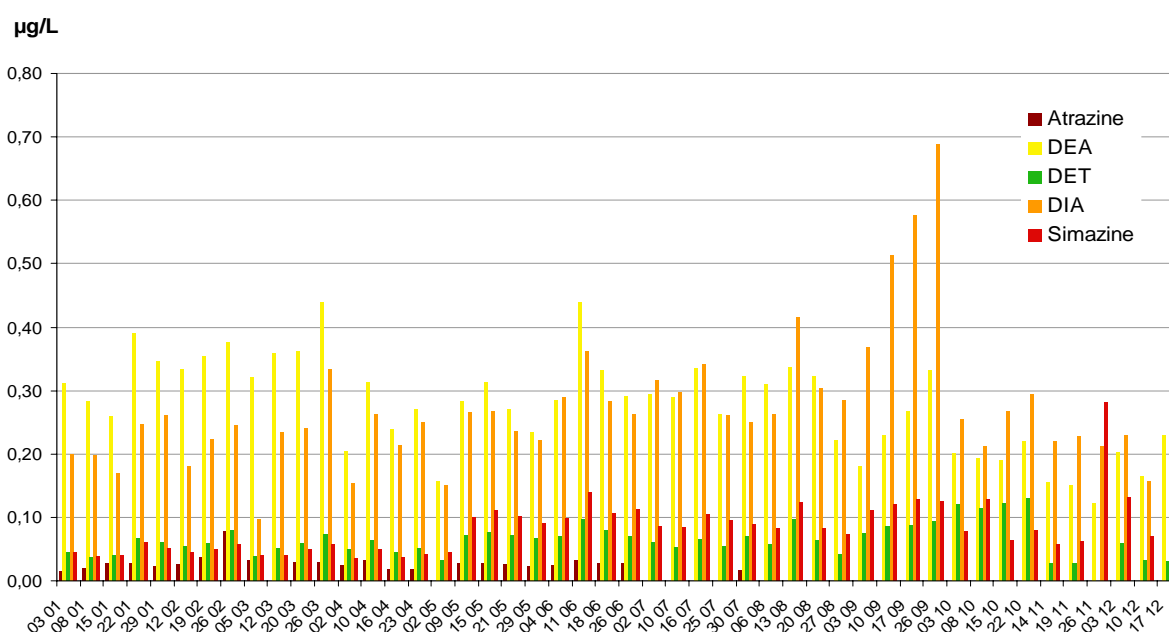


Figure 14. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires des triazines et de leurs métabolites dans les eaux du Ruiné.

Contrairement aux triazines et à leurs métabolites, la détection des phénylurées et des chloroacétanilides est plus épisodique et correspond davantage à une contamination ponctuelle des eaux (Figure 15). Cette différence peut s'expliquer par la plus faible mobilité des phénylurées et des chloroacétanilides par rapport aux triazines. Ces molécules sont entraînées vers les eaux de surface lors de fortes précipitations (ruissellement et lessivage). Elles sont plus fréquemment détectées lors d'épisodes de crues qui sont généralement brefs et intenses pour un cours d'eau tel que le Ruiné. L'isoproturon est principalement utilisé pour le désherbage des cultures de blé d'hiver, ce qui explique sa présence dans les eaux durant les mois de janvier et de mars. Le diuron a été détecté à l'état de trace seulement (limite de

quantification de $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$). Cet herbicide était autorisé en 2007 pour le traitement de la vigne qui représente environ 26 % de la SAU. Toutefois, ces cultures sont éloignées du cours d'eau, ce qui pourrait expliquer la très faible abondance du diuron. Le métolachlor et l'acétochlor sont appliqués plus fréquemment depuis le retrait d'homologation des triazines. Ces deux herbicides sont principalement employés pour traiter les cultures de maïs (le métolachlor étant également utilisé pour le tournesol).

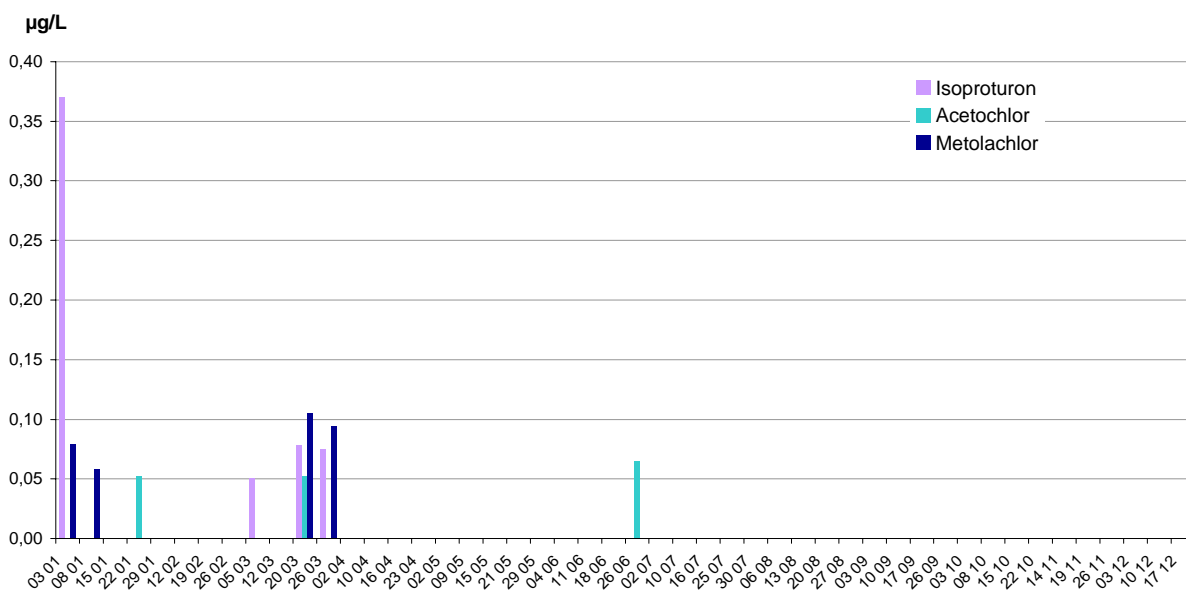


Figure 15. Variation des concentrations intégrées hebdomadaires des phénylurées et des chloroacétanilides dans les eaux du Ruiné.

La fréquence de détection (Tableau 12) a été fixée au seuil de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui correspond à la limite imposée par la réglementation vis-à-vis des eaux potables (98/83/EC). Les triazines regroupent l'atrazine, la simazine et la terbuthylazine. Parmi ces trois composés, quelle que soit l'année, la simazine et l'atrazine sont majoritairement détectées suivant le seuil imposé. Les métabolites des triazines correspondent à la DIA, la DEA et la DET. En 1998 et 2002, chacun de ces composés a été systématiquement détecté. Les concentrations étaient généralement plus importantes pendant les mois de mars, avril et mai.

Tableau 12. Fréquences de détection (> 0,1 µg/L) des herbicides et de leurs métabolites au niveau du bassin versant du Ruiné en 1998, 2002, 2005 et 2007.

Familles de composés	1998	2002	2005	2007
∑ Triazines	54 %	65 %	3 %	33 %
∑ Métabolites triazines	100 %	100 %	97 %	100 %
∑ Phénylurées	-	N.D.	3 %	2 %
Trifluraline	-	8 %	-	-
Aclonifen	-	N.D.	11 %	-
∑ Chloroacétanilides	-	-	51 %	2 %

- : non recherché
N.D. : non détecté

Les analyses de 2005 révèlent une forte chute de la fréquence de détection des triazines. Les périodes printanières de 2002 et de 2005 étaient assez similaires d'un point de vue hydrométrique et pluviométrique. On pourrait donc attribuer cette diminution à la mise en œuvre de la législation concernant la réduction, puis l'interdiction des triazines en 2003. Par ailleurs, on constate une fréquence de détection quasi-inchangée pour ce qui est des métabolites des triazines, signe de leur persistance dans l'environnement. On observe également la présence de chloroacétanilides en 2005. Bien que les chloroacétanilides n'aient pas été dosées en 2002, nous n'avons pas pu les mettre en évidence d'un point de vue qualitatif (absence des pics chromatographiques correspondants). Il est envisageable que les chloroacétanilides aient été utilisés plus fréquemment et en plus grandes quantités en tant que produits de substitution dès 2005.

On a observé en 2007 une augmentation de la fréquence de détection des triazines (essentiellement la simazine) par rapport à 2005. Cette différence peut s'expliquer par des précipitations nettement plus abondantes durant le printemps 2007 et montre que ces molécules sont toujours utilisées bien qu'interdites depuis 2003. Toutefois, les quantités retrouvées tendent à diminuer puisque nous avons des moyennes annuelles respectives de 0,08 µg.L⁻¹, 0,08 µg.L⁻¹, 0,18 µg.L⁻¹ et 0,23 µg.L⁻¹ en 2007, 2005, 2002 et 1998.

III.2. Charente moyenne et aval

III.2.1. Physico-chimie, formes de l'azote et du phosphore

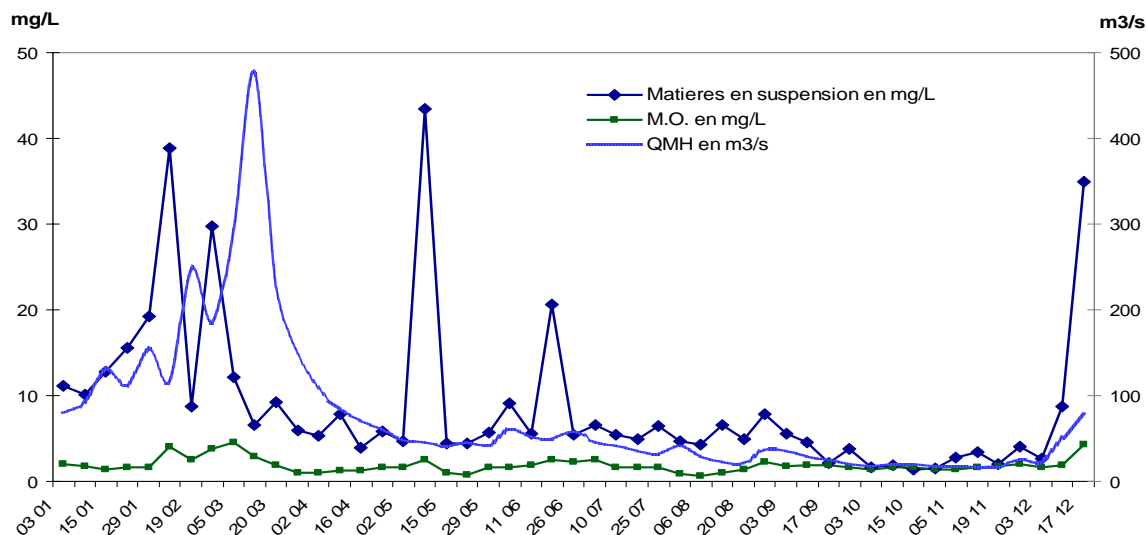


Figure 16. Variation des débits moyens hebdomadaires (QMH) et des concentrations ponctuelles (03/01-10/09) et intégrées (17/09-17/12) hebdomadaires des matières en suspension et de la matière organique dans les eaux de la Charente aval (Beillant).

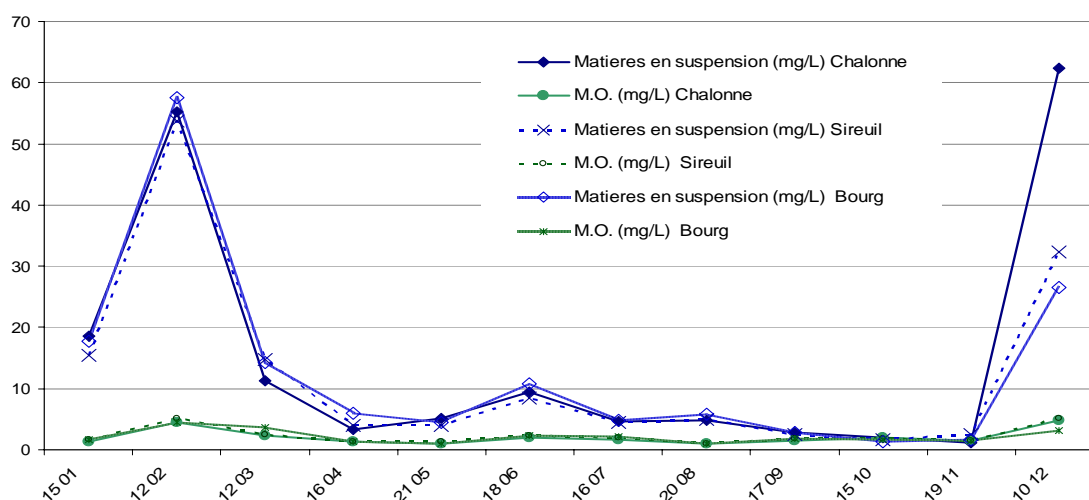


Figure 17. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles des matières en suspension et de la matière organique dans les eaux de la Charente moyenne.

On constate en 2007 une hydrométrie normale pour la partie aval de la Charente avec des débits élevés en hiver et au printemps (Figure 16). Les crues durent généralement une semaine, voire une dizaine de jours, le pic de crue le plus intense ayant été observé pendant la semaine du 7 mars. Les teneurs maximales en MES et en MO devancent les pics de crue

d'environ 2 semaines. On a un profil habituel au cours duquel on observe dans un premier temps une hausse des concentrations avec l'accroissement des débits puis d'une chute des teneurs suite à un phénomène de dilution (Dubernet *et al.*, 2006a). Nous observons également des pics de concentration en MES assez brefs dans les échantillons hebdomadaires ponctuels du 9 mai et du 18 juin. On note l'absence de ces pics au niveau de Bourg (Figure 17) qui se situe seulement à une trentaine de kilomètres en amont de Beillant (Figure 8). On remarque que les courbes de variation des teneurs en MES et MO au niveau de Chalonne, Sireuil et Bourg sont très similaires et « lissées » par rapport à celles de Beillant. Cette différence de résolution est directement liée à la fréquence d'échantillonnage qui est soit mensuelle, soit hebdomadaire.

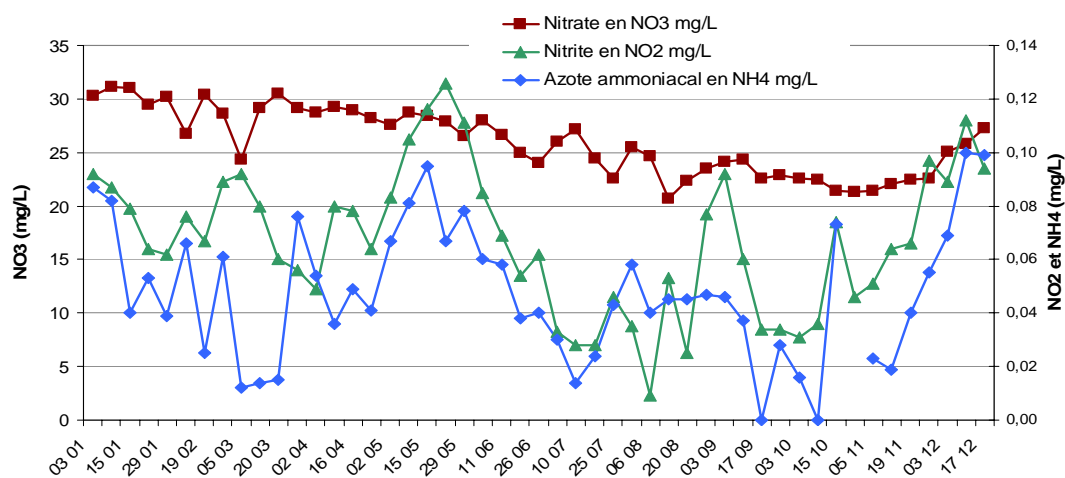


Figure 18. Variation des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires des formes de l'azote dans les eaux de la Charente aval (Beillant).

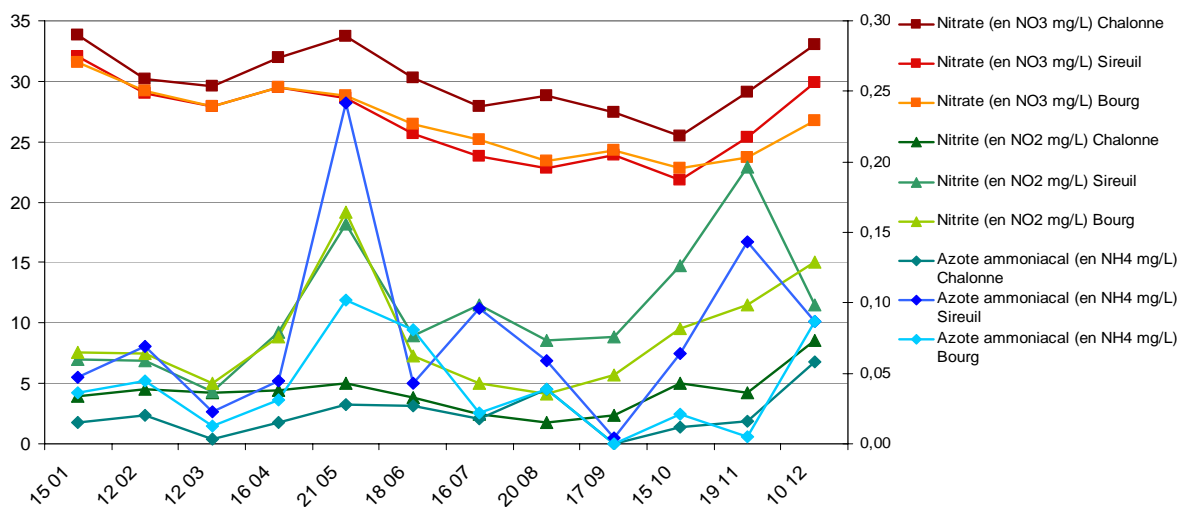


Figure 19. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles des nitrate, nitrite et ammonium dans les eaux de la Charente moyenne.

Comme pour les teneurs en MES et en MO, les variations des concentrations en nitrate, nitrite et ammonium sont plus finement décrites au moyen de prélèvements hebdomadaires (Figure 18). Ceci étant surtout vérifié pour les concentrations en nitrite et en ammonium qui sont plus variables que les concentrations en nitrate (21-31 mg.L⁻¹ pour Beillant) et (22-34 mg.L⁻¹ pour Chalonne, Sireuil et Bourg).

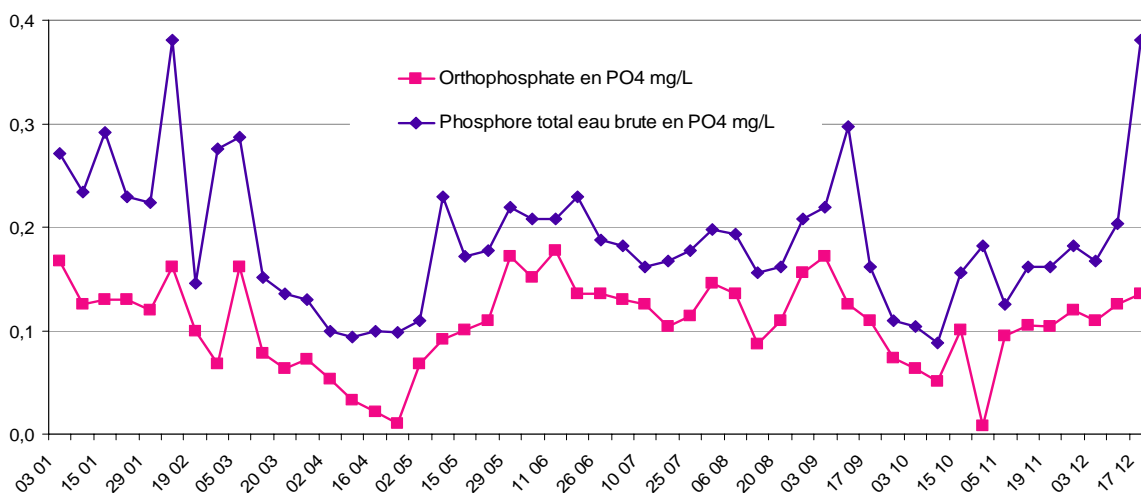


Figure 20. Variation des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires du phosphate dissous et du phosphore total dans les eaux de la Charente aval (Beillant).

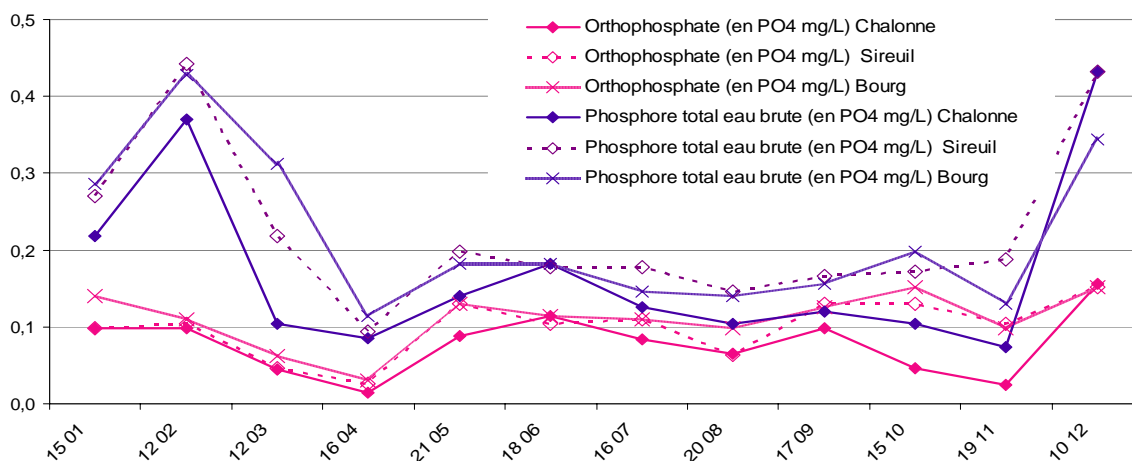


Figure 21. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles du phosphate dissous et du phosphore total dans les eaux de la Charente moyenne.

Les concentrations en phosphore total sont légèrement plus élevées que celles de l'orthophosphate (Figure 20 et Figure 21) et varient avec les teneurs en MES (Figure 16 et Figure 17), indiquant de nouveau un transport préférentiel dans la fraction particulaire.

III.2.2. Herbicides

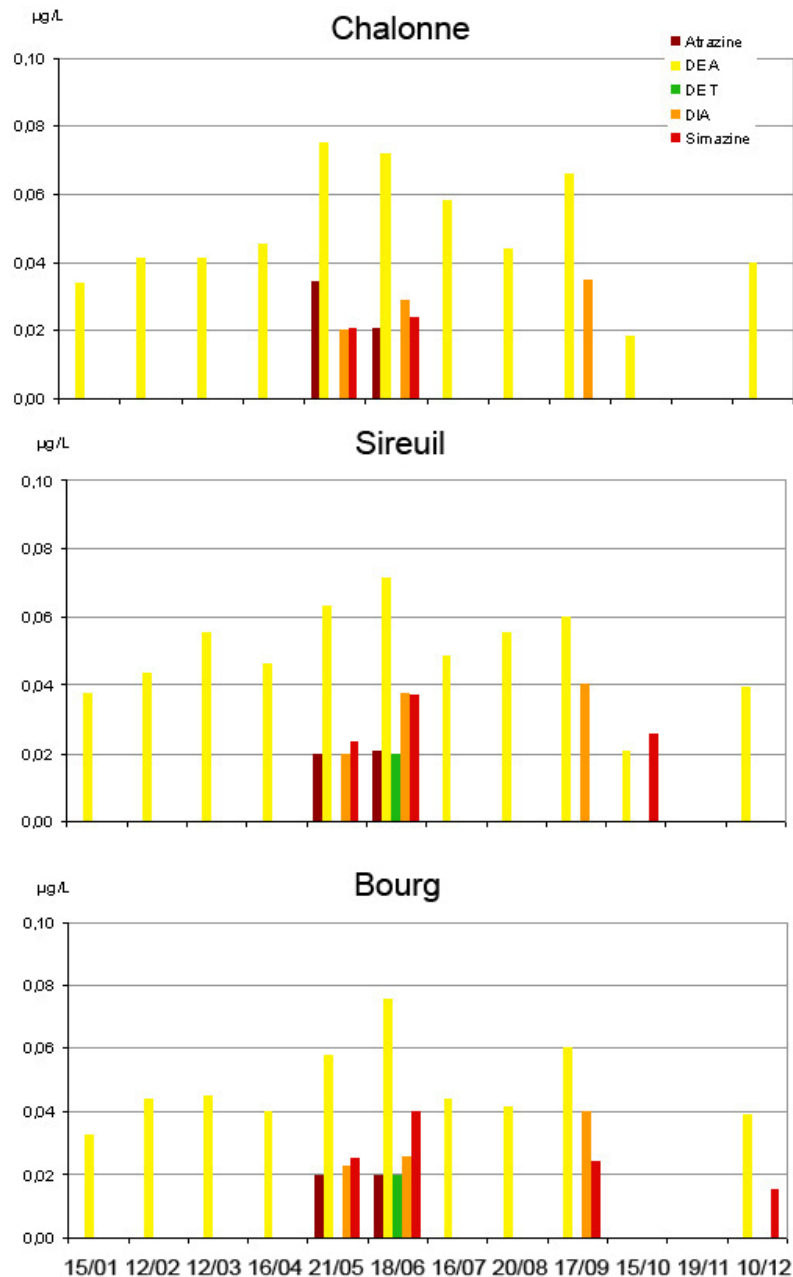


Figure 22. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles des triazines et de leurs métabolites dans les eaux de la Charente moyenne.

Pour ce qui est des triazines, nous observons un bruit de fond compris entre 0,02 et 0,08 µg.L⁻¹ de DEA (Figure 22). Les profils entre les 3 stations de la Charente moyenne sont très similaires d'un point de vue qualitatif avec notamment la détection d'atrazine et de simazine le 21 mai et le 18 juin. Il ne semble pas y avoir de réel gradient amont-aval pour chacune des dates de prélèvement.

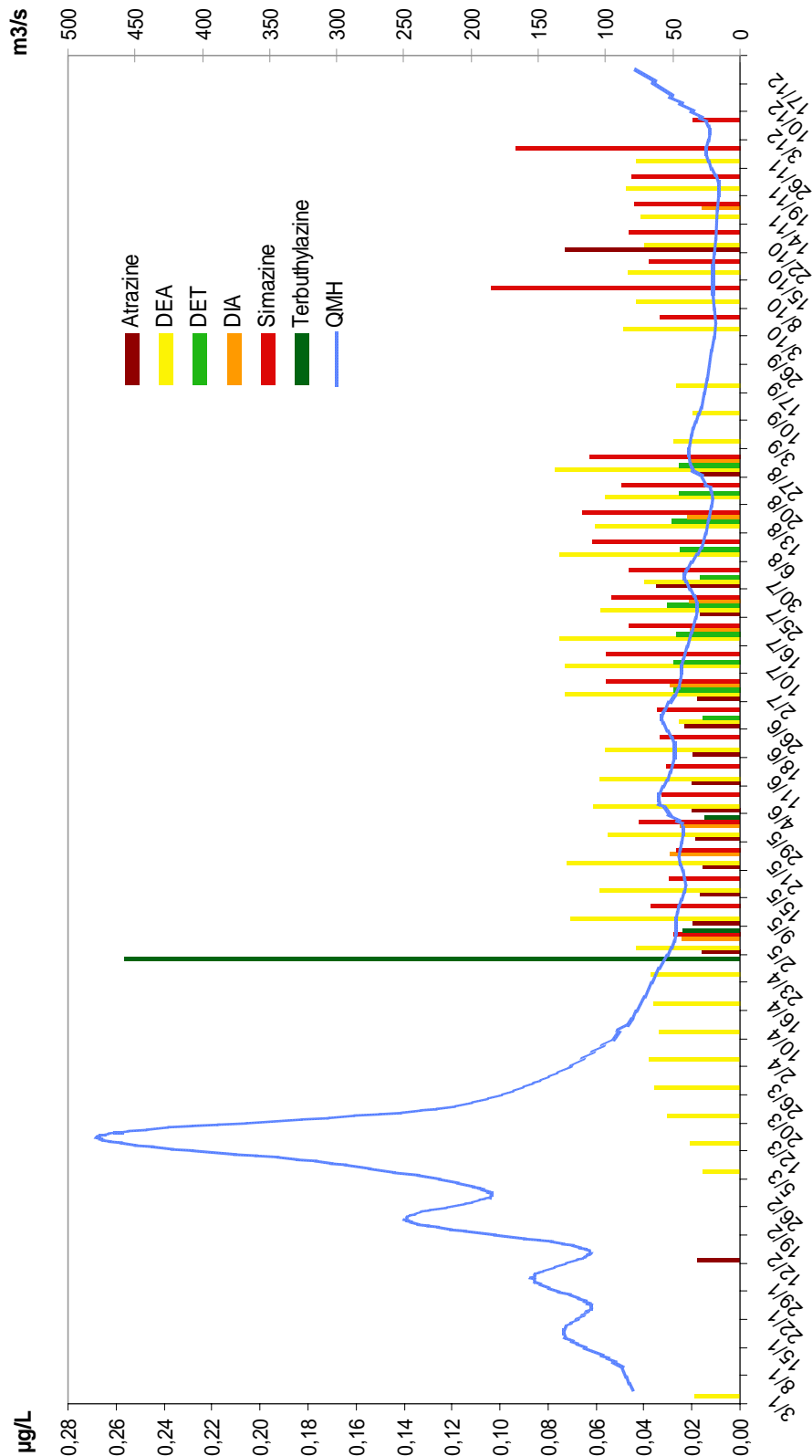


Figure 23. Variation des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires des triazines et de leurs métabolites dans les eaux de la Charente aval (Beillant).

Hormis les concentrations résiduelles et quasi-constantes de DEA, les prélèvements hebdomadaires réalisés au niveau de Beillant (Figure 23) montrent quelques différences par rapport aux prélèvements mensuels réalisés plus en amont (Figure 22). En premier lieu, nous détectons un pic intense de terbuthylazine ($0,26 \mu\text{g.L}^{-1}$) qui ne pouvait être mis en évidence au niveau de Bourg à cause d'une fréquence d'échantillonnage plus faible et de prélèvements réalisés avant (16 avril) et après (21 mai) l'évènement (23 avril). Nous constatons également quelques différences quant à la seule quantification de la simazine et de l'atrazine en juillet et en août au niveau de Beillant. Toutefois, nous avons observé des concentrations très faibles comprises entre $0,02$ et $0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$ et ces mêmes composés ont été détectés dans les prélèvements ponctuels d'eau de la Charente moyenne mais à des seuils inférieurs à la limite de quantification ($0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Les rapports simazine/DIA et atrazine/DEA ont été déterminés pour les prélèvements réalisés au niveau de Beillant (Figure 24). Une valeur supérieure à 1 indique un apport récent de la molécule mère dans le milieu (Dubernet *et al.*, 2004). On constate l'introduction croissante de simazine à partir du mois de mai, ce qui correspond aux périodes habituelles de traitement. Comme nous l'avons vu précédemment pour la station du Ruiné, la simazine est très probablement encore utilisée en agriculture au niveau du bassin versant charentais et ce malgré son interdiction.

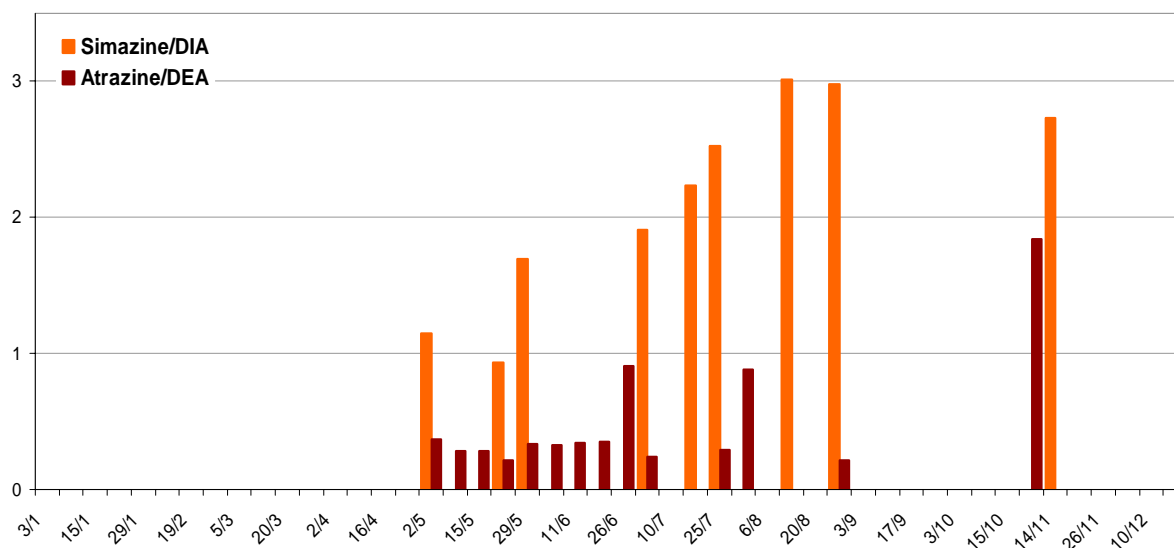


Figure 24. Variation du rapport atrazine/DEA et simazine/DIA au niveau de la station de Beillant.

Ce résultat doit être cependant relativisé par rapport aux concentrations relevées. En effet, la mise en place de la législation a entraîné une chute considérable des niveaux de contamination par les triazines ou leurs métabolites. Alors qu'il était encore fréquent de détecter entre 0,15 et 0,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ d'atrazine pendant le printemps et l'été 2002 (Dubernet *et al.*, 2004), nous observons pour les mêmes périodes en 2007 des concentrations en triazines 4 à 10 fois plus faibles. On peut également ajouter que les concentrations excèdent que très rarement le seuil de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (hormis la terbuthylazine le 23 avril et la simazine le 8 octobre, Figure 23) et restent systématiquement inférieures aux valeurs des PNEC (Tableau 1).

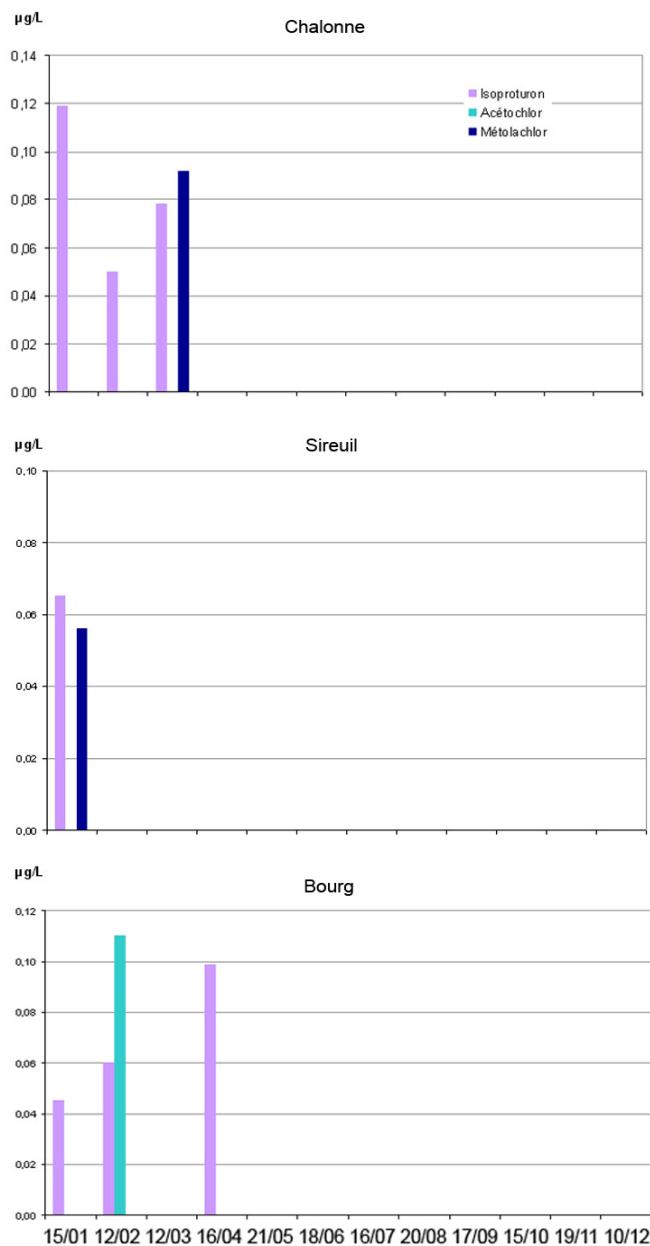


Figure 25. Variation des concentrations ponctuelles mensuelles des phénylurées et des chloroacétanilides dans les eaux de la Charente moyenne.

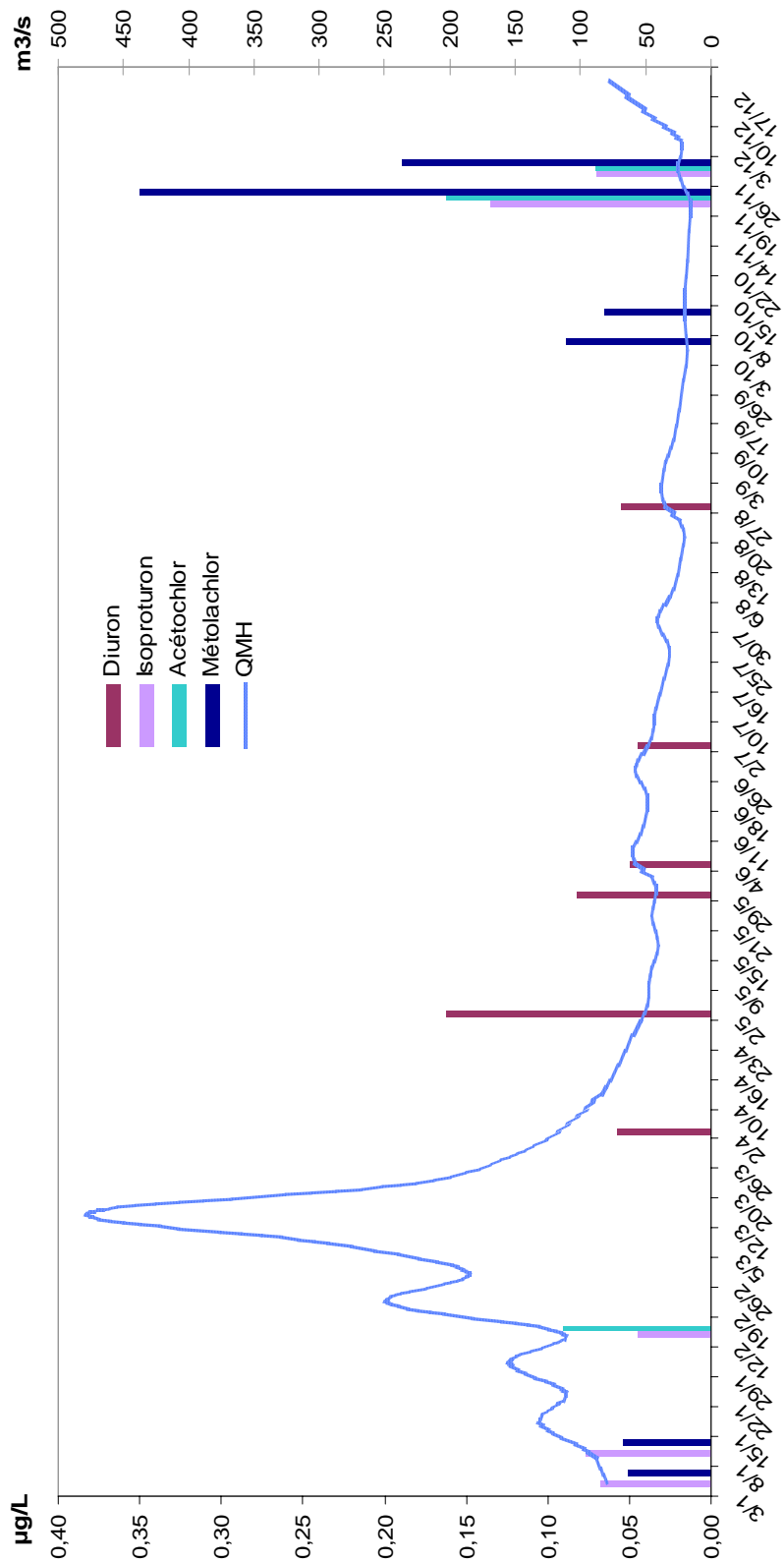


Figure 26. Variation des concentrations ponctuelles (3 janvier-10 septembre) et intégrées (17 septembre-17 décembre) hebdomadaires des phénylurées et des chloroacétanilides dans les eaux de la Charente aval (Beillant).

Comme indiqué précédemment, le mode de transfert des phénylurées et des chloroacétanilides vers les eaux de surface diffère fortement de celui des triazines. On constate assez clairement les limites d'un échantillonnage ponctuel mensuel pour suivre le comportement de telles molécules. En effet, pour une même date, les profils de contamination des eaux de la Charente moyenne diffèrent fortement selon la station de prélèvement, ce qui révèle une variabilité spatiale mais aussi une probable variabilité temporelle. De plus, bien que d'un point de vue qualitatif on observe une certaine concordance entre les échantillons d'eau prélevés simultanément en hiver (15 janvier et 12 février) au niveau de Bourg (Figure 25) et de Beillant (Figure 26), on constate de fortes différences à partir du printemps alors qu'il n'y a pas d'affluent, donc pas de nouveaux apports de pesticides, entre ces deux stations. Les plus grandes différences résident dans les concentrations en diuron pendant le mois de mai et d'isoproturon, d'acétochlor et de métolachlor en novembre. Le diuron est mis en évidence à Beillant le 2 et le 29 mai (respectivement 0,16 et 0,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Le prélèvement ponctuel mensuel réalisé le 21 mai à Bourg induit une sous-estimation du niveau réel de contamination durant cette période puisque le composé est détecté mais non quantifié (limite de quantification de 0,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Concernant l'isoproturon, l'acétochlor et le métolachlor, on observe des concentrations assez élevées en novembre (jusqu'à 0,35 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de métolachlor le 19 novembre) dans les eaux de la Charente aval alors que ces composés sont tout juste détectés à l'état de trace dans les prélèvements ponctuels réalisés simultanément à Bourg. Dans cette situation, la différence de représentativité ne se limite pas à la fréquence d'échantillonnage mais plutôt à la technique employée. En effet, à partir du 17 septembre nous avons disposé de prélèvements hebdomadaires intégrés et non plus ponctuels, ce qui a permis d'intercepter tous les pics de pollution transitant dans les eaux. L'ensemble de ces résultats montre tout d'abord l'intérêt de réduire le pas de temps entre 2 prélèvements pour suivre la dynamique des concentrations en herbicides. Cependant, un échantillonnage ponctuel hebdomadaire demeure faiblement représentatif et des prélèvements quotidiens, voire horaires seraient préférables. Lorsque de tels prélèvements à haute fréquence ne sont pas réalisables, il est alors possible de pratiquer un échantillonnage intégré soit au moyen d'un préleveur automatique soit au moyen d'échantillonneurs passifs. Il s'agit du type de dispositif que nous allons étudier par la suite afin de déterminer leur domaine d'application ainsi que leur durée maximale d'exposition dans les milieux aquatiques naturels.

IV. Etude et application des échantillonneurs passifs du type POCIS

IV.1. Proposition d'un composé de référence et de performance

IV.1.1. Etude de la désorption de plusieurs herbicides

Nous avons dopé l'adsorbant contenu dans les POCIS avec la DIA, la DEA, l'atrazine, la simazine, l'isoproturon et le métolachlore. Dans la Figure 27, nous avons tracé l'évolution de la désorption au cours du temps. Les courbes correspondant à la DEA et au métolachlore n'apparaissent pas car elles suivent exactement la même tendance que les courbes de l'atrazine, la simazine et l'isoproturon. En effet, pour tous les composés, hormis la DIA, nous avons observé une perte d'environ 35-40 % de la quantité initiale après 28 jours. Concernant la DIA, nous avons observé une désorption beaucoup plus forte (perte de 90 %) durant la même période.

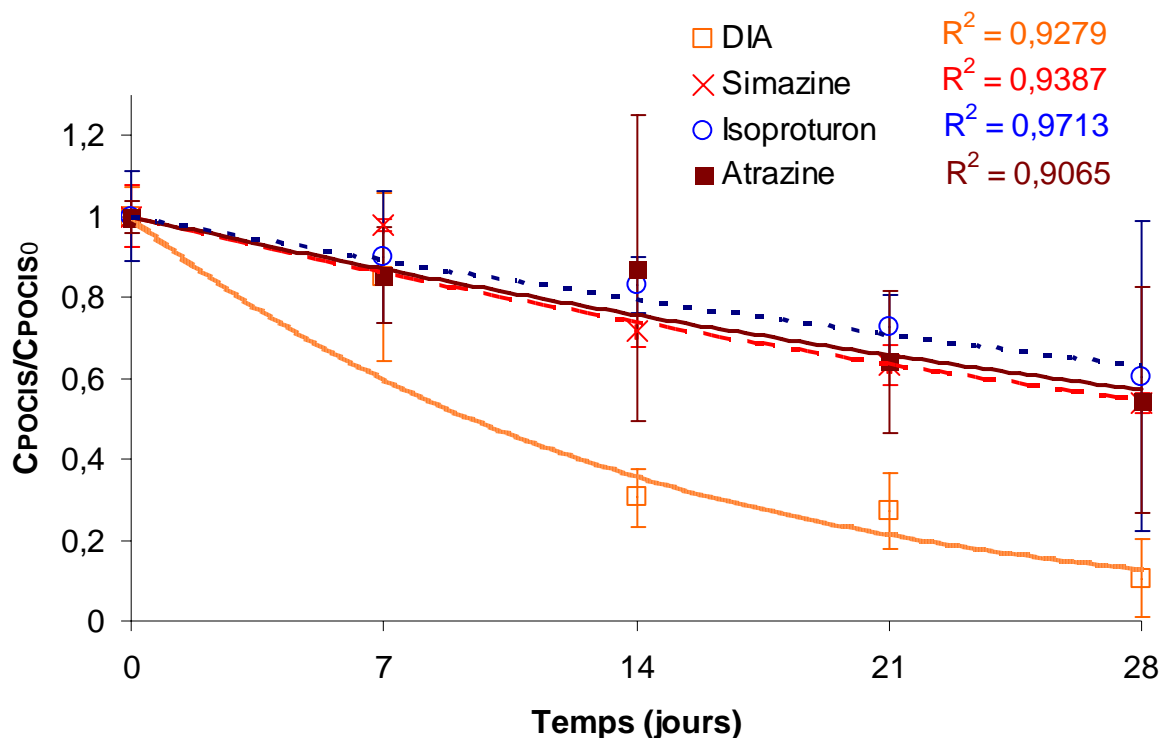


Figure 27. Désorption de l'atrazine, de la DIA, de l'isoproturon et de la simazine durant 28 jours (température : $17\pm 1^{\circ}\text{C}$, vitesse du courant : $2-3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, obscurité).

Les désorptions suivent globalement une loi cinétique du 1^{er} ordre puisque les coefficients de corrélation pour des régressions exponentielles sont convenables (allant de 0,952 à 0,985). En supposant des échanges isotropes, nous pouvons utiliser l'équation 12 pour déterminer les constantes cinétiques k_e (Tableau 13). Dans les conditions du laboratoire (milieu légèrement turbulent, température modérée, absence de biofouling), les valeurs de cette constante laissent supposer un échantillonnage intégratif durant quatre semaines ou plus pour l'atrazine, la simazine, l'isoproturon et le métolachlore. Cette hypothèse est en grande partie vérifiée car, lors de l'étalonnage, nous avons constaté une accumulation linéaire durant 21 jours pour ces quatre herbicides. Il semble donc que le POCIS puisse être intégratif durant plusieurs semaines et fournir des résultats quantitatifs lorsque les concentrations dans le milieu sont relativement constantes. En revanche, si un de ces composés traverse le milieu de façon fugace, ce qui est le cas lors d'un pic de pollution de quelques jours seulement, alors il sera intercepté par le dispositif puis il subira un abattement qui augmentera au cours du temps. Ceci peut introduire un biais dans l'estimation des concentrations intégrées, surtout si le pic de pollution est intercepté durant les premiers jours de l'exposition (Mazzella *et al.*, In Press). Le moyen le plus simple de réduire ce phénomène consisterait à réduire la durée d'immersion (14 jours au lieu de 28).

Tableau 13. Valeurs de k_u et de k_e obtenues selon les conditions contrôlées du laboratoire et détermination des K_{sw} .

Herbicides	$k_{u\text{ cal}} (\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{j}^{-1})$	$k_{e\text{ cal}} (\text{j}^{-1})$	$K_{sw} (\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\log K_{sw}$	$\log K_{ow}$
DIA	528	0,074	7135	3,85	1,15
DEA	837	0,035	23914	4,38	1,4
Simazine	1051	0,022	47773	4,68	2,18
Atrazine	1195	0,020	59750	4,78	2,61
Isoproturon	1088	0,016	68000	4,83	2,87
Metolachlore	1126	0,027	42491	4,63	3,13

Puisque k_u et k_e sont connus, nous pouvons déduire les valeurs des constantes d'équilibre K_{sw} pour chacun des six composés (Tableau 13). Nous constatons un accroissement du $\log K_{sw}$ avec le $\log K_{ow}$ ainsi qu'un optimum qui semble correspondre à une valeur de $\log K_{ow}$ comprise entre 2,61 et 2,87. D'autre part, lors de l'étalonnage, nous avons constaté un échantillonnage fortement curvilinéaire pour la DIA (Figure 28). En supposant des échanges isotropes, le plateau observé au niveau de la courbe d'accumulation de ce composé devrait correspondre à sa constante d'équilibre K_{sw} . Ainsi, nous pouvons déterminer

graphiquement un $K_{sw} \approx 6000 \text{ mL.g}^{-1}$ et, connaissant k_u , déduire un k_e d'environ $0,088 \text{ j}^{-1}$. Nous remarquons que la valeur de k_e observée graphiquement au moyen de la courbe d'accumulation est très proche de la valeur déterminée lors de l'étude de la désorption (Tableau 13), ce qui vérifie l'hypothèse d'un équilibre lors de l'étalonnage de la DIA et, par conséquent, l'existence d'échanges isotropes pour ce composé.

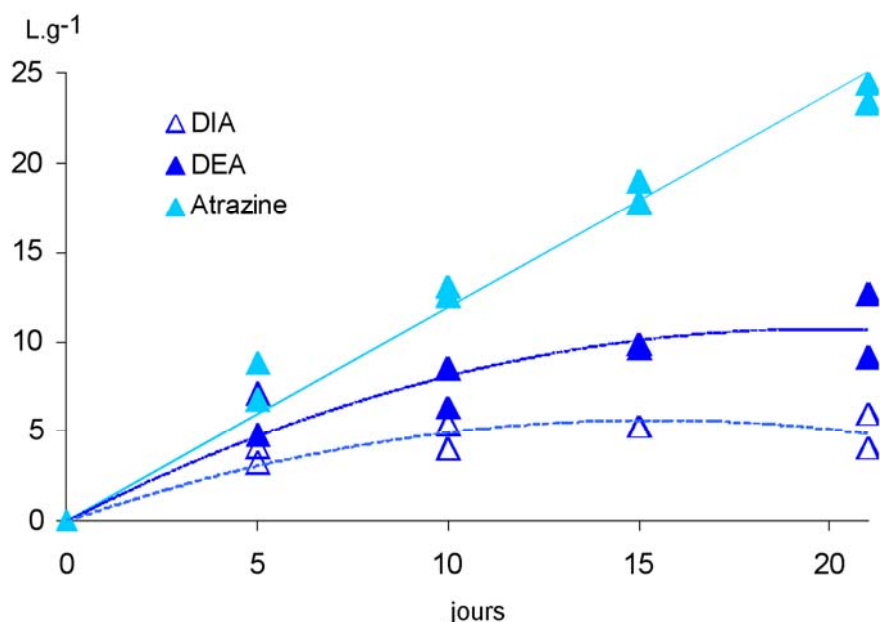


Figure 28. Cinétiques d'accumulation de l'atrazine, de la DEA et de la DIA durant 21 jours (Dubernet *et al.*, 2006b).

IV.1.2. Utilisation de plusieurs PRC

K_{sw} est une grandeur thermodynamique qui reflète l'affinité de chaque composé vis-à-vis de l'adsorbant contenu dans les POCIS. Cette constante n'est pas affectée par le biofouling et l'hydrodynamisme (ces paramètres agissant uniquement sur les coefficients de transfert de masse) et varie peu avec la température (Vrana *et al.*, 2006). Ainsi, pour pouvoir utiliser des PRC et appliquer l'équation 13, on suppose que les K_{sw} associés à chacun des composés restent relativement stables quel que soit le milieu. Cette hypothèse est valable dans le cas où le pH, la conductivité ou encore la teneur en matière organique sont peu variables, ce qui est le cas des eaux douces en général (pH neutre, conductivité assez faible, quelques mg.L^{-1} de matière organique). En revanche, si on passe dans un environnement marin et/ou très turbide, alors il pourrait être nécessaire de revoir l'étalonnage car le domaine d'application du POCIS sera très probablement différent.

Si nous traçons l'évolution des constantes cinétiques k_u et k_e en fonction du $\log K_{ow}$ pour la DIA, la DEA, la simazine, l'atrazine, l'isoproturon et le métolachlore (Figure 29), alors nous constatons l'existence de relations non linéaires. On remarque une certaine symétrie dans l'évolution des courbes avec des optima ($k_u \approx 1 \text{ L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ et $k_e \approx 0,02 \text{ j}^{-1}$) correspondant à un $\log K_{ow}$ compris entre 2,5 et 3. Ces six composés couvrent la gamme de polarité qui nous intéresse. En les utilisant en tant que PRC et en déterminant leurs vitesses de désorption *in situ* ($k_e \text{ in situ}$), on peut alors déduire les cinétiques d'accumulation correspondantes au moyen de l'équation 6 (les K_{sw} étant connus et reportés dans le Tableau 13) et tracer une nouvelle courbe $k_{u \text{ in situ}}$. Ensuite, à partir de cette courbe, on peut estimer empiriquement au moyen d'un polynôme d'ordre 2 les valeurs de $k_{u \text{ in situ}}$ pour chaque composé ayant un $\log K_{ow}$ correspondant à la gamme, soit de 1,15 à 3,13.

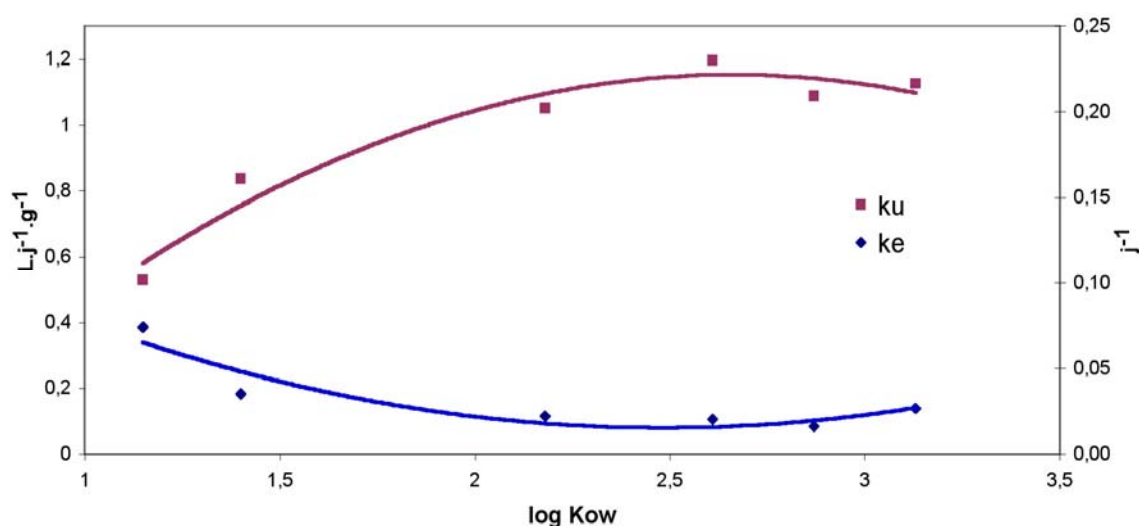


Figure 29. Evolution des k_u et des k_e (conditions contrôlées du laboratoire) en fonction du $\log K_{ow}$.

Une telle approche présente deux limites techniques. La première est liée au fait que certains de ces composés sont déjà utilisés en tant qu'étalons internes lors du dosage par HPLC-ESI-MS/MS (notamment la DEA D6 et l'atrazine D5). Cette difficulté peut être cependant contournée en utilisant d'autres étalons internes ou d'autres PRC. La deuxième contrainte se révèle inévitable. Nous avons vu que certains composés comme l'atrazine et l'isoproturon possèdent des cinétiques de désorption assez faibles suivant les conditions de l'étalonnage en laboratoire (perte de 35-40 % de la quantité initiale après 28 jours). Si ces vitesses de désorption venaient à être encore plus faibles, ce qui est fortement envisageable sur le terrain, alors nous ne serions plus en mesure de déterminer les constantes k_e pour ces composés et il serait impossible de tracer la courbe associée aux $k_{u \text{ in situ}}$. Afin d'éviter ce cas

de figure, nous proposons l'utilisation d'un seul PRC dont on connaît la cinétique de désorption.

IV.1.3. Utilisation d'un seul PRC

L'approche basée sur un seul PRC revient à appliquer l'équation 13 en considérant (1) que les coefficients K_{sw} sont stables et (2) que la variation des cinétiques de désorption est la même pour tous les composés lorsque les conditions environnementales varient. Pour vérifier cette deuxième condition, on doit démontrer que pour le PRC ainsi que pour n'importe quel composé i on obtient :

$$(14) \quad \frac{k_{e,i=PRC(in\ situ)}}{k_{e,i=PRC(cal)}} \approx \frac{k_{e,i(in\ situ)}}{k_{e,i(cal)}}$$

On a vu précédemment que la constante cinétique de désorption de n'importe quel analyte i pouvait s'écrire :

$$(15) \quad k_{e,i} = \left(\frac{D_{w,i}}{l_w} + \frac{D_{p,i}}{\phi_p} \right) \times \frac{A}{K_{sw,i} M_{POCIS}}$$

D'après cette relation, on a le terme global de transfert de masse d'un composé i qui évolue avec les facteurs $D_{w,i}$, $D_{p,i}$ et l_w (ϕ_p étant constant), eux-mêmes variant avec les conditions environnementales. On peut associer l'épaisseur de la couche limite de l'interface eau-membrane l_w à une constante pour tous les composés (analytes et PRC) traversant simultanément la couche limite. $D_{w,i}$ et $D_{p,i}$ peuvent être considérés comme très proches puisqu'il s'agit des mêmes phénomènes de diffusion dans le milieu aqueux constituant la couche limite ou remplissant les pores de la membrane. Si on admet que le biofouling est faible pour le type de membrane utilisée, ce qui serait justifié par son caractère hydrophile, alors les coefficients de diffusion $D_{w,i}$ et $D_{p,i}$ ne varient qu'avec la température. $D_{w,i}$ et $D_{p,i}$ peuvent être déterminés en utilisant la relation de Hayduck et Laude (Lyman *et al.*, 1982) qui relie la diffusion dans l'eau avec la viscosité du milieu (η) et le volume molaire de chaque analyte i (V_i) :

$$(16) \quad D_{w,i} \approx D_{p,i} = \frac{13,26 \times 10^{-5}}{\eta^{1,14} \times V_i^{0,589}}$$

On peut donc réarranger l'équation 15 ainsi :

$$(17) \quad k_e = D_{w,i} \left(\frac{1}{l_w} + \frac{1}{\phi_p} \right) \times \frac{A}{K_{sw,i} M_{POCIS}}$$

En introduisant cette dernière expression dans l'équation 14, on obtient :

$$(18) \quad \frac{D_{w,i=PRC(in\ situ)}}{D_{w,i=PRC(cal)}} \approx \frac{D_{w,i(in\ situ)}}{D_{w,i(cal)}}$$

puisque les constantes ϕ_p , A et M_{POCIS} ainsi que les paramètres l_w et $K_{sw,i}$, qui sont respectivement dépendant de l'hydrodynamisme et de l'affinité de chacun des composés par rapport à l'adsorbant, sont éliminés de part et d'autre de l'égalité. En outre, on peut réécrire l'équation 18 selon la relation de Hayduck et Laude (équation 16), ce qui élimine le volume molaire V_i et révèle uniquement une dépendance vis-à-vis de la viscosité :

$$(19) \quad \frac{\eta_{i=PRC(cal)}}{\eta_{i=PRC(in\ situ)}} \approx \frac{\eta_{i(cal)}}{\eta_{i(in\ situ)}}$$

Or la viscosité, qui est inversement proportionnelle à la température, est un paramètre intrinsèque du milieu. Pour une température donnée (étalonnage en laboratoire par exemple), la viscosité du milieu est identique pour le PRC comme pour chacun des analytes i . Il en est de même pour la viscosité de l'eau *in situ*. Par conséquent, les rapports de l'équation 19 sont constants et égaux, ce qui vérifie l'équivalence formulée dans l'équation 14. Selon les approximations formulées, nous pouvons envisager l'utilisation d'un seul PRC pour corriger les effets conjugués de l'hydrodynamisme et de la température sur les k_u (ou les R_s) de tous les analytes échantillonnables par le POCIS.

IV.1.4. Modélisation de l'échantillonnage selon la polarité

En supposant une distribution normale pour les $\log K_{ow}$ associés aux composés étalonnés en laboratoire, on peut modéliser la relation entre les k_u et les $\log K_{ow}$ par une courbe de Gauss (Figure 30) :

$$(20) \quad k_u = \frac{k_{u\max}}{0,3 \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\log K_{ow} - \log K_{ow\max}}{\sigma} \right)^2}$$

Avec $k_{u \text{ max}}$ environ égal à $1,2 \text{ L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$, $\log K_{ow \text{ max}}=2,65$ et $\sigma=1,31$ (valeurs fixées par ajustement du modèle avec les k_u des étalons figurant dans le Tableau 3), on obtient la courbe bleu foncé. La constante k_e étant proportionnelle à k_u via K_{sw} , on peut tracer le même type de courbe en cloche pour la désorption (représentée selon $1/k_e$ afin d'exprimer une évolution en jours). La courbe marron correspondant aux conditions de l'étalonnage.

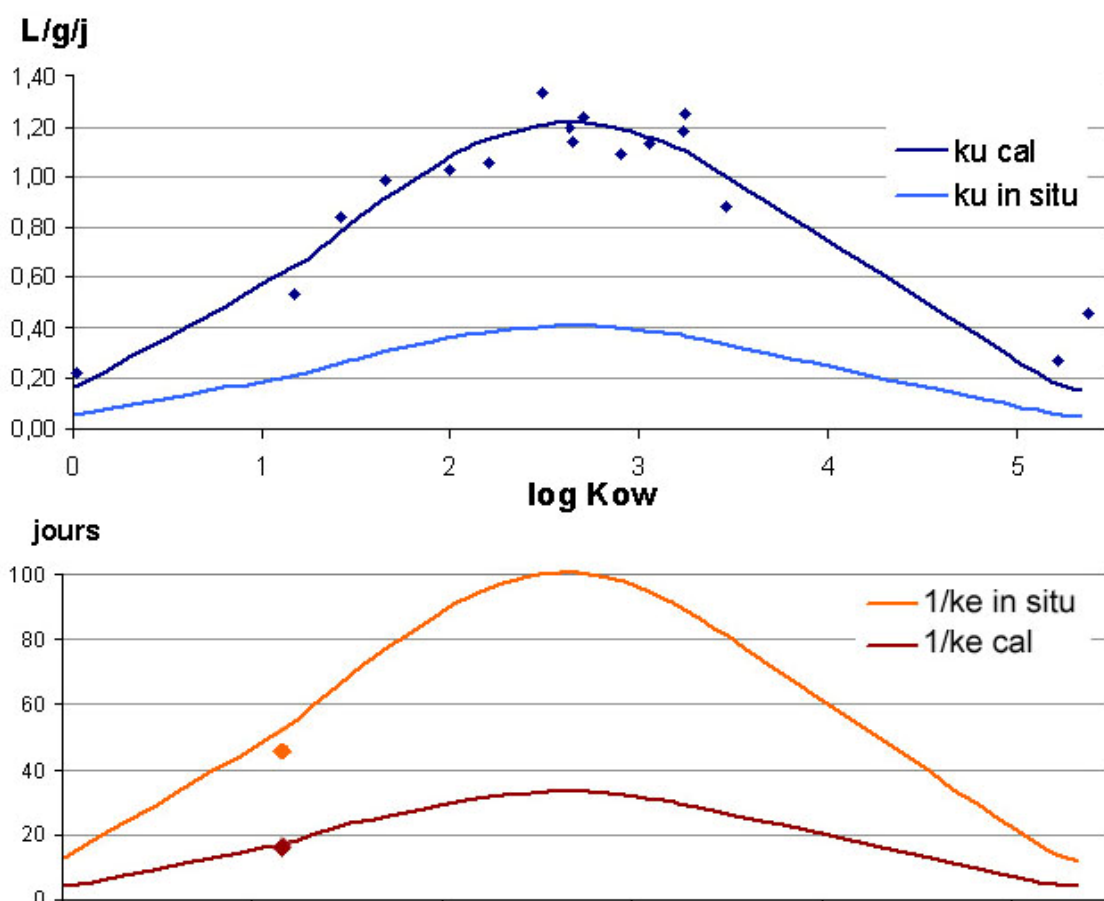


Figure 30. Modélisation de k_u et de $1/k_e$ en fonction du $\log K_{ow}$ en supposant une distribution normale.

Ce type de modèle peut illustrer le domaine d'application du POCIS (distribution en fonction du $\log K_{ow}$) mais également l'utilisation d'un seul PRC. Selon cette approche et les hypothèses qu'elle implique, on peut représenter par un point sur la courbe marron le k_e de la DIA dans les conditions de l'étalonnage. À titre d'exemple, une désorption *in situ* trois fois plus lente de la DIA ($1/k_e$ passant de 14 à 42 jours) devrait être accompagnée d'un ralentissement équivalent de la désorption de l'ensemble des composés (courbe orange). Ensuite, par symétrie (application de l'équation 6), on devrait voir diminuer d'un facteur trois l'ensemble des constantes k_u (courbe bleu clair).

IV.2. Déploiement des POCIS sur le bassin versant du Ruiné et utilisation de la DIA en tant que PRC

IV.2.1. Cinétiques d'accumulation *in situ*

Les expérimentations de terrain ont démarré avec une étude cinétique au cours de laquelle nous avons pu déterminer les pentes des droites d'accumulation (k_u *in situ*). Ces droites ont été tracées en étudiant la variation des facteurs de concentration au cours du temps (Figure 31). Les facteurs de concentration ($L.g^{-1}$) consistent en un rapport entre les teneurs mesurées dans les POCIS exposés 6, 13 et 22 jours et les concentrations intégrées déterminées pour les mêmes périodes au moyen du préleveur automatique.

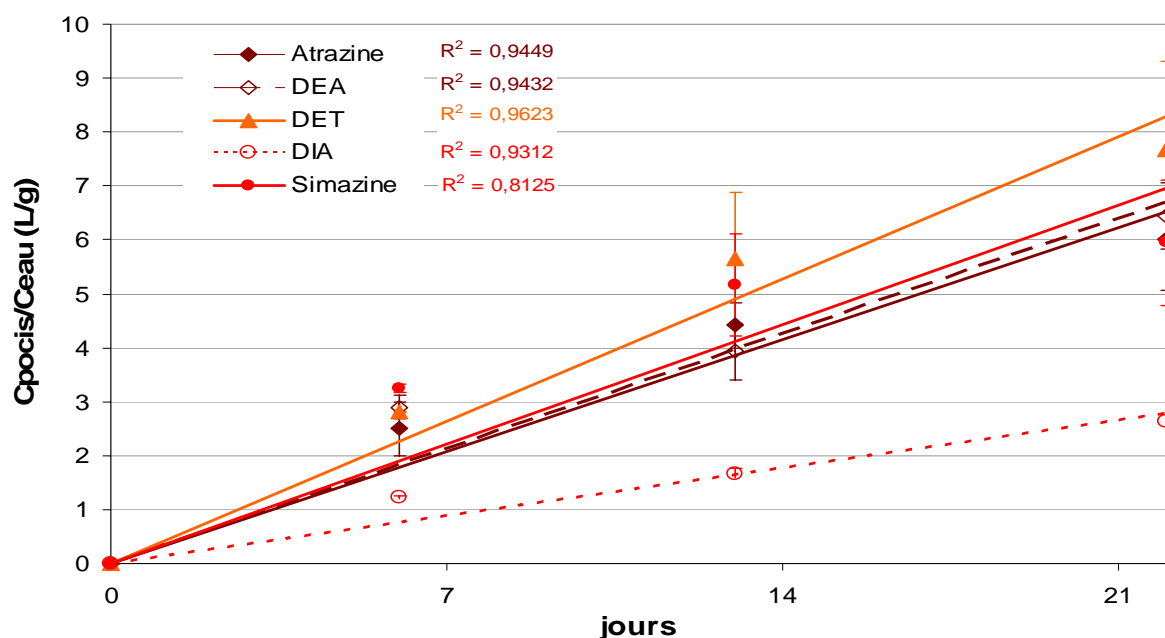


Figure 31. Cinétiques d'accumulation *in situ* de l'atrazine, de la DEA, de la DET, de la DIA et de la simazine durant 22 jours.

Nous avons pu quantifier uniquement l'atrazine, la simazine et quelques métabolites de triazines (DEA, DET et DIA) au cours de l'expérimentation (10 avril-2 mai 2007). D'après la Figure 31, nous observons une accumulation linéaire durant la période d'exposition, ce qui nous a permis de calculer les constantes k_u *in situ* sur la totalité des 22 jours. Les valeurs de k_u sur le terrain (Tableau 14) sont globalement 3 à 4 fois plus faibles que les constantes calibrées en laboratoire (Tableau 3).

Cette diminution des constantes cinétiques d'accumulation peut s'expliquer par la formation de biofilms à la surface des membranes, une température plus basse ou encore des vitesses de courant plus faibles sur le terrain. Nous avons systématiquement observé des dépôts sur les membranes. Toutefois, ceux-ci ont été facilement éliminés avec un rinçage à l'eau et correspondaient plus à la fixation de matières en suspension qu'à la formation de véritables biofilms. Comme décrit par les concepteurs des POCIS (Alvarez *et al.*, 2004), les membranes hydrophiles du type polyéthersulfone sont généralement peu affectées par le biofouling. Nous avons pu vérifier cela lors d'une expérimentation menée en microcosme avec de l'eau de rivière (Mazzella *et al.*, In Press). Durant la période d'exposition *in situ*, les teneurs en MES sont restées élevées avec des valeurs avoisinant 1 g.L⁻¹ (Figure 11) et la concentration moyenne en MO était d'environ 65 mg.L⁻¹. Les fortes teneurs en MES peuvent induire un colmatage partiel des pores, ralentissant ainsi les cinétiques globales d'échange. Quant à la concentration élevée en matière organique, elle pourrait affecter les constantes d'équilibre K_{sw} , ce qui rendrait délicate l'utilisation d'un seul PRC.

La température moyenne des eaux du Ruiné était de 16°C durant la période d'exposition. Comme nous l'avons vu précédemment, la température influence le coefficient de diffusion, la viscosité du milieu et les différents coefficients de diffusion. Cependant, les valeurs observées sur le terrain étaient peu différentes de celles mesurées et imposées lors de l'étalonnage (17±1°C). L'influence de ce paramètre peut donc être négligée dans le cas présent.

Enfin la vitesse de courant était généralement très faible (<1 cm.s⁻¹) à l'intérieur des cages contenant les POCIS. Des vitesses de courant plus lentes sur le terrain par rapport à celle de l'étalonnage peuvent expliquer en partie la diminution des cinétiques d'accumulation.

D'après les observations et les données disponibles, il semblerait qu'au moins deux facteurs environnementaux (la turbidité et l'hydrodynamisme) aient affecté les cinétiques d'échange. Nous allons donc vérifier si la DIA en tant que seul PRC peut minimiser, voire corriger l'influence de ces paramètres.

Tableau 14. Valeurs des constantes cinétiques de désorption déterminées en laboratoire ($k_{e \text{ cal}}$) et sur le terrain ($k_{e \text{ in situ}}$), des constantes cinétiques d'accumulation déterminées en laboratoire ($k_{u \text{ cal}}$) et sur le terrain ($k_{u \text{ in situ}}$) et des constantes cinétiques d'accumulation corrigées ($k_{u \text{ corr}}$) au moyen du PRC.

Herbicides	$k_{u \text{ cal}}$ ($L \cdot g^{-1} \cdot j^{-1}$) ^a	$k_{u \text{ in situ}}$ ($L \cdot g^{-1} \cdot j^{-1}$)	$k_{e \text{ cal}}$ (j^{-1})	$k_{e \text{ in situ}}$ (j^{-1})	$k_{u \text{ corr}}$ ($L \cdot g^{-1} \cdot j^{-1}$) ^b
Atrazine	1,195	0,297	0,020	N.D.	0,362
DEA	0,837	0,305	0,035	N.D.	0,253
DET	1,025	0,376	N.D.	N.D.	0,310
DIA	0,528	0,127	0,074	0,022	0,160
Simazine	1,051	0,316	0,022	N.D.	0,318

^a Valeurs de $k_{u \text{ cal}}$ déterminées au cours de travaux antérieurs (Mazzella *et al.*, 2007).

^b $k_{u \text{ corr}} = k_{u \text{ cal}} \times (k_{e \text{ (DIA) in situ}} / k_{e \text{ (DIA) cal}})$

IV.2.1. Utilisation d'un seul PRC

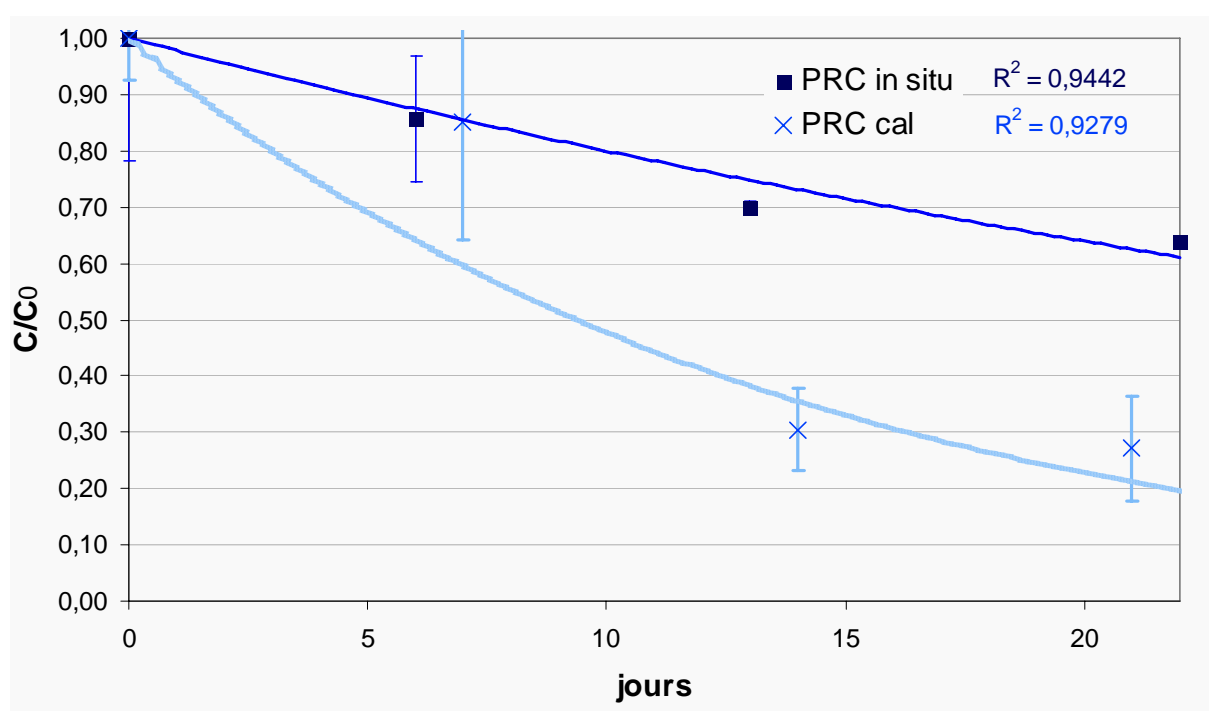


Figure 32. Comparaison entre les cinétiques de désorption *in situ* et en laboratoire (cal) de la DIA D5 durant 22 jours.

Nous avons vu que les valeurs des $k_{u \text{ in situ}}$ étaient 3 à 4 fois plus faibles que les valeurs issues de l'étalonnage (Tableau 14). Nous proposons d'utiliser un seul PRC afin d'estimer au mieux les $k_{u \text{ in situ}}$ à partir des $k_{u \text{ cal}}$. Pour cela, nous avons étudié la désorption de la DIA D5

lors de l'immersion des POCIS dans les eaux du Ruiné (Figure 32) et utilisé la relation 13 en remplaçant R_s par k_u . Nous avons obtenu $k_e(\text{DIA})_{\text{in situ}} = 0,022 \text{ j}^{-1}$, ce qui donne un rapport $k_e(\text{DIA})_{\text{in situ}} / k_e(\text{DIA})_{\text{cal}}$ environ égal à 0,30 et montre que la désorption du PRC a été considérablement plus lente dans les conditions de terrain. Nous avons calculé les $k_{u \text{ corr}}$ pour l'ensemble des molécules quantifiées lors de l'expérimentation et constaté que ces valeurs sont très voisines des $k_{u \text{ in situ}}$ (Tableau 14). Afin d'illustrer ces résultats, nous avons comparé les concentrations intégrées sur 22 jours obtenues avec le préleveur automatique et les POCIS (Figure 33). Les concentrations calculées à partir des $k_{u \text{ cal}}$ sont fortement et systématiquement sous-estimées, preuve que ces constantes ne sont pas représentatives des véritables cinétiques d'échanges *in situ*. L'utilisation des $k_{u \text{ corr}}$ a fourni des estimations nettement plus fiables et significativement non différentes des concentrations de référence (Z-test, $\alpha=0,05$). Ainsi, nous avons pu valider l'utilisation de la DIA D5 comme PRC au cours de cette expérimentation. Il reste cependant à étudier en 2008 un plus grand nombre de situations avec des conditions environnementales différentes (température variable, milieu très turbulent, etc.) et vérifier l'applicabilité de cette approche pour quantifier d'autres familles de composés (phénylurées et chloroacétanilides).

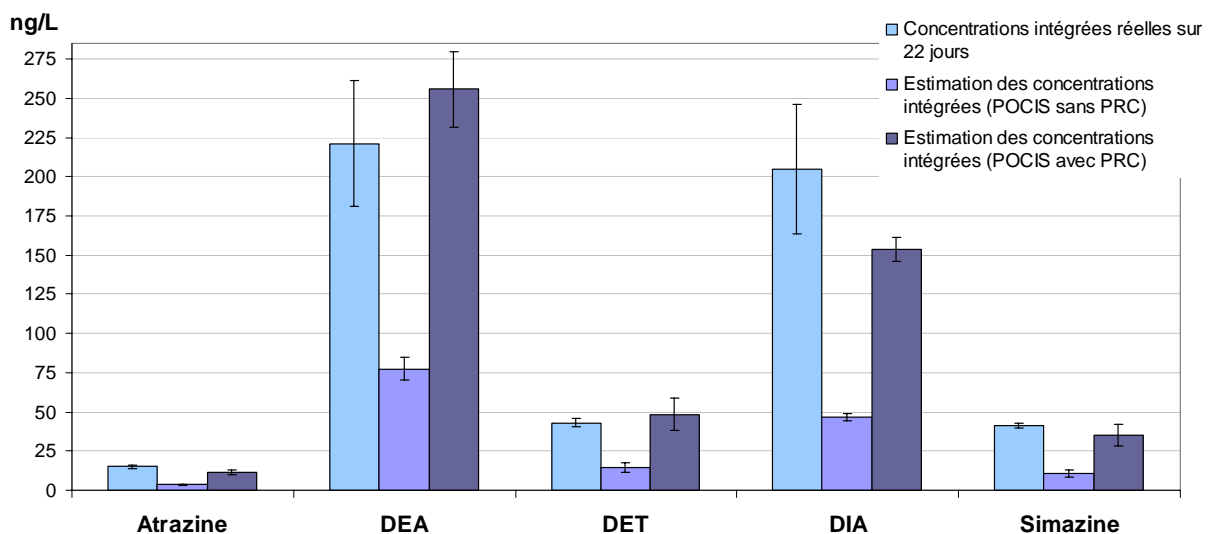


Figure 33. Comparaisons entre les concentrations intégrées sur 22 jours (du 10 avril au 2 mai) réelles et estimées au moyen des POCIS. Les estimations des concentrations intégrées ont été déterminées avec les $k_{u \text{ cal}}$ (POCIS sans PRC) ou avec les $k_{u \text{ corr}}$ (POCIS avec PRC).

Bibliographie

- 98/83/EC, *Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption*. OJ L 330, 5.12.1998, 32-54.
- 2000/60/EC, *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy*. OJ L 327, 22.12.2000, 1-73.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23(7), 1640-1648.
- Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., (2002) Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, 46(8), 1157-1161.
- de Llasera, M.P.G., Gomez-Almaraz, L., Vera-Avila, L.E., Pena-Alvarez, A., (2005) Matrix solid-phase dispersion extraction and determination by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection of residues of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in tomato fruit. *J. Chromatogr. A*, 1093(1-2), 139-146.
- Dubernet, J.-F., Bernard, C., Delmas, F., (2006a) Surveillance de la qualité des eaux de la Charente, de la Boutonne et de la Sèvre Niortaise : campagne 2004, pp. 88. Cemagref.
- Dubernet, J.-F., Delmas, F., Hennion, M.-C., Mazzella, N., Scribe, P., Vernier, F., (2006b) Transpest 16 : recherche sur le déterminisme du transfert des pesticides et leur devenir dans les eaux de surface : incidence sur l'évaluation des risques, pp. 213. Cemagref.
- Dubernet, J.-F., Delmas, F., Munaron, D., (2004) Surveillance de la qualité des eaux de la Charente et de la Boutonne : campagne 2002, pp. 48. Cemagref.
- Gorecki, T., Namiesnik, J., (2002) Passive sampling. *TrAC-Trend Anal. Chem.*, 21(4), 276-291.
- Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A., (1993) Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2489-2496.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., (2002) Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environ. Sci. Technol.*, 36(1), 85-91.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L., Gala, W.R., Echols, K.R., (1999) Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 33(21), 3918-3923.
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B., (2000) Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J. Environ. Monitor.*, 2, 487 - 495.
- Lesclaux, S., (2002) Modélisation hydrologique d'un bassin versant en vue de l'étude des transferts de pesticides Cas du bassin versant du Ruiné (Charente). Rapport de stage de fin d'études réalisé au Cemagref-groupe de Bordeaux, pp. 35.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., (1982) *Handbook of chemical property estimation methods, environmental behavior of organic compounds*. McGraw-Hill Book Company, New York.

- Macleod, S.L., McClure, E.L., Wong, C.S., (2007) Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personalcare products in wastewater and surface water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26, 2517–2529.
- Mazzella, N., Debenest, T., Delmas, F., (In Press) Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere*.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., (2007) Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A*, 1154(1-2), 42-51.
- Miège, C., Durand, S., Garric, J., Gourlay, C., Wang, D., Mouchel, J.-M., Tusseau-Vuillemin, M.-H., (2004) Semipermeable membrane device-availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in river waters and wastewater treatment plant effluents. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 24(4-5), 805-825.
- Miquel, G., (2003) La qualité de l'eau et l'assainissement en France. Rapport de l'OPECST n° 215, pp. pp. 195.
- Petty, J.D., Huckins, J.N., Alvarez, D.A., Brumbaugh, W.G., Cranor, W.L., Gale, R.W., Rastall, A.C., Jones-Lepp, T.L., Leiker, T.J., Rostad, C.E., Furlong, E.T., (2004) A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere*, 54(6), 695-705.
- Petty, J.D., Orazio, C.E., Huckins, J.N., Gale, R.W., Lebo, J.A., Meadows, J.C., Echols, K.R., Cranor, W.L., (2000) Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *J. Chromatogr. A*, 879(1), 83-95.
- Prest, H.F., Jarman, W.M., Burns, S.A., Weismeller, T., Martin, M., Huckins, J.N., (1992) Passive water sampling via Semi Permeable Membrane Devices (SPMDs) in concert bivalves in the Sacramento/San Joaquin river delta. *Chemosphere*, 25, 1811-1823.
- Stuer-Lauridsen, F., (2005) Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.*, 136(3), 503-524.
- Vermeirssen, E.L.M., Asmin, J., Escher, B.I., Kwon, J.-H., Steimen, I., Hollender, J., (2008) The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore SDB-RPS disks. *J. Environ. Monitor.*, 10 119-128.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TRAC-Trend Anal. Chem.*, 24(10), 845-868.
- Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., (2006) Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environ. Pollut.*, 142, 333-343.

ANNEXES

Physico-chimie Ruiné

	UNITES	03 01	08 01	15 01	22 01	29 01	12 02	19 02	26 02
pH		7,91	8,01	8,06	7,88	7,98	7,95	8,03	7,97
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	690,00	656,00	691,00	690,00	696,00	719,00	709,00	703,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	20,43	194,50	109,33	27,60	322,67	290,00	219,50	30,60
Fraction minerale des MES (en %)	%	65,03	73,52	77,74	76,09	80,99	79,08	82,92	74,51
Fraction organique des MES (% MES)	%	34,97	26,48	22,26	23,91	19,01	20,92	17,08	25,49
M.O. (mg/L)	mg/l	2,83	15,00	4,40	2,56	17,60	18,80	14,40	4,16
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	34,46	34,12	36,29	34,46	36,41	50,00	49,84	45,86
Nitrate (en N)	mg/l N	7,78	7,70	8,19	7,78	8,22	11,29	11,25	10,36
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,23	0,04	0,07	0,02	0,07	0,02	0,07	0,06
Nitrite (en N)	mg/l N	0,07	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,02	0,05	0,05	0,02	0,03	0,04	0,00	0,00
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,02	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,00	0,00
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,98	1,89	1,26	0,84	2,45	1,82	1,75	0,63
Azote organique (en N)	mg/l	0,96	1,85	1,22	0,82	2,43	1,79	1,75	0,63
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	7,87	7,75	8,26	7,80	8,26	11,33	11,28	10,37
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,08	0,14	0,11	0,09	0,21	0,10	0,15	0,11
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,03	0,04	0,04	0,03	0,07	0,03	0,05	0,04
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,17	0,80	0,42	0,17	1,28	0,89	0,81	0,27
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,06	0,26	0,14	0,05	0,42	0,29	0,27	0,09

	UNITES	05 03	12 03	20 03	26 03	02 04	10 04	16 04	23 04
pH		7,86	7,94	7,99	7,97	8,02	7,94	8,01	7,87
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	721,00	744,00	716,00	704,00	664,00	693,00	597,00	633,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	34,57	23,53	24,86	22,11	482,86	36,40	997,50	966,00
Fraction minerale des MES (en %)	%	75,62	77,50	75,86	79,17	83,14	79,67	83,46	81,16
Fraction organique des MES (% MES)	%	24,38	22,50	24,14	20,83	16,86	20,33	16,54	18,84
M.O. (mg/L)	mg/l	4,57	3,27	3,27	1,70	30,64	1,63	51,49	52,28
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	52,56	54,40	54,93	54,12	50,92	56,02	53,31	52,35
Nitrate (en N)	mg/l N	11,87	12,28	12,40	12,22	11,50	12,65	12,04	11,82
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,03	0,07	0,04	0,01	0,08	0,07	0,08	0,35
Nitrite (en N)	mg/l N	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,02	0,03	0,11
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,03	0,01	0,00	0,03	0,12	0,04	0,11	0,29
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,02	0,01	0,00	0,02	0,09	0,03	0,09	0,23
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,77	0,63	0,63	0,56	4,69	0,49	0,63	0,70
Azote organique (en N)	mg/l	0,75	0,62	0,63	0,54	4,60	0,46	0,54	0,47
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	11,90	12,31	12,42	12,25	11,61	12,70	12,15	12,15
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,22	0,08	0,06	0,03	0,10	0,03	0,04	0,10
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,07	0,03	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,35	0,17	0,17	0,10	1,51	0,17	2,90	2,69
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,12	0,05	0,05	0,03	0,49	0,06	0,95	0,88

	UNITES	02 05	09 05	15 05	21 05	29 05	04 06	11 06	18 06
pH		7,75	7,75	7,98	7,77	7,81	7,91	7,77	7,71
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	630,00	630,00	662,00	618,00	606,00	620,00	587,00	612,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	1267,00	948,00	42,60	838,67	922,50	858,00	1342,73	803,00
Fraction minerale des MES (en %)	%	78,69	77,32	80,75	79,65	78,68	79,18	77,18	76,59
Fraction organique des MES (% MES)	%	21,31	22,68	19,25	20,35	21,32	20,82	22,82	23,41
M.O. (mg/L)	mg/l	90,00	76,00	4,16	78,00	91,09	67,33	102,97	72,00
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	44,33	48,48	51,94	44,70	42,53	44,02	35,05	36,80
Nitrate (en N)	mg/l N	10,01	10,95	11,73	10,09	9,60	9,94	7,91	8,31
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,78	0,28	0,10	0,66	0,68	0,13	1,02	0,47
Nitrite (en N)	mg/l N	0,24	0,09	0,03	0,20	0,21	0,04	0,31	0,14
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,42	0,08	0,02	0,32	0,36	0,19	0,55	1,20
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,32	0,06	0,01	0,25	0,28	0,15	0,43	0,93
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	8,33	7,63	0,77	1,19	10,29	7,35	12,39	9,17
Azote organique (en N)	mg/l	8,01	7,57	0,76	0,94	10,01	7,20	11,96	8,24
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	10,57	11,09	11,77	10,54	10,09	10,13	8,65	9,39
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	1,72	0,05	0,04	0,07	0,14	0,05	0,10	0,12
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,56	0,02	0,01	0,02	0,05	0,02	0,03	0,04
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	3,61	2,73	0,30	1,90	2,86	2,19	4,57	2,03
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	1,18	0,89	0,10	0,62	0,93	0,72	1,49	0,66

	UNITES	26 06	02 07	10 07	16 07	25 07	30 07	06 08	13 08
pH		8,16	7,99	7,70	7,79	7,75	8,27	8,29	8,22
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	534,00	655,00	583,00	550,00	535,00	607,00	632,00	637,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	811,00	38,60	2643,00	2066,00	3070,00	43,71	45,25	64,00
Fraction minerale des MES (en %)	%	78,79	77,20	78,13	79,43	81,79	78,43	74,03	68,75
Fraction organique des MES (% MES)	%	21,21	22,80	21,87	20,57	18,21	21,57	25,97	31,25
M.O. (mg/L)	mg/l	68,00	4,64	144,00	128,00	187,76	4,43	3,91	5,22
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	43,58	49,12	30,98	34,12	22,14	39,24	46,31	42,66
Nitrate (en N)	mg/l N	9,84	11,09	7,00	7,70	5,00	8,86	10,46	9,63
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,07	0,08	0,71	0,55	0,93	0,03	0,03	0,09
Nitrite (en N)	mg/l N	0,02	0,02	0,22	0,17	0,28	0,01	0,01	0,03
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,01	0,05	0,20	0,18	0,16	0,05	0,08	0,09
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,01	0,04	0,15	0,14	0,12	0,04	0,06	0,07
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	6,51	1,89	15,47	14,00	20,44	0,91	0,98	1,19
Azote organique (en N)	mg/l	6,50	1,85	15,32	13,86	20,32	0,87	0,92	1,12
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	9,87	11,16	7,37	8,02	5,40	8,91	10,53	9,73
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,25	0,07	0,10	0,10	0,07	0,07	0,10	0,10
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,08	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	1,98	0,23	4,38	6,40	7,44	0,31	0,33	0,41
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,65	0,07	1,43	2,09	2,43	0,10	0,11	0,13

	UNITES	20 08	27 08	03 09	10 09	17 09	26 09	03 10	08 10
pH		8,25	7,64	7,78	7,77	7,71	7,75	7,70	8,20
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	595,00	582,00	578,00	577,00	583,00	565,00	593,00	571,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	50,00	7669,23	3542,86	3122,50	3935,00	2546,00	729,00	567,50
Fraction minerale des MES (en %)	%	74,67	79,64	79,27	82,63	80,75	75,41	81,34	82,38
Fraction organique des MES (% MES)	%	25,33	20,36	20,73	17,37	19,25	24,59	18,66	17,62
M.O. (mg/L)	mg/l	3,48	616,00	168,00	296,00	200,00	182,18	55,45	31,20
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	40,54	6,90	14,75	22,14	20,07	14,10	25,09	29,69
Nitrate (en N)	mg/l N	9,15	1,56	3,33	5,00	4,53	3,18	5,67	6,70
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,07	0,21	0,11	0,30	0,29	0,06	0,29	0,08
Nitrite (en N)	mg/l N	0,02	0,06	0,03	0,09	0,09	0,02	0,09	0,02
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,04	0,29	0,07	0,09	0,01	0,07	0,04	0,08
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,03	0,22	0,05	0,07	0,01	0,05	0,03	0,06
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	1,05	42,98	19,46	22,47	21,49	14,98	5,88	7,84
Azote organique (en N)	mg/l	1,02	42,76	19,41	22,40	21,48	14,93	5,85	7,78
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	9,21	1,84	3,42	5,16	4,63	3,25	5,78	6,79
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,06	0,14	0,08	0,08	0,15	0,10	0,01	0,10
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,02	0,04	0,03	0,03	0,05	0,03	0,00	0,03
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,27	7,86	7,49	6,01	9,61	6,36	1,84	2,03
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,09	2,57	2,44	1,96	3,14	2,08	0,60	0,66

	UNITES	15 10	22 10	05 11	14 11	19 11	26 11	03 12	10 12	17 12
pH		8,23	8,16	7,64	8,21	7,91	8,23	8,17	8,19	8,19
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	569,00	585,00	614,00	611,00	654,00	645,00	626,00	618,00	746,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	530,00	125,00	468,13	430,00	625,71	79,33	100,00	383,33	330,00
Fraction minerale des MES (en %)	%	78,30	74,40	79,44	79,30	81,51	79,83	79,33	81,39	77,16
Fraction organique des MES (% MES)	%	21,70	25,60	20,56	20,70	18,49	20,17	20,67	18,61	22,84
M.O. (mg/L)	mg/l	30,40	12,00	54,40	24,40	25,88	20,80	30,40	28,80	14,40
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	29,14	29,75	31,80	36,02	40,70	30,40	36,46	32,21	41,77
Nitrate (en N)	mg/l N	6,58	6,72	7,18	8,13	9,19	6,86	8,23	7,27	9,43
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,01	0,09	0,21	0,07	0,05	0,04	0,07	0,08	0,12
Nitrite (en N)	mg/l N	0,00	0,03	0,06	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,04
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,05		0,93	0,08	0,14	0,03	0,06	0,04	0,05
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,04		0,72	0,06	0,11	0,02	0,05	0,03	0,04
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	11,48	1,61	8,33	3,08	4,62	2,52	1,26	3,57	3,85
Azote organique (en N)	mg/l	11,44		7,61	3,02	4,51	2,50	1,21	3,54	3,81
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	6,62		7,97	8,22	9,31	6,90	8,30	7,33	9,51
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,02	0,12	0,11	0,09	0,06	0,06	0,08	0,11	0,12
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,01	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	1,59	0,58	2,47	1,15	1,59	0,90	0,40	1,20	1,16
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,52	0,19	0,81	0,38	0,52	0,29	0,13	0,39	0,38

Herbicides Ruiné exprimés en $\mu\text{g.L}^{-1}$

Herbicides	03 01	08 01	15 01	22 01	29 01	12 02	19 02	26 02	05 03	12 03
Ametryn										
Atrazine	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,08	0,03	<0,02
Cyanazine										
DEA	0,31	0,28	0,26	0,39	0,35	0,33	0,35	0,38	0,32	0,36
DET	0,04	0,04	0,04	0,07	0,06	0,05	0,06	0,08	0,04	0,05
DIA	0,20	0,20	0,17	0,25	0,26	0,18	0,22	0,25	0,10	0,23
Irgarol 1051										
Prometryn										
Propazine										
Simazine	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,04	0,04
Terbutylazine										
Terbutryn										
Chlortoluron										
Diuron										
DCPMU										
DCPU										
Fenuron										
Isoproturon	0,37	<0,05	<0,05			<0,05	<0,05	<0,05	0,05	
IPPMU										
IPPU										
Linuron										
Metobromuron										
Metoxuron										
Monolinuron										
Monuron	<0,05								<0,05	
Neburon										
Acetochlor	<0,05	<0,05	<0,05	0,05					<0,05	
Alachlor										
Metolachlor	0,08	0,06	<0,05	<0,05		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	
Metazachlor										

<0,02 ou <0,05 indique que la substance a été détectée mais qu'elle n'a pu être quantifiée (limite de quantification).

Herbicidas	20 03	26 03	02 04	10 04	16 04	23 04	02 05	09 05	15 05	21 05
Ametryn										
Atrazine	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	<0,02	0,03	0,03	0,02
Cyanazine										
DEA	0,36	0,44	0,20	0,31	0,24	0,27	0,16	0,28	0,31	0,27
DET	0,06	0,07	0,05	0,06	0,05	0,05	0,03	0,07	0,08	0,07
DIA	0,24	0,33	0,15	0,26	0,21	0,25	0,15	0,27	0,27	0,24
Irgarol 1051										
Prometryn							<0,02			
Propazine										
Simazine	0,05	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,10	0,11	0,10
Terbutylazine			<0,02							
Terbutryn										
Chlortoluron										
Diuron			<0,05			<0,05		<0,05		<0,05
DCPMU										<0,05
DCPU										
Fenuron								<0,05	<0,05	<0,05
Isoproturon	0,08	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
IPPMU			<0,05				<0,05			
IPPU										
Linuron										
Metobromuron										
Metoxuron										
Monolinuron										
Monuron										
Neburon										
Acetochlor	0,05	<0,05								
Alachlor										
Metolachlor	0,11	0,09	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05		<0,05	<0,05	<0,05
Metazachlor			<0,05		<0,05			<0,05		<0,05

Herbicides	29 05	04 06	11 06	18 06	26 06	02 07	10 07	16 07	25 07	30 07
Ametryn		<0,02								
Atrazine	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02
Cyanazine		<0,02								
DEA	0,23	0,28	0,44	0,33	0,29	0,29	0,29	0,34	0,26	0,32
DET	0,07	0,07	0,10	0,08	0,07	0,06	0,05	0,07	0,05	0,07
DIA	0,22	0,29	0,36	0,28	0,26	0,32	0,30	0,34	0,26	0,25
Irgarol 1051		<0,02			<0,02					
Prometryn		<0,02								
Propazine		<0,02			<0,02					
Simazine	0,09	0,10	0,14	0,11	0,11	0,09	0,08	0,11	0,09	0,09
Terbuthylazine		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02					
Terbutryn		<0,02			<0,02					
Chlortoluron		<0,05								
Diuron		<0,05			<0,05					
DCPMU										
DCPU										
Fenuron	<0,05	<0,05			<0,05					
Isoproturon	<0,05	<0,05								
IPPMU			<0,05	<0,05						
IPPU		<0,05	<0,05	<0,05						
Linuron										
Metobromuron										
Metoxuron										
Monolinuron										
Monuron		<0,05	<0,05	<0,05						
Neburon										<0,05
Acetochlor					0,06					
Alachlor										
Metolachlor	<0,05		<0,05	<0,05	<0,05					
Metazachlor		<0,05	<0,05	<0,05						

Herbicides	06 08	13 08	20 08	27 08	03 09	10 09	17 09	26 09	03 10	08 10
Ametryn										
Atrazine	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02		
Cyanazine										
DEA	0,31	0,34	0,32	0,22	0,18	0,23	0,27	0,33	0,20	0,19
DET	0,06	0,10	0,06	0,04	0,07	0,09	0,09	0,09	0,12	0,12
DIA	0,26	0,42	0,30	0,28	0,37	0,51	0,58	0,69	0,26	0,21
Irgarol 1051										
Prometryn										
Propazine										
Simazine	0,08	0,12	0,08	0,07	0,11	0,12	0,13	0,13	0,08	0,13
Terbutylazine										
Terbutryn										
Chlortoluron										
Diuron					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05		
DCPMU										
DCPU										
Fenuron										
Isoproturon									<0,05	
IPPMU									<0,05	
IPPU										
Linuron										
Metobromuron										
Metoxuron										
Monolinuron										
Monuron										
Neburon										
Acetochlor										
Alachlor										
Metolachlor										
Metazachlor										

Herbicides	15 10	22 10	14 11	19 11	26 11	03 12	10 12	17 12
Ametryn								
Atrazine						<0,02	<0,02	<0,02
Cyanazine								
DEA	0,19	0,22	0,15	0,15	0,12	0,20	0,16	0,23
DET	0,12	0,13	0,03	0,03	<0,02	0,06	0,03	0,03
DIA	0,27	0,29	0,22	0,23	0,21	0,23	0,16	0,20
Irgarol 1051								
Prometryn								
Propazine								
Simazine	0,06	0,08	0,06	0,06	0,28	0,13	0,07	0,08
Terbuthylazine								
Terbutryn								
Chlortoluron			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Diuron							<0,05	<0,05
DCPMU								
DCPU								
Fenuron								
Isoproturon					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
IPPMU					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
IPPU								
Linuron								
Metobromuron								
Metoxuron								
Monolinuron								
Monuron								
Neburon								
Acetochlor					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Alachlor								
Metolachlor					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Metazachlor								

Physico-chimie Charente moyenne (Chalonne)

	UNITES	15 01	12 02	12 03	16 04	21 05	18 06	16 07	20 08	17 09	15 10	19 11	10 12
pH		8,02	7,96	7,99	8,16	8,15	8,17	8,14	8,04	8,22	8,13	8,07	8,16
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	478,00	478,00	438,00	485,00	525,00	475,00	458,00	467,00	449,00	466,00	524,00	502,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	18,60	55,20	11,20	3,40	5,07	9,40	4,62	4,75	2,78	2,07	1,13	62,40
Fraction minerale des MES (en %)	%	68,82	81,88	72,32	64,71	73,68	68,09	62,79	73,68	76,00	31,58	11,11	83,65
Fraction organique des MES (% MES)	%	31,18	18,12	27,68	35,29	26,32	31,91	37,21	26,32	24,00	68,42	88,89	16,35
M.O. (mg/L)	mg/l	1,28	4,48	2,29	1,27	0,96	1,92	1,60	1,04	1,44	1,92	1,41	4,80
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	33,86	30,14	29,61	31,99	33,70	30,28	27,90	28,76	27,43	25,42	29,13	33,06
Nitrate (en N)	mg/l N	7,65	6,81	6,69	7,22	7,61	6,84	6,30	6,49	6,19	5,74	6,58	7,47
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,07
Nitrite (en N)	mg/l N	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,02	0,02	0,00	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,00	0,01	0,02	0,06
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,01	0,02	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,05
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,35	0,49	0,35	0,35	7,64	0,42	6,32	0,49	6,20	5,76	0,63	7,53
Azote organique (en N)	mg/l	7,67	6,83	6,70	0,34	0,35	0,40	0,49	0,46	0,49	0,49	0,62	1,19
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,34	0,47	0,35	7,25	0,33	6,87	0,48	6,53	0,49	0,48	6,60	1,14
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,10	0,10	0,05	0,01	0,09	0,11	0,08	0,07	0,10	0,05	0,02	0,16
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,03	0,03	0,01	0,00	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,05
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,22	0,37	0,10	0,09	0,14	0,18	0,13	0,10	0,12	0,10	0,07	0,43
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,07	0,12	0,03	0,03	0,05	0,06	0,04	0,03	0,04	0,03	0,02	0,14

Physico-chimie Charente moyenne (Sireuil)

	UNITES	15 01	12 02	12 03	16 04	21 05	18 06	16 07	20 08	17 09	15 10	19 11	10 12
pH		8,00	7,92	7,96	8,09	8,01	8,11	7,94	8,14	8,12	8,08	8,00	8,08
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	484,00	482,00	486,00	487,00	504,00	472,00	462,00	452,00	472,00	477,00	516,00	499,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	15,40	53,80	14,80	3,90	4,00	8,40	4,44	5,00	2,53	1,70	2,50	32,40
Fraction minerale des MES (en %)	%	67,53	80,67	72,97	58,97	57,14	59,52	60,00	57,50	54,55	11,76	40,00	78,40
Fraction organique des MES (% MES)	%	32,47	19,33	27,03	41,03	42,86	40,48	40,00	42,50	45,45	88,24	60,00	21,60
M.O. (mg/L)	mg/l	1,60	5,12	2,45	1,27	1,28	2,24	1,92	1,04	1,76	1,76	1,41	5,12
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	32,02	28,96	27,95	29,45	28,64	25,63	23,83	22,77	23,93	21,82	25,41	29,90
Nitrate (en N)	mg/l N	7,23	6,54	6,31	6,65	6,47	5,79	5,38	5,14	5,40	4,93	5,74	6,75
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,06	0,06	0,04	0,08	0,16	0,08	0,10	0,07	0,08	0,13	0,20	0,10
Nitrite (en N)	mg/l N	0,02	0,02	0,01	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,06	0,03
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,05	0,07	0,02	0,05	0,24	0,04	0,10	0,06	0,00	0,06	0,14	0,09
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,04	0,05	0,02	0,04	0,19	0,03	0,07	0,05	0,00	0,05	0,11	0,07
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,49	0,56	0,42	0,35	6,70	0,49	5,49	0,56	5,43	5,02	0,63	6,85
Azote organique (en N)	mg/l	7,29	6,61	6,34	0,32	0,63	0,46	0,49	0,51	0,49	0,56	0,52	1,40
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,45	0,51	0,40	6,71	0,44	5,84	0,42	5,21	0,49	0,51	5,91	1,33
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,10	0,10	0,05	0,03	0,13	0,10	0,11	0,06	0,13	0,13	0,10	0,15
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,03	0,03	0,01	0,01	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0,04	0,03	0,05
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,27	0,44	0,22	0,09	0,20	0,18	0,18	0,15	0,17	0,17	0,19	0,43
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,09	0,14	0,07	0,03	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,14

Physico-chimie Charente moyenne (Bourg)

	UNITES	15 01	12 02	12 03	16 04	21 05	18 06	16 07	20 08	17 09	15 10	19 11	10 12
pH		7,97	7,95	7,97	8,03	8,02	8,09	8,06	7,80	8,13	8,07	8,00	8,14
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	500,00	507,00	453,00	507,00	523,00	457,00	480,00	458,00	783,00	500,00	525,00	497,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	17,80	57,60	14,20	6,00	4,43	10,80	4,89	5,88	2,84	1,40	1,71	26,60
Fraction minerale des MES (en %)	%	68,54	81,94	75,35	65,00	64,52	66,67	60,00	65,96	64,00	28,57	30,77	79,70
Fraction organique des MES (% MES)	%	31,46	18,06	24,65	35,00	35,48	33,33	40,00	34,04	36,00	71,43	69,23	20,30
M.O. (mg/L)	mg/l	1,60	4,48	3,59	1,27	0,96	2,24	2,08	1,04	1,76	1,60	1,41	3,20
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	31,53	29,23	27,91	29,48	28,77	26,41	25,21	23,42	24,30	22,83	23,68	26,78
Nitrate (en N)	mg/l N	7,12	6,60	6,30	6,66	6,50	5,96	5,69	5,29	5,49	5,16	5,35	6,05
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,07	0,06	0,04	0,08	0,16	0,06	0,04	0,04	0,05	0,08	0,10	0,13
Nitrite (en N)	mg/l N	0,02	0,02	0,01	0,02	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,04	0,05	0,01	0,03	0,10	0,08	0,02	0,04	0,00	0,02	0,01	0,09
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,03	0,04	0,01	0,02	0,08	0,06	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00	0,07
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	1,19	0,63	0,49	0,28	6,63	0,49	5,72	0,56	5,50	5,20	0,63	6,15
Azote organique (en N)	mg/l	7,17	6,65	6,33	0,26	0,49	0,43	0,49	0,53	0,49	0,49	0,63	1,33
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	1,16	0,60	0,48	6,70	0,41	6,05	0,47	5,33	0,49	0,47	5,38	1,26
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,14	0,11	0,06	0,03	0,13	0,11	0,11	0,10	0,13	0,15	0,10	0,15
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,05	0,04	0,02	0,01	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,03	0,05
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,29	0,43	0,31	0,11	0,18	0,18	0,15	0,14	0,16	0,20	0,13	0,34
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,09	0,14	0,10	0,04	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,04	0,11

Herbicides Charente moyenne (Chalonne) exprimés en $\mu\text{g.L}^{-1}$

Herbicides	15 01	12 02	12 03	16 04	21 05	18 06	16 07	20 08	17 09	15 10	19 11	10 12
Ametryn												
Atrazine	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,02	<0,02					<0,02
Cyanazine												
DEA	0,03	0,04	0,04	0,05	0,07	0,07	0,06	0,04	0,07	0,02		0,04
DET		<0,02	<0,02		<0,02	<0,02				<0,02		
DIA		<0,02	<0,02		0,02	0,03		<0,02	0,03			<0,02
Irgarol 1051												
Prometryn				<0,02								
Propazine						0,01						
Simazine	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02		<0,02
Terbuthylazine						<0,02						
Terbutryn						<0,02						
Chlortoluron	<0,05	<0,05	<0,05			<0,05						<0,05
Diuron				<0,05	<0,05	<0,05			<0,05	<0,05		<0,05
DCPMU												
DCPU												
Fenuron				<0,05	<0,05	<0,05						
Isoproturon	0,12	0,05	0,08	<0,05	<0,05	<0,05				<0,05		<0,05
IPPMU												<0,05
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron												
Monolinuron												
Monuron			<0,05			<0,05						
Neburon												
Acetochlor	<0,05		<0,05		<0,05	<0,05						<0,05
Alachlor												
Metolachlor	<0,05		0,09	<0,05	<0,05	<0,05						<0,05
Metazachlor					<0,05							

Herbicides Charente moyenne (Sireuil) exprimés en $\mu\text{g.L}^{-1}$

Herbicides	15 01	12 02	12 03	16 04	21 05	18 06	16 07	20 08	17 09	15 10	19 11	10 12
Ametryn												
Atrazine	<0,02	<0,02		<0,02	0,02	0,02	<0,02			<0,02		<0,02
Cyanazine												
DEA	0,04	0,04	0,06	0,05	0,06	0,07	0,05	0,06	0,06	0,02	<0,02	0,04
DET	<0,02	<0,02	<0,02		<0,02	0,02				<0,02		
DIA		<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,04			0,04			<0,02
Irgarol 1051												
Prometryn												
Propazine												
Simazine	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,04	<0,02		<0,02	0,03		<0,02
Terbuthylazine						<0,02						
Terbutryn												
Chlortoluron		<0,05			<0,05							
Diuron		<0,05		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
DCPMU												<0,05
DCPU												
Fenuron					<0,05	<0,05						
Isoproturon	0,07			<0,05	<0,05							<0,05
IPPMU												<0,05
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron												
Monolinuron												
Monuron						<0,05						<0,05
Neburon							<0,05					
Acetochlor	<0,05					<0,05						<0,05
Alachlor												
Metolachlor	0,06			<0,05	<0,05	<0,05					<0,05	<0,05
Metazachlor				<0,05	<0,05							

Herbicides Charente moyenne (Bourg) exprimés en $\mu\text{g.L}^{-1}$

Herbicides	15 01	12 02	12 03	16 04	21 05	18 06	16 07	20 08	17 09	15 10	19 11	10 12
Ametryn												
Atrazine	<0,02	<0,02		<0,02	0,02	0,02	<0,02					<0,02
Cyanazine												
DEA	0,03	0,04	0,05	0,04	0,06	0,08	0,04	0,04	0,06	<0,02	<0,02	0,04
DET	<0,02	<0,02	<0,02		<0,02	0,02				<0,02		
DIA	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,03			0,04			<0,02
Irgarol 1051												
Prometryn												
Propazine												
Simazine	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,04	<0,02	<0,02	0,02	<0,02		0,02
Terbutylazine						<0,02						
Terbutryn												
Chlortoluron	<0,05	<0,05		<0,05		<0,05						<0,05
Diuron	<0,05	<0,05		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
DCPMU												
DCPU												
Fenuron				<0,05	<0,05	<0,05						
Isoproturon	0,05	0,06		0,10	<0,05					<0,05	<0,05	<0,05
IPPMU											<0,05	<0,05
IPPU												
Linuron	0,07											
Metobromuron												
Metoxuron												
Monolinuron												
Monuron				<0,05		<0,05						
Neburon												
Acetochlor		0,11				<0,05					<0,05	<0,05
Alachlor												
Metolachlor				<0,05	<0,05	<0,05					<0,05	<0,05
Metazachlor	<0,05											

Physico-chimie Charente aval (Beillant)

	UNITES	03 01	08 01	15 01	22 01	29 01	12 02	19 02	26 02	05 03	12 03	20 03	26 03
pH		8,02	8,01	7,93	7,95	7,96	7,89	7,9	7,94	7,84	7,93	8,01	7,9
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	583	578	552	551	525	523	545	534	519	548	546	540
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	11	10	13	16	19	39	9	30	12	7	9	6
Fraction minerale des MES (en %)	%	66	69	67	73	75	81	70	76	72	65	71	71
Fraction organique des MES (% MES)	%	34	31	33	27	25	19	30	24	28	35	29	29
M.O. (mg/L)	mg/l	2,0	1,8	1,4	1,6	1,6	4,0	2,6	3,8	4,6	2,9	2,0	1,0
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	30,3	31,1	31,1	29,5	30,2	26,7	30,4	28,6	24,3	29,2	30,5	29,1
Nitrate (en N)	mg/l N	6,8	7,0	7,0	6,7	6,8	6,0	6,9	6,5	5,5	6,6	6,9	6,6
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,09	0,09	0,08	0,06	0,06	0,08	0,07	0,09	0,09	0,08	0,06	0,06
Nitrite (en N)	mg/l N	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,09	0,08	0,04	0,05	0,04	0,07	0,03	0,06	0,01	0,01	0,02	0,08
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,07	0,06	0,03	0,04	0,03	0,05	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,06
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,4	0,4	0,7	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4	0,2
Azote organique (en N)	mg/l	6,9	7,1	7,1	6,7	6,9	6,1	6,9	0,3	5,5	6,6	6,9	6,7
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,4	0,4	0,7	0,3	0,5	0,4	0,3	6,5	0,5	0,5	0,4	0,2
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,17	0,13	0,13	0,13	0,12	0,16	0,10	0,07	0,16	0,08	0,06	0,07
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,02	0,05	0,03	0,02	0,02
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,27	0,23	0,29	0,23	0,22	0,38	0,15	0,28	0,29	0,15	0,14	0,13
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,09	0,08	0,10	0,07	0,07	0,12	0,05	0,09	0,09	0,05	0,04	0,04

	UNITES	02 04	10 04	16 04	23 04	02 05	09 05	15 05	21 05	29 05	04 06	11 06	18 06
pH		8	8,06	8,11	8,1	7,94	8,02	8,06	8,02	8,02	8,05	8,11	8,09
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	548	537	540	531	532	554	538	544	535	543	501	495
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	5	8	4	6	5	43	4	4	6	9	6	21
Fraction minerale des MES (en %)	%	68	74	69	78	67	84	66	71	68	75	66	78
Fraction organique des MES (% MES)	%	32	26	31	22	33	16	34	29	33	25	34	22
M.O. (mg/L)	mg/l	1,0	1,3	1,3	1,6	1,6	2,6	1,0	0,8	1,6	1,6	1,9	2,6
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	28,8	29,3	28,9	28,2	27,6	28,8	28,5	27,9	26,6	28,0	26,7	24,9
Nitrate (en N)	mg/l N	6,5	6,6	6,5	6,4	6,2	6,5	6,4	6,3	6,0	6,3	6,0	5,6
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,05	0,08	0,08	0,06	0,08	0,11	0,12	0,13	0,11	0,09	0,07	0,05
Nitrite (en N)	mg/l N	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,05	0,04	0,05	0,04	0,07	0,08	0,10	0,07	0,08	0,06	0,06	0,04
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,06	0,07	0,05	0,06	0,05	0,05	0,03
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,1	0,4	0,4	0,3	0,6	0,7	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,9
Azote organique (en N)	mg/l	6,6	0,3	0,3	0,2	6,3	6,6	6,5	6,4	6,1	6,4	6,1	0,9
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,0	6,7	6,6	6,4	0,5	0,6	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	5,7
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,05	0,03	0,02	0,01	0,07	0,09	0,10	0,11	0,17	0,15	0,18	0,14
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03	0,04	0,06	0,05	0,06	0,04
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,10	0,09	0,10	0,10	0,11	0,23	0,17	0,18	0,22	0,21	0,21	0,23
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,07	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07

	UNITES	26 06	02 07	10 07	16 07	25 07	30 07	06 08	13 08	20 08	27 08	03 09	10 09
pH		8,18	8,07	8,09	8,08	8,14	8,53	8,21	8,35	8,06	8,02	8,11	8,23
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	507	517,00	520,00	500,00	479,00	654,00	499,00	467,00	499,00	483,00	497,00	496,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	5	6,60	5,40	5,00	6,40	4,70	4,25	6,63	4,88	7,85	5,60	4,60
Fraction minerale des MES (en %)	%	52	66,67	62,96	64,00	73,44	72,34	55,88	69,81	66,67	64,71	46,43	56,52
Fraction organique des MES (% MES)	%	48	33,33	37,04	36,00	26,56	27,66	44,12	30,19	33,33	35,29	53,57	43,48
M.O. (mg/L)	mg/l	2,2	2,56	1,60	1,60	1,63	0,85	0,68	1,04	1,39	2,24	1,76	1,92
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	24,1	25,97	27,14	24,50	22,59	25,50	24,62	20,67	22,31	23,48	24,10	24,34
Nitrate (en N)	mg/l N	5,4	5,86	6,13	5,53	5,10	5,76	5,56	4,67	5,04	5,30	5,44	5,50
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,06	0,03	0,03	0,03	0,05	0,04	0,01	0,05	0,03	0,08	0,09	0,06
Nitrite (en N)	mg/l N	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,04	0,03	0,01	0,02	0,04	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,8	0,63	0,63	0,63	0,63	0,56	0,56	0,56	0,49	0,49	0,56	0,56
Azote organique (en N)	mg/l	5,5	5,90	6,15	5,56	5,15	0,51	0,53	0,53	0,46	0,45	5,51	5,54
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,7	0,61	0,62	0,61	0,60	5,81	5,59	4,72	5,08	5,36	0,52	0,53
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,14	0,13	0,13	0,10	0,11	0,15	0,14	0,09	0,11	0,16	0,17	0,13
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,05	0,06	0,04
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,19	0,18	0,16	0,17	0,18	0,20	0,19	0,16	0,16	0,21	0,22	0,30
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,07	0,07	0,10

	UNITES	17 09	26 09	03 10	08 10	15 10	22 10	05 11	14 11	19 11	26 11	03 12	10 12	17 12
pH		8,31	8,38	8,26	8,22	8,40	8,16	8,21	8,34	8,12	8,13	8,19	8,08	8,08
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	476,00	474,00	495,00	485,00	518,00	547,00	548,00	551,00	565,00	552,00	568,00	503,00	503,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	2,20	3,80	1,65	1,89	1,40	1,51	2,77	3,47	2,00	4,00	2,61	8,78	35,00
Fraction minerale des MES (en %)	%	54,55	52,63	21,43	52,94	50,00	30,77	55,56	60,00	37,50	70,59	60,87	77,22	74,29
Fraction organique des MES (% MES)	%	45,45	47,37	78,57	47,06	50,00	69,23	44,44	40,00	62,50	29,41	39,13	22,78	25,71
M.O. (mg/L)	mg/l	1,92	1,58	1,43	1,60	1,60	1,44	1,44	1,60	1,73	2,08	1,60	1,92	4,32
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	22,61	22,91	22,61	22,42	21,45	21,30	21,42	22,08	22,51	22,56	25,08	25,77	27,25
Nitrate (en N)	mg/l N	5,11	5,17	5,11	5,06	4,84	4,81	4,84	4,99	5,08	5,09	5,66	5,82	6,15
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,03	0,03	0,03	0,04	0,07	0,05	0,05	0,06	0,07	0,10	0,09	0,11	0,09
Nitrite (en N)	mg/l N	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,00	0,03	0,02	0,00	0,07		0,02	0,02	0,04	0,06	0,07	0,10	0,10
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,00	0,02	0,01	0,00	0,06		0,02	0,01	0,03	0,04	0,05	0,08	0,08
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,49	0,35	0,49	0,56	0,56	0,56	0,49	0,56	0,49	0,49	0,49	0,63	1,19
Azote organique (en N)	mg/l	5,12	5,21	5,13	5,07	4,92		4,87	5,02	0,46	0,45	5,74	5,93	6,26
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,49	0,33	0,48	0,56	0,50		0,47	0,55	5,13	5,17	0,44	0,55	1,11
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,11	0,07	0,06	0,05	0,10	0,01	0,10	0,11	0,10	0,12	0,11	0,13	0,14
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,00	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,16	0,11	0,10	0,09	0,16	0,18	0,13	0,16	0,16	0,18	0,17	0,20	0,38
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,05	0,04	0,03	0,03	0,05	0,06	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,07	0,12

Herbicides Charente aval (Beillant) exprimés en $\mu\text{g.L}^{-1}$

Herbicides	3/1	8/1	15/1	22/1	29/1	12/2	19/2	26/2	5/3	12/3	20/3	26/3
Ametryn									<0,02			
Atrazine				<0,02		0,02	<0,02	<0,02			<0,02	<0,02
Cyanazine												
DEA	0,02	<0,02	<0,02	<0,02		<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,02	0,03	0,04
DET											<0,02	<0,02
DIA									<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Irgarol 1051												
Prometryn												
Propazine												
Simazine									<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Terbutylazine												
Terbutryn												
Chlortoluron												
Diuron	<0,05					<0,05					<0,05	
DCPMU												
DCPU												
Fenuron												
Isoproturon	0,07	0,08				0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
IPPMU												
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron												
Monolinuron												
Monuron												
Neburon												
Acetochlor	<0,05	<0,05				0,09						
Alachlor												
Metolachlor	0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Metazachlor												

Herbicides	2/4	10/4	16/4	23/4	2/5	9/5	15/5	21/5	29/5	4/6	11/6	18/6
Ametryn			<0,02									
Atrazine	<0,02				0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cyanazine												
DEA	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,07	0,06	0,07	0,05	0,06	0,06	0,06
DET	<0,02				<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
DIA	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Irgarol 1051												
Prometryn												
Propazine												
Simazine	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03
Terbuthylazine				0,26	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Terbutryn												
Chlortoluron					<0,05	<0,05			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Diuron	0,06		<0,05		0,16	<0,05	<0,05	<0,05	0,08	0,05	<0,05	<0,05
DCPMU												
DCPU												
Fenuron												
Isoproturon	<0,05											
IPPMU												
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron					<0,05	<0,05					<0,05	
Monolinuron												
Monuron					<0,05				<0,05			
Neburon												
Acetochlor												
Alachlor												
Metolachlor	<0,05		<0,05									
Metazachlor					<0,05	<0,05	<0,05				<0,05	<0,05

Herbicides	26/6	2/7	10/7	16/7	25/7	30/7	6/8	13/8	20/8	27/8	3/9	10/9
Ametryn												
Atrazine	0,02	0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,04	<0,02	<0,02	<0,02	0,02		
Cyanazine												
DEA	0,03	0,07	0,07	0,08	0,06	0,04	0,07	0,06	0,06	0,08	0,03	0,02
DET	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03		
DIA	<0,02	0,03	<0,02	0,02	0,02		<0,02	0,02	<0,02	0,02		
Irgarol 1051												
Prometryn												
Propazine												
Simazine	0,03	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07	0,05	0,06		
Terbutylazine	<0,02		<0,05									
Terbutryn												
Chlortoluron	<0,05											
Diuron	<0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	
DCPMU												
DCPU												
Fenuron												
Isoproturon												<0,05
IPPMU												
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron	<0,05											
Monolinuron												
Monuron												
Neburon												
Acetochlor												
Alachlor												
Metolachlor												
Metazachlor	<0,05											

Herbicides	17/9	26/9	3/10	8/10	15/10	22/10	14/11	19/11	26/11	3/12	10/12	17/12
Ametryn												
Atrazine			<0,02	<0,02	<0,02	0,07	<0,02	<0,02	<0,02			
Cyanazine												
DEA	0,03	<0,02	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	<0,02	<0,02	
DET												
DIA			<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02			
Irgarol 1051										0,02	0,02	0,02
Prometryn												
Propazine												
Simazine			0,03	0,10	0,04	0,05	0,04	0,04	0,09	0,02	<0,02	
Terbutylazine			<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	
Terbutryn												
Chlortoluron								<0,05	<0,05			
Diuron			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
DCPMU			<0,05		<0,05	<0,05				<0,05	<0,05	
DCPU												
Fenuron												
Isoproturon			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,14	0,07			
IPPMU			<0,05	<0,05				<0,05				
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron												
Monolinuron												
Monuron												
Neburon												
Acetochlor			<0,05	<0,05	<0,05			0,16	0,07			
Alachlor												
Metolachlor			0,09	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	0,35	0,19	<0,05	<0,05	<0,05
Metazachlor								<0,05	<0,05			

Physico-chimie Boutonne

	UNITES	03 01	08 01	15 01	22 01	29 01	12 02	19 02	26 02	05 03	12 03	20 03	26 03
pH			7,98	7,89	8,08	7,96	7,91	8,00	7,96	7,99	8,10	8,05	7,98
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm		689,00	681,00	660,00	686,00	623,00	629,00	601,00	574,00	590,00	606,00	634,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	19,58	22,67	18,40	15,80	12,00	52,80	16,38	21,91	48,20	7,60	12,94	11,47
Fraction minerale des MES (en %)	%	70,50	73,53	70,65	78,48	71,67	78,03	80,92	73,15	82,99	69,74	74,55	79,07
Fraction organique des MES (% MES)	%	29,50	26,47	29,35	21,52	28,33	21,97	19,08	26,85	17,01	30,26	25,45	20,93
M.O. (mg/L)	mg/l	2,67	2,67	1,92	1,76	1,28	4,96	2,88	3,52	4,90	2,78	2,45	1,70
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	35,23	37,10	38,77	35,34	39,49	32,92	37,00	35,15	30,38	36,40	37,74	49,57
Nitrate (en N)	mg/l N	7,96	8,38	8,75	7,98	8,92	7,43	8,35	7,94	6,86	8,22	8,52	11,19
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,20	0,07	0,09	0,05	0,05	0,07	0,09	0,10	0,11	0,12	0,11	0,08
Nitrite (en N)	mg/l N	0,06	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,10	0,06	0,04	0,03	0,04	0,04	0,01	0,03	0,06	0,00	0,00	0,05
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,08	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,04
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,63	0,63	0,49	0,42	0,49	0,56	0,35	0,35	0,49	0,35	0,56	0,49
Azote organique (en N)	mg/l	8,10	8,45	8,81	8,02	8,97	7,49	8,39	0,33	6,94	8,26	8,56	11,26
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,55	0,58	0,46	0,39	0,46	0,53	0,35	7,99	0,45	0,35	0,56	0,45
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,10	0,11	0,10	0,09	0,09	0,10	0,05	0,00	0,03	0,01	0,03	0,03
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,25	0,24	0,20	0,18	0,14	0,31	0,10	0,14	0,22	0,08	0,10	0,91
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,08	0,08	0,06	0,06	0,05	0,10	0,03	0,05	0,07	0,03	0,03	0,30

	UNITES	02 04	10 04	16 04	23 04	02 05	09 05	15 05	21 05	29 05	04 06	11 06	18 06
pH		7,99	8,04	8,10	8,15	8,00	8,05	8,09	8,04	8,09	8,00	8,12	8,12
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	648,00	646,00	656,00	652,00	635,00	652,00	662,00	661,00	657,00	666,00	654,00	655,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	4,94	10,24	12,00	11,29	30,15	34,40	30,60	23,40	31,60	28,00	35,00	24,40
Fraction minerale des MES (en %)	%	66,67	76,74	78,21	73,42	84,69	85,47	85,62	82,91	82,91	82,14	80,00	77,05
Fraction organique des MES (% MES)	%	33,33	23,26	21,79	26,58	15,31	14,53	14,38	17,09	17,09	17,86	20,00	22,95
M.O. (mg/L)	mg/l	1,70	1,80	1,74	1,90	1,92	1,92	1,92	1,92	2,53	2,22	2,22	2,24
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	45,59	49,80	48,41	47,30	45,08	44,95	41,71	39,33	39,09	40,47	39,42	35,15
Nitrate (en N)	mg/l N	10,29	11,25	10,93	10,68	10,18	10,15	9,42	8,88	8,83	9,14	8,90	7,94
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,06	0,08	0,11	0,11	0,18	0,14	0,08	0,06	0,10	0,08	0,10	0,09
Nitrite (en N)	mg/l N	0,02	0,02	0,03	0,03	0,06	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,04	0,01	0,02	0,02	0,08	0,02	0,06	0,02	0,11	0,11	0,12	0,03
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,03	0,01	0,02	0,01	0,06	0,01	0,04	0,01	0,08	0,08	0,09	0,03
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,14	0,42	0,35	0,35	0,63	0,63	0,49	0,49	0,56	0,56	0,63	0,63
Azote organique (en N)	mg/l	10,34	0,41	0,33	0,34	10,29	10,21	9,48	8,91	8,94	9,25	9,02	0,60
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,11	11,28	10,98	10,73	0,57	0,62	0,45	0,48	0,48	0,48	0,54	7,99
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,05	0,05	0,02	0,00
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,08	0,08	0,09	0,10	0,16	0,19	0,22	0,20	0,23	0,18	0,19	0,15
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,07	0,06	0,08	0,06	0,06	0,05

	UNITES	26 06	02 07	10 07	16 07	25 07	30 07	06 08	13 08	20 08	27 08	03 09	10 09
pH		8,18	8,11	8,14	8,05	8,43	8,21	8,15	8,02	8,03	7,93	8,09	8,20
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	674,00	664,00	653,00	617,00	611,00	530,00	679,00	621,00	627,00	644,00	649,00	632,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	34,20	30,60	38,80	16,60	32,20	21,40	18,00	12,75	29,71	24,26	24,40	20,60
Fraction minerale des MES (en %)	%	78,36	82,35	82,47	45,78	83,85	81,31	71,11	47,06	82,69	78,18	72,13	81,55
Fraction organique des MES (% MES)	%	21,64	17,65	17,53	54,22	16,15	18,69	28,89	52,94	17,31	21,82	27,87	18,45
M.O. (mg/L)	mg/l	2,88	2,56	2,56	2,56	2,29	1,87	1,70	1,74	1,39	2,24	2,08	2,24
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	33,50	35,15	35,22	30,43	25,84	25,35	28,70	24,34	22,59	20,97	23,94	24,19
Nitrate (en N)	mg/l N	7,56	7,94	7,95	6,87	5,83	5,72	6,48	5,50	5,10	4,74	5,41	5,46
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,13	0,12	0,14	0,07	0,12	0,05	0,02	0,11	0,11	0,06	0,06	0,08
Nitrite (en N)	mg/l N	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,02	0,06	0,03	0,00	0,08	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,00	0,00
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,01	0,04	0,02	0,00	0,06	0,03	0,03	0,02	0,04	0,05	0,00	0,00
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,77	0,63	0,56	0,56	0,77	0,77	0,70	0,91	0,77	0,63	0,63	0,56
Azote organique (en N)	mg/l	7,62	8,02	8,02	6,89	5,93	0,74	0,67	0,89	0,74	0,58	5,42	5,49
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,76	0,59	0,54	0,56	0,71	5,76	6,51	5,55	5,17	4,80	0,63	0,56
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,00	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,04	0,02	0,06
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,19	0,17	0,20	0,30	0,23	0,17	0,13	0,19	0,17	0,15	0,17	0,26
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,06	0,05	0,07	0,10	0,07	0,05	0,04	0,06	0,06	0,05	0,05	0,08

	UNITES	17 09	26 09	03 10	08 10	15 10	22 10	05 11	14 11	19 11	26 11	03 12	10 12	17 12
pH		8,08	8,14	8,12	8,20	8,05	8,14	8,01	8,07	8,01	7,85	8,05	8,01	8,01
Conductivite electrique a 25 °C	µS/cm	624,00	624,00	657,00	649,00	667,00	700,00	680,00	682,00	692,00	679,00	715,00	717,00	717,00
Matieres en suspension (mg/L)	mg/l	16,60	24,20	11,80	14,67	11,50	16,60	20,20	17,80	7,13	13,20	26,40	28,55	9,00
Fraction minerale des MES (en %)	%	68,67	81,82	66,10	65,91	72,46	75,90	84,16	82,02	73,68	86,36	87,88	86,62	68,89
Fraction organique des MES (% MES)	%	31,33	18,18	33,90	34,09	27,54	24,10	15,84	17,98	26,32	13,64	12,12	13,38	31,11
M.O. (mg/L)	mg/l	2,24	1,90	2,22	2,24	1,92	2,24	1,92	1,92	1,73	2,56	2,56	4,16	2,40
Nitrate (en NO3 mg/L)	mg/l	21,55	19,65	19,00	19,81	19,94	18,10	20,38	20,41	21,16	21,00	24,76	32,48	49,46
Nitrate (en N)	mg/l N	4,87	4,44	4,29	4,47	4,50	4,09	4,60	4,61	4,78	4,74	5,59	7,33	11,17
Nitrite (en NO2 mg/L)	mg/l	0,06	0,05	0,04	0,07	0,12	0,07	0,06	0,08	0,08	0,10	0,08	0,11	0,18
Nitrite (en N)	mg/l N	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,05
Azote ammoniacal (en NH4 mg/L)	mg/l	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00		0,04	0,01	0,02	0,05	0,07	0,07	0,03
Azote ammoniacal (en N)	mg/l N	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00		0,03	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,03
Azote Kjeldahl (en N)	mg/l	0,63	0,56	0,56	0,63	0,56	0,56	0,56	0,56	0,49	0,63	0,56	1,05	0,63
Azote organique (en N)	mg/l	4,89	4,50	4,30	4,49	4,54		4,65	4,64	0,47	0,59	5,67	7,42	11,25
Azote mineral soluble (en N)	mg/l	0,63	0,51	0,56	0,63	0,56		0,53	0,55	4,82	4,81	0,51	0,99	0,60
Orthophosphate (en PO4 mg/L)	mg/l	0,06	0,02	0,00	0,01	0,00	0,05	0,04	0,04	0,01	0,05	0,07	0,14	0,09
Orthophosphate (en P)	mg/l P	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,05	0,03
Phosphore total eau brute (en PO4 mg/L)	mg/l	0,15	0,14	0,09	0,16	0,10	0,11	0,12	0,13	0,09	0,13	0,14	0,25	0,14
Phosphore total eau brute (en P)	mg/l	0,05	0,04	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,08	0,04

Herbicides Boutonne exprimés en µg.L⁻¹

Herbicides	8/1	15/1	22/1	29/1	12/2	19/2	26/2	5/3	12/3	20/3	26/3	2/4
Ametryn												
Atrazine			0,02		<0,02		<0,02			<0,02		<0,02
Cyanazine												
DEA								<0,02	<0,02	0,02	0,02	0,03
DET												
DIA												
Irgarol 1051												
Prometryn												
Propazine												
Simazine												
Terbuthylazine												
Terbutryn												
Chlortoluron												
Diuron										<0,05	<0,05	<0,05
DCPMU												
DCPU												
Fenuron												
Isoproturon	0,07				0,05	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
IPPMU												
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron												
Monolinuron												
Monuron												
Neburon												
Acetochlor	<0,05				<0,05							
Alachlor												
Metolachlor	0,05		<0,05						<0,05	<0,05	<0,05	
Metazachlor												

Herbicides	10/4	16/4	23/4	2/5	9/5	15/5	21/5	29/5	4/6	11/6	18/6	26/6
Ametryn												
Atrazine				0,03	0,02	<0,02	0,02	<0,02	0,02	0,02	<0,02	0,02
Cyanazine												
DEA	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03
DET				<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
DIA				<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	
Irgarol 1051												
Prometryn												
Propazine												
Simazine				0,26	0,13	0,05	0,02	<0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Terbutylazine												
Terbutryn												
Chlortoluron					<0,05							
Diuron		<0,05		0,16	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
DCPMU				<0,05								
DCPU												
Fenuron												
Isoproturon		0,06										
IPPMU												
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron					<0,05							
Monolinuron												
Monuron												
Neburon												
Acetochlor												
Alachlor												
Metolachlor												
Metazachlor												

Herbicides	2/7	10/7	16/7	25/7	30/7	6/8	13/8	20/8	27/8	3/9	10/9	17/9
Ametryn												
Atrazine	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02			
Cyanazine												
DEA	0,05	0,05	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	<0,02		<0,02
DET	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02			
DIA					<0,02							
Irgarol 1051												
Prometryn												
Propazine												
Simazine	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04			
Terbutylazine	<0,02											
Terbutryn												
Chlortoluron												
Diuron	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05			
DCPMU												
DCPU												
Fenuron												
Isoproturon												<0,05
IPPMU												
IPPU												
Linuron												
Metobromuron												
Metoxuron												
Monolinuron												
Monuron												
Neburon												
Acetochlor											<0,05	0,05
Alachlor												
Metolachlor											<0,05	0,08
Metazachlor												

Herbicides	26/9	8/10	15/10	22/10	14/11	19/11	26/11	3/12	10/12	17/12
Ametryn										
Atrazine		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02			
Cyanazine										
DEA		0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02			
DET										
DIA		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02			
Irgarol 1051								0,02		
Prometryn										
Propazine										
Simazine		0,04	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,15	<0,02		
Terbuthylazine		<0,02	<0,02		<0,02	<0,02	<0,02			
Terbutryn								0,02		
Chlortoluron		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			
Diuron		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	
DCPMU									<0,05	
DCPU										
Fenuron										
Isoproturon		<0,05	<0,05	<0,05	0,10	0,05	0,05			
IPPMU					<0,05					
IPPU										
Linuron										
Metobromuron										
Metoxuron										
Monolinuron										
Monuron										
Neburon										
Acetochlor		<0,05	<0,05		0,08	0,05	0,05			
Alachlor										
Metolachlor		<0,05	0,06	<0,05	0,18	0,12	0,12		<0,05	
Metazachlor		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			