



HAL
open science

La qualité de l'eau de la ressource au robinet : proposition d'une méthodologie pour l'identification de situations à risque à l'échelle du bassin versant

Stéphanie Piel

► To cite this version:

Stéphanie Piel. La qualité de l'eau de la ressource au robinet : proposition d'une méthodologie pour l'identification de situations à risque à l'échelle du bassin versant. Sciences agricoles. Université de Rennes, 2013. Français. NNT : 2013REN1B001 . tel-00927674

HAL Id: tel-00927674

<https://theses.hal.science/tel-00927674>

Submitted on 13 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Biologie et Santé

Ecole doctorale : Vie-Agro-Santé

présentée par

Stéphanie Piel

Préparée dans le cadre du Réseau Doctoral en Santé Publique au
Laboratoire d'Etudes et de Recherche en Environnement et Santé
Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique
SVE

**La qualité de l'eau de
la ressource au
robinet : proposition
d'une méthodologie
pour l'identification
de situations à risque
à l'échelle du bassin
versant**

**Thèse soutenue à Rennes
le 10 avril 2013**

devant le jury composé de :

Claude CASELLAS

Professeure, Université de Montpellier / *rapporteur*

Evelyne TOURAUD

Maître de Recherche, HDR, Ecole des Mines d'Alès
/ *rapporteur*

Philippe MEROT

Directeur de Recherche, Institut National de
Recherche Agronomique de Rennes / *examineur*

Fabrice NAULEAU

Directeur, Saur R&D / *examineur*

Olivier THOMAS

Professeur, Ecole des Hautes Etudes en Santé
Publique / *directeur de thèse*

Estelle BAURES

Ingénieur de Recherche, Ecole des Hautes Etudes
en Santé Publique / *encadrante de thèse*

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction d'Olivier Thomas, Professeur à l'École des Hautes Etudes en Santé Publique (EHESP) et directeur du Laboratoire d'Etudes et de Recherche en Environnement et Santé (LERES). Je le remercie sincèrement pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein du laboratoire, ainsi que pour l'attention qu'il a portée à ces travaux, et ses nombreux idées et conseils.

Je tiens également à remercier Estelle Baurès, responsable de l'unité Mesures Essais Terrain (MET) et Ingénieur de recherche au LERES qui a codirigé ce travail, pour ses conseils et son aide à la fois sur le terrain et au laboratoire tout au long de cette thèse. Puis surtout, pour son sourire, sa bonne humeur et son soutien indéfectible pendant cette dernière longue période de rédaction.

J'adresse également mes remerciements à Fabrice Nauleau, Directeur Saur R&D, ainsi qu'à toute son équipe accueillante et chaleureuse. Un remerciement particulier à Sabine, Sébastien et Jean pour les nombreux échanges que nous avons eus et les précieux conseils qu'ils m'ont apporté durant ces trois années.

Je remercie également les rapporteurs de cette thèse, Claude Casellas, Professeure à l'Université de Montpellier, et Evelyne Touraud, Maître de Recherche à l'École des Mines d'Alès, pour avoir accepté de relire et de commenter ce mémoire. Mes remerciements vont aussi à Philippe Mérot, Directeur de Recherche à l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Rennes, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Merci également au Réseau Doctoral de l'EHESP, dirigé par Marie-Aline Bloch, qui m'a permis d'acquérir des connaissances dans les différents champs de la santé publique par le biais de ses formations, mais surtout pour la richesse des rencontres avec les doctorants. Un remerciement particulier à Maud et Sarah pour leur dévouement et leur extrême gentillesse.

J'adresse également des remerciements sincères à l'ensemble de l'équipe du LERES, aussi bien le pôle terrain de l'Unité MET pour le prêt de leur matériel, que les pôles ExtraTox et Chimie qui m'ont épaulé tout au long de cette thèse et m'ont permis d'obtenir des résultats en temps et en heure. Un remerciement particulier à Irène pour son aide et sa patience lors de la préparation de mes campagnes, à Véronique pour sa gentillesse et sa disponibilité et enfin à Aude-Valérie et Dominique pour leur aide sur le terrain sous le soleil breton !

Merci également à Lotfi et Mathieu, stagiaires LERES et Saur, qui m'ont accompagné et aidé sur le terrain. Je remercie également tous les stagiaires de passage au LERES pour leur sourire, leur bonne humeur et leurs soirées incontournables. Un remerciement particulier à mon chou et ma crevette qui sont devenus de véritables amis.

Mes remerciements vont également à l'équipe de l'Usine des eaux du Drézet qui m'a accueillie chaleureusement et avec qui j'ai pu avoir des échanges très enrichissants.

J'ai eu la chance de connaître deux générations de doctorants au LERES et je tiens à tous les remercier pour l'ambiance mémorable au bureau comme au bar ! Merci à ma petite Sophie pour les virées entre filles, à Fabien pour ses expressions incontournables, à Youssef pour son sourire, à Vincent pour sa sagesse, à Jean pour les soirées musicales, à Arnaud pour sa gentillesse inégalable (merci d'avoir sauvé mon manuscrit ☺), à Delphine et Mélanie pour leur douceur, à François pour sa complicité et nos échanges interminables et enfin à mon Choupi, pour son dynamisme et sa bonne humeur.

Je n'oublierai pas de remercier Wicker et Rorolepabo pour les petits week-ends nostalgiques entre ingénieurs. Préparez-vous à m'appeler Docteur Piel ! Un merci spécial à Clem pour les petits moments bien sympathiques en coloc à Rennes mais surtout pour son aide et son soutien pendant les derniers mois de ma thèse.

Un grand merci également à mes amis parisiens pour leurs accueils chaleureux lors des semaines passées à la capitale. Un remerciement particulier à ma blonde et son cher rital pour le gîte et le couvert ! Je n'oublierai pas non plus de remercier Amadou, perdu au fin fond de la Bretagne.

Mes remerciements vont également à mes amis Rennais, Ada, Shoaib, Soizic, Damien et Momo ainsi qu'à mes coloc morbihannais, Tati et Beubeu, ainsi que Nolwenn et le Marin, pour l'ambiance chaleureuse au coin du feu.

Cette thèse n'aurait pu se dérouler sans le soutien de ma famille, mon père, ma mère, ma sœur et mes grands-parents. Un grand merci pour les quelques précieux moments que nous avons pu vivre.

Enfin, merci à mon loulou, Max, pour les bons moments de détente et de tendresse qui m'ont permis de garder la tête haute pendant les moments difficiles.

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
LISTE DES FIGURES	VIII
LISTE DES TABLEAUX	XII
LISTE DES VALORISATIONS SCIENTIFIQUES	XIV
INTRODUCTION	1
PARTIE 1 CONTEXTE ET ETAT DE L'ART	4
1.1. Contexte	5
1.1.1. Gestion intégrée de l'eau par bassin versant	5
1.1.2. Evaluation et gestion des risques : du captage au consommateur	6
1.1.3. Cadre juridique et réglementaire	8
1.1.3.1. Au niveau européen	8
1.1.3.2. Au niveau français	10
1.1.4. Enjeux	15
1.1.4.1. En Europe	15
1.1.4.2. En Bretagne	17
1.2. Etat de l'art	24
1.2.1. Méthodes de surveillance de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant	24
1.2.1.1. Méthodes normalisées	24
1.2.1.2. Méthodes alternatives	26
1.2.2. Méthodes d'exploitation des données de qualité d'eau	28
1.2.2.1. Méthodes statistiques	29
1.2.2.2. Méthodes de modélisation : simulation et prédiction de la qualité de l'eau	36
1.2.3. Interprétation de la variabilité spatio-temporelle de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant	39
1.2.3.1. Nutriments et variabilité spatio-temporelle	39
1.2.3.2. Pesticides et variabilité spatio-temporelle	44
1.2.4. Problématique des substances émergentes : Focus sur les produits pharmaceutiques humains et vétérinaires	47
1.2.4.1. Origine et devenir des produits pharmaceutiques humains et vétérinaires dans les eaux de surface	47
1.2.4.2. Efficacité des traitements pour la production d'eau potable sur les produits pharmaceutiques ..	55
1.2.4.3. Occurrence dans les eaux potables	64
1.2.4.4. Ecotoxicité et toxicité	66
1.3. Synthèse et objectifs de la thèse à l'échelle d'un bassin versant pilote : la Vilaine	71
PARTIE 2 MATERIEL ET METHODE	75
2.1. Méthodologie générale	75
2.2. Recueil des données	77
2.2.1. Données expérimentales	77

2.2.1.1.	Campagnes de prélèvements	77
2.2.1.2.	Méthodes de prélèvements	78
2.2.1.3.	Mesures in situ	79
2.2.1.4.	Paramètres et méthodes d'analyse.....	80
2.2.1.5.	Micropolluants organiques	82
2.2.2.	Données historiques	87
2.2.2.1.	Banque hydro.....	87
2.2.2.2.	Publithèque Météo France.....	88
2.2.2.3.	Osur2Web	88
2.2.2.4.	CORINE Land Cover	89
2.3.	<i>Exploitation des données</i>	90
2.3.1.	Analyses statistiques.....	90
2.3.2.	Exploitation des spectres UV	91
2.3.2.1.	Méthode d'interprétation des spectres UV	91
2.3.2.2.	Méthode de normation.....	91
2.4.	<i>Présentation du terrain expérimental : bassin versant de la Vilaine</i>	92
2.4.1.	Description du bassin versant de la Vilaine	92
2.4.2.	Évaluation de l'état écologique et chimique du bassin versant de la Vilaine	94
2.4.3.	Principales pressions sur le bassin versant de la Vilaine.....	96
2.4.3.1.	Pressions domestiques.....	96
2.4.3.2.	Pressions agricoles	99
2.4.3.3.	Pressions industrielles (hors zones urbaines).....	102
2.4.3.4.	Alimentation en eau potable.....	103
2.5.	<i>Expérimentations</i>	108
2.5.1.	Campagnes	108
2.5.1.1.	Choix des stations de prélèvement	108
2.5.1.2.	Caractéristiques du bassin versant d'influence de chaque station	113
2.5.1.3.	Conditions météorologiques et hydrologiques	115
2.5.1.4.	Paramètres et analyses	119
2.5.2.	Données historiques.....	119
2.5.2.1.	Sélection des stations d'observation.....	119
2.5.2.2.	Sélection des pesticides	120
2.5.3.	Etude de la traitabilité des produits pharmaceutiques humains	121
2.5.3.1.	Molécules pharmaceutiques retenues pour les essais.....	123
2.5.3.2.	Essais de clarification	124
2.5.3.3.	Essais d'adsorption.....	125
2.5.3.4.	Nomenclature des essais de clarification et d'adsorption	128
PARTIE 3 RESULTATS ET DISCUSSION		130
3.1.	<i>Exploitation des données historiques</i>	130
3.1.1.	Exploitation des données des paramètres physicochimiques	130
3.1.1.1.	Evolution des paramètres physicochimiques.....	130

3.1.1.2.	Identification des paramètres responsables de la variation de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant.....	135
3.1.2.	Exploitation des données sur les pesticides.....	143
3.1.2.1.	Evolution des concentrations et des pratiques d'utilisation des pesticides.....	143
3.1.2.2.	Relation entre les paramètres globaux et les pesticides.....	146
3.1.2.3.	Evolution intra-annuelle des concentrations en pesticides	151
3.1.3.	Synthèse de l'exploitation des données historiques.....	154
3.2.	<i>Exploitation des données expérimentales</i>	155
3.2.1.	Comparaison des conditions hydroclimatiques des campagnes	155
3.2.1.1.	Evolution des nutriments et de la charge organique le long de la Vilaine	159
3.2.1.2.	Apport de la spectrophotométrie UV.....	165
3.2.1.3.	Evolution des micropolluants le long de la Vilaine	172
3.2.1.4.	Classification des stations de prélèvements selon la qualité de l'eau.....	186
3.2.2.	Synthèse de l'exploitation des données expérimentales.....	195
3.3.	<i>Traitement : comparaison des performances</i>	196
3.3.1.	Performances de la clarification	196
3.3.2.	Performances de 3 charbons actifs en poudre	196
3.3.2.1.	Performances sur la carbamazépine et la caféine.....	199
3.3.2.2.	Performances sur l'iopromide et le sulfaméthoxazole.....	200
3.3.2.3.	Bilan des essais avec les charbons actifs en poudre.....	201
3.3.3.	Performances du charbon actif coagulé-floculé-fluidisé	203
3.3.3.1.	Performances sur la caféine et la carbamazépine.....	203
3.3.3.2.	Performances sur l'iopromide et le sulfaméthoxazole.....	203
3.3.3.3.	Bilan des essais avec le charbon actif coagulé-floculé-fluidisé.....	204
3.3.4.	Essais supplémentaires avec le charbon actif coagulé-floculé-fluidisé.....	205
3.3.4.1.	Influence de la matrice sur l'adsorption des 4 pharmaceutiques	205
3.3.4.2.	Influence du CT et du pH des essais sur l'adsorption des 4 pharmaceutiques.....	205
3.3.4.3.	Bilan des essais supplémentaires	206
CONCLUSION		207
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		212
LISTE DES ANNEXES		245
	Annexe 1 : Publication 1	246
	Annexe 2 : Publication 2	256
	Annexe 3 : Publication 3	275
	Annexe 4 : Fiches terrain	286
	Annexe 5 : Nomenclature Corinne Land Cover.....	303
	Annexe 6 : Statistiques sur l'élevage et les cultures en Bretagne	306
	Annexe 7 : La Directive nitrates et ses programmes d'action	307
	Annexe 8 : Statistiques descriptives des données historiques	309
	Annexe 9 : Statistiques descriptives des données historiques : années 2002 et 2003	312

Annexe 10 : Statistiques descriptives des clusters des années 2002 et 2003 (classification hiérarchique).....	313
Annexe 11 : Evolution des flux de nutriments, de matière organique, de pesticides et de produits pharmaceutiques le long de la Vilaine.....	316
Annexe 12 : Statistiques descriptives des clusters des campagnes (classification hiérarchique).....	321

Liste des figures

Figure 1 : Historique de la gestion intégrée de l'eau par bassin versant à travers le monde ...	6
Figure 2 : Lois françaises sur l'eau.....	11
Figure 3 : Arrêtés français transposés des Directives européennes.....	13
Figure 4 : Textes règlementaires du volet santé.....	14
Figure 5 : Percentile 90 de la concentration en nitrates des stations en eau superficielle lors de la 5 ^{ème} campagne de surveillance – 2010-2011 (Adaptée de Lalouette et Petit, 2012) ...	18
Figure 6 : Conditions actuelles du développement des marées vertes dans les baies sableuses de Bretagne (adaptée de CEVA, 2009).....	19
Figure 7 : Evolution de la quantité des molécules utilisées entre 2001 et 2006 (Source : Agreste Bretagne, 2009).....	21
Figure 8 : Fréquence de quantification des pesticides en Bretagne de 1996 à 2011 (Source : CORPEP, 2012a).....	22
Figure 9 : Méthodes normalisées de surveillance de la qualité de l'eau (Adaptée de Strobl et Robillard, 2008).....	26
Figure 10 : Interprétation des ACPs – Paramètres constituant les composantes principales et facteurs et/ou activités associés.....	33
Figure 11 : Classification hiérarchique à l'échelle du bassin versant – Résultats de la littérature.....	35
Figure 12 : Origine des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface (Mompelat <i>et al.</i> , 2009).....	48
Figure 13 : Occurrence des produits pharmaceutiques humains dans les eaux de surface....	49
Figure 14 : Occurrence des produits pharmaceutiques vétérinaires dans les eaux de surface.....	51
Figure 15 : Étapes de traitement en usine de production d'eau potable (Adaptée de Mompelat pour les eaux de surface, 2012).....	56
Figure 16 : Taille des pores et seuils de coupure des techniques membranaires (adaptée de Bacchin, 2005).....	57
Figure 17 : Intervalles des abattements des produits pharmaceutiques traités par ozonation.....	59

Figure 18 : Intervalles des abattements des produits pharmaceutiques traités par charbon actif.....	60
Figure 19 : Intervalles des abattements des produits pharmaceutiques traités par nanofiltration.....	63
Figure 20 : Occurrence des produits pharmaceutiques dans les eaux potables	65
Figure 21 : Objectifs de la thèse (PPHs : produits pharmaceutiques humains).....	73
Figure 22 : Méthodologie générale	75
Figure 23 : Méthodes de prélèvements	79
Figure 24 : Bassin versant de la Vilaine	93
Figure 25 : Géologie de la Bretagne (Adaptée de BRGM, 2010).....	94
Figure 26 : Etats écologique et chimique des masses d'eau sur le bassin versant de la Vilaine en 2009 (SAGE Vilaine, 2010)	96
Figure 27 : Densité de population par commune en 2007 (Source : SAGE Vilaine, 2010)	97
Figure 28 : Capacité des stations d'épuration du bassin versant de la Vilaine (Source : SAGE Vilaine, 2010).....	97
Figure 29 : Flux d'azote, de phosphore et de DBO issus de l'assainissement domestique (et industriels raccordés) en 2008 (source : SAGE Vilaine, 2010)	98
Figure 30 : Zones du bassin de la Vilaine en Excédent Structurel (ZES) en 2009 (SAGE Vilaine, 2010).....	100
Figure 31 : Risque phytosanitaire sur le bassin versant de la Vilaine (CORPEP, 2010).....	101
Figure 32 : Rejets isolés des industries sur le bassin de la Vilaine en 2007 : Azote réduit, matières phosphorées et matières oxydables (source : SAGE Vilaine, 2010)	103
Figure 33 : Points de prélèvements d'alimentation pour la production en eau potable en 2009 (source : SAGE Vilaine, 2010)	104
Figure 34 : Zones de distribution de l'eau potable produite par l'Usine des Eaux du Drézet	105
Figure 35 : Synoptique de l'usine des eaux du Drézet	106
Figure 36 : Carboplus [®] P	107
Figure 37 : Localisation des stations de prélèvement sur le bassin de la Vilaine	109
Figure 38 : Chronologie des campagnes de prélèvements	116
Figure 39 : Localisation et date de mise en fonctionnement des stations de mesure du débit sur le bassin de la Vilaine	117

Figure 40 : Conditions hydrologiques et météorologiques des 6 campagnes de prélèvements	118
Figure 41 : Localisation des stations et périodes d'acquisition des données Osur2 Web.....	120
Figure 42 : Protocoles expérimentaux (Analyse des produits pharmaceutiques, CAP: Charbon actif en poudre, CAF: Charbon actif coagulé-floculé-fluidisé, EUP : Eau UltraPure)	122
Figure 43 : Protocole expérimental des essais de clarification.....	125
Figure 44 : Protocole expérimental des essais d'adsorption	127
Figure 45 : Evolution des a. NO ₃ , b. PO ₄ et c. OxA (1971-1992)/COD (1992-2010) sur la station V8 (aval de Rennes) de 1971 à 2010.....	132
Figure 46 : Evolution des a. NO ₃ , b.PO ₄ et c. OxA (1971-1992)/COD (1992-2006) sur la station V25 (aval du bassin versant de La Vilaine) de 1971 à 2006.....	134
Figure 47 : Cercles de corrélation et valeurs propres associées : a. V1 (amont) b.V8 (aval Rennes) c. V25 (aval)	136
Figure 48 : Synthèse des résultats de l'ACP	138
Figure 49 : Classification hiérarchique sur les données historiques des années 2002 et 2003	142
Figure 50 : Synthèse des résultats de la classification hiérarchique.....	143
Figure 51 : Evolution des pesticides sur les stations V8 et M12	145
Figure 52 : Temps de demi vie ($t_{1/2}$) dans le sol et dans l'eau et coefficient d'adsorption dans le sol (K_{foc}) des pesticides étudiés (Source : Pesticides Properties Data Base).....	146
Figure 53 : Résumé des corrélations observées entre paramètres globaux et pesticides	151
Figure 54 : Evolution des débits moyens et des concentrations moyennes mensuelles en glyphosate, AMPA, mecoprop et isoproturon	152
Figure 55 : Chronologie des campagnes (nombre de stations de prélèvement).....	155
Figure 56 : Boxplot des paramètres Q, Te, Ta, O ₂ D, O ₂ S, MES, Turbi et Cond lors des 5 campagnes.....	158
Figure 57 : Evolution des composés azotés le long de la Vilaine lors des campagnes (D : disparition)	160
Figure 58 : Evolution des composés phosphorés le long de la Vilaine lors des campagnes (D : disparition)	162

Figure 59 : Evolution des composés carbonés le long de la Vilaine lors des campagnes (D : disparition)	164
Figure 60 : Spectres UV bruts des 6 campagnes	167
Figure 61 : Représentation des indices A215 et A250-350	168
Figure 62 : Zoom sur les points isobestiques des spectres UV normés	171
Figure 63 : Fréquence de quantification des pesticides sur la Vilaine et ses affluents	172
Figure 64 : Evolution des pesticides le long de la Vilaine lors des 5 campagnes	177
Figure 65 : Fréquence de quantification de produits pharmaceutiques humains sur la Vilaine et ses affluents	178
Figure 66 : Evolution des produits pharmaceutiques le long de la Vilaine lors des 5 campagnes.....	184
Figure 67 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C1.....	189
Figure 68 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C2.....	190
Figure 69 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C3.....	191
Figure 70 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C4.....	192
Figure 71 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C6.....	193
Figure 72 : Bilan de la classification hiérarchique	194
Figure 73 : Abattements des essais d'adsorption	198
Figure 74 : Structure de la carbamazépine et de la caféine.....	199
Figure 75 : Structures du sulfaméthoxazole et de l'iopromide.....	201
Figure 76 : Résultats des essais d'adsorption sur charbon coagulé-floculé-fluidisé supplémentaires.....	206

Liste des tableaux

Tableau 1 : Modèles de qualité d'eau à l'échelle du bassin versant (Adapté de Arheimer et Olson, 2003)	37
Tableau 2 : Photodégradation des produits pharmaceutiques ($t_{1/2}$: temps de demi-vie ; SP : sous-produit ; MON : matière organique naturelle ; NO ₃ : nitrate ; NO ₂ : nitrite ; NH ₄ : ammonium)	54
Tableau 3 : Mesures in situ, appareils et normes utilisés	79
Tableau 4 : Paramètres, flaconnage et techniques d'analyses associées.....	81
Tableau 5 : Produits pharmaceutiques humains analysés au LERES	84
Tableau 6 : Produits pharmaceutiques vétérinaires analysés au LERES	85
Tableau 7 : Liste des 63 Pesticides analysés au LERES	86
Tableau 8 : Principaux réseaux de mesure du bassin Loire-Bretagne	88
Tableau 9 : Indicateurs de l'état écologique	95
Tableau 10 : Description des 31 stations de prélèvements (*Source : Banque Hydro).....	111
Tableau 11 : Caractéristiques du bassin versant d'influence de chaque station sur la Vilaine	114
Tableau 12 : Caractéristiques du bassin versant d'influence de chaque station sur les affluents de la Vilaine.....	115
Tableau 13 : Pesticides d'intérêt, leur usage et leur NQE et leur limite de qualité.....	121
Tableau 14 : Caractéristiques physicochimiques des substances pharmaceutiques utilisées pour l'étude de la traitabilité	123
Tableau 15 : Caractéristiques physicochimiques de l'eau brute prélevée en entrée de l'usine du Drézet pour l'essai de clarification (22 novembre 2011).....	124
Tableau 16 : Caractéristiques des charbons actifs en poudre utilisés	126
Tableau 17 : Définition des séries d'essais.....	128
Tableau 18 : Statistiques descriptives des données historiques des stations V8 et V25 (Ox _A , COD, NO ₃ et PO ₄)	131
Tableau 19 : Concentrations moyennes de NK, NH ₄ et Pt sur les stations V8 et V25 entre 1971 et 2010.....	135

Tableau 20 : Taux de précipitation et température caractéristiques des années 2002 et 2003	140
Tableau 21 : Corrélations entre pesticides et paramètres globaux (coefficient de corrélation entre parenthèses)	149
Tableau 22 : Statistiques descriptives des concentrations des composés azotés	161
Tableau 23 : Statistiques descriptives des concentrations des composés azotés	163
Tableau 24 : Statistiques descriptives des concentrations des composés azotés	165
Tableau 25 : Comparaison des fréquences de quantification et des concentrations maximales en pesticides retrouvées lors des 5 campagnes avec les résultats de la CORPEP Bretagne en 2011 et ceux de l'étude de Loos et al. (2009) en Europe (Fréq. : fréquence de quantification, Cmax : concentration maximale)	174
Tableau 26 : Comparaison des fréquences de quantification et des concentrations maximales pour les substances pharmaceutiques retrouvées lors des 5 campagnes avec les résultats des études de Mompelat (2011) en Bretagne et de Loos et al. (2009) en Europe (Fréq. : fréquence de quantification, Cmax : concentration maximale)	179
Tableau 27 : Comparaison des données de campagnes avec les données environnementales et thérapeutiques.....	182
Tableau 28 : Niveaux de concentration des produits pharmaceutiques vétérinaires lors des campagnes (C2, C4 et C6).....	185
Tableau 29 : Abattements des essais de clarification	196
Tableau 30 : Résumé de l'efficacité des charbons actifs en poudre sur les 4 pharmaceutiques (+++ : bonne efficacité, ++ : efficacité moyenne et + : faible efficacité).....	202
Tableau 31 : Comparaison de l'efficacité du CAP 2 et du charbon actif coagulé-floculé-fluidisé en poudre sur les 4 pharmaceutiques (+++ : bonne efficacité, ++ : efficacité moyenne et + : faible efficacité).....	204
Tableau 32 : Comparaison des résultats des essais complémentaires à CAF2 (= : pas de modification d'efficacité, \searrow : baisse d'efficacité et \nearrow : hausse d'efficacité)	206

Liste des valorisations scientifiques

Les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse ont fait l'objet de diverses valorisations : articles et communications.

- **Articles dans des revues internationales avec comité de lecture**

Piel S., Baurès E., Masclet S., Perot J. and Thomas O. (2012). Towards a new drinking water resource classification approach at river basin scale. *Water Science and Technology : Water Supply*, vol. 12, n°6, p. 727-736.

Piel S., Blondeau S., Pérot J., Baurès E. and Thomas O. (2012). Human Pharmaceuticals Removal by Activated Carbon Process. *Water Quality Research Journal of Canada*, doi: 10.2166/wqrjc.2012.138.

Piel S., Baurès E. and Thomas O. (2012). Contribution to surface water contamination understanding by pesticides and pharmaceuticals at a watershed scale. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9, 4433-4451.

- **Communications orales sans acte dans un congrès international ou national**

Piel S., Blondeau S., Nauleau F., Thomas O., Baurès E., Une meilleure connaissance de la ressource pour une meilleure adaptation des filières de production d'eau potable : Etude de cas sur le bassin de la Vilaine, JIE, Poitiers, France, 25-26-27 septembre 2012.

Piel S., Thomas O., Blondeau S., Baurès E. Assessment of human and veterinary pharmaceuticals contamination at river basin scale and study of their treatability by drinking water treatment processes. 47th Central Canadian Symposium on Water Quality Research, Burlington, Canada, 21-22 février 2012.

Liste des valorisations scientifiques

- **Communications orales sur invitation**

Piel S., Impacts hydroclimatiques à l'échelle du bassin versant. 3èmes Rencontres de la Vilaine, Férel, France, 19 septembre 2012.

Piel S., Evaluation de la présence de pesticides, de produits pharmaceutiques humains et vétérinaires à l'échelle du bassin versant de la Vilaine, Carrefour de la Gestion Locale de l'Eau, Rennes, France, 25-26 janvier 2012.

Piel S., Les micropolluants dans les eaux de surface : Etude de cas du bassin de la Vilaine, 2èmes Rencontres de la Vilaine, Férel, France, 20 Septembre 2011.

- **Communications par affiche dans un congrès international ou national**

Piel S., Baurès E., Thomas O., Impact of rainfall events on global water quality and micropollutants concentration levels at river basin scale, EDCEH, Rennes, France, 4-5-6 juin 2012.

Piel S., Thomas O., Blondeau S., Baurès E., Assessment of human and veterinary pharmaceuticals contamination at river basin scale and study of their treatability by activated carbon process, Rencontres de l'Hôtel Dieu, Paris, France, 15-16 mai 2012.

Piel S., Baurès E., Thomas O., Identification of "At Risk Situation" for drinking water production at the scale of an agricultural watershed, SFSE, Paris, France, 14-15 décembre 2011.

Piel S., Baurès E., Masclat S., Blondeau S., Perot J., Thomas O., Ressource quality for drinking water production – study of the Vilaine's basin, 12th international specialized conference on watershed & river basin management, Recife, Brazil, September 14-16, 2011

Liste des valorisations scientifiques

Piel S., Baurès E., Masclet S., Perot J., Thomas O., Impact of climate change on the drinking water resource – Focus on emerging substances on the Vilaine’s basin, SETAC Europe, Milan, Italy. May 15-19, 2011.

Mompelat S., **Piel S.**, Le Bot B., Thomas O., Persistence of a human pharmaceuticals cocktail during drinking-water disinfection by chlorine, SETAC Europe, Milan, Italy. May 15-19, 2011.

Piel S., Baurès E., Clément M., Thomas O., Vilaine’s watershed versus emerging substances: A better resource knowledge for a better health protection, Rencontres de l’Hôtel Dieu, Paris, France, 12-13 mai 2011.

Piel S., Baurès E., Clément M., Thomas O. Pharmaceutical residues issues and impacts of drinking water treatment processes. Rencontres de l’Hôtel Dieu, Paris, France, 20 janvier 2010.

Introduction

Depuis la fin des années 90, le cadre européen de la gestion de l'eau a été renforcé avec le vote par la Commission Européenne de la Directive Eau Potable (1998) et de la Directive Cadre sur l'Eau (2000 et modifiée en 2008). Ces deux directives ont permis d'établir un cadre afin d'assurer la sécurité sanitaire pour les eaux destinées à la consommation humaine et d'impulser une politique de gestion et de protection des ressources en eau à l'échelle du bassin versant.

Dans le même temps, un nouveau type d'approche préventive de gestion des risques a été initiée par l'Organisation des Nations-Unies avec le Protocole sur l'eau et la santé (1999) et par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) avec la mise en place de plans de gestion de la sécurité sanitaire des eaux (2004), les « Water Safety Plans » (WSP). Cette approche introduit le concept d'évaluation et de gestion des risques tout au long du cycle de production de l'eau potable, du bassin versant au consommateur. Les WSP préconisent une identification préalable des dangers et événements susceptibles d'altérer la qualité de la ressource. En 2009, l'OMS a rédigé un manuel de gestion des risques afin de donner des recommandations destinées à faciliter la mise en place des WSP.

Au niveau national, c'est en 2006 que la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) a permis de rénover le cadre global de la gestion de l'eau en France afin de répondre aux objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau et également d'adapter la gestion des ressources en eau au changement climatique. Les principaux acteurs de la gestion de l'eau au niveau des bassins versants français sont les Commissions Locales de l'Eau (CLE) soutenues par d'autres organismes de bassin. Ils planifient et mettent en œuvre les actions nécessaires à la protection quantitative et qualitative de la ressource en eau qui rentrent dans le schéma d'aménagement et de gestion de l'eau. Le plus étendu des schémas se trouve en Bretagne. Il est suivi par l'Institut d'Aménagement de la Vilaine (IAV) qui a été créé en 1961 et a pour vocation de réaliser les aménagements hydrauliques structurants du bassin de la Vilaine, de lutter contre les inondations, d'assurer une production d'eau potable, et de façon générale de mettre en œuvre et coordonner la politique de l'eau et des milieux aquatiques. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte de gestion intégrée de la ressource à l'échelle du bassin versant de la Vilaine et a été réalisée en étroite collaboration avec l'IAV.

Introduction

En Bretagne, la production d'eau potable connaît une situation particulière en raison de la vulnérabilité des ressources utilisées (80 % des eaux distribuées sont produites à partir de ressources en eaux superficielles) liée aux pressions agricoles, aux aléas climatiques et aux conditions topographiques et géologiques qui favorisent le lessivage des polluants (azote, matière organique et pesticides) vers ces ressources.

Cette thèse se propose de contribuer aux connaissances relatives à l'impact des facteurs spatiaux (occupation du sol) et temporels (saisons, étiages, pluies) sur la qualité des eaux de ressource à l'échelle d'un bassin versant. Ainsi, les zones et conditions à risque pourront être identifiées à l'aide de l'exploitation et de l'interprétation de bases de données historiques et expérimentales de qualité d'eau du bassin versant de la Vilaine. Cette étude se focalise principalement sur les micropolluants, avec notamment les pesticides et les produits pharmaceutiques vétérinaires pour le contexte agricole, mais également les produits pharmaceutiques humains compte tenu de l'intérêt grandissant qui leur est porté dans le domaine de l'évaluation des risques sanitaires et environnementaux. De plus, cette thèse se propose également de contribuer à l'amélioration et à l'adaptation des traitements des produits pharmaceutiques humains en usine de production d'eau potable compte tenu de l'évolution de la réglementation et de la protection du consommateur.

Ce mémoire de thèse se subdivise en trois grandes parties. La première est consacrée à la présentation du contexte de la gestion de la ressource à l'échelle du bassin versant aux niveaux international et national. Elle présente également les évolutions réglementaires aux échelles européenne et française et développe les problématiques de qualité d'eau rencontrées en Bretagne. Un état de l'art est réalisé sur les méthodes de surveillance de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant puis sur l'origine et le devenir des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface et dans les filières de traitement des usines de production d'eau potable.

La seconde partie présente la méthodologie employée pour l'étude des variations spatio-temporelles de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant de la Vilaine puis, pour l'étude des performances d'élimination des produits pharmaceutiques humains par adsorption sur charbon actif à l'usine des eaux du Drézet (Morbihan).

Introduction

La troisième partie détaille les résultats obtenus ainsi que leur interprétation. Cette partie s'attache tout d'abord à présenter les résultats de l'analyse des bases de données historiques de qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant, puis expose ceux obtenus lors des expérimentations terrain conduites sur le bassin de la Vilaine et lors des expérimentations de traitabilité.



PARTIE 1

CONTEXTE ET ETAT DE L'ART

1.1. Contexte

1.1.1. Gestion intégrée de l'eau par bassin versant

La gestion intégrée de l'eau par bassin versant (GIEBV) a émergé en réponse aux pressions croissantes s'exerçant sur la ressource en eau, à la compétition des différents usagers pour une ressource limitée mais aussi en réponse à la reconnaissance des besoins des écosystèmes, à la pollution et au risque de baisse de la disponibilité de l'eau due au changement climatique (UNESCO, 2008). Les objectifs principaux de la GIEBV sont d'avoir une eau de qualité acceptable et en quantité suffisante et de protéger la population et l'environnement des risques liés à l'eau (GPW, 2009).

Elle permet également de coordonner la gestion des ressources en eau pour l'ensemble des secteurs et groupes d'intérêts, du niveau local au niveau international. Elle met l'accent sur la participation des acteurs des domaines de la santé et de l'environnement dans l'élaboration des textes juridiques. Ensemble, ils doivent élaborer des stratégies dont les objectifs sont de fournir de l'eau pour des usages productifs (agriculture, industrie, énergie, transport, tourisme, pêche...) ainsi que pour des usages sociaux (santé et services domestiques), de protéger l'environnement et d'atténuer les impacts des catastrophes naturelles (telles que les inondations). Un ensemble d'outils, tels que les évaluations sociales et environnementales, les instruments économiques et les systèmes d'information et de suivi soutiennent la GIEBV (GPW, 2009).

La majorité des pays applique la GIEBV en l'adaptant selon la nature et l'intensité des problèmes liés à l'eau, selon les ressources humaines, les capacités institutionnelles, les forces et les caractéristiques relatives des acteurs de l'eau, l'occupation du sol, le paysage culturel et les conditions naturelles qui lui sont propres (Gangbazo, 2004). Ainsi, dans chacun des pays, elle est encadrée par des lois et des réglementations nationales.

Au cours des dernières décennies, de nombreux pays ont mené des efforts considérables afin d'améliorer les cadres institutionnels et juridiques relatifs à la gestion de l'eau. Les lois et politiques nationales et/ou internationales sur l'eau qui ont été adoptées récemment ont généralement pris en compte les valeurs liées à la bonne gouvernance et les principes de la GIEBV. La Figure 1 présente un historique de la création de ce type de gestion dans différents pays en précisant la date de création et le nom des organismes de bassin ou lois

Partie 1 : Contexte et état de l'art

associés (GPW, 2009). Le terme « organisme de bassin » est employé ici comme terme générique et se réfère à tous les types d'institutions de bassin. D'après la Figure 1, les premiers organismes de bassin ont été créés aux États-Unis et dans les pays européens comme l'Espagne, l'Allemagne ou la France.

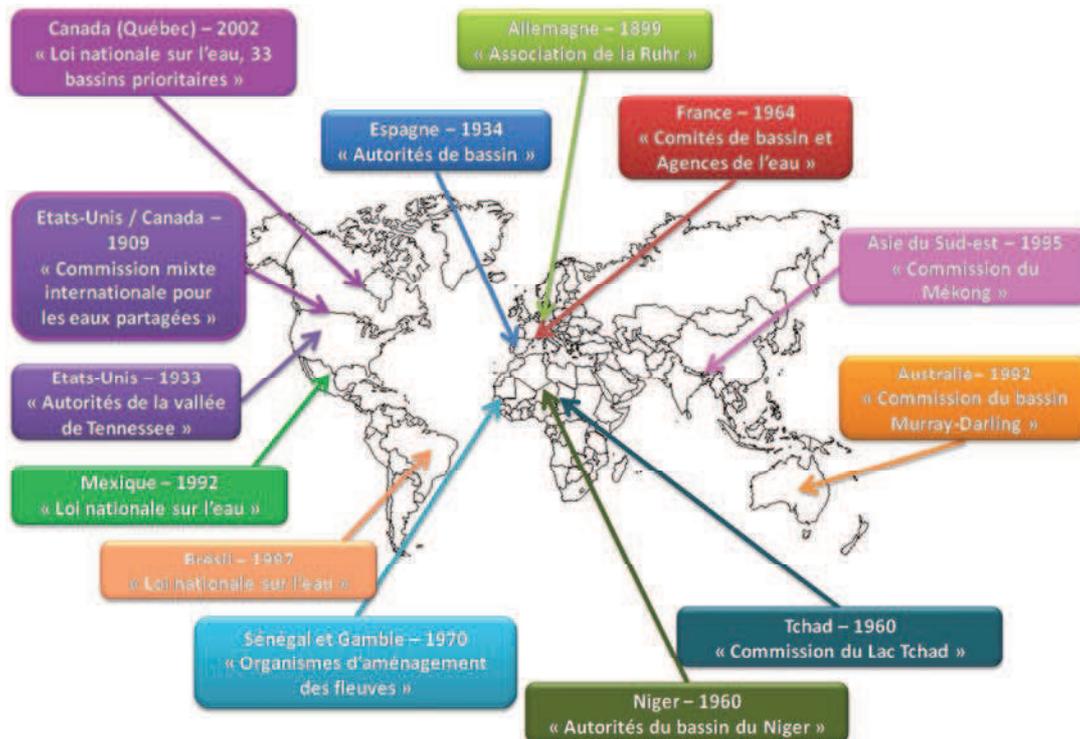


Figure 1 : Historique de la gestion intégrée de l'eau par bassin versant à travers le monde

Finalement, la GIEBV promeut une gestion de l'eau à l'échelle du bassin versant avec la participation des acteurs de l'eau et met l'accent sur une prise en compte simultanée des enjeux environnementaux et sanitaires.

1.1.2. Evaluation et gestion des risques : du captage au consommateur

Cette prise en compte au niveau international a évolué notamment sous l'action de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2004). En effet, selon l'OMS, « le moyen le plus efficace pour garantir en permanence la sécurité sanitaire de l'approvisionnement en eau de boisson consiste à appliquer une stratégie générale d'évaluation et de gestion des risques, couvrant toutes les étapes d'approvisionnement en eau, du captage au consommateur » (Bartram et al., 2010). Ce nouveau type d'approche préventive de gestion des risques a été

Partie 1 : Contexte et état de l'art

initiée par la mise en place de plans de gestion de la sécurité sanitaire des eaux, « Water Safety Plans » (OMS, 2004 ; Bartram et al., 2010). Ils préconisent une identification préalable des dangers et événements susceptibles d'altérer la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant. Les premières sources de danger identifiées pour la ressource sont la météorologie et les régimes climatiques (Bartram et al., 2010).

Les « Water Safety Plans » sont basés sur des démarches telles que :

- ✓ La méthode HACCP (Hazard Analysis Critical Control) qui repose sur 2 principes que sont une analyse de risque et une détermination de points critiques qui pourraient entraîner une contamination du produit final (FAO-OMS, 1996)
- ✓ La méthode AMDEC (Analyse des Modes de Défaillances, de leurs Effets et de leur Criticité) qui permet de quantifier et de hiérarchiser les risques potentiels après les avoir recensés (Direction Générale de la Santé, 2007)
- ✓ La norme ISO 22000 (systèmes de management de la sécurité des denrées alimentaires) qui facilite, pour les acteurs concernés, la mise en œuvre harmonisée du système HACCP en lui adjoignant un caractère normatif (ISO, 2011).

Les « Water Safety Plans » ainsi décrits reposent sur 5 étapes (Bartram et al., 2010) :

- ✓ la préparation : il s'agit de la constitution d'une équipe compétente pour mettre en place un plan de gestion
- ✓ une évaluation du système qui comprend entre autres, la description du réseau de distribution d'eau, l'identification des dangers et des situations à risque, étape sur laquelle va reposer la stratégie de contrôle proposée
- ✓ la surveillance opérationnelle qui définit les modalités pour le suivi des mesures prises et la vérification de l'efficacité du plan
- ✓ les procédures de gestion et de communication
- ✓ le retour d'expérience.

Pour l'identification des situations à risque, il faut recenser tous les événements qui peuvent survenir tout au long du cycle de production de l'eau et définir les zones concernées. La caractérisation de ces situations doit se faire en prenant en compte l'occupation du territoire (activités agricoles et d'élevage, zones urbaines ou industrielles, ...) mais également en se projetant dans les conditions hydroclimatiques extrêmes (sécheresse, fortes pluies, inondations). Ces conditions peuvent être définies à partir de données historiques de qualité

Partie 1 : Contexte et état de l'art

d'eau et de débit (dans le cas d'un cours d'eau) ou de pluviométrie si elles sont disponibles (Bartram et al., 2010).

Dans ce contexte, il est proposé de caractériser les risques et de les hiérarchiser en distinguant 2 types : un risque à court terme, dit primaire et un risque à moyen, long terme, dit secondaire. Le risque primaire est essentiellement microbiologique et donc infectieux (Bartram et al., 2010 ; Beaudeau et al., 2010). Il est issu de l'exposition aux différents pathogènes susceptibles d'être présents dans les eaux lors de contaminations générées par des événements météorologiques. Selon l'OMS, ce risque est le plus généralisé et le plus préoccupant, y compris dans les pays développés (OMS, 2006). Il peut également être chimique dans le cas où la ressource dégradée ne subit pas ou peu de traitement (Bartram et al., 2010 ; Beaudeau et al., 2011). Quant au risque secondaire, il est généralement chimique. Il résulte de la présence de produits de transformation suite aux traitements que subit l'eau, comme par exemple les sous-produits de chloration (Davison et al., 2005 ; Pascal, 2010).

De plus, Bessonneau et al. (2011) propose une gradation relative du risque sanitaire selon le type de ressources en eau et souligne la vulnérabilité plus importante des eaux de surface et dans une moindre mesure des eaux karstiques, liée aux pressions exercées par les événements climatiques. Ceci implique la nécessité de prendre en compte ces événements dans la mise en place d'une stratégie de contrôle de la qualité de l'eau.

1.1.3. Cadre juridique et réglementaire

1.1.3.1. Au niveau européen

- **Directive Cadre sur l'Eau**

Depuis les années 1970, la politique publique de l'eau s'inscrit dans un cadre européen. La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) du 23 octobre 2000 (Directive 2000/60/CE, 2000) vise à donner une cohérence à l'ensemble de la législation avec une politique communautaire globale dans le domaine de l'eau. Elle définit un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grand bassin hydrographique au plan européen avec une perspective de développement durable.

Partie 1 : Contexte et état de l'art

La DCE fixe des objectifs pour la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles (eaux douces et côtières) et pour les eaux souterraines. L'objectif général est d'atteindre d'ici à 2015 le « bon état » des différents milieux sur tout le territoire européen.

Les grands principes sont :

- ✓ une gestion par bassin versant
- ✓ la fixation d'objectifs par « masse d'eau »
- ✓ une planification et une programmation avec une méthode de travail spécifique et des échéances
- ✓ une analyse économique des modalités de tarification de l'eau et une intégration des coûts environnementaux
- ✓ une consultation du public afin de renforcer la transparence de la politique de l'eau

L'état des masses d'eau de surface comprend deux aspects : un état écologique et un état chimique. L'état écologique est évalué à partir d'éléments de qualité biologiques animaux (poissons, invertébrés) et végétaux (plantes aquatiques..), physico-chimiques (phosphore, nitrate, pH, ...) et hydromorphologiques (état des berges ou de la côte, continuité de la rivière, régime des marées...). Il s'établit suivant une échelle de cinq classes, du très bon au mauvais état. L'état chimique est évaluée en mesurant la concentration d'une quarantaine de substances chimiques dans le milieu aquatique (métaux lourds, pesticides, polluants industriels, ...). Deux classes sont définies et si la concentration dans le milieu dépasse une valeur limite, appelée Norme de Qualité Environnementale (NQE), alors la masse d'eau n'est pas en bon état chimique. Cette valeur limite est définie de manière à protéger l'environnement et la santé humaine.

De plus, la DCE a été révisée le 16 décembre 2008 (Directive 2008/105/CE) qui spécifie des NQE pour 33 substances prioritaires dont 20 dangereuses.

- **Directive Eau Potable**

La Directive européenne du 3 novembre 1998 constitue le cadre réglementaire européen en matière d'eau potable (Directive 98/83/CE, 1998). Elle vise à protéger la santé des personnes en établissant des exigences de salubrité et de propreté auxquelles doit satisfaire l'eau potable dans l'Union européenne. Elle s'applique à l'ensemble des eaux destinées à la

Partie 1 : Contexte et état de l'art

consommation humaine, à l'exception des eaux minérales naturelles et des eaux médicinales. Les États membres doivent veiller à ce que l'eau potable soit conforme aux exigences minimales (paramètres microbiologiques, chimiques et relatifs à la radioactivité) établies par la Directive. Concernant les paramètres ne figurant pas dans la directive, des valeurs limites doivent être fixées par les États membres si cela est nécessaire pour la protection de la santé.

La Directive impose également un contrôle régulier de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, en respectant les méthodes d'analyse spécifiées ou des méthodes équivalentes. A cette fin, chaque État membre détermine des points d'échantillonnage et établit un programme de contrôle.

De plus, dans le cas du non-respect des valeurs d'un paramètre, les États membres concernés doivent veiller à ce que les mesures correctives nécessaires soient prises le plus rapidement possible afin de rétablir la qualité de l'eau. Indépendamment du respect ou non des valeurs, les États membres doivent interdire la distribution de l'eau potable ou restreindre son utilisation et doivent prendre toute autre mesure nécessaire lorsque cette eau constitue un danger potentiel pour la santé humaine. Cependant des dérogations sont envisageables sous certaines conditions.

1.1.3.2. Au niveau français

- **Lois sur l'eau**

Au niveau français, les fondements de la politique de l'eau actuelle sont essentiellement issus de 4 lois : la loi sur l'eau du 14 décembre 1964, la loi sur l'eau du 3 janvier 1992, la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006 et la loi du Grenelle 1 du 3 août 2009 (Figure 2).

Partie 1 : Contexte et état de l'art



Figure 2 : Lois françaises sur l'eau

C'est à partir de la loi sur l'eau du 16 décembre 1964 (Loi n° 64-1245, 1964) que la gestion décentralisée de l'eau par bassin versant a été organisée. Elle a permis la création des Agences de l'eau et des Comités de bassin. Ces derniers sont composés d'une représentation large de toutes les catégories d'acteurs de l'eau. Les Comités de bassin décident des grandes orientations dans le cadre des politiques nationales et européennes de l'eau, des principaux aménagements d'infrastructures et contrôlent les produits de la redevance basée sur le principe « pollueur-usager-payeur », c'est-à-dire sur les prélèvements et rejets qui affectent la qualité de l'eau ou modifient le régime hydrologique dans son bassin (Commission générale du développement durable, 2012). Les Agences de l'eau sont des établissements publics administratifs de l'Etat, placés sous la tutelle des Ministères en charge de l'Ecologie et du Budget. L'Agence de l'eau est chargée de mener à bien la politique définie par le Comité de bassin, de fournir des conseils et de réaliser des expertises aux collectivités territoriales et aux usagers. Son budget est alimenté par les redevances, et utilisé sous forme de subventions et de prêts bonifiés qui servent à des opérations de réduction des émissions de polluants, d'économie d'eau, de protection contre les inondations ou de restauration des milieux aquatiques (Commission générale du développement durable, 2012).

La loi sur l'eau du 3 janvier 1992 (Loi n° 92-3, 1992) a permis de renforcer l'impératif de protection de la qualité et de la quantité des ressources en eau. Elle a également permis de mettre en place de nouveaux outils de la gestion des eaux par bassin : les Schémas

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) et les Schémas d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE).

La Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006 (Loi n° 2006-1772, 2006) a permis de rénover le cadre global défini par les deux précédentes. La principale nouvelle orientation de la gestion de la qualité de l'eau est de se donner les outils en vue d'atteindre en 2015 l'objectif du « bon état » des eaux, fixé par la Directive Cadre sur l'Eau. Cette loi tente également de prendre en compte l'adaptation au changement climatique dans la gestion des ressources en eau. En France, le plan de gestion de la DCE correspond aux SDAGE. Ils sont au nombre de 12, un pour chaque bassin hydrographique pour la France métropolitaine et d'outre-mer (Gest'eau, 2012).

La loi du Grenelle 1 du 3 août 2009 s'inscrit également dans ces différentes perspectives puisque son objectif est d'assurer une protection effective de 500 captages d'ici 2012 (Grenelle de l'environnement, 2009). Cette protection est assurée par la mise en place des dispositifs réglementaires associés aux zones soumises à contrainte environnementale (ZSCE). Le dispositif des ZSCE de protection est issu de l'article 21 de la LEMA (Loi n° 2006-1772, 2006). Dans le cadre d'une politique globale de reconquête de la qualité de la ressource, cet outil vient en complément du dispositif des périmètres de protection (PP), afin de lutter contre les pollutions diffuses, notamment les nitrates et les produits phytosanitaires.

De plus, plusieurs arrêtés français ont été transposés de la Directive Cadre sur l'Eau afin de fixer un cadre juridique clair au niveau national (Figure 3) :

- ✓ Arrêté du 12 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères pour délimiter les masses d'eau et dresser l'état des lieux (Arrêté, 2010a)
- ✓ Arrêté du 25 janvier 2010 précisant le programme de surveillance de l'état des eaux de chaque bassin et les méthodes et critères servant à caractériser les différentes classes d'état écologique ou chimique et de potentiel écologique des eaux de surface (liste des polluants à prendre en compte et NQE correspondantes) (Arrêté, 2010b)
- ✓ Arrêté du 8 juillet 2010 établissant la liste des 33 substances prioritaires et substances prioritaires dangereuses et fixant les modalités et délais de réduction et d'élimination des rejets (d'ici 2021 à 2028) (Arrêté, 2010c) ; puis modifiant l'arrêté

Partie 1 : Contexte et état de l'art

du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre les pollutions des milieux aquatiques (42 NQE dans les eaux de surface) (Arrêté, 2005)

- ✓ Arrêté du 26 juillet 2010 sur le schéma national des données sur l'eau. Il a pour objectif de construire un Système d'Information sur l'Eau (SIE) au service de politiques publiques de l'eau orientés par la connaissance (Arrêté, 2010d).



Figure 3 : Arrêtés français transposés des Directives européennes

- **Transposition de la Directive Eau potable**

La Directive Eau potable a été transposée en droit français par le décret du 20 décembre 2001 (Décret n° 2001-1220, 2001). Ce décret abrogé a été codifié, depuis mai 2003, dans le Code de la Santé Publique aux articles R. 1321-1 à R. 1321-66 (Code de la Santé Publique, 2003). Des arrêtés d'application complètent également ce dispositif réglementaire et sont présentés Figure 4.



Figure 4 : Textes réglementaires du volet santé

Concernant les pesticides, la réglementation est fixée au niveau départemental avec très souvent une harmonisation régionale. Des limites et références de qualité sont fixées dans le Code de la santé publique par substance et pour la somme des pesticides pour la ressource (respectivement 2 et 5 $\mu\text{g/L}$) et les eaux traitées (respectivement 0,1 et 0,5 $\mu\text{g/L}$). La gestion des dépassements se fait selon l'instruction du 9 décembre 2010 reprenant l'avis du 17 mars 1998 du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique et de l'avis de l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire du 7 février 2008 (Instruction DGS/EA4 n° 2010-424, 2008).

D'autres substances sont détectées dans l'environnement, mais ne sont pas actuellement « réglementées », elles sont appelées « substances émergentes ». Il s'agit notamment des toxines d'algues, des nanoparticules, des plastifiants, des retardateurs de flammes, des détergents ou encore des produits pharmaceutiques... (Von der Ohe et al., 2011). Leur devenir, leur comportement et leurs effets (éco)toxicologiques ne sont pas (entièrement) caractérisés. L'objectif est donc pour l'instant d'acquérir des données d'exposition, de priorisation des substances et d'évaluation des risques.

1.1.4. Enjeux

1.1.4.1. En Europe

- **Révision de la Directive Cadre sur l'Eau**

La Directive de 2008 imposant un réexamen de la liste des substances tous les 4 ans, une révision a donc commencé en 2012. Les principales propositions étaient (Commission Européenne, 2012) :

- ✓ L'ajout de 15 nouvelles substances prioritaires dont 6 dangereuses. Les substances pharmaceutiques sont incluses pour la première fois, avec le diclofénac (anti-inflammatoire non stéroïdien) et la 17-alpha-éthinyloestradiol et la 17-bêta-éstradiol (hormones).
- ✓ L'ajout de 2 substances dangereuses prioritaires (DEHP et trifluraline)
- ✓ La révision des normes de qualité environnementales (NQE) pour 7 substances ou familles de substances (anthracène, fluoranthène, naphthalène, hydrocarbures aromatiques, polybromodiphényléthers, plomb et nickel).
- ✓ L'ajout de NQE applicables à une nouvelle matrice : le biote
- ✓ La création d'une « liste de vigilance » de 25 substances maximums pour chaque Etat membre afin de collecter des données destinées à étayer les réexamens ultérieurs de la liste des substances prioritaires.

Grâce à un vote de la Commission de l'Environnement, de la Santé Publique et de la Sécurité Alimentaire (CESPSA) en novembre 2012, les 3 substances pharmaceutiques (diclofénac, 17-alpha-éthinyloestradiol et 17-bêta-éstradiol) ont été ajoutées à la liste européenne de substances présentant un risque pour les eaux de surface (Communiqué de presse de la CESPSA, 2012). Toutefois, les NQE seront seulement fixées lors du prochain examen de la Commission européenne en 2016, lorsque l'ampleur du problème sera mieux connue. La Commission a également approuvée la création d'une « liste de vigilance » pour un maximum de 25 substances, qui devront être surveillées par les pays de l'Union Européenne pendant une période de 12 mois minimum (Communiqué de presse de la CESPSA, 2012). Chaque pays devra avoir recours à différentes stations de surveillance, en fonction de leur superficie et de leur population, et présenter des rapports périodiques sur les résultats obtenus. La validité de la liste de vigilance est limitée à 4 ans.

Partie 1 : Contexte et état de l'art

De plus, un nouvel article a été rédigé en vue de garantir la cohérence des diverses législations européennes sur les produits chimiques (Directive Cadre sur l'Eau, REACH, pesticides, biocides,...). Un amendement a également été inclus, exigeant que les Etats membres rendent publiques les mesures qu'ils prennent pour prévenir la pollution des eaux de surface, par le biais d'un site internet unique (Communiqué de presse de la CESPSA, 2012).

- **Révision de la Directive Eau Potable**

Afin de tenir compte des progrès scientifiques et techniques, selon l'article 12 (Directive 98/83/CE, 1998) la Commission européenne a en charge la révision de la Directive Eau Potable. Elle a été entreprise en 2003 avec pour objectif de revoir les normes de qualité d'eau potable et d'y intégrer le concept d'évaluation et de gestion des risques tout au long du cycle de production d'eau jusqu'au robinet du consommateur initiée par l'Organisation Mondiale de la Santé sous la terminologie de « Water Safety Plans » (Bartram et al., 2010) présenté ci-avant. En 2011, l'épilogue de ce processus a été d'abandonner la révision de la directive (DG Env., 2011). Toutefois, un groupe de travail réunissant des acteurs dans le domaine de l'eau potable (décideurs, ONG, OMS, scientifiques et industriels) a été créé afin d'examiner d'une part, les problèmes et les défis auxquels sont confrontés les décideurs dans leur tentative de mise en œuvre du concept d'évaluation et de gestion des risques pour les petites et moyennes unités de distribution (définies comme alimentant respectivement 50 à 5000 habitants et 5000 à 10 000) et, d'autre part, d'explorer les voies permettant de promouvoir cette approche dans l'Union Européenne (DG Env., 2011). En effet, plus de 33% des petites et moyennes unités de distribution sont en situation de non-conformité par rapport aux limites fixées par la réglementation (DG Env., 2011). La Commission préconise ainsi une approche de gestion des risques fondée sur un contrôle efficace de la qualité des eaux distribuées par ces unités de traitement et souhaite développer, conjointement avec les États membres et les traitiers d'eau, un guide pour les meilleures pratiques (the Best Practices and Guidance Document), regroupant leurs expériences sur cette approche.

1.1.4.2. En Bretagne

La Bretagne a la particularité d'avoir un sous-sol de faible perméabilité, limitant les ressources en eau souterraine, et plus de 500 bassins versants. Le dynamisme de l'activité agricole et agroalimentaire a entraîné, dans ce contexte hydrogéologique particulier, des impacts majeurs sur la qualité de l'eau.

- **Problématique des Nitrates en Bretagne**

Une des problématiques les plus souvent discutées en Bretagne concerne les concentrations en nitrates retrouvées dans les eaux superficielles. La concentration moyenne en nitrate dans les cours d'eau bretons a augmenté de manière constante et significative depuis le début des années 1980 jusqu'au début des années 1990 (Novince et Bardon, 2013). Entre 1992 et 1993, la concentration moyenne passe brusquement de 39,2 à 51,4 mg/L, franchissant ainsi la limite réglementaire des 50 mg/L (Directive 91/676/CEE, 1991). Entre 1993 et 1999, les concentrations moyennes régionales sont de l'ordre de 45-50 mg/L. La dispersion des percentiles 90 (Q90) par rapport à cette moyenne est globalement dissymétrique, et plus allongée vers les valeurs élevées de Q90. Ce n'est qu'au début des années 2000 que la tendance s'inverse de manière significative, jusqu'à afficher en 2002 une concentration moyenne de 37,8 mg/L (Novince et Bardon, 2013). A noter que la dispersion des Q90 autour de la moyenne régionale diminue d'une année sur l'autre, avec des variabilités plus faibles notamment dans les valeurs élevées de Q90. Cette tendance fait suite à la transposition en droit français de la Directive du 3 novembre 1998 (Directive 98/83/CE, 1998 ; Décret n° 2001-1220, 2001). De 2002 à 2006, la concentration (Q90) moyenne en nitrates dans les cours d'eau bretons est de 40 mg/L. En 2009, et pour la quatrième année consécutive, la concentration moyenne (Q90) en nitrates dans les cours d'eau bretons diminue sensiblement. Cela est d'autant plus significatif que la dispersion des Q90 autour de cette moyenne est homogène depuis 2006 et que le pourcentage de stations dépassant le seuil des 50 mg/L est en régression. En 2011, la concentration moyenne (Q90) en nitrates dans les cours d'eau bretons atteint son plus bas niveau depuis 1990 avec 37,7 mg/L (Novince et al., 2012). Il faut toutefois considérer ce résultat avec prudence car l'année 2011 a été particulièrement sèche au regard des conditions hydrologiques des 6 dernières

Partie 1 : Contexte et état de l'art

années (Novince et Bardon, 2013). La Figure 5 présente les percentiles 90 annuels des stations de mesure du 5^{ème} programme de surveillance de la Directive nitrates (Directive 91/676/CEE, 1991). Les valeurs les plus fortes sont retrouvées sur les zones côtières au Nord et à l'Ouest de la Bretagne (Lalouette et Petit, 2012).

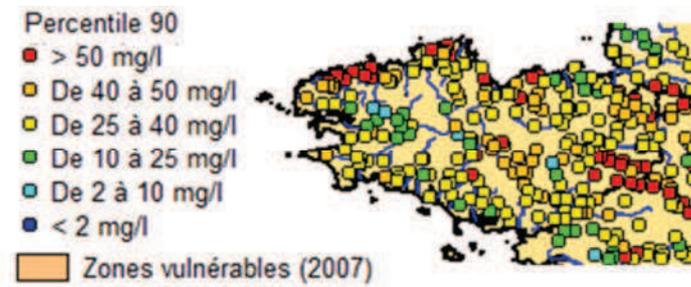


Figure 5 : Percentile 90 de la concentration en nitrates des stations en eau superficielle lors de la 5^{ème} campagne de surveillance – 2010-2011 (Adaptée de Lalouette et Petit, 2012)

- **Marées vertes**

La seconde problématique bretonne concerne les marées vertes. Les causes et effets de la prolifération des algues vertes sur les côtes bretonnes ne se résument pas seulement à la concentration élevée en nitrates dans les eaux mais à plusieurs conditions particulières simultanément réunies (Chevassus-au-Louis et al., 2012). La Figure 6 présente les conditions actuelles du développement des marées vertes dans les baies sableuses de Bretagne.

Tout d'abord, une courantologie propre à des baies « fermées », une faible hauteur d'eau et l'absence de turbidité sont nécessaires afin d'assurer, pendant le printemps et l'été, les conditions de température, d'éclairement et de concentration en nutriments suffisantes (Chevassus-au-Louis et al., 2012). En effet, concernant les conditions nécessaires sur le littoral (Figure 6), les fonds de baies à faibles courants résiduels de marée retiennent naturellement tout apport terrigène de sels nutritifs (CEVA, 2009). Ensuite l'hydrodynamisme de marées et de déferlements des vagues sont favorables (i) au stockage d'algues dérivantes sous des faibles profondeurs d'eau et (ii) au brassage de la biomasse, avec remise en suspension, à la multiplication des algues par fragmentation et à la formation d'un rideau d'algues très productif en limite de plage (CEVA, 2009).

Concernant les conditions favorables dans le bassin versant, les facteurs climatiques, géologiques, hydrologiques et pédologiques favorisent généralement la minéralisation de la matière organique des sols en nitrate et leur transfert (CEVA, 2009). Ils peuvent également

Partie 1 : Contexte et état de l'art

contribuer à la persistance de flux de sels nutritifs vers la mer en période favorable à la croissance des algues (de juin à août). En outre, la nature géologique du sous-sol qui contribue à des débits d'étiage plus importants sur les bassins versants granitiques explique les flux de nitrate plus élevés durant le printemps et l'été (Novince et al., 2011). Cependant une partie des apports peut être éliminée par dénitrification dans des zones humides lors du transfert vers la mer. Du fait de ce phénomène et des effets de dilution, l'enrichissement en azote des eaux côtières sera généralement limité à une zone assez étroite à proximité immédiate des côtes (Chevassus-au-Louis et al., 2012).

L'occupation des sols et les aménagements du paysage du bassin versant jouent également un rôle important dans le développement des algues vertes (Figure 6). L'essentiel des sources d'azote et de phosphore sont terrigènes et anthropiques (Chevassus-au-Louis et al., 2012). Ces apports se font essentiellement sous forme de nitrates dissous dans l'eau (Menesguen, 2003). Les activités agricoles, culture et élevage, dominant très largement sur les autres sources d'azote (industries et rejets domestiques) (Chevassus-au-Louis et al., 2012). Alors que pour le phosphore, la part agricole est d'environ 50-60% (en croissance relative du fait des efforts en cours sur les réseaux d'assainissement).

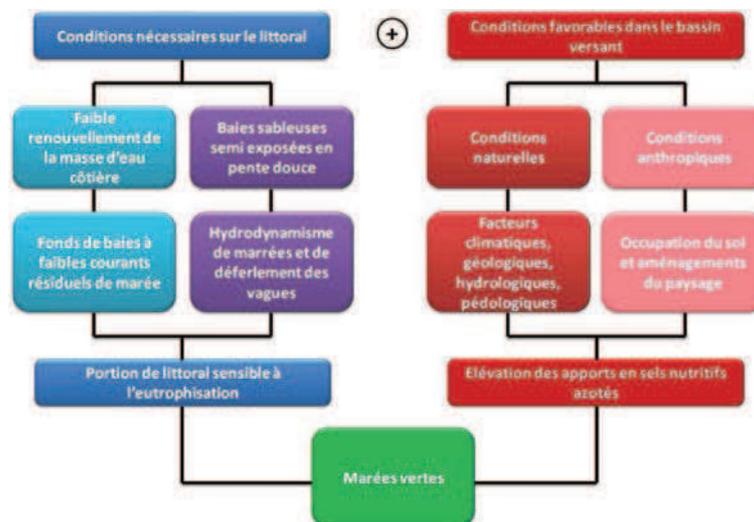


Figure 6 : Conditions actuelles du développement des marées vertes dans les baies sableuses de Bretagne (adaptée de CEVA, 2009)

Durant l'été 2011, le Centre d'Etude et de Valorisation des Algues (CEVA) a recensé 84 sites d'échouage d'algues vertes en Bretagne (contre 102 en 2009 et 90 en 2008). La surface totale couverte par les algues vertes a diminué de moitié par rapport à la moyenne 2002-

Partie 1 : Contexte et état de l'art

2008 (CEVA, 2012). Démarrée « normalement » (- 6 % en avril-mai par rapport à la moyenne 2002-2010), la saison de prolifération a toutefois été marquée par de grandes disparités, avec des secteurs plutôt tardifs (la baie de Saint-Brieuc) et d'autres précoces (les baies de Douarnenez, de Saint-Michel-en-Grève ou de la Forêt). La saison s'est terminée avec un niveau exceptionnellement limité, en lien avec les flux d'azote particulièrement bas sur la période sensible en 2011. 95 communes ont déclaré avoir ramassé des algues vertes (1 m³ ou plus), soit un total de 93 000 m³ (CEVA, 2012).

- **Problématique des pesticides en Bretagne**

La contamination des cours d'eau par les pesticides est tout aussi préoccupante (Novince et al., 2012). D'après l'enquête sur les pratiques culturales menée en 2006 par la Direction Régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt (DRAAF) de Bretagne, les produits phytosanitaires utilisés pour les céréales et le maïs sont toujours fréquemment retrouvés dans les eaux bretonnes (Agreste Bretagne, 2009). L'indicateur mesurant la pression d'utilisation de ces produits a tendance à baisser légèrement et les pratiques autour du traitement se sont améliorées. Cependant la liste des produits interdits est encore trop méconnue par les agriculteurs et l'usage des solutions alternatives reste marginal. Ces produits sont essentiellement utilisés sur les terres arables, notamment pour le blé, l'orge et le maïs, cultures couvrant 54% de la surface agricole bretonne. Les herbicides représentent 71% de la quantité totale de matière active, loin devant les fongicides (14%), les régulateurs de croissance (8%) et les insecticides (7%). Ceci s'explique par la part importante qu'occupe la culture du maïs, soit plus du quart de la surface agricole utile bretonne, qui ne nécessite pas de traitement fongicide mais également par les conditions climatiques qui impliquent un recours aux herbicides plus fréquent que dans d'autres régions moins pluvieuses (Agreste Bretagne, 2009).

Partie 1 : Contexte et état de l'art

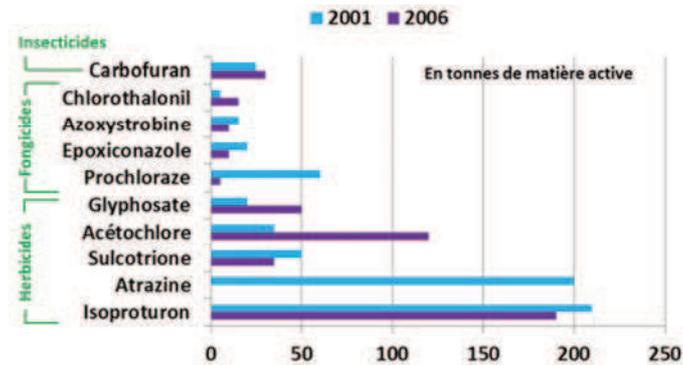


Figure 7 : Evolution de la quantité des molécules utilisées entre 2001 et 2006 (Source : Agreste Bretagne, 2009)

L'évolution rapide des molécules utilisées suit notamment celle de la réglementation. Par exemple, l'Avis du 27 novembre 2001 fixe la date du 30 septembre 2002 comme date limite de distribution de l'atrazine, et le 30 septembre 2003, comme date limite d'utilisation, en France (Avis 27.11.2001, 2001). Cette molécule a été interdite en raison de ses effets néfastes sur l'environnement et sur la santé, elle a été remplacée par d'autres molécules herbicides comme l'acétochlore qui est passée de 33 tonnes en 2001 à 122 tonnes en 2006 en Bretagne (Figure 7). En revanche l'isoproturon, employé sur céréales, reste un herbicide phare, avec 185 tonnes de matière active utilisées en 2006. Les insecticides utilisés sur le maïs évoluent également. Entre autres, le carbofuran dont la quantité utilisée a augmenté de 29% entre 2001 et 2006, a été interdit à la distribution et à l'utilisation fin 2008 par l'Avis du 4 septembre 2007 (Avis 04.09.2007, 2007). Concernant les fongicides, entre 2001 et 2006, le prochloraze et l'azoxystrobine ont été moins employées au profit d'autres à spectre plus large (par exemple le chlorothalonil) ou d'associations de molécules qui les remplacent (Agreste Bretagne, 2009).

La Cellule d'Orientation Régionale pour la Protection des Eaux contre les Pesticides Région Bretagne (CORPEP) réalise chaque année des prélèvements mensuels après une pluie d'au moins 10 mm en 24 heures ou en fin de mois si la pluie n'est pas significative (CORPEP, 2012b). Elle souligne, dans son bilan « pesticides » de 2011, une baisse de fréquence de quantification de l'atrazine dans l'eau par rapport à 2009, de même pour l'isoproturon et le diuron (Figure 8). En revanche, la quantification du glyphosate double par rapport à 2010 et retrouve le niveau de concentration observé en 2009 (CORPEP, 2012a). De plus, la fréquence de quantification de son métabolite, l'AMPA, ne cesse de croître depuis 2006. Ces 4

Partie 1 : Contexte et état de l'art

dernières molécules sont également celles qui présentent des concentrations supérieures à 2 µg/L, valeur correspondant à la limite de qualité des eaux de ressource superficielles (Code de la santé publique, 2003), par exemple l'AMPA (2,4 µg/L) sur la Seiche ou encore l'isoproturon (7,6 µg/L) sur le Meu. Ces 2 pics de concentrations correspondent à des prélèvements réalisés en temps de pluie (CORPEP, 2012a).

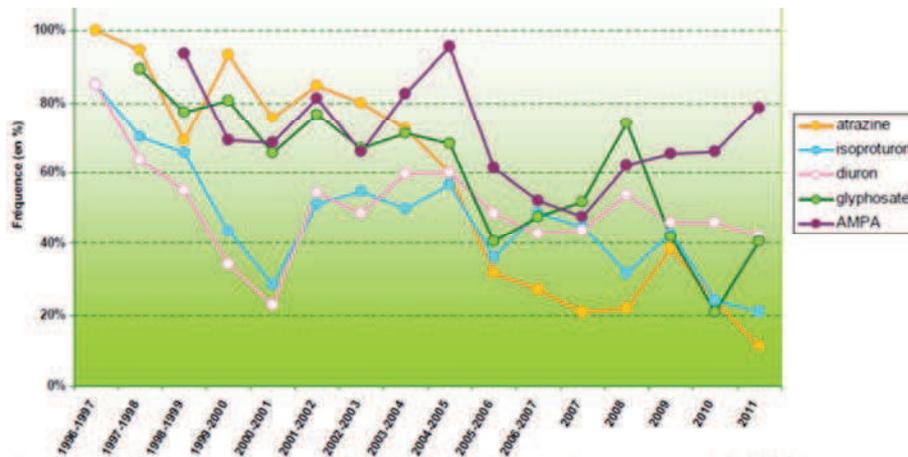


Figure 8 : Fréquence de quantification des pesticides en Bretagne de 1996 à 2011 (Source : CORPEP, 2012a)

- **Alimentation en eau potable**

Quantitativement, la région Bretagne est confrontée à une ressource extrêmement limitée du fait d'une quasi-absence de réserves souterraines et artificielles. L'hydrographie se limite donc à un vaste réseau de cours d'eau de surface, eux-mêmes soumis à des étiages estivaux d'une forte intensité (Caillaud et Salles, 2012). Les prélèvements en eau se font donc d'une manière générale (à 80%) dans la ressource superficielle mais les services des eaux craignent une rupture d'alimentation en eau potable. L'enjeu est alors de sécuriser la distribution, notamment en recourant à des interconnexions entre réseaux.

Un autre enjeu émergent, plus spécifique à la ville de Rennes est d'assurer son alimentation en eau potable dans un contexte de périurbanisation galopante et d'absence de ressource exploitable sur le territoire urbain (Caillaud et Salles, 2012). L'agglomération de Rennes est alors obligée d'acheminer son eau à partir des territoires ruraux éloignés. En 2006, suite à une sécheresse, la municipalité prit conscience d'une fragilité de son système d'alimentation en eau potable, l'incitant à sécuriser davantage son réseau. Constatant le faible renouvellement de sa principale réserve d'eau et s'interrogeant sur l'adéquation entre ses

Partie 1 : Contexte et état de l'art

besoins futurs (accroissement démographique) et ses capacités à y répondre, l'agglomération de Rennes imagina un premier projet consistant à installer une canalisation allant de l'usine des eaux du Drézet (située à l'embouchure de la Vilaine) à son usine de traitement (Villejean). Mais finalement, la décision fut prise de donner la priorité aux prélèvements dans les cours d'eau voisins, stratégie nécessitant toutefois de renforcer la capacité des usines de traitement. Par ailleurs, la liaison entre l'usine des eaux du Drézet et l'usine de Villejean est maintenue en projet car elle permettrait à terme (échéance 2017), d'offrir une voie de sécurisation pour l'agglomération de Rennes.

Qualitativement, un enjeu de protection et de reconquête de la qualité de la ressource apparaît de manière prégnante dans la région (Caillaud et Salles, 2012). Cela s'inscrit en lien avec la tradition agricole en Bretagne, caractérisée par l'ampleur de ce secteur économique et par son interaction avec le milieu naturel provenant d'un mode de production intensif. Il s'agit de gérer le problème des pollutions agricoles diffuses et des conflits d'usages sur la ressource et les sols.

Une autre problématique concernant les petites unités de distribution (UDI) en zones rurales, définies comme alimentant entre 50 et 5000 personnes, apparaît également en Bretagne (Bessonneau et al., 2011). Pour ce type d'unités de traitement, les non-conformités sont essentiellement d'origine microbiologique pouvant être liées à des incidents survenus sur les UDI, propres au fonctionnement de la station de traitement ou du réseau de distribution ou à d'autres causes d'origine environnementale (Beaudeau et al., 2008 et 2010). De plus, Delpla et al. (2011) ont montré une augmentation des concentrations en carbone organique total avec l'accroissement des débits à l'aide d'une étude de données historiques de qualité d'eau sur 3 points de captage de petites unités de traitement bretonnes. Ce phénomène est dû au lessivage des sols lors d'épisodes pluvieux entraînant un relargage rapide de la matière organique et des nitrates dans l'eau (Delpla et al., 2011). Toutefois, contrairement au carbone organique, la concentration en nitrates se stabilise à partir d'un certain seuil de débit.

1.2. Etat de l'art

1.2.1. Méthodes de surveillance de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant

Dans cette partie sont discutées les méthodes normalisées utilisées dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau pour la surveillance de la qualité de l'eau ainsi que les méthodes alternatives proposées.

1.2.1.1. Méthodes normalisées

Les objectifs principaux de la DCE sont d'améliorer, de protéger et d'empêcher la détérioration de la qualité de l'eau à travers l'Europe (Madrid et Zayas, 2007). Ainsi, l'évaluation et la surveillance de la qualité de l'eau sont nécessaires et couvrent un certain nombre de paramètres, y compris :

- ✓ Les paramètres physicochimiques (par mesures in situ : température, couleur, turbidité, pH, conductivité... ; par analyses au laboratoire : matières en suspension, carbone organique, nitrates...)
- ✓ L'état hydromorphologique (érosion et caractéristiques des bancs de rivières)
- ✓ Les paramètres biologiques (répartition et composition des espèces, ...)
- ✓ Les paramètres chimiques (avec un accent particulier sur les contaminants dans la liste des polluants prioritaires).

Afin d'obtenir tous ces éléments, une stratégie a été mise en place et repose sur des méthodes normalisées afin de garantir une harmonisation au niveau des pratiques européennes (Strobl et Robillard, 2008).

La méthode normalisée est basée sur la réalisation de prélèvements ponctuels et de mesures in situ suivis d'analyses au laboratoire (Madrid et Zayas, 2007). Cependant, cette méthode comporte également des étapes complémentaires nécessaires afin de fournir une information optimale sur la qualité de l'eau (Figure 9).

La stratégie comporte 6 étapes (Strobl et Robillard, 2008). Une première étape de planification, permet de (i) sélectionner les stations de prélèvements en fonction des objectifs de l'étude (ii) définir les mesures in situ à effectuer (pH, conductivité, température

Partie 1 : Contexte et état de l'art

à titre d'exemple) et les paramètres à analyser (physicochimiques, micropolluants, biologiques) et (iii) déterminer la fréquence d'échantillonnage.

La deuxième étape consiste à réaliser les campagnes de prélèvement sur les stations sélectionnées selon les mesures in situ et la (les) technique(s) d'échantillonnage retenue(s). Cette phase ainsi que le conditionnement, le transport des échantillons jusqu'au laboratoire et la conservation (obscurité et température adéquate), doivent être réalisés avec le plus grand soin car elle conditionne la validité et la représentativité de toutes les analyses qui seront effectuées ultérieurement sur l'échantillon (Madrid et Zayas, 2007). Notons qu'il est également important de recenser toutes les observations sur l'environnement (conditions climatiques, hydrologie, végétaux,...) de la station lors du prélèvement puisqu'elles sont susceptibles d'aider à l'interprétation des données.

Dans un troisième temps ont lieu la réception des échantillons au laboratoire puis suivent les analyses retenues lors de la phase de planification, chaque laboratoire possédant un système d'assurance qualité qui lui est propre.

Enfin, les dernières étapes concernent le traitement, l'exploitation et la communication des données (Figure 9). Elles doivent être réalisées en fonction de l'information finale souhaitée. Les méthodes d'exploitation des données sont détaillées dans la partie suivante.

Partie 1 : Contexte et état de l'art

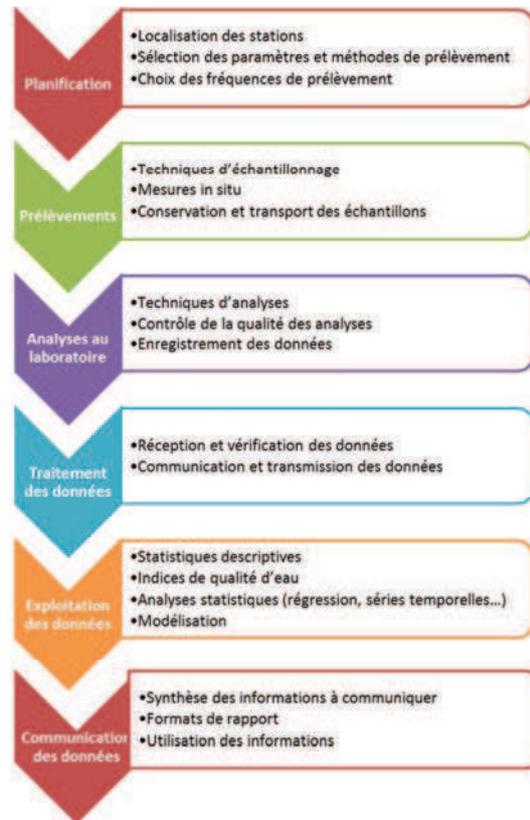


Figure 9 : Méthodes normalisées de surveillance de la qualité de l'eau (Adaptée de Strobl et Robillard, 2008)

1.2.1.2. Méthodes alternatives

Afin de répondre à la demande de la Directive Cadre sur l'Eau pour le contrôle de plus en plus de substances et de paramètres, des méthodes alternatives aux méthodes normalisées et complémentaires à l'analyse en laboratoire ont été particulièrement développées lors de ces 20 dernières années. Il s'agit notamment de méthodes de mesures sur site (in situ, en ligne) et de méthodes d'échantillonnage (échantillonneurs passifs) (Roig et al., 2009 ; Greenwood et al., 2007). Elles permettent de suivre la dynamique d'un contaminant, de cartographier la distribution des polluants dans l'espace et dans le temps, de mesurer une évolution plutôt qu'une concentration, et de réaliser un screening de la qualité de l'eau (Graveline et al., 2010). Ces méthodes sont en mesure de fournir des informations quantitatives, semi-quantitatives et qualitatives, en exprimant des paramètres conventionnels et/ou des proxys, pour une évaluation plus rapide de la qualité de l'eau que les analyses de laboratoire (Allan et al., 2006 ; Roig et al., 2007).

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Récemment, ont émergés de nouveaux outils de surveillance en ligne et/ou in situ basées sur la technologie de capteur intégré (Hassan, 2005). Cette technologie consiste en l'évaluation d'une différence de qualité entre une situation « normale » et une contamination due à une interaction biochimique et physique plutôt qu'en une évaluation quantitative d'un contaminant (Kroll, 2009 ; Storey et al., 2011).

D'autres outils exploitant cette fois la sensibilité des systèmes biologiques plutôt que les principes physicochimiques, ont également émergé. Sont proposés des bioindicateurs, des bio ou immunoessais et des biomarqueurs, basés sur des organismes vivants entiers ou en partie (Graveline et al., 2010). L'objectif de ces outils ne consiste pas en la détection de contaminant à l'état de trace mais en la détection rapide de toute perturbation de la masse d'eau considérée (présence/absence, toxique/non toxique, ...) (Jeon et al., 2008 ; Mons, 2008).

Au-delà de la Directive Cadre sur l'Eau, ces outils sont de véritables opportunités pour le management de la ressource et des rejets ou encore dans le cas de contamination accidentelle (Graveline et al., 2010 ; Skadsen et al., 2008). En effet, des stations d'alerte (incluant différents outils nommés précédemment) permettent de remédier et prévenir d'éventuelles pollutions (i) en amont d'usine de production d'eau potable mais également en sortie afin de détecter un dysfonctionnement du traitement et de protéger le consommateur (ii) en entrée de station d'épuration pour protéger l'étape de traitement biologique d'influents toxiques mais également en sortie afin de détecter un dysfonctionnement des traitements et ainsi d'éviter tout rejet indésirable dans le milieu naturel (iii) de même pour les effluents industriels (Graveline et al., 2010). Elles peuvent également être utilisées dans le cadre de la gestion intégrée par bassin versant puisqu'elles fournissent des informations en temps réel et permettent ainsi des réactions rapides et la mise en œuvre d'actions correctives (Roig, 2007).

De plus, l'évaluation des performances est une exigence pour une large utilisation de ces techniques. Actuellement, l'évaluation est basée sur les notions de linéarité, de répétabilité, de limite de détection, de limite de quantification, de spécificité, de robustesse et comprend (i) la validation des performances en laboratoire à l'aide de documents de référence et de solutions de calibration puis (ii) la vérification des caractéristiques analytiques directement sur le terrain en insistant sur la robustesse (Gonzalez et al, 2007 ; Roig et al, 2007). Toutefois,

Partie 1 : Contexte et état de l'art

cette méthodologie, bien adaptée pour les méthodes chimiques de laboratoire transposées sur le terrain, l'est moins pour les méthodes qualitatives, semi-quantitatives et biologiques.

Une autre évolution de ces techniques est actuellement en cours, avec l'association de télécommunication et/ou de procédures de transfert de données. Ces progrès favoriseront le transport du signal (obtenus par des dispositifs sur place) au lieu du transport de l'échantillon lui-même (Roig, 2007). Toutefois, la capacité de collecter, stocker et utiliser de grandes quantités de données à partir de réseaux de capteurs in situ nécessitent de nouvelles techniques et approches d'assurance qualité et de contrôle qualité (Wagner et al., 2006 ; Collins et al., 2006 ; Pellerin et al., 2012).

1.2.2. Méthodes d'exploitation des données de qualité d'eau

Un grand nombre de données sur les paramètres de qualité de l'eau sont recueillies lors de campagnes de prélèvement rendant l'exploitation souvent complexe. C'est pourquoi différentes méthodes sont disponibles afin d'obtenir une meilleure information de l'évolution spatio-temporelle de la qualité de l'eau à l'échelle d'un bassin versant (Shrestha et al, 2007 ; Zhang et al., 2011). Dans cette partie seront discutées les méthodes statistiques et les méthodes de modélisation.

L'objectif final de cette exploitation est, d'une part, d'évaluer la qualité de l'eau du bassin versant et de déterminer les zones où les actions prioritaires sont à entreprendre pour améliorer cette qualité (Boyacioglu et al., 2008) et, d'autre part, de concevoir les futures stratégies de prélèvements de façon optimale, c'est-à-dire en adaptant la fréquence d'échantillonnage, le nombre de paramètres et de stations de prélèvements, tout en optimisant les coûts associés (Bouza-Deano et al., 2008 ; Gazzaz et al., 2012).

1.2.2.1. Méthodes statistiques

Cette partie ne comporte pas une liste exhaustive des méthodes statistiques existantes mais présente une sélection de méthodes de base couramment utilisées pour l'exploitation des données de qualité d'eau.

- **Séries temporelles : mise en évidence de l'évolution temporelle des paramètres de qualité d'eau**

Cette méthode d'exploitation statistique permet d'obtenir l'évolution temporelle des paramètres de qualité d'eau afin d'optimiser la fréquence d'échantillonnage sur un bassin versant (Scannapieco et al., 2012). A titre d'exemple, en Italie (bassin versant de la rivière Sele), des prélèvements, des mesures in situ et des analyses mensuels ont été effectués pour un total de 13 paramètres sur 6 stations entre 2002 et 2007. Scannapieco et al. (2012) ont ensuite utilisé le test de Mann-Kendall afin de mettre en évidence les évolutions temporelles de ces paramètres sur chacune des stations. De manière générale, le taux de saturation en oxygène et les demandes chimique et biologique en oxygène diminuent. Le phosphore est le paramètre le plus stable pendant ces 5 ans d'étude. Le carbone organique dissous présente des tendances à la hausse dans la partie nord du bassin versant, probablement en relation avec les activités industrielles. Dans la partie sud du bassin, ce sont les nitrates, l'ammonium et le phosphore qui présentent une tendance à la hausse, liés à l'agriculture intensive dominante. Finalement, si lors de ce type de campagnes de prélèvements, des tendances sur l'évolution des valeurs des paramètres sont à la baisse ou à l'état d'équilibre, une diminution des fréquences de prélèvements et d'analyses peut être envisagée (Naddeo et al., 2013). Dans le cas contraire (tendance à la hausse), les fréquences d'échantillonnage seront adaptées jusqu'à ce que les actions nécessaires soient mises en place afin de restaurer la qualité de l'eau. Considérant que le coût de l'échantillonnage et de l'analyse a un impact économique important, il convient de souligner que l'adaptation des fréquences d'échantillonnage permet de redistribuer les ressources financières aux sites de surveillance qui présentent des points critiques particuliers (Scannapieco et al., 2012).

- **Analyse en composantes principales : mise en évidence des paramètres de variation de la qualité de l'eau**

Cette méthode statistique est basée sur la corrélation entre de multiples variables, ici les paramètres de qualité de l'eau, afin de réduire leur nombre pour mettre en évidence ceux qui sont responsables de la variation de la qualité de l'eau ou de sa contamination. Par conséquent, en fonction des paramètres mis en évidence, cette analyse permet d'identifier les activités du bassin versant et/ou les facteurs, sources de contamination ou responsables de ces variations. 16 études réalisées à l'échelle du bassin versant utilisant l'analyse en composantes principales (ACP) ont fait l'objet d'un état de l'art. Les périodes de suivi de la qualité de l'eau varient de 1 an (Fan et al., 2010) à 34 ans (Isçen et al., 2009), le nombre de station de prélèvement de 7 (Boyacioglu et al., 2008) à 279 (Olsen et al., 2012), la fréquence d'échantillonnage est de manière générale mensuelle puis le nombre de paramètres de la qualité de l'eau mesurer et/ou analyser varie de 7 (Fan et al., 2010) à 42 (Ouyang et al., 2005). Au vu de ces différentes stratégies d'échantillonnage et d'analyse, le nombre total de données à exploiter peut ainsi varier d'une centaine à une centaine de milliers. Ceci met en évidence l'utilité des méthodes d'exploitation statistiques afin d'exploiter et d'interpréter ces matrices de données.

Les paramètres de qualité de l'eau considérés lors de ces études sont essentiellement les paramètres physicochimiques et les métaux, seulement 6 études intègrent des paramètres biologiques (*Escherichia Coli* et Coliformes) (Olsen et al., 2012 ; Zhang et al., 2011 ; Bouza-Dueno et al., 2008 ; Shrestha et al., 2007 ; Zeilhofer et al., 2006 ; Singh et al., 2005) et seulement 4, le débit (Zhang et al., 2010 ; Bouza-Dueno et al., 2008 ; Shrestha et al., 2007 ; Singh et al., 2005).

Suite à l'analyse en composantes principales, le nombre de composantes significatives identifiées varie entre 2 (Isçen et al., 2009 ; Ouyang et al., 2005) et 7 (Singh et al., 2005) puis la variance totale expliquée par ces composantes varie de 59 (Zhang et al., 2010) à 99% (Ouyang et al., 2005).

La Figure 10 présente les paramètres constituant les composantes principales des 16 études recensées. Ils ont été classés selon l'interprétation donnée par les auteurs, autrement dit par les activités et/ou les facteurs qui leur ont été associés. Les principales activités sont

Partie 1 : Contexte et état de l'art

urbaines, agricoles (majoritairement représentées) et industrielles puis, interviennent plus rarement les facteurs naturels ou hydroclimatiques. L'étude de la Figure 10 montre que les paramètres azotés et phosphorés, autrement dit les nutriments, sont associés aux activités agricoles. Parmi ces paramètres, le plus fréquemment retrouvé est le nitrate, utilisé comme indicateur de la pollution agricole. Olsen et al. (2012) retrouvent également certains paramètres microbiologiques (*Escherichia Coli*, Coliformes totaux et fécaux, entérocoques) et les associent à une pollution fécale provenant des élevages de volailles sur les champs. De plus, la présence des cations et des anions, calcium (Ca), magnésium (Mg), potassium (K), chlorure (Cl) et sulfate (SO₄) (corrélés à la conductivité et à la salinité) sont des éléments retrouvés très fréquemment dans les eaux de drainage agricoles (Isken et al., 2009). En effet, ces éléments peuvent être naturellement présents dans les sols ou proviennent des engrais minéraux ou des amendements calciques et magnésiens déposés sur les sols par les agriculteurs afin d'optimiser la croissance de leur semence (Chambre de l'Agriculture, 2003 et 2009). Les MES quant à elles sont liées au lessivage des sols agricoles et au ruissellement lors d'évènements pluvieux (Mendiguchia et al., 2004 ; Zeilhofer et al., 2006).

La demande biologique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO), les orthophosphates (PO₄), le phosphore total (Pt), l'ammonium (NH₄) et l'azote Kjeldhal (NK) sont associés aux rejets de stations d'épuration. Certains métaux (mercure (Hg), arsenic (As), cuivre (Cu), plomb (Pb), nickel (Ni), manganèse (Mn), zinc (Zn), fer (Fe)) peuvent aussi être présents dans les eaux usées et peuvent être liés aux rejets industriels connectés avec les rejets domestiques.

Concernant les activités industrielles, seuls les métaux apparaissent dans les composantes principales recensées dans la littérature. Certains se retrouvent également parmi les facteurs naturels puisqu'ils peuvent provenir de l'érosion des roches par exemple. C'est le cas du cobalt (Co) et du chrome (Cr) qui proviennent des roches granitiques (Krishna et al., 2009).

Enfin, très peu d'études ont intégré les paramètres hydroclimatiques, comme le débit (Q) et le taux de précipitation, dans leur base de données construite pour l'ACP. Seule la température de l'eau (T) apparaît dans 4 études comme facteur de variation de la qualité de l'eau. Elle est également associée à la concentration en oxygène dissous (O₂D) puisque lors de périodes d'étiage (faible débit et forte température de l'eau), O₂D diminue. (Zhang et al., 2010 ; Shrestha et al., 2007). En outre, Ouyang et al. (2005) ajoutent que les paramètres

Partie 1 : Contexte et état de l'art

contribuant à la variation de la qualité de l'eau changent d'une saison à une autre et qu'il est donc nécessaire de prendre ces variations saisonnières en compte afin d'établir les objectifs de réduction des rejets de polluants.

Partie 1 : Contexte et état de l'art

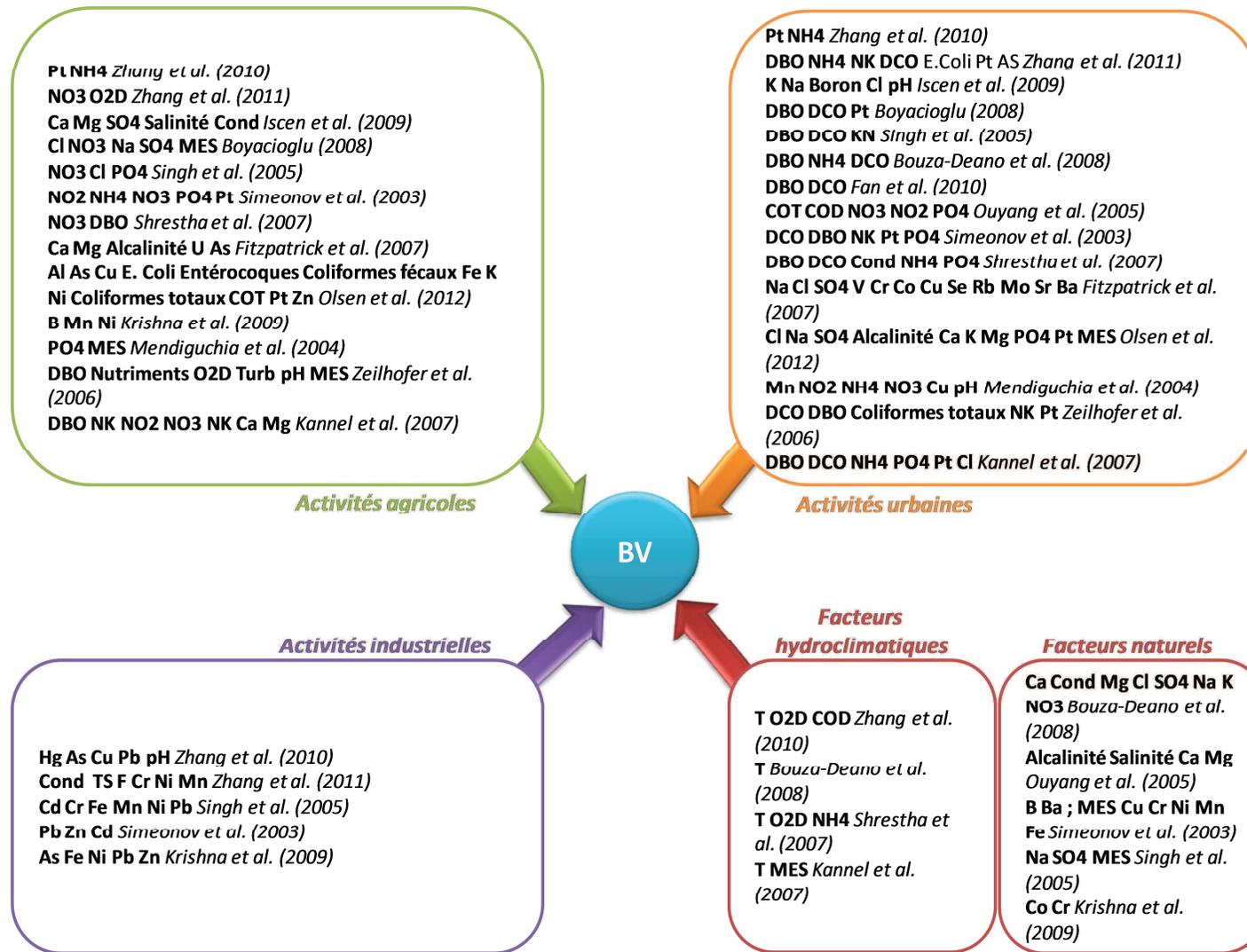


Figure 10 : Interprétation des ACPs – Paramètres constituant les composantes principales et facteurs et/ou activités associés

- **Classification hiérarchique : identification des zones polluées**

L'utilisation de cette méthode d'exploitation statistique complémentaire aux analyses précédentes a pour objectif de classer les stations de prélèvements selon leur qualité d'eau. Le but est d'identifier les zones les plus polluées pour lesquelles des actions devront être menées prioritairement afin d'en restaurer l'état. La Figure 11 présente les résultats des classifications hiérarchiques recensées dans la littérature. 3 classes de qualité d'eau, regroupant un ensemble de stations de prélèvements, apparaissent majoritairement dans chacune des études : (i) faiblement polluée, (ii) modérément polluée puis (iii) sévèrement polluée. Le type d'occupation du sol et/ou le type de polluants caractérisant les stations dans les différentes classes sont présentés sur la Figure 11.

La classe de qualité de l'eau faiblement polluée regroupe essentiellement les stations de prélèvements situées en amont des bassins versants étudiés. Généralement les sources de pollution domestique, agricole et industrielle sont encore peu présentes puisque ce sont des zones exemptes de la plupart des activités (Singh et al., 2005 ; Bouza-Dueno et al., 2008).

Les stations situées en zones à dominante agricole sont plus souvent retrouvées dans la classe de qualité de l'eau modérément polluée (Zeilhofer et al., 2006 ; Filtzpatrick et al., 2007). Dans cette classe sont également présentes les stations situées en aval des bassins versants étudiés où la pollution est modérée grâce à la capacité auto épuratoire des rivières. Ainsi la pollution causée par les rejets urbains, industriels et agricoles peut être réduite (Shrestha et al., 2007 ; Kannel et al., 2007).

La majorité des stations de prélèvements présentant une qualité d'eau sévèrement polluée sont celles situées au niveau des zones urbaines et industrielles des bassins versants étudiés. Il s'agit principalement des zones médianes des bassins versants, généralement les plus peuplées et dont le nombre de rejets est le plus important (Gazzaz et al., 2012).

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Bassin versant	Références		
	Faible pollution	Pollution modérée	Pollution sévère
Tuen Mun Pain Min Kok Sam Dip Tam Kan Wa Kui Tuk (Hong Kong)		Partie aval et médiane du BV – Densément peuplée et quelques rejets	Eaux usées domestiques non connectées à un égout Zhang et al., 2011
Tahtali (Turquie)			Forte densité de population et zones agricoles dominantes Boyacioglu et al., 2010
Gomti (Inde)	Partie amont du BV – Peu de sources de pollution	Partie aval du BV – Influence de la zone polluée réduite	Partie médiane du BV – Présence de drains d'eaux usées et confluence de 2 affluents très pollués Singh et al., 2005
Ebro (Espagne)	Partie amont du BV – Peu de sources de pollution et faible densité de population	Partie aval du BV – Influence de la zone polluée réduite	Partie médiane du BV – Présence de drains d'eaux usées et confluence avec affluents très pollués Bouza-Dueno et al., 2008
Pearl (Chine)	Nutriments organiques et inorganiques		Polluants de synthèse des eaux usées domestiques, industrielles et du ruissellement agricole Fan et al., 2010
Fuji (Japon)	Partie amont du BV et extrême aval (autoépuration de la rivière)	Pollution diffuse : activités agricoles et vergers	Eaux usées domestiques, stations d'épuration et effluents industriels Shrestha et al., 2007
Muskegong (Etats-Unis)	Sites dominés par la forêt	Sites agricoles	Sites urbains Fitzpatrick et al., 2007
Kinta (Malaisie)	Partie amont du BV- influence du ruissellement et faibles sources de pollution domestique et agricole		Parties médiane et aval du BV – zones agricoles, urbaines et autres activités (mines, huile de palme, couthouc) Gazzaz et al., 2012
Guadalquivir (Espagne)		Zones de transition agricoles	Eaux usées urbaines et industrielles Mendiguchia et al., 2004
Cuiaba (Brésil)	Partie amont du BV	Zones agricoles	Eaux usées urbaines et industrielles - Aquaculture Zeilhofer et al., 2006
Bagmati (Népal)	Zones rurales	Affluents avec eaux usées urbaines –Partie aval du BV (autoépuration)	Eaux usées urbaines très chargées Kannel et al., 2007

Figure 11 : Classification hiérarchique à l'échelle du bassin versant – Résultats de la littérature

1.2.2.2. Méthodes de modélisation : simulation et prédiction de la qualité de l'eau

Les modèles de simulation et/ou de prédiction permettent de reproduire des phénomènes ou de prévoir le comportement d'un système soumis à des sollicitations données (Flipo et al., 2004). Dans le cas d'un bassin versant, la modélisation a pour objectif de rendre compte de l'impact des pollutions diffuses et ponctuelles, autrement dit de simuler l'évolution spatio-temporelle de la qualité des eaux dans tout le réseau hydrographique.

De nombreux modèles mathématiques ont été développés et une classification de ces modèles a été réalisée par Arheimer et Olson (2003) selon le domaine étudié (bassin, sol, rivière). 13 modèles de bassin ont été identifiés et sont présentés dans le Tableau 1 détaillant l'origine du modèle, les processus physiques et biogéochimiques régissant la transformation des variables étudiées au sein du milieu et/ou les apports (ponctuels et diffus) au milieu qui sont modélisés dans tout le réseau hydrographique (Flipo et al., 2004). D'après le Tableau 1, la majorité des modèles portent sur le transfert des nutriments dans l'eau à l'échelle du bassin versant. Seulement 5 modèles s'intéressent également au transfert dans l'eau de polluants et essentiellement les pesticides (AGNPS, MIKE SHE, SHETRAN, SWAT et GIBSI).

Le modèle le plus cité dans la littérature est le modèle SWAT (Soil and Water Assessment Tool) développé par le Département de l'Agriculture aux Etats-Unis (The United States Department of Agriculture) avec environ 1800 citations. Il a été créé au début des années 90 et n'a cessé d'évoluer. Il a été développé afin de prédire l'impact des pratiques d'aménagement du territoire sur l'eau, les sédiments et le transfert de produits chimiques agricoles (essentiellement les pesticides) dans un large bassin versant complexe où varient la composition du sol, l'occupation et la gestion du territoire (Neitsch et al., 2011). Le modèle SWAT requiert des informations spécifiques sur la météo, les propriétés du sol, la topographie, la végétation et les pratiques de gestion du territoire apparaissant sur le bassin versant considéré. Les processus physiques associés aux mouvements de l'eau et des sédiments, à la croissance des cultures et au cycle des nutriments, entre autres, sont directement modélisés par SWAT grâce à ces variables d'entrée. Des données d'entrée plus spécifiques (tels que les facteurs d'extinction et de croissance des bactéries persistantes en

Partie 1 : Contexte et état de l'art

solution dans le sol à 20°C) peuvent être utilisées pour étudier des processus comme le transport des bactéries par exemple (Arnold et al., 2011).

Le modèle SWAT permet également aux utilisateurs d'étudier des impacts à long terme et ainsi de répondre à la plupart des préoccupations actuelles qui concerne l'accumulation graduelle des polluants et leurs impacts sur le milieu aquatique récepteur. Afin d'étudier cette problématique sur les polluants, un jeu de données sur plusieurs décennies est nécessaire (Neitsch et al., 2011).

Tableau 1 : Modèles de qualité d'eau à l'échelle du bassin versant (Adapté de Arheimer et Olson, 2003)

MODÈLE	ORIGINE	RÉFÉRENCE	PROCESSUS ET/OU APPORTS MODÉLISÉS
AGNPS (AGricultural Non Point Sources)	United States Department of Agriculture - 1987	Young et al., 1989 Bragadin et al., 1993	Nutriments Pesticides
HBV-NP (Hydrologiska Byråns Vattenbalansavdelning)	Sweden's Meteorological and Hydrological Institute - 1994	Arheimer et Wittgren, 1994	Cycle de l'azote et du phosphore
INCA (Integrated Nitrogen Catchment)	University of Reading (UK) - 1998	Wade et al., 2002	Cycle de l'azote
MAGIC (Model of Acidification of Groundwater in Catchments)	University of Virginia (US) - 1985	Cosby et al., 1985	Acidification
MERLIN (Model of Ecosystem Retention and Loss of Inorganic Nitrogen)	University of Virginia (US) - 1997	Cosby et al., 1997	Acidification Transport de l'azote
MIKE SHE (Système Hydrologique Européen)	Danish Hydraulic Institute - 1993	Refsgaard et al., 1998 et 1999	Eutrophisation Transport de polluants Transport d'azote
SHETRAN (Distributed River Basin Flow and Transport Modelling System)	University of Newcastle (Australie) - 1996	Lunn et al., 1996 Ewen et al., 2000	Evolution des polluants Transport de l'azote Transport des sédiments

Tableau 1 (fin) : Modèles de qualité d'eau à l'échelle du bassin versant (Adapté de Arheimer et Olson, 2003)

MODÈLE	ORIGINE	RÉFÉRENCE	PROCESSUS ET/OU APPORTS MODÉLISÉS
SMART2 (Strategic Monitoring and Assessment for Riverbasin Teams)	Wageningen University (UK) - 1998	Kämäri J. et al., 1998	Acidification Cycle des nutriments
SWAT (Soil and Water Assessment Tool)	United States Department of Agriculture - 1993	Arnold et al., 1998	Eutrophisation Pesticides Nutriments Sédiments
GIBSI (Gestion Intégrée des Bassins versants à l'aide d'un Système Informatisé)	Institut National de la Recherche Scientifique - Eau (FR) - 1997	Mailhot et al., 1997 Rousseau et al., 2000	Eutrophisation Pesticides Nutriments Sédiments
PEGASE (Planification Et Gestion de l'Assainissement des Eaux)	Université de Liège (Belgique) - 1997	Smitz et al., 1997	Eutrophisation Nutriments
SENEQUE 3 (couplage intégré d'un SIG au modèle Riverstrahler)	Unité Mixte de Recherche Sysiphe (FR) - 1994	Billen et al., 1994	Eutrophisation Nutriments
STICS-MODCOU (MODélisation COUplée)	Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine (FR) - 2002	Gomez et al., 2002 et 2003	Cycle de l'azote
TNT	Institut Nationale de Recherche Agronomique (FR) - 2001	Beaujouan et al., 2001	Transfert et transformation de l'azote
ETNA	Institut Nationale de Recherche Agronomique (FR) - 2002	Ruiz et al., 2002	Transfert des nitrates
SACADEAU	Institut Nationale de Recherche Agronomique (FR) - 2009	Gascuel-Odoux et al., 2009	Transfert des pesticides

A titre d'exemple, Volk et al. (2009) et Panagopoulos et al. (2012) ont utilisé ce type de modèle (notamment SWAT) pour évaluer les mesures nécessaires à prendre afin d'améliorer l'occupation du territoire et ainsi d'atteindre les objectifs de la DCE. Les différents scénarios réalisés à l'échelle du bassin versant permettent de mettre en évidence le meilleur

Partie 1 : Contexte et état de l'art

compromis entre les aspects économiques et environnementaux et peuvent aider au développement et à la mise en place de plans de management des bassins versants (River Basin Management Plans) rentables en Europe (Panagopoulos et al., 2012).

En outre, ces études montrent que la réalisation des objectifs de la DCE n'est possible que par un examen du paysage régional, par une distinction de l'usage des terres et également par des changements de pratiques.

1.2.3. Interprétation de la variabilité spatio-temporelle de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant

La variabilité spatio-temporelle de la qualité de l'eau à échelle du bassin versant dépend de multiples facteurs : les caractéristiques du milieu, les activités, les pratiques et les facteurs hydroclimatiques.

Compte tenu du contexte agricole de l'étude, les nutriments et les pesticides seront suivis comme paramètres représentatifs pour l'interprétation de la variabilité spatio-temporelle de la qualité de l'eau dans cette partie. Les sources et les types de transfert vers les eaux de ces deux éléments ainsi que l'influence des pratiques agricoles et du climat sur leur présence dans les eaux sont présentés.

1.2.3.1. Nutriments et variabilité spatio-temporelle

Plusieurs sources sont responsables de la présence de nutriments dans les eaux de surface. Les principales sources d'origine agricole peuvent être ponctuelles ou diffuses. Les sources ponctuelles sont constituées par (i) les déjections animales directes ou indirectes dans le cours d'eau et (ii) l'aquaculture et (ii) l'ensemble des hot spots décrits par McClain et al. (2003), tandis que les sources diffuses comprennent (i) la déposition atmosphérique et les transformations environnementales (essentiellement pour l'azote) (ii) l'épandage de biosolides (issus de déjections animales, principale source de phosphore en Bretagne), (iii) les fertilisants minéraux et (iv) les excréments d'animaux dans le cas des prairies pâturées (Turpin et al., 1997 ; Arousseau et al., 2008 ; Badruzzamam et al., 2012 ; Wang et al., 2012).

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Les pollutions ponctuelle et diffuse ne peuvent être traitées selon la même approche. La première concerne des rejets pouvant être inventoriés, localisés géographiquement et mesurés précisément (Turpin et al., 1997). Au contraire, la pollution diffuse est répartie sur l'ensemble du territoire et les transferts vers les cours d'eau se produisent de façon intermittente. En effet, les caractéristiques du sol, les pratiques agricoles et les conditions climatiques sont à prendre en considération pour l'évaluation des transferts des nutriments dans l'eau (Badruzzamam et al., 2012).

Toutes les formes d'azote présentes dans le sol ne sont pas transférables vers l'eau par les mêmes voies. Les quantités les plus importantes sont transférées sous forme de nitrate (très soluble et stable dans les sols) via les eaux de percolation dans la zone non saturée puis via les écoulements de nappe (Aurousseau, 2008). Dans le contexte breton, le transfert est lent dans la zone non saturée, de 1 à 5 m par an (Gascuel-Odoux et Mérot, 1986 ; Legout, 2003) puis variable dans la zone saturée, de quelques jours à plusieurs années (Aurousseau, 2008).

Les quantités d'azote ainsi entraînées dépendent de nombreux facteurs (Rollo, 2012 ; Badruzzamam et al., 2012 ; Beaudoin, 2006 ; Aurousseau et al., 2008) :

- ✓ le volume et la distribution des pluies efficaces au cours de l'année
- ✓ la température pour les biotransformations de l'azote
- ✓ l'excédent d'azote
- ✓ la teneur en matière organique à la surface du sol pour la stabilité structurale des sols, donc la capacité d'infiltration (entre 20 à 70 g/kg à l'échelle bretonne, Walter et al., 1995)
- ✓ le type et la profondeur du sol pour la réserve en eau du sol, les vitesses de transfert et la recharge de la nappe.

Les transferts de phosphore des sols vers les eaux superficielles sont essentiellement liés aux phénomènes d'érosion et de ruissellement. La lixiviation du phosphore reste un phénomène marginal, particulièrement dans les sols limoneux acides de l'ouest de la France (Rollo, 2012 ; Turpin et al., 1997 ; Aurousseau et al., 2008). Le transfert se fait par ailleurs majoritairement sous forme particulaire et a lieu principalement au cours des crues (Cann et al., 1999 ; Dorioz et Trevisan, 2008). De plus, les temps de transfert du phosphore particulaire pour rejoindre le réseau hydrographique sont assez courts et ceux du phosphore

Partie 1 : Contexte et état de l'art

soluble peuvent être très variables, de quelques heures à quelques années (Aurousseau et al., 2008 ; Dorioz et Trevisan, 2008). Les facteurs de contrôle du transfert de phosphore vers les eaux sont (Aurousseau et al., 2008):

- ✓ le stock de phosphore dans le sol
- ✓ les apports de phosphore annuels (épandage sur les parcelles agricoles : lisiers, fumiers, engrais ; rejets directs des animaux d'élevage ; stockage des engrais)
- ✓ l'état de surface du sol
- ✓ le profil de sol
- ✓ l'inclinaison, la forme et la position de la pente
- ✓ la couverture du sol

La texture, l'humidité et le pH du sol conditionnent les transformations dans le sol (Grant et Tingle, 2002). Le pH du sol détermine la solubilité des nutriments utilisés par les mécanismes microbiens et la texture du sol conditionne la capacité de rétention des nutriments (Gardi, 2001 ; Beaudoin et al., 2005). Les pertes par dénitrification sont très importantes dans les sols tourbeux, moyennes dans les sols limoneux et argileux et minimales dans les sols sableux (Peyraud et al., 2012). A l'inverse, le risque de lixiviation est plus grand dans les sols sableux. A titre d'exemple, Beaudoin et al. (2005) montrent que les concentrations en nitrates varient de 31 mg/L dans les sols limoneux profonds à 92 mg/L dans les sols sableux peu profonds.

Le choix de la culture implantée a des conséquences sur l'importance de l'assimilation de nutriments, la cinétique de cette assimilation, l'état de surface du sol, l'espace colonisé par les racines et la composition des résidus qui restent sur la parcelle après cette culture (Turpin et al., 1997).

Une des périodes les plus critiques pour le transfert de l'azote minéral vers les eaux par lixiviation est la période d'interculture (Gabriel et al., 2012). Les quantités d'azote lixiviées résultent alors de bilans azotés excédentaires des cultures précédentes ou de la minéralisation automnale et hivernale (Aurousseau et al., 2008). En effet, un sol laissé nu, surtout en période hivernale (région où la pluviométrie est importante à cette période, comme la Bretagne), présente un risque important de pertes d'azote (Turpin et al., 1997). Plus la durée de l'interculture est longue, plus les risques de transfert sont importants

Partie 1 : Contexte et état de l'art

(Aurousseau et al., 2008 ; Turpin et al., 1997). De plus, certaines successions culturales (maïs sur maïs, à titre d'exemple) induisent ainsi des risques plus importants de transferts (Vernier et Beuffe, 1997). Dès lors, l'implantation de cultures intermédiaires (pièges à nitrates) peut permettre de limiter la lixiviation par l'absorption de l'azote du sol, la réduction de l'érosion (Blesh et Drinkwater, 2012 ; Beaudoin et al., 2005) et l'augmentation de l'évapotranspiration (Gabriel et al., 2012). Ce type de pratique permettrait, en moyenne, de diviser par deux le lessivage des nitrates (Ferchaud, 2006). De même, ces couvertures hivernales vont permettre de réduire les pertes en phosphore par érosion et ruissellement (Aurousseau et al., 2008). L'efficacité de ces cultures intermédiaires est conditionnée par la date et la qualité de leur implantation ainsi que l'espèce végétale sélectionnée selon le contexte imposé (Laurent et al., 1995 ; Machet et al., 1997). En Bretagne, la Chambre de l'Agriculture préconise la phacélie, la moutarde blanche ou l'avoine diploïde après céréales puis, le ray-grass italien (RGI) et le seigle après maïs (toutefois les recherches sont en cours pour identifier d'autres espèces végétales avec de meilleures capacités d'absorption de l'azote) (Chambre d'Agriculture Bretagne, 2009).

Lors de cette même période, plusieurs autres pratiques peuvent limiter la lixiviation, telles que (i) l'incorporation des résidus de récolte et (ii) le non-labour du sol. La gestion des résidus de récolte s'organise selon deux périodes, à l'automne et en hiver (Taureau, 1995). A titre d'exemple, l'incorporation dans le sol de pailles de céréales ayant un rapport C/N élevé favorise l'organisation nette de l'azote lors de leur décomposition et ainsi limite la lixiviation (Recous, 1995). Concernant le labour, Germon et al. (1994) montrent une plus grande richesse du sol en azote minéral en automne et hiver dans un profil labouré par rapport à un profil soumis à semis direct. Stenberg et al. (1999) observent également une augmentation de la minéralisation automnale plus élevée après un labour (par accroissement de la porosité structurale du sol) que quand celui-ci est réalisé au printemps.

La fertilisation (minérale et organique) est également une des sources les plus incriminées lors du constat de pollution diffuse (Turpin et al., 1997). La surfertilisation par rapport aux besoins des plantes conduit, en effet, à plus ou moins long terme à une augmentation des flux de nutriments (Turpin et al., 1997). Mais, même si la fertilisation est raisonnée, des transferts importants de nutriments vers les eaux peuvent être la conséquence d'apports d'engrais peu avant de fortes précipitations (Sebillotte et al., 1990). Concernant le

Partie 1 : Contexte et état de l'art

phosphore, une grande partie des réserves du sol n'est pas assimilable directement par la végétation. Des engrais phosphatés sont donc appliqués sur les sols. Ces apports se retrouvent relativement vite sous des formes liées aux sols, et contribuent à leur enrichissement. De manière générale, seule une très faible fraction des excès d'apports se retrouvent dans l'eau (Turpin, 1996). Ils peuvent cependant présenter un risque à long terme (United States Department of Agriculture, 1991).

En outre, dans le contexte breton, l'apport au sol en azote issu des effluents d'élevage serait d'environ 206 000 t/an (2006-2008) dont la moitié proviendrait des bovins, environ 28% des porcs et 16% du secteur avicole (Peyraud et al., 2012). En effet, en élevage, l'essentiel de l'azote provient des grains, de tourteaux et des fourrages, eux-mêmes produits en partie avec des engrais minéraux azotés (Peyraud et al., 2012). L'animal ne stocke que de faibles quantités d'azote, ainsi l'excès d'azote dans la ration par rapport aux besoins de l'animal est rejeté (Simon et al., 1992). Mais, même en conditions d'alimentation calculées au plus juste, les rejets représentent globalement 70 à 80% de l'azote intégré (Turpin et al., 1997). Quant au phosphore, il est très peu digestible et les quantités apportées pour couvrir les besoins des animaux étant très supérieures à celles contenues dans leur production, les excès se retrouvent dans les déjections.

L'aménagement des parcelles et la gestion de l'espace peuvent également jouer un rôle pour la rétention des nutriments. Les bandes enherbées favorisent le piégeage des particules solides chargées en phosphore de par leur rugosité et leur capacité d'infiltration (Massa, 2004). Cependant, à plus ou moins long terme, ce dispositif peut devenir une source de phosphore soluble, il n'est donc qu'un frein temporaire au transfert du phosphore dans les eaux (Dorioz, 2002). De plus, les haies et talus, bien entretenus, constituent également des moyens de limiter les transferts de nutriments vers les eaux. Ils constituent notamment un obstacle à la progression des particules érodées, ralentissent le passage de l'eau de ruissellement et favorisent ainsi l'infiltration verticale, retiennent dans le sol une part significative d'eau et de nutriments associés (Aurousseau et al., 2008).

Qu'il s'agisse de pollution diffuse par l'azote ou par le phosphore, le risque n'est pas lié seulement au système de production mais également au contexte géographique, pédoclimatique et hydrologique (Sebillote et al., 1990). Pour qu'il y ait pollution diffuse,

Partie 1 : Contexte et état de l'art

deux conditions doivent être réunies : (i) la présence d'un élément sous une forme transférable (ii) l'apparition d'un évènement déclenchant, le plus souvent un épisode pluvieux ou une crue (Turpin et al., 1997).

Les changements climatiques devraient donc logiquement avoir des effets significatifs sur la dynamique des transferts de nutriments dans le réseau hydrographique (Delpla et al., 2009). Une augmentation de la minéralisation de l'azote dans le sol en raison d'une augmentation de la température moyenne du sol est attendue (Ducharne et al., 2007). Une augmentation de la fréquence d'été sec peut conduire à mobiliser progressivement l'azote dans les sols qui seraient ensuite rejetés dans les rivières au début de la saison humide et provoquerait ainsi une hausse des concentrations de nitrate dans les rivières (Wilby et al., 2006).

De plus, une augmentation du ruissellement et de l'érosion due à des évènements pluvieux plus intenses devrait se traduire par une augmentation des émissions polluantes, surtout après une période de sécheresse. Les concentrations les plus élevées en ammonium ont pu être observées dans les rivières avec une réduction de la capacité de dilution causée par les sécheresses (Zwolsman et van Bokhoven, 2007 et Van Vliet et Zwolsman, 2008).

1.2.3.2. Pesticides et variabilité spatio-temporelle

Le marché mondial des pesticides est stable depuis 2003 (Boithias, 2012). 28% du chiffre d'affaires est réalisé en Europe. En 2009, la France représentait la plus importante part du marché européen. De plus, la France est le 1^{er} consommateur de pesticides en Europe et également le 1^{er} producteur agricole (Rollo, 2012 ; Miquel, 2003). Un nombre restreint de cultures (céréales à paille, maïs, colza et vigne), qui occupent moins de 40% de la SAU (Surface agricole utile) nationale, utilisent à elles seules près de 80% des pesticides vendus en France chaque année (Aubertot et al., 2005).

Le transfert des pesticides du sol vers les eaux de surface peut s'effectuer selon 3 modes (i) par ruissellement de surface (des phases dissoute et particulaire) (ii) par écoulements de sub-surface (pesticides dissous lessivés dans la solution de sol non saturé) (iii) par écoulements de restitution de la nappe, apportant aux eaux de surface les pesticides dissous qui ont atteint la nappe par percolation (Aubertot et al., 2005 ; Reichenberger et al., 2007 ;

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Boithias, 2012). Blanchard et Lech (2000) soulignent que le transfert des pesticides est complexe et que plusieurs paramètres interagissent : (i) les caractéristiques chimiques de la molécule, (ii) les caractéristiques hydrologiques du bassin versant, (iii) l'occupation du sol et (iv) les conditions climatiques.

La composition et la structure des pesticides sont très variées de sorte que leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques le sont aussi. Ceci explique leurs multiples usages ainsi que les difficultés rencontrées pour décrire et prévoir leur devenir dans les sols (Calvet, 2005). Donigian et Carsel (1987) ont montré que les pesticides retrouvés en forte concentration dans le ruissellement de surface sont ceux caractérisés par un K_{oc} (coefficient d'adsorption dans les sols) inférieur à 200 mL/g et un temps de demi-vie en zone racinaire supérieure à 40 jours.

La texture, l'humidité et le pH du sol conditionnent non seulement la dynamique des transformations dans le sol, mais aussi la disponibilité, le taux de dégradation et la rémanence des pesticides (Grant et Tingle, 2002). Les processus de rétention des pesticides dans le sol réduisent leur mobilité et diminuent ainsi, au moins temporairement, leur transfert vers l'eau (Aubertot et al., 2005). Pour les molécules non ionisées, la rétention augmente avec la teneur en matière organique du sol. Pour les autres molécules, polaires ou ionisables, la prédiction de la rétention est plus délicate. La rétention évolue néanmoins dans le temps et peut devenir irréversible jusqu'à créer des résidus liés non extractibles (Aubertot et al., 2005). La dégradation peut également limiter le transfert vers l'eau s'il y a minéralisation totale, dans le cas contraire (minéralisation partielle) une nouvelle pollution par les métabolites peut apparaître. La dégradation des pesticides dépend de leur stabilité chimique et des facteurs abiotiques (température, humidité) et biologiques (microflore, ...).

Le transfert dépend également du choix des espèces cultivées et traitées, de l'état du sol (nu ou non, récemment labouré ou non), du stade de développement des cultures en place, de la date et de la dose d'application en fonction des prévisions météorologiques qui elles-mêmes dépendent des temps de demi-vie de la molécule (Aubertot et al., 2005 ; Weber et al., 2007 ; Lewan et al., 2009). Concernant la rotation des cultures, aucun effet sur les niveaux de concentrations en pesticides dans les eaux n'a pu être mis en évidence par Biothias (2012). A titre d'exemple, concernant les pratiques de labourage, Donigian et Carsel (1987) ont étudié l'effet de 3 scénarios sur les concentrations en pesticides dans le

Partie 1 : Contexte et état de l'art

ruissellement de surface (i) labourage conventionnel (ii) réduction du labourage et (iii) aucun labourage. Finalement, la réduction du labourage entraîne une diminution de 50% des concentrations par rapport au labourage conventionnel puis, sans labourage, une diminution de 20% supplémentaire.

Enfin, concernant les conditions climatiques, la pluie et l'intensité de la pluie joue un rôle important sur le transfert des pesticides dans les eaux de surface (Aubertot et al., 2005 ; Boithias, 2012). En effet, Boithias (2012) montre, grâce au modèle SWAT, que le transfert des molécules solubles comme le metolachlor (herbicide, solubilité : 530 mg/L à 20°C) est contrôlé principalement par la date de la première pluie qui suit l'épandage, tandis que le transfert des molécules peu solubles comme l'aclonifen (herbicide, solubilité : 1,4 mg/L à 20°C) est tributaire de la combinaison de l'intensité de la pluie avec l'intervalle de temps entre l'application et la pluie. Boithias (2012) a également montré que les crues sont responsables de 95% des exportations d'aclonifen dans le bassin versant, soit 0,1% de la dose appliquée, puis 74% des exportations de metolachlor, soit 0,25% de la dose appliquée.

La problématique du changement climatique a également été mise en évidence pour ces molécules (Delpla et al., 2009). Bloomfield et al. (2006) ont observé que les changements de saisonnalité des précipitations et de leur intensité et l'augmentation des températures de l'air seraient les principaux facteurs climatiques qui changeront le devenir et le comportement des pesticides, bien que les effets du changement climatique soient susceptibles d'être variables et difficiles à prévoir. Lennartz et Louchart (2007) ont étudié les interactions physico-chimiques entre la matière organique du sol et les herbicides (diuron et terbuthylazine) après les cycles de séchage et de mouillage afin d'examiner les effets du climat sur les variations de la teneur en eau dans les sols. Les résultats montrent que les variations de la teneur en eau des sols modifient la structure de la matière organique du sol, ce qui fait obstacle à la diffusion et permet ainsi de piéger les pesticides.

Finalement, Aubertot et al. (2005) soulignent que les mécanismes déterminant la disponibilité des pesticides dans les sols et leur transfert vers les milieux aquatiques sont globalement bien connus, mais leur quantification reste difficile, à la fois du fait du nombre important de facteurs d'influence et de leur forte variabilité spatiale et temporelle.

1.2.4. Problématique des substances émergentes : Focus sur les produits pharmaceutiques humains et vétérinaires

1.2.4.1. Origine et devenir des produits pharmaceutiques humains et vétérinaires dans les eaux de surface

- **Origine dans les eaux de surface**

La France est le 4^{ème} consommateur mondial de médicaments et le 1^{er} au niveau européen. Plus de 3 000 médicaments humains et 300 médicaments vétérinaires sont actuellement disponibles sur le marché français (ANSES, 2011a). Les antalgiques, autrement dit les antidouleurs, sont les plus achetés par les français et les anticancéreux les plus consommés en centre hospitalier, (AFSSaPS, 2012). La France est également le 1^{er} pays de l'Union européenne pour le marché de médicaments vétérinaires et le 2^{ème} dans le monde après les États-Unis. Cette position peut s'expliquer par l'importance de l'élevage français, toutes espèces animales confondues (ANSES, 2011b).

Les sources potentielles d'émission des produits pharmaceutiques humains dans l'environnement sont connues et sont représentées Figure 12 (Mompelat et al., 2009). Il s'agit majoritairement de sources d'origine domestique, hospitalière, ou d'autres structures publiques/privées (écoles, maisons de retraite, industries). Cependant, la part des rejets hospitaliers est considérée comme mineure par rapport aux autres apports urbains qui comprennent également les produits pharmaceutiques issus de la médication ambulatoire. (Schuster et al., 2008 ; Mullot, 2009, Kümmerer, 2009 ; Roig, 2010).

Une fois consommé les produits pharmaceutiques sont excrétés dans les urines et fèces sous forme parente ou métabolisée puis, sont directement acheminés dans le réseau urbain d'eaux usées vers les stations d'épuration (STEP) ou sont directement rejetés dans les installations d'assainissement non collectives telles que les fosses septiques pour les habitations isolées ou en milieu rural (Carrara et al., 2008 ; Roig, 2010).

Les procédés de traitement utilisés dans les STEP ont des rendements d'élimination variables (0 à 100%) selon les produits pharmaceutiques et souvent faibles (Radjenovic et al., 2007 ; Drewes, 2007 ; Perez et Barcelo, 2007). Ainsi ils se peuvent se retrouver dans les effluents de STEP avec des concentrations importantes (Jelic et al., 2011). Ils sont ensuite rejetés dans les

Partie 1 : Contexte et état de l'art

eaux de surface et atteignent des concentrations de l'ordre du ng/L voire du µg/L (Ternes et al., 2002 ; Mompelat et al., 2009 ; Zuccato et al., 2005 ; Farré et al., 2008 ; Monteiro et Boxall, 2010).

Les boues issues du traitement peuvent constituer une autre voie d'introduction des produits pharmaceutiques dans l'environnement. En effet, les molécules s'adsorbant sur les boues, valorisées comme fertilisant par épandage sur les territoires agricoles, peuvent être lessivées et ainsi contribuer à la contamination des eaux de surface par infiltration et/ou ruissellement (Carrara et al., 2008 ; Roig, 2010).

Le captage des eaux de surface pour la production d'eau potable entraîne ces substances présentes alors dans les eaux sous forme dissoute et/ou liées à la matière organique ou aux particules dans les filières de traitement, dernière barrière avant la distribution.

Concernant les produits pharmaceutiques vétérinaires, ils sont excrétés, de la même façon, dans les urines et fèces des animaux sous forme parente ou métabolisée. Cependant l'approche de la contamination est différente car la pollution est diffuse. En effet, ces substances peuvent être directement introduites dans le milieu aquatique, comme pour la pisciculture par exemple, ou indirectement par lessivage des biosolides issus de déjections animales épandus sur les sols agricoles puis, par infiltration (Kemper, 2008 ; Mompelat et al., 2009 ; Wei et al., 2011 ; Zhou et al., 2012).

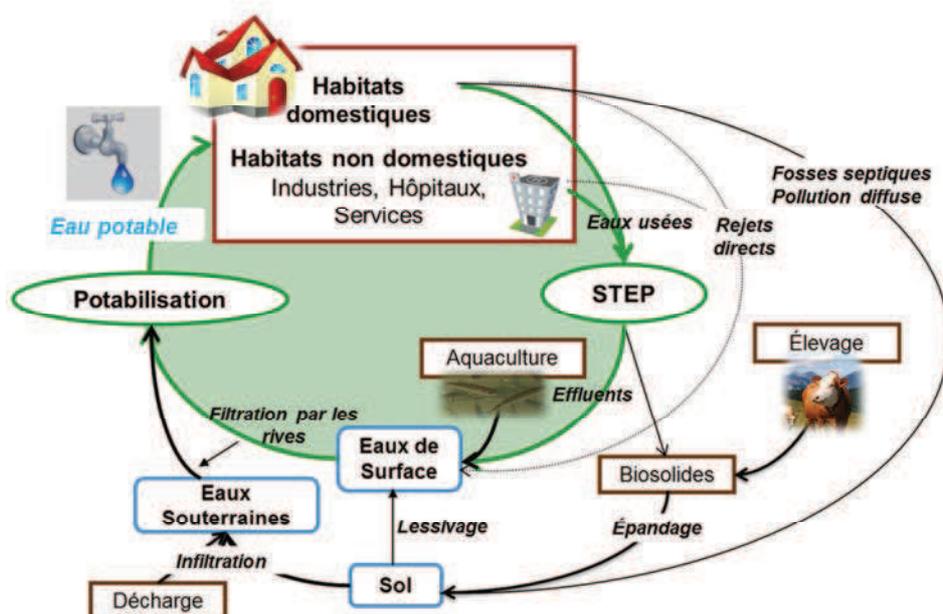


Figure 12 : Origine des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface (Mompelat et al., 2009)

Partie 1 : Contexte et état de l'art

- Occurrence des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface

Depuis ces dernières décennies, la présence de substances pharmaceutiques humains dans les eaux de surfaces a été bien documentée (Mompelat et al., 2011 ; Grujic et al., 2009 ; Togola et al., 2008). Les classes thérapeutiques les plus recherchées, en accord avec les niveaux de consommation élevés, sont les antibiotiques, les anti-inflammatoires et analgésiques, les anticonvulsifs et les anxiolytiques. D'après Touraud et al. (2011), les substances les plus recherchées, en accord avec les classes thérapeutiques précédentes, sont le diclofénac, la carbamazépine, l'acide clofibrique, l'ibuprofène, le bezafibrate, le sulfaméthoxazole, la triméthoprime, la phénazone, le kétoprofène et la roxithromycine.

Les concentrations maximales retrouvées pour ces 10 molécules sont présentées sur la Figure 13.

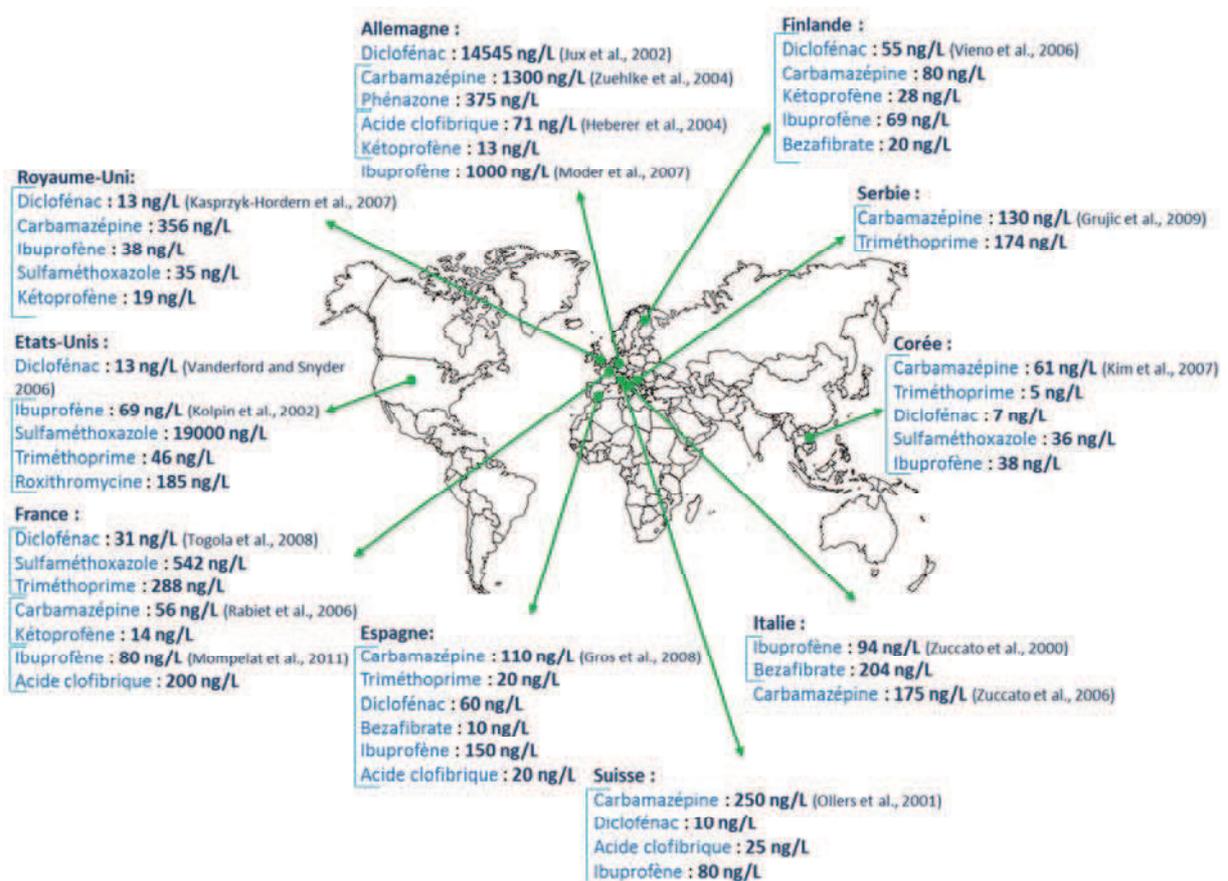


Figure 13 : Occurrence des produits pharmaceutiques humains dans les eaux de surface

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Concernant les produits pharmaceutiques vétérinaires, les études d'occurrence montrent que les concentrations retrouvées dans l'eau sont faibles, de l'ordre du ng/L (Kemper, 2008). Les substances les plus recherchées sont des antibiotiques, les sulfonamides et les tétracyclines. Ces antibiotiques sont également ceux les plus vendus en France, soit 488 tonnes de tétracyclines et 184 tonnes de sulfonamides en 2009 (Chevance et al., 2009). Les tétracyclines sont les antibiotiques les plus employés en élevage porcin, avicole et de veaux pour le traitement des maladies respiratoires. Les sulfonamides, quant à eux, sont indiqués dans des usages généraux, en cas de septicémies, infections pulmonaires... (Chevance et al., 2009).

La Figure 14 présente les niveaux de concentration des produits pharmaceutiques vétérinaires retrouvés dans la littérature et en accord avec le tonnage des ventes. La majorité des concentrations recensées concernent des antibiotiques, plus précisément de la famille des sulfonamides, des tétracyclines et des fluoroquinones. Cependant, la tylosine et le florfénicol (antibiotiques respectivement de la famille des macrolides et de la famille des phénicolés), et la monensin (anticoccidien) sont retrouvés également en concentration non négligeable dans certains pays. Il est également important de noter que de nombreux antibiotiques humains et vétérinaires, parmi ceux retrouvés, sont analogues, tels que le sulfaméthoxazole, la sulfaméthazine et la tétracycline (Mompelat et al., 2009).

Partie 1 : Contexte et état de l'art

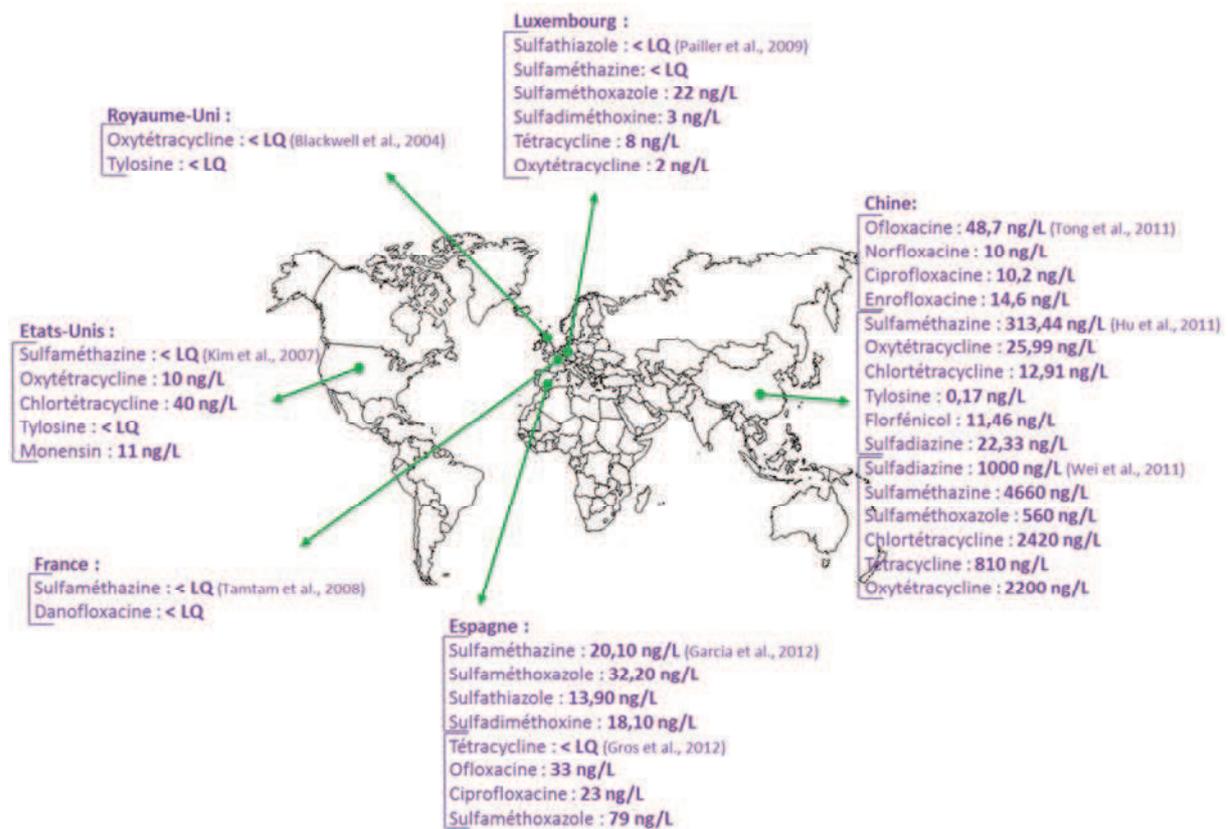


Figure 14 : Occurrence des produits pharmaceutiques vétérinaires dans les eaux de surface

Une atténuation des niveaux de concentration des résidus pharmaceutiques humains entre les effluents de station d'épuration et les eaux de surface a été clairement démontrée et est avant tout attribuée au phénomène de dilution (Mompelat, 2012). Cependant, d'autres phénomènes peuvent y contribuer :

- ✓ l'adsorption des produits pharmaceutiques sur les matières en suspension, les sédiments, les colloïdes et la matière organique dissoute (Osenbrück et al., 2007) ;
- ✓ les transformations biotiques (Kümmerer, 2009) ;
- ✓ les transformations abiotiques et plus probablement les réactions de photodégradation directes et indirectes (Kümmerer, 2009 ; Sammartino et al., 2008 ; Nikolaou et al., 2007).

Les études concernant l'adsorption et les transformations biotiques sont beaucoup moins nombreuses que celles sur les transformations abiotiques, particulièrement sur la photodégradation (Mompelat, 2012).

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Généralement, les substances polaires, hydrosolubles et faiblement volatiles comme les pharmaceutiques sont susceptibles d'être relativement mobiles dans les différents compartiments environnementaux et ainsi soumises à une rétention sur les boues et sédiments relativement modérée (Sarmah et al., 2006). Mompelat (2012) précise que le coefficient de partage octanol/eau seul ne permet pas l'interprétation de la mobilité des pharmaceutiques dans l'environnement. En effet, Heberer et al. (2004) et Zuccato et al. (2000) ont quantifié le bezafibrate, substance hydrophobe, dans les eaux de surface en Allemagne et en Italie à des concentrations pouvant atteindre 100 ng/L. De plus, Löffler et al. (2005) ont mis en évidence la sorption significative dans des compartiments eau/sédiments du diazépam, de l'oxazépam et de la carbamazépine, substances relativement hydrophiles. La sorption ne dépend donc pas uniquement de l'hydrophobie des molécules mais d'autres facteurs peuvent entrer en jeu : les interactions électrostatiques, les liaisons chimiques et les forces non spécifiques entre les résidus ionisés et la matière organique (Tolls, 2001 ; Maskaoui et al., 2007). En effet, des interactions de répulsion ou d'attraction peuvent exister entre les substances et la matière organique. Certaines substances ont davantage d'affinité pour la matière organique d'un sol argileux, chargée positivement, que pour un sol sablonneux, chargé négativement (Dordio et al., 2007). Les études portant sur le comportement des pharmaceutiques avec les matières en suspension sont très rares ou à des concentrations ne reflétant pas les conditions réelles (Ra et al., 2008).

Les réactions de biodégradation peuvent être aérobies ou anaérobies et conduisent à une minéralisation partielle ou totale (voie aérobie) et/ou à des biotransformations partielles ou totales (voies aérobie et anaérobie) (Boulangier, 2005). Elles sont présumées non significatives dans les eaux de surface (Buerge et al., 2006, Perez et Barcelo, 2007 ; Xu et al., 2011 ; Pérez et Barcelo, 2007 ; Alexy et al., 2004 ; Gartiser et al., 2007). A titre d'exemple, Yamamoto et al. (2009) ont étudié la biodégradation de 8 substances pharmaceutiques (acétaminophène, aténolol, carbamazépine, ibuprofène, ifenprodil, indométhacine, acide méfénamique, propranolol) et pour l'ensemble des molécules, une lente biodégradation a été observée (temps de demi-vie, $t_{1/2} > 24\text{h}$). Concernant la présence et le devenir de leurs métabolites, peu de données sont disponibles. En général, il est probable que les métabolites soient moins actifs biologiquement que les molécules mères (Touraud et al.,

Partie 1 : Contexte et état de l'art

2011). Toutefois, ces métabolites peuvent être transformées par les bactéries présentes dans les stations d'épuration ou les rivières, d'où la régénération possible de pharmaceutiques parents actifs (Touraud et al., 2011).

La photodégradation, phénomène principal de transformation des pharmaceutiques, peut directement être induite par absorption du rayonnement solaire ou indirectement par des radicaux (OH• par exemple) formés suite à l'irradiation solaire de composés photosensibles comme les nitrates ou les acides humiques (Khetan et Collins, 2007 ; Buerge et al., 2006). Elle dépend donc de l'intensité du rayonnement solaire, des conditions trophiques, de la profondeur des cours d'eau et de leur composition en matière organique (Fent et al., 2006 ; Heberer, 2002 ; Zeng et al., 2012 ; Gangwang et al., 2012). Le Tableau 2 résume les données de la littérature concernant ce phénomène. Il précise les substances étudiées, les conditions expérimentales et les résultats (tels que le temps de demi-vie, l'identification de sous-produits, la cinétique). Selon les molécules, les temps de demi-vie sont très variables car certaines sont facilement dégradées comme le diclofénac et le propranolol (Petrovic et al., 2007 ; Yamamoto et al., 2009) alors que d'autres comme la carbamazépine, l'aténolol et l'ibuprofène sont photostables (Yamamoto et al., 2009 ; Zeng et al., 2012).

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Tableau 2 : Photodégradation des produits pharmaceutiques ($t_{1/2}$: temps de demi-vie ; SP : sous-produit ; MON : matière organique naturelle ; NO3 : nitrate ; NO2 : nitrite ; NH4 : ammonium)

Références	Substances	Résultats d'expériences	Remarques
Petrovic et al., 2007	Carbamazépine	Identification de 4 SPs Identification de 7 SPs $t_{1/2} = 4,5 - 25$ j	pH acide et absence d'oxygène : fort taux de photodégradation directe. pH basique et présence/absence d'oxygène : faible taux de photodégradation
	Diclofénac	Identification d'un SP $t_{1/2} = 0,2 - 1,7$ h	
Calisto et al., 2011a et b	Oxazépam Diazépam	$t_{1/2} = 4$ j $t_{1/2} = 7$ j	Diminution du taux de photodégradation en présence d'acides humiques. Augmentation du taux de photodégradation en présence d'acides fulviques et de fraction hydrophile (non-retenue sur XAD4)
Zeng et al., 2012	Aténolol	Photostable	Accélération de la réaction en présence de MON. Inhibition de la réaction en présence de MON+NO ₃ . Augmentation du taux de photodégradation en présence d'espèces ferriques.
Gangwang et al., 2012	Acide salicylique	Cinétique du 1 ^{er} ordre	Diminution du taux de photodégradation quand la concentration initiale augmente. Augmentation quand la concentration en oxygène dissous augmente. Augmentation en présence de NO ₃ et NO ₂ séparément, effet antagoniste de NO ₂ si présence simultanément. Pas d'effet de NH ₄ .
Chen et al., 2012	Aténolol Métoprolol	Identification de SPs	Photodégradation indirecte en présence d'acides fulviques. Effet négligeable des ions métalliques diamagnétiques. Inhibition de la réaction en présence d'ions métalliques paramagnétiques.
Doll et al., 2003	Acide clofibrigue (AC) Carbamazépine (CBZ)	Cinétique du 1 ^{er} ordre	Présence de MON augmente dégradation de CBZ. Dégradation de AC ou CBZ peut être inhibée par CBZ ou AC respectivement.
Yamamoto et al., 2009	Propranolol Indométhacine Ifenprodil Acétaminophène Aténolol Carbamazépine Ibuprofène Acide Méfénamic	Facilement dégradés $t_{1/2} < 24$ h Stable	
Zhang et al., 2011	Diclofénac	Cinétique du 1 ^{er} ordre	Photodégradation directe Effet antagoniste de NO ₂ sur NO ₃ et NH ₄ Inhibition de la réaction en présence d'oxygène

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Finalement, les pharmaceutiques peuvent se dégrader dans l'environnement par des transformations biotiques et abiotiques susceptibles de contribuer à la formation de nouvelles molécules (produits de transformation ou dégradation) dans les eaux de surface (Touraud et al., 2011). Cependant, de nombreux produits de transformation restent inconnus, de même que leur toxicité alors que certains peuvent présenter des risques plus élevés que la molécule mère (Kümmerer, 2009). A titre d'exemple, l'acridine, principale produit de la photodégradation de la carbamazépine est toxique, mutagène et cancérigène. Puis, de manière générale, Chiron et al. (2006) ont démontré que les composés issus de la photodégradation de la carbamazépine pouvaient présenter un impact important sur la santé et l'environnement.

1.2.4.2. Efficacité des traitements pour la production d'eau potable sur les produits pharmaceutiques

Chaque étape de traitement en usine de production d'eau potable peut contribuer, plus ou moins, à la réduction des niveaux de concentration de produits pharmaceutiques dans la ressource. Un état de l'art a permis de recenser les résultats d'élimination de ces substances sur des filières de traitement complètes et/ou par étape à l'échelle de la station de traitement, d'un pilote, d'un banc d'essai ou au laboratoire.

- **Les procédés de traitement actuels**

Il existe deux types de procédés de traitement pour la production d'eau potable, les procédés de rétention ou de dégradation (Figure 15). La filière de traitement est adaptée selon la qualité de la ressource et tous les traitements ne sont pas présents systématiquement dans les usines de production d'eau potable (Libes, 2012). Toutes les étapes présentées sur la Figure 15 (adaptée de Mompelat pour les eaux de surface, 2012) sont décrites dans les parties suivantes.

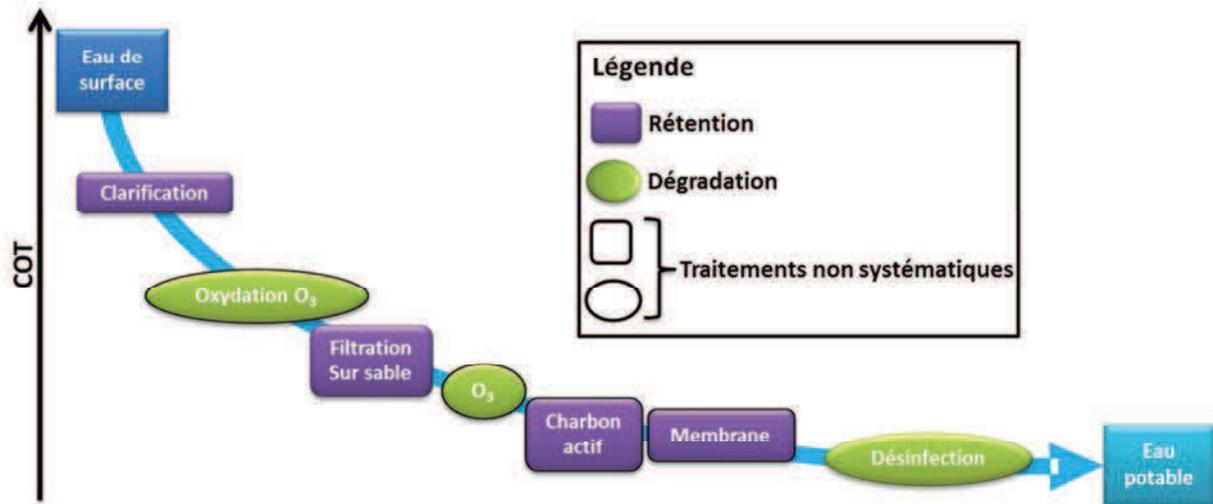


Figure 15 : Étapes de traitement en usine de production d'eau potable (Adaptée de Mompelat pour les eaux de surface, 2012)

Les procédés de rétention

L'élimination de la pollution particulaire est réalisée par l'étape de clarification (coagulation-floculation-décantation généralement) suivie d'un procédé de filtration sur sable. Ceci permet l'élimination des matières en suspension et des matières. Il peut s'agir aussi bien de matières organiques que minérales et d'organismes vivants. L'adsorption sur charbon actif et la filtration sur membrane sont des processus appliqués pour l'élimination par rétention de la pollution dissoute (Libes, 2012).

Actuellement, le charbon actif est le traitement le plus employé pour éliminer les micropolluants organiques et les métaux lourds. Le charbon actif en grain (CAG) est utilisé sous forme de filtres qui peuvent ainsi être colonisés par des bactéries épuratrices qui complètent son action (Lévi, 2006). Néanmoins, cette action est limitée à moins de mettre en œuvre une étape de pré-ozonation. Le charbon actif en poudre (CAP) est traditionnellement utilisé pour traiter les pollutions accidentelles et ponctuelles. Il peut être ajouté à l'étape de clarification pour piéger et éliminer les polluants en même temps que les floccs décantés. Actuellement le CAP est combiné avec les techniques membranaires dans les processus de haute performance, le CAP fixant les polluants et les membranes séparant le CAP pollué de l'eau traitée (Lévi, 2006).

Les techniques membranaires permettent la séparation des espèces moléculaires et ioniques dans l'eau. Les matériels existants comme le polypropylène et le polyacrylonitrile

Partie 1 : Contexte et état de l'art

sont résistants aux fortes pressions exercées (Berland et Juery, 2002). Les membranes sont souvent présentées sous forme plane, enroulées sur elles-mêmes dans des cartouches à fibres creuses ou en spirale. Cette organisation permet d'appliquer la pression de service adaptée et d'effectuer un rétrolavage lorsque les membranes sont colmatées. Une unité de filtration comprend généralement plusieurs modules en série et/ou en parallèle protégés par une préfiltration qui bloque les impuretés qui risquent d'obturer trop rapidement les membranes. D'après les valeurs de seuils et de pressions de fonctionnement, quatre techniques membranaires peuvent être distinguées : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. La membrane est une structure poreuse avec des pores de 10 nm à 1 µm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense pour l'osmose inverse (Figure 16). Le seuil de coupure est défini par le poids moléculaire du soluté le plus petit retenu à 90% (Bacchin, 2005).

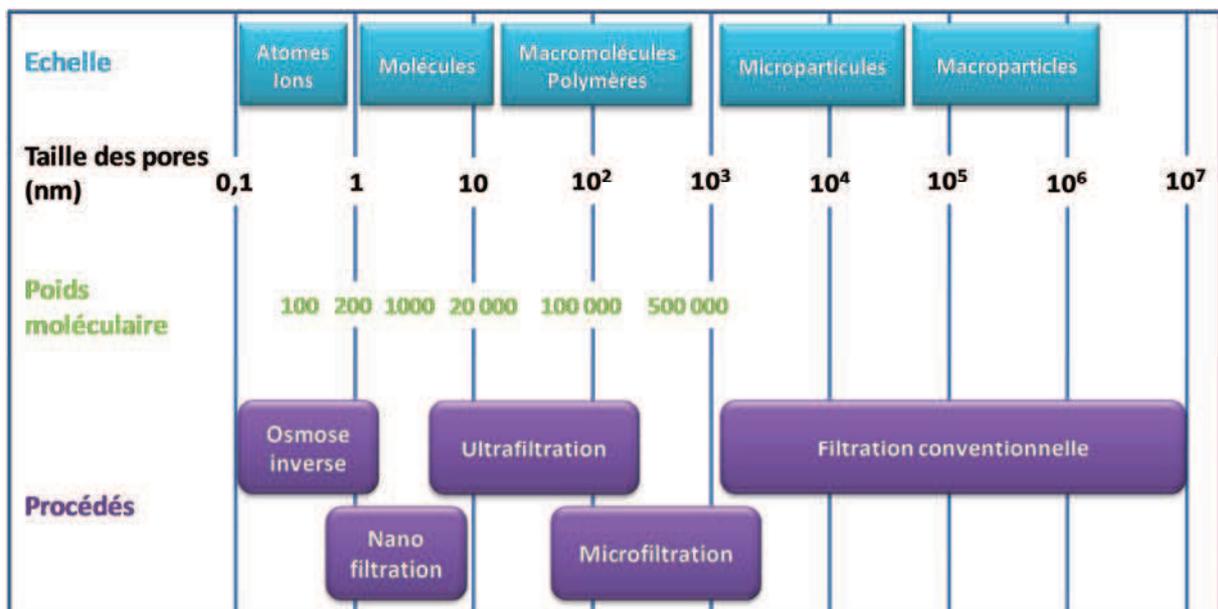


Figure 16 : Taille des pores et seuils de coupure des techniques membranaires (adaptée de Bacchin, 2005)

Les procédés de dégradation

Parmi les procédés de dégradation, l'oxydation permet l'élimination de la pollution dissoute. Les oxydants, comme l'ozone et le chlore, sont utilisés pour éliminer la pollution par le biais de réactions d'oxydation/réduction, mais ils peuvent également permettre une dégradation plus facile par voies biologiques (Libes, 2012). C'est le cas de la pré-ozonation qui casse les

Partie 1 : Contexte et état de l'art

molécules organiques et permet une assimilation plus rapide par des bactéries qui colonisent les filtres à charbon.

Leur capacité oxydante en fait également de puissants biocides, c'est pourquoi ils sont également utilisés en désinfection finale avec ou sans effet rémanent. L'ozone n'a pas d'effet rémanent alors que les dérivés chlorés en ont un, ce qui permet d'éviter une reprise microbienne dans le réseau de distribution (Libes, 2012).

Les procédés d'oxydation avancée, technologies (photocatalyse, électrolyse,...) basées sur l'intermédiaire des radicaux hydroxyl et autres, sont également documentés dans la littérature (Klavarioti et al., 2009).

Un des biais de ces méthodes de traitement peut être la formation de sous-produits de dégradation des molécules organiques, pouvant être dans certains cas plus toxiques que la molécule mère. De plus, la réaction du chlore avec la matière organique encore présente, est responsable de la formation des trihalométhanes (Libes, 2012), substances suspectées cancérigènes (cancer de la vessie, du colon et du rectum) (Singer, 1993).

- **Performance des procédés de rétention et de dégradation pour l'élimination des produits pharmaceutiques humains**

Clarification et filtration sur sable

La clarification aux sels de fer ou aux sels d'aluminium et la filtration sur sable sont clairement inefficaces face à ce type de molécules (Adams et al., 2002 ; Kim et al., 2007 ; Westerhoff et al., 2005 ; Vieno et al., 2006b et 2007 ; Ternes et al., 2002 ; Stackelberg et al., 2007 ; Ternes et al., 2004). En effet, les abattements maximums atteignent seulement 30% pour des molécules telles que l'érythromycine (Westerhoff et al., 2005), le diclofénac (Vieno et al., 2006), la ciprofloxacine (Vieno et al., 2007), le sulfaméthoxazole (Stackelberg et al., 2007), et 60 % pour l'acétaminophène (Stackelberg et al., 2007).

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Oxydation

Les 2 oxydants principalement utilisés en usine de production d'eau potable sont l'ozone et le chlore. La Figure 17 présente les intervalles d'abattelements des produits pharmaceutiques les plus retrouvés dans la littérature, traités par ozonation. La plupart des molécules réagissent rapidement avec l'ozone (constante de vitesse de réaction avec l'ozone = k_{O_3}) et sont donc très bien éliminées, comme le diclofénac ($k_{O_3} = 1.10^6$ L/mol.s) et la carbamazépine ($k_{O_3} = 3.10^5$ L/mol.s) (Huber, 2003). D'autres sont moins réactifs, comme le diazépam ($k_{O_3} = 0,75$ L/mol.s), l'ibuprofène ($k_{O_3} = 9,6$ L/mol.s) et l'iopromide ($k_{O_3} = 0,8$ L/mol.s) (Huber, 2003), d'où des rendements d'élimination plus variables selon les conditions expérimentales employées dans les différentes études recensées (Figure 17).

Des doses d'ozone croissantes, entre 0,5 et 5 mg/L d'ozone, permettent une réduction significative des concentrations de certains pharmaceutiques (Ternes et al., 2002 ; Huber et al., 2003 ; Mc Dowell et al., 2005) excepté l'acide clofibrique, qui même avec des doses élevées, de 2,5 à 3 mg/L, est réduit de seulement 40% maximum (Ternes et al., 2002).

Puis de manière générale, l'efficacité de l'ozone face à ces molécules a tendance à s'avérer être très dépendante du composé considéré (Heberer, 2007).

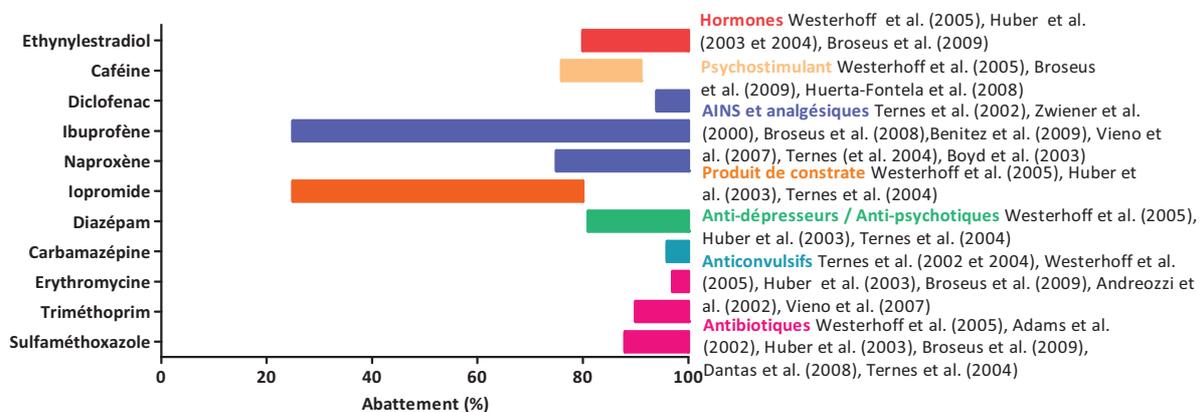


Figure 17 : Intervalles des abattements des produits pharmaceutiques traités par ozonation

Un état de l'art publié par Klavarioti et al. (2009) montre clairement l'efficacité de ce type de traitement sur des produits pharmaceutiques tels que le diclofénac, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole, l'acide clofibrique et la 17 β -estradiol éliminés totalement. Même certaines molécules réfractaires à l'ozone (rendements d'élimination faibles, < 50%, quel que

Partie 1 : Contexte et état de l'art

soit les essais) à l'ozone, comme l'acide clofibrique, semblent être éliminées, notamment par le couplage ozone/peroxyde d'hydrogène (Klavarioti et al., 2009).

Cependant dans les études mentionnées ci-dessus, l'élimination des molécules est présentée seulement par la disparition des composés parents. La nature et la toxicité des produits de transformation restent souvent inconnues (Kümmerer, 2009). En général, les procédés d'oxydation accroissent la polarité des produits formés, ce qui est souvent associé à une réduction de la toxicité biologique et à un accroissement de la dégradabilité microbienne (Heberer, 2007). Il serait donc intéressant de mener ce même type d'étude en considérant les produits de transformation.

Traitement au charbon actif

Dans la plupart des cas, les filières complètes de production d'eau potable comprennent une étape de traitement au charbon actif, que ce soit sous forme de grain (CAG) ou de poudre (CAP). Quelques publications montrent que de nombreuses molécules restantes après les étapes d'oxydation peuvent être éliminées par ce type de traitement (Huerta-Fontela et al., 2011 ; Boleda et al., 2011). Kümmerer (2009) ajoute que l'adsorption sur charbon actif semble être une approche prometteuse pour ce type de molécules.

La Figure 18 présente les intervalles d'abattements des molécules les plus fréquemment retrouvées dans la littérature. Les abattements sont très variables, entre 0 et 100% selon les molécules et même quelquefois pour une même molécule.

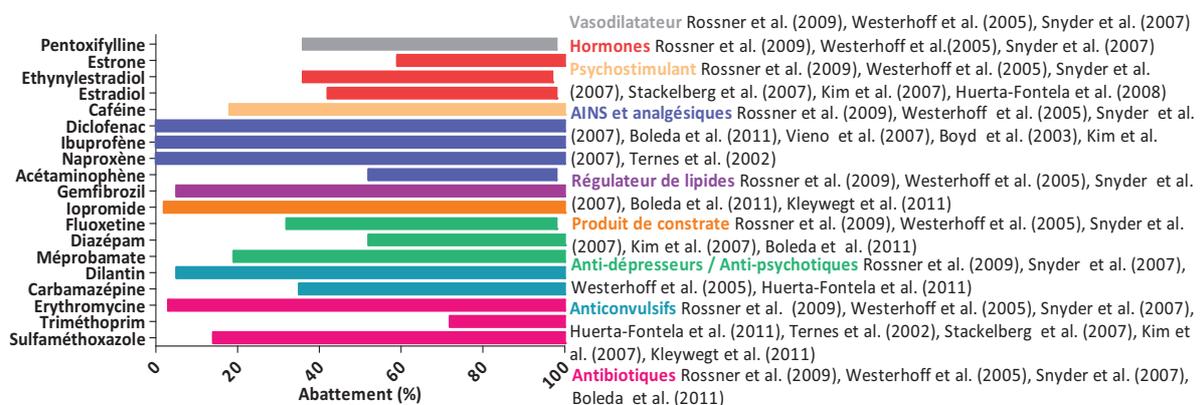


Figure 18 : Intervalles des abattements des produits pharmaceutiques traités par charbon actif

Partie 1 : Contexte et état de l'art

Cette forte variabilité d'abattement entre les différentes molécules peut s'expliquer premièrement par la forte variabilité de leurs caractéristiques physicochimiques. Westerhoff et al. (2005) ont constaté que le coefficient de partage octanol-eau pouvait servir d'indicateur de l'abattement de ces substances, à l'exception des substances protonées ou déprotonées selon le pH de l'essai, comme le sulfaméthoxazole ($pK_a = 2,1$ et $5,7$) ou le diclofénac ($pK_a = 4,2$), et d'autres qui contiennent des hétérocycles ou de l'azote aromatique, comme la caféine ou la pentoxifylline. Cependant, Stackelberg et al. (2007) précise que le charbon actif élimine à la fois la classe la plus hydrophile des composés (caféine, $\log K_{ow} = -0,07$) et la plus hydrophobe (carbamazépine, $\log K_{ow} = 2,45$). Le coefficient de partage octanol-eau ne semble alors pas être un bon prédicteur dans cette étude.

Deuxièmement, le type et la dose de charbon actif, le temps de contact, la régénération ainsi que les caractéristiques de l'eau à traiter sont différents selon les études. Ce sont les paramètres de fonctionnement à prendre en considération afin de comprendre la variabilité des abattements pour une même molécule. Tout d'abord, Choi et al. (2008) ont testé deux types de CAG sur 7 antibiotiques. Les résultats montrent que le charbon actif à base de houille est plus efficace que celui à base de noix de coco.

Adams et al. (2002) quant à eux, ont observé que l'augmentation de la dose en CAP augmente le pourcentage d'abattement des antibiotiques dans l'eau de surface : pour une dose de 10 puis de 20 mg/L de CAP, il varie respectivement de 49 à 73% puis de 65 à 100%. Snyder et al. (2007) et Westerhoff et al. (2005) font les mêmes constatations. Des doses plus élevées conduisent à une élimination supplémentaire relativement faible pour les composés déjà bien éliminés à faible dose (abattement $> 90\%$), alors qu'elles augmentent de manière significative l'abattement des molécules réfractaires à faible dose (diclofénac, ibuprofène).

En ce qui concerne le temps de contact, Snyder et al. (2007) ont remarqué que son augmentation pouvait conduire à une élimination significativement plus élevée.

Le dernier paramètre de fonctionnement important pour cette étape de traitement est la régénération du charbon en particulier dans les filtres CAG. Les études de Snyder et al. (2007), Stackelberg et al. (2007) et Huerta-Fontela et al. (2008) ont révélé que la régénération régulière évite d'atteindre le point de percée du filtre à charbon actif et ainsi la

Partie 1 : Contexte et état de l'art

perte de contaminants organiques, tandis que les filtres non-régénérés ne présentent aucune élimination des composés cibles.

En outre, aucun impact de la concentration initiale en produits pharmaceutiques n'a été trouvé sur l'efficacité d'adsorption (Westerhoff et al., 2005). Cependant, les effets de la concentration en matière organique dissoute (COD) dans les eaux naturelles à traiter ont été démontrés par Ternes et al. (2004). L'augmentation du COD conduit à une augmentation de la dose en CAP nécessaire pour atteindre un certain rendement d'élimination.

Filtration membranaire

Trois types de technique membranaire sont retrouvés dans la littérature pour l'élimination des produits pharmaceutiques : l'ultrafiltration (Terne et al., 2004 ; Yoon et al., 2007), la nanofiltration (Radjenovic et al., 2008 ; Comerton et al., 2008) et l'osmose inverse (Radjenovic et al., 2008 ; Boleda et al., 2011).

L'ultrafiltration est inefficace pour retenir les substances pharmaceutiques. Ternes et al. (2004) montrent qu'aucun effet n'a pu être observé sur l'ibuprofène, la carbamazépine, le diazépam, le sulfaméthoxazole, la roxithromycine et l'iopromide. Yoon et al. (2006 ; 2007) présentent les résultats sur 25 substances, et 2 seulement sont éliminées à plus de 40% : le triclosan (86%) et la progestérone (54%).

Ternes et al. (2004) ont également testé 3 types de membranes de nanofiltration sur les 6 composés pharmaceutiques présentés ci-dessus, et tous ont été éliminés à plus de 98% (Figure 19). Radjenovic et al. (2008) ont trouvé des molécules réfractaires à la nanofiltration comme le gemfibrozil (50%) et l'acétaminophène (45%), alors que les autres sont éliminées à hauteur de 85-100%. En outre, Comerton et al. (2008) présentent les résultats sur 2 types de membranes de nanofiltration et montrent que la membrane avec la plus grande taille de pores (0,42-0,44 nm, Nghiem et al., 2004 ; Lopez-Munoz et al., 2009) aboutit généralement à des rendements d'élimination faibles et/ou variables (0-90%) pour la plupart des composés quel que soit les conditions opératoires. Alors que l'autre membrane, constituée de plus petits pores (0,34-0,38 nm, Nghiem et al., 2004 ; Lopez-Munoz et al., 2009), représente un juste milieu entre l'osmose inverse et la membrane de nanofiltration à plus grands pores.

Partie 1 : Contexte et état de l'art

En effet, en ce qui concerne l'étape d'osmose inverse, Radjenovic et al. (2008) ont étudié son efficacité face à 10 substances dans les eaux souterraines : 8 ont été éliminés entre 91 et 100% et 2, l'acétaminophène et le gemfibrozil, à 70% seulement. Bodela et al. (2011) et Comerton et al. (2008) ont trouvé des abattements du même ordre de grandeur (> 90%) dans les eaux de surface pour toutes les molécules étudiées.

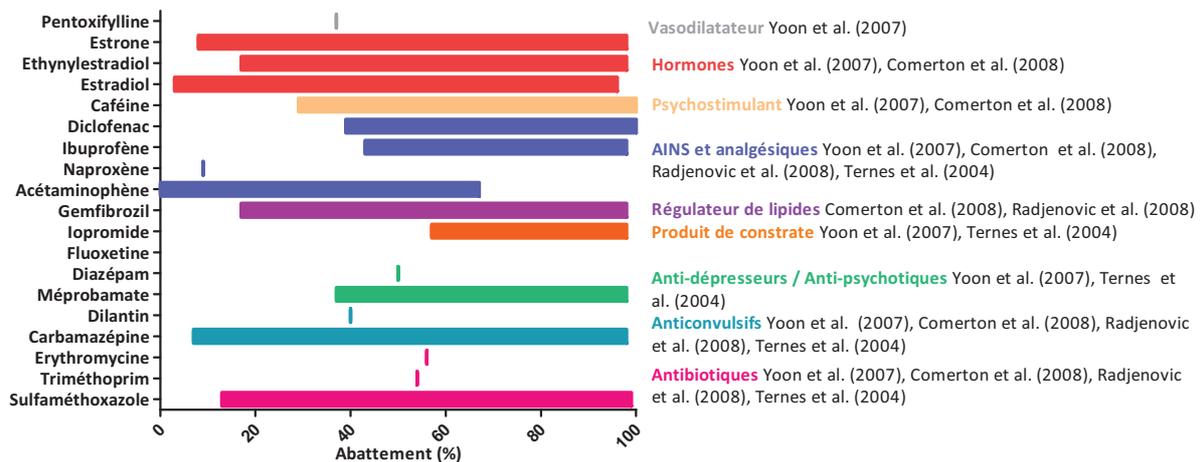


Figure 19 : Intervalles des abattements des produits pharmaceutiques traités par nanofiltration

L'efficacité de la nanofiltration et de l'osmose inverse dépend des propriétés du soluté et de la membrane, de la composition de l'eau à traiter et des conditions de fonctionnement. Le faible abattement du soluté peut être induit par un ou une combinaison des 3 mécanismes suivants : (i) l'exclusion par la taille (le diamètre de la molécule est supérieur au diamètre du pore membranaire), (ii) l'exclusion par la charge, (la membrane est de même charge que la molécule), et (iii) les interactions physicochimiques entre le soluté, le solvant et la membrane (Lebleu et al., 2007). En effet, Berg et al. (1997) ont montré que la rétention de composés organiques traces non chargés est principalement influencée par l'encombrement stérique alors que celle de composés polaires est principalement régie par des interactions électrostatiques avec les membranes chargées. De plus, Comerton et al. (2008) ont mis en évidence, par des analyses de régression linéaire, une forte corrélation des rejets de la membrane à plus petits pores et de la membrane d'osmose inverse avec le log Kow ($r = 0,76$ et $0,75$, respectivement), la masse moléculaire ($r = 0,53$ et $0,55$) et le volume ($r = 0,66$ et $0,73$). Cela signifie que l'adsorption hydrophobique et les mécanismes d'exclusion de taille

Partie 1 : Contexte et état de l'art

sont dominants pour la rétention des produits pharmaceutiques sur les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse (Yoon et al., 2007 ; Comerton et al., 2008).

Selon ces résultats, l'osmose inverse et la nanofiltration semblent être efficaces pour l'élimination d'une grande variété de produits pharmaceutiques, mais l'un des principaux inconvénients est le coût élevé de ce type de traitement, supérieur à celui du traitement par charbon actif (Kümmerer K., 2009 ; Farré et al., 2008 ; Pérez et Barcelo, 2007 ; Radjenovic et al., 2007).

1.2.4.3. Occurrence dans les eaux potables

Finalement, même en employant l'ensemble ou certains de ces types de traitement, les produits pharmaceutiques peuvent se retrouver dans l'eau potable. Contrairement aux eaux de surface, les données de ces composés dans les eaux potables sont très peu disponibles (Mompelat et al., 2009 ; Touraud et al., 2011). Moins de molécules ont été ciblées dans les eaux potables que dans les cours d'eau, principalement à cause des problèmes analytiques pour détecter ces substances à très faibles concentrations. Néanmoins les avancées techniques ont récemment permis de détecter des substances émergentes à des concentrations de l'ordre du ng/L et même du pg/L et quelques pharmaceutiques ont été quantifiés dans les eaux potables (Mompelat et al., 2011 ; Kleywegt et al, 2011, de Jongh et al., 2012). La Figure 20 résume les concentrations maximales retrouvées dans l'eau potable dans le monde. Les principales molécules sont des pharmaceutiques humains, et seules quelques substances pharmaceutiques vétérinaires (monensin (anticoccidien), lincomycine et tylosine (antibiotiques)) apparaissent dans une étude canadienne (Kleywegt et al., 2011). Ces résultats montrent que les traitements employés ne sont pas toujours suffisamment efficaces pour éliminer totalement l'ensemble de ces molécules.

Partie 1 : Contexte et état de l'art

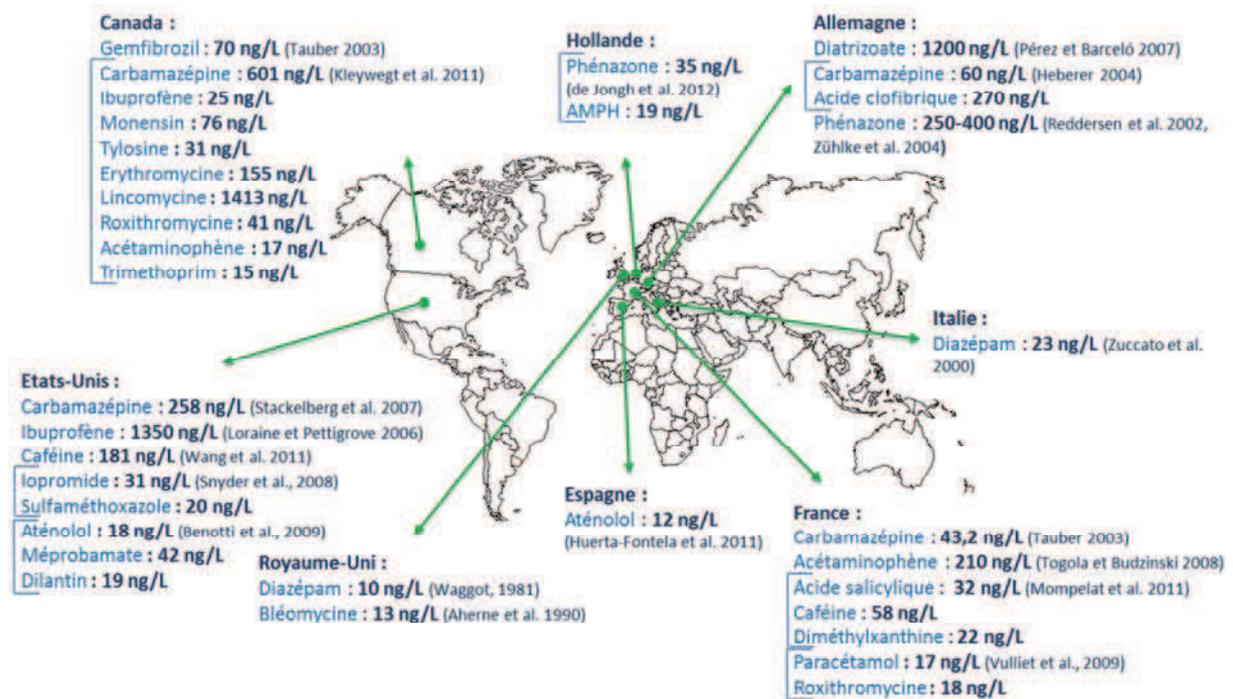


Figure 20 : Occurrence des produits pharmaceutiques dans les eaux potables

En France, Vulliet et al. (2009) ont étudié l'occurrence des pharmaceutiques et des hormones dans l'eau potable produite dans huit usines à partir d'eau de surface lors de différentes campagnes en 2007 et 2008. L'acide salicylique, le principal métabolite de l'aspirine, est régulièrement présent dans ces eaux, jusqu'à 19 ng/L. La carbamazépine (avec une concentration maximale analysée de 10,7 ng/L) et l'aténolol (2 ng/L) sont aussi présents dans 30% des cas étudiés. Les antibiotiques, comme le sulfaméthoxazole et la triméthoprim, ont été détectés une seule fois, respectivement à 0,8 et 1 ng/L. De plus, dans les eaux traitées, les hormones sont aussi détectées à de faibles concentrations, de l'ordre du ng/L. Les progestagènes et les androgènes semblent être les plus résistants face aux traitements employés en usine de production d'eau potable. La lévonorgestrel, la progestérone et la testostérone ont été retrouvées dans les eaux traitées à des concentrations comprises entre 1 et 10 ng/L (Vulliet et al., 2009).

Plus précisément dans le contexte breton, Mompelat et al. (2011) ont réalisé une campagne d'analyses en entrée et sortie de 43 usines de production d'eau potable dans les départements d'Ille et Vilaine (35) et de Mayenne (53) de janvier à avril 2009. Sur 20 résidus pharmaceutiques, 16 ont été détectés au moins une fois dans les eaux traitées. De manière générale, l'occurrence des résidus diminue significativement entre les eaux brutes et les

Partie 1 : Contexte et état de l'art

eaux traitées. Un abattement de 5 (morphine) à 50% (aténolol) en fréquence est observé pour la majorité des résidus. La caféine et l'oxazépam sont les résidus les plus fréquemment détectés dans les eaux traitées, respectivement 63 et 52%. A l'opposé, le sulfaméthoxazole, la morphine, la warfarine et le cyclophosphamide ne sont détectés dans aucun échantillon d'eau traitée. Les concentrations mesurées dans les eaux traitées sont de 2 à 4 fois inférieures à celles mesurées dans les eaux superficielles en entrée d'usine : de quelques ng/L à une centaine de ng/L. Les concentrations maximales dans les eaux traitées sont retrouvées pour l'acide salicylique (92 ng/L), la caféine (82 ng/L) et la 1,7 diméthylxanthine (30 ng/L).

1.2.4.4. Ecotoxicité et toxicité

À ce jour, l'impact sur la santé humaine et l'environnement des polluants émergents tels que les produits pharmaceutiques présents dans l'environnement est un sujet qui reçoit une attention croissante de la part des scientifiques et des organismes de réglementation. Certaines préoccupations existent car l'exposition à des polluants émergents pourraient augmenter les risques de cancer (Cantor et al., 2006 ; Richardson et al., 2007) ainsi que les changements physiologiques chez l'animal (Biau et al., 2007). Un intérêt très particulier est porté sur l'exposition humaine et animale aux produits pharmaceutiques au vu des concentrations retrouvées à la fois dans les eaux de surface et dans les eaux potables.

- **Exposition et risque pour l'environnement**

Les informations actuellement disponibles permettent de donner une image réaliste du degré de contamination de l'environnement par les produits pharmaceutiques humains. Plus de 160 produits pharmaceutiques différents ont à ce jour été détectés dans les effluents de stations d'épuration (Kümmerer, 2009) sur plus de 3000 produits pharmaceutiques.

Par conséquent, les organismes aquatiques sont probablement exposés de façon continue tout au long de leur vie à un mélange de produits pharmaceutiques. La plupart d'entre eux sont présents à des concentrations individuelles très faibles, généralement du ng/L, voire inférieures (pg/L). Cette situation se produit depuis de nombreuses décennies et continuera si les tendances actuelles de consommation de médicaments sont confirmées. D'autre part,

Partie 1 : Contexte et état de l'art

les concentrations d'exposition peuvent être variables, du fait de la géographie et de la saison. Les concentrations pharmaceutiques peuvent également varier en fonction du débit de la rivière : les périodes d'étiage ou les événements pluvieux intenses peuvent induire de fortes variations (Touraud et al., 2011).

Le risque environnemental a notamment été étudié lors des projets européens KNAPPE (Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental waters) et PHARMAS menés en 2007-2008 et en 2011-2013. Le premier projet visait à identifier les actions prioritaires pertinentes à prendre en compte afin de réduire l'occurrence, les impacts et les risques des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. 36 molécules ont été étudiées en comparant les données toxicologiques (CE50, concentration efficace médiane d'une matière active et CL 50, concentration létale médiane pour une matière active) et les données d'occurrence dans les eaux de surface (MEC, Measured Environmental Concentration). Le projet PHARMAS s'est intéressé à l'évaluation des risques pour l'écologie et la santé humaine, des antibiotiques et des anti-cancéreux retrouvés dans l'environnement.

Finalement, les produits pharmaceutiques étudiés pris individuellement ne présenteraient aucun risque pour l'environnement puisqu'aucune valeur de CE50 ou de CL50 n'est supérieure aux MEC (Touraud et al., 2011). A l'aide de la même méthode, Tong et al. (2011) ont montré que 4 antibiotiques vétérinaires, de la famille des fluoroquinones, ne présentaient pas de risque pour l'environnement aquatique en Chine. Cependant, Carlsson et al. (2013) ont mis en évidence par expérimentation sur Zebrafish (effet sur l'embryon de poisson *Danio rerio* : mortalité, malformation, ...), que 5 produits vétérinaires antibactériens présentaient une forte toxicité alors que les 10 produits vétérinaires antiparasitaires avaient un faible potentiel de toxicité. D'autres études montrent un potentiel de toxicité non nul pour ces mêmes molécules. Par exemple, la ciprofloxacine inhiberait l'activité de certains microorganismes aquatiques (Girardi et al., 2011). De plus, l'inhibition serait plus importante dans l'eau que dans les sols. Un autre exemple concerne 2 sulfonamides (la sulfaquinoxaline et la sulfaguanidine), pour lesquelles la toxicité a été évaluée à l'aide de 5 tests différents (De Liguoro et al., 2010). Il s'avère que ces 2 molécules sont plus toxiques que d'autres sulfonamides, notamment la sulfaquinoxaline avec le test « *Daphnia magna* » (test sur la

Partie 1 : Contexte et état de l'art

reproduction) et la sulfaguanidine avec le test « *Synecococcus leopoliensis* » (test d'inhibition de croissance des algues). De plus, en mélange, elles présentent un effet additif.

En effet, les produits pharmaceutiques sont généralement présents dans les eaux avec de nombreux autres micropolluants, ce qui soulève la question de la toxicité de ces mélanges et non de la molécule seule (Roig, 2010). Dans la plupart des cas, la toxicité d'un mélange est supérieure à celle de chaque composé pris individuellement (Kortenkamp et al., 2007). Il a été démontré qu'un effet de mélange notable peut être induit, même si chaque pharmaceutique est présent dans le mélange en faible concentration, c'est-à-dire en concentration non toxique si la molécule était seule (Backhaus et al., 2000 et 2008). À ce jour, les effets combinés ne sont pas pris en compte dans les procédures d'évaluation des risques environnementaux des produits pharmaceutiques humains (Touraud et al., 2011).

- **Exposition et risque pour la santé humaine**

Outre la prise de médicaments, l'exposition humaine aux substances pharmaceutiques peut provenir de 2 sources, la consommation de l'eau et la consommation de poissons qui ont accumulés des résidus de produits pharmaceutiques.

Dans la chaîne alimentaire, peu de données concernant le transfert des résidus de médicaments ou de perturbateurs endocriniens sont disponibles. Ils portent principalement sur la bioconcentration des produits pharmaceutiques les plus consommés et des hormones chez les poissons. Des essais ont été réalisés notamment sur les poissons rouges et les truites arc-en-ciel. L'exposition à de fortes concentrations environnementales du gemfibrozil, régulateur de lipides, pendant 14 jours, a entraîné une bioconcentration du médicament dans le plasma et un effet potentiel de perturbation pour le poisson rouge (Mimeault et al., 2005). Brown et al. (2007) a retrouvé des anti-inflammatoires non stéroïdiens et du gemfibrozil dans le plasma sanguin de truites arc en ciel après leur exposition à des effluents de station d'épuration. Le diclofénac et le gemfibrozil suivis par l'ibuprofène présentent les facteurs de bioconcentration les plus élevés alors que peu de risque existerait en ce qui concerne le naproxène et le kétoprofène. De plus, d'autres études (Fick et al., 2010 ; Paterson et Metcalfe, 2008 ; Al-Ansari et al., 2010 ; Zhang et al., 2010) montrent également de fortes bioconcentrations de ce type de produits dans le plasma ou

Partie 1 : Contexte et état de l'art

les tissus de poissons et même à des concentrations supérieures à celles des doses thérapeutiques rencontrées dans le plasma humain.

Concernant l'exposition humaine via l'eau potable, en dépit du peu d'informations disponibles, l'exposition chronique à faible niveau de concentration en produits pharmaceutiques existe pour le public. L'exposition continue à l'état de trace est un domaine de la toxicologie qui doit être explorée afin d'évaluer la pertinence toxicologique des produits pharmaceutiques dans l'eau potable et de fournir une solide évaluation des risques sur la santé (Touraud et al., 2011 ; Kümmerer, 2009).

Il n'existe actuellement aucun guide spécifiant comment l'évaluation du risque de la présence de pharmaceutiques dans l'eau potable doit être menée. Cependant, certains auteurs ont évalué le risque d'une exposition environnementale indirecte aux pharmaceutiques (Roig, 2010). Pour cela, des données de pharmacologie et de toxicologie des ingrédients pharmaceutiques actifs ont été utilisées afin de déterminer des doses journalières admissibles (DJA). Ces DJA sont ensuite utilisées pour générer des concentrations prédites sans effet (PNEC) à partir de données d'exposition environnementale pour la santé humaine par la consommation d'eau potable et de poissons. Puis ces PNEC sont comparées aux concentrations environnementales prédites (PEC) en utilisant des modèles, *PhATE* en Amérique du Nord (Anderson et al., 2004) et *GREAT-ER* en Europe (Schowanek et Webb, 2002). Ainsi Cunningham et al. (2009 et 2010) ont étudié 44 composés appartenant à 22 classes thérapeutiques. Aucun risque pour la santé humaine n'a pu être mis en évidence. Des études antérieures sont parvenues à la même conclusion avec des neuropharmaceutiques (Bercu et al., 2008) et des molécules cytotoxiques (Johnson et al., 2008 ; Rowney et al., 2009).

Une autre étude, menée par Shriks et al. (2010), a consisté à calculer les Benchmark doses (BQ = rapport de la concentration maximale recensée sur la valeur guide prévisionnelle) de 50 polluants émergents. Ils ont conclu qu'une marge importante existe entre la valeur guide et les concentrations maximales rencontrées. Concernant les pharmaceutiques, les produits de contraste iodés comme l'iopromide, l'iopamidol, l'iohexol ou encore l'acide diatrizoïque ne sont pas un sujet de préoccupation directe pour la santé humaine (BQ $<10^{-6}$). En comparaison, les BQ de la carbamazépine, du métoprolol, de l'acide clofibrique et du

Partie 1 : Contexte et état de l'art

sulfaméthoxazole sont respectivement, de 3.10^{-2} , 4.10^{-2} , 5.10^{-3} et 7.10^{-5} pour l'eau potable. Ces molécules pouvant présenter un risque, de plus amples études sont à mener.

Même si actuellement aucun risque n'a été démontré sur la majorité des substances pharmaceutiques, il est important de noter que toutes les études ont été menées en considérant des populations d'adultes en bonne santé. Il faut maintenant s'intéresser à des populations pouvant être plus sensibles comme les enfants, les femmes enceintes et les fœtus pour qui le risque peut être accru (Collier, 2007 ; Snyder et al., 2008 ; Johnson et al., 2008). Les recherches sont actuellement focalisées sur 2 groupes de pharmaceutiques : les anti-cancéreux et les antibiotiques. En effet, les substances anti-cancéreuses sont particulièrement préoccupantes de par leurs effets cytotoxiques et génotoxiques. Beaucoup d'entre elles peuvent perturber la synthèse d'ADN, d'autres peuvent inhiber les mécanismes endocriniens régulant la croissance des tumeurs. Ensuite, la résistance génétique aux antibiotiques est un autre sujet de préoccupation, car elle peut conduire à de plus grandes difficultés pour le traitement de la maladie chez les humains. La résistance microbienne aux antibiotiques a été observée dans les eaux de surface et les eaux usées. Actuellement, il semblerait que la cause la plus probable de cette résistance soit l'excrétion de germes résistants par les humains et les animaux recevant des antibiotiques plutôt que l'exposition à de faibles concentrations d'antibiotiques dans l'environnement aquatique (Ayscough et al., 2000 ; Cunningham et al., 2009).

Enfin, notons également qu'un effort a été fait d'un point de vue réglementaire avec l'ajout de 3 substances pharmaceutiques (diclofénac, anti-inflammatoire non stéroïdien, et la 17-alpha-éthinyloestradiol et la 17-bêta-estradiol, hormones) dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (§ 1.1.4.1).

1.3. Synthèse et objectifs de la thèse à l'échelle d'un bassin versant pilote : la Vilaine

Cette étude bibliographique conduite sur la problématique de la qualité de l'eau de la ressource au robinet et l'impact de la présence de micropolluants tels que les produits pharmaceutiques montre que de nombreux travaux restent à entreprendre. Ils doivent porter notamment sur une amélioration des connaissances de la qualité de la ressource quelles que soient les conditions hydroclimatiques et l'occupation du territoire rencontrées sur l'ensemble du bassin versant. Ils doivent également prendre en considération les substances émergentes, notamment les produits pharmaceutiques humains et vétérinaires, pour lesquelles les jeux de données sont encore insuffisants pour évaluer la contamination des ressources ainsi que l'impact sanitaire et environnementale. Des tests de traitabilité, complémentaires aux expérimentations déjà faites, de ces molécules permettront une mise en œuvre de traitements efficaces dans les usines de production d'eau potable afin de satisfaire et d'anticiper les réglementations et les contraintes sanitaires. La recherche de traitements efficaces sur un ensemble de micropolluants en mélange est donc nécessaire. En outre, afin d'appréhender la qualité de la ressource et d'adapter les traitements, il s'avère également indispensable de mettre en place une méthodologie et des outils rapides et simples d'évaluation de la qualité de l'eau.

L'objectif final de notre étude est donc principalement d'identifier des zones (occupation du sol) et conditions (hydrologique, météorologique) à risque pour la ressource à l'échelle du bassin versant. Afin d'atteindre cet objectif, notre projet, conduit sur un bassin versant pilote à dominante agricole, comporte plusieurs étapes (Figure 21) :

- ✓ Dans un premier temps l'estimation du niveau de contamination du bassin versant grâce à des bases de données historiques mais également à des données expérimentales recueillies lors de campagnes de prélèvements. Etant donné les différentes pressions sur la ressource en eau s'exerçant sur ce bassin, principalement l'agriculture et l'élevage intensifs, nous avons choisi de porter une attention particulière sur les pesticides et sur les produits pharmaceutiques vétérinaires en complément des paramètres physicochimiques classiques utiles à l'évaluation de la qualité de l'eau. Les produits pharmaceutiques humains ont également été pris en compte, aussi bien d'un point de vue santé publique qu'environnemental. De plus,

Partie 1 : Contexte et état de l'art

les données disponibles concernant ce type de substances dans la région Bretagne sont peu nombreuses.

- ✓ Dans un deuxième temps, une étude des relations entre les micropolluants d'intérêt et les autres paramètres de qualité d'eau a pu être réalisée, ainsi que l'étude de leurs variations spatiales (agricole/urbain) et temporelles (saisons/pluie). Tout ceci en utilisant les analyses statistiques décrites dans la première partie de la bibliographie : Analyse en Composante Principale et Classification Hiérarchique.
- ✓ Nous avons également choisi d'utiliser lors des campagnes de prélèvements la spectrophotométrie UV, comme méthode d'analyse pour la réalisation d'un diagnostic rapide de la qualité de la ressource à l'échelle du bassin versant.
- ✓ Enfin, notre étude s'étend jusqu'aux étapes de traitement en usine de production d'eau potable. Cette phase concerne essentiellement les produits pharmaceutiques humains puisqu'ils sont présents dans les eaux de surface quel que soit le pays considéré et puisque l'évaluation de l'efficacité des traitements observée dans la littérature peut être très variable selon les molécules et qu'aucun traitement n'est capable d'éliminer toutes les molécules en même temps. Par conséquent, les procédés à base de charbon actif apparaissant comme prometteurs, nous avons choisi de nous focaliser sur ce type de traitement.

Toutes ces étapes permettent de mettre en évidence une méthodologie adaptée pour l'identification des situations à risque afin d'anticiper les problèmes de qualité d'eau à l'échelle du bassin versant.

Enfin, à travers toutes ces étapes, cette étude vise également à contribuer à l'amélioration de la gestion de la ressource et du management des usines de production d'eau potable en vue d'une adaptation optimale des filières afin de minimiser le risque pour le consommateur. Elle vise à contribuer finalement à l'apport de connaissances pour l'évaluation des risques pour la santé et l'environnement.

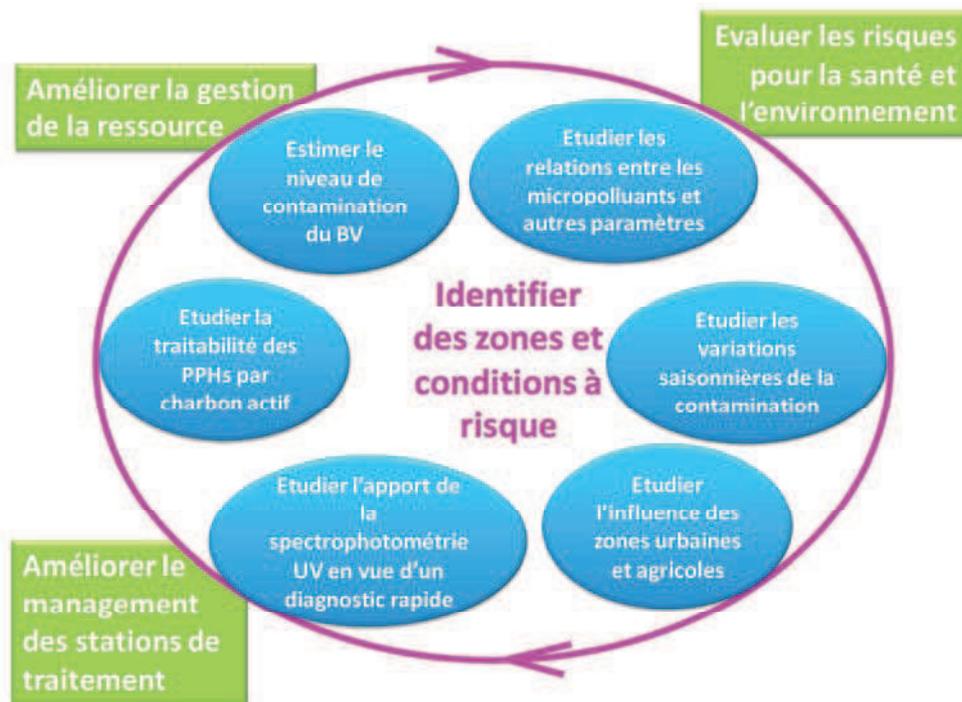


Figure 21 : Objectifs et étapes de la thèse (PPHs : produits pharmaceutiques humains)



PARTIE 2

MATERIEL ET METHODE

Partie 2 : Matériel et méthode

2.1. Méthodologie générale

La démarche méthodologique, présentée Figure 22, s'articule autour de trois étapes principales (information initiale, recueil de données et exploitation) pour les 2 axes d'étude qui sont : (i) l'étude des variations spatiale et temporelle de la qualité de la ressource (ii) l'étude des performances d'élimination des produits pharmaceutiques humains par charbon actif.

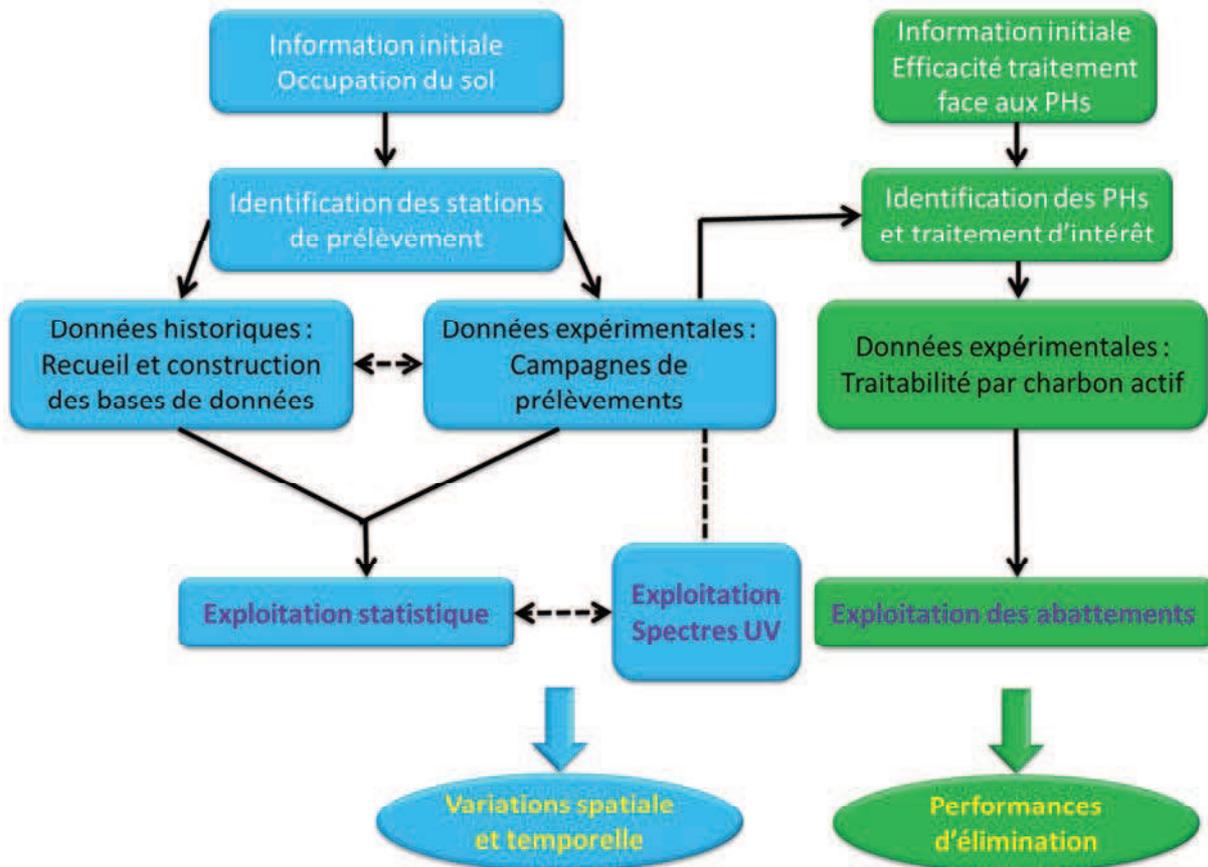


Figure 22 : Méthodologie générale

Pour le premier axe de l'étude permettant d'identifier les variations spatiale et temporelle de la qualité de la ressource, la méthodologie s'appuie sur :

- ✓ Une recherche bibliographique sur l'occupation du sol du bassin versant de la Vilaine afin d'identifier les zones et les stations de prélèvements d'intérêt, c'est-à-dire sous influences urbaine et/ou agricole par exemple, puis de sélectionner les paramètres globaux de qualité d'eau et les micropolluants à étudier ;

Partie 2 : Matériel et méthode

- ✓ Un recueil de données historiques importées à partir de bases de données publiques (pour les paramètres de qualité de l'eau, les données météorologiques et hydrologiques) et de données expérimentales acquises lors de campagnes de prélèvements réalisées sur l'ensemble du bassin versant en périodes d'étiage et par temps de pluie ;
- ✓ Une exploitation statistique des données acquises ainsi qu'une exploitation plus spécifique des spectres UV, obtenus lors des campagnes de prélèvements, en vue de l'élaboration d'une méthode rapide de diagnostic de qualité de la ressource.

Concernant le deuxième axe de l'étude (l'étude des performances d'élimination des produits pharmaceutiques humains par charbon actif), la démarche méthodologique comprend :

- ✓ Une identification des produits pharmaceutiques d'intérêts grâce aux campagnes de prélèvements réalisées sur l'ensemble du bassin versant, puis une étude de l'efficacité des traitements en usine de production d'eau potable face à ce type de molécules grâce à un état de l'art ;
- ✓ Des expérimentations de traitabilité des produits pharmaceutiques à l'échelle du laboratoire avec du charbon actif en poudre et du charbon extrait d'un procédé Saur, le Carboplus®P ;
- ✓ Une exploitation des abattements obtenus selon les différentes conditions expérimentales.

2.2. Recueil des données

2.2.1. Données expérimentales

Dans cette partie sont présentés les matériels et méthodes retenus pour les expérimentations conduites sur le bassin versant.

2.2.1.1. Campagnes de prélèvements

Afin d'étudier l'influence de l'occupation du territoire et des conditions hydroclimatiques sur la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant, des campagnes de prélèvements ponctuels ont été menées suite à des périodes d'étiage et à des événements pluvieux.

Les campagnes en période d'étiage correspondent à des prélèvements réalisés après une longue période de temps sec sans pluie significative (pas d'influence sur le débit des cours d'eau). Les campagnes en temps de pluie (> 10 mm en 24 heures, Aguilar et al., 2005) sont déclenchées en fonction des prévisions météorologiques fournies par Météo France. En effet, si un taux de précipitation de 10 mm minimum est annoncé dans les 24 heures et si l'évolution des images radars pluviométriques le confirme, la campagne est programmée. Chaque campagne en temps de pluie est alors réalisée dans les 12 à 24h après l'évènement pluvieux sur l'ensemble des stations du bassin versant.

Les hauteurs d'eau sont relevées aux stations limnimétriques référencées dans la base de données Vigicrues (site de vigilance crues géré par le Ministère de l'Ecologie du Développement Durable, des Transports et du Logement), mise à jour toutes les quatre heures. Celles-ci permettent d'identifier les conditions hydrologiques précises dans lesquelles les prélèvements ont été réalisés, notamment au moment de la montée du niveau des eaux (hauteurs d'eau croissantes), et au moment du pic de débit (hauteur d'eau maximale). Les débits journaliers associés sont calculés et référencés dans la base de données Banque Hydro, dont la mise à jour est variable selon les stations limnimétriques. Cette dernière est présentée dans le § 2.2.2.1.

2.2.1.2. Méthodes de prélèvements

Les prélèvements destinés à l'analyse physico-chimique de la qualité des eaux sont réalisés selon les normes Afnor FD T90-523-1 (AFNOR, 2008) et NF EN ISO 5667-3 (ISO, 2004) avec le personnel (préleveurs, chercheurs, ...) du pôle Terrain de l'unité MET du LERES. Le laboratoire est accrédité par le COFRAC (Comité français d'accréditation) pour ce type de prélèvement et pour les mesures sur site associées. Pour les prélèvements effectués à partir d'un pont, la norme préconise de prélever dans une zone homogène, au milieu et en amont de celui-ci pour éviter toute contamination par les éléments constitutifs du pont lui-même (AFNOR, 2008). Le matériel utilisé pour ce type de prélèvement est un seau attaché à une chaîne, elle-même reliée à une corde. Seule la chaîne est au contact avec l'eau, ainsi tout risque de contamination par la corde est écarté. De plus, toujours selon les normes en vigueur, le seau est rincé préalablement trois fois avec l'eau à échantillonner.

Pour les prélèvements à partir de la berge, il est préconisé de prélever dans une zone homogène, au minimum à deux mètres des rives et d'obstacles naturels ou artificiels et d'éviter les zones mortes (AFNOR, 2008 ; ISO, 2004). Le matériel utilisé pour ce type de prélèvement est une perche au bout de laquelle un flacon ne contenant pas de réactif utilisé afin de stabiliser l'échantillon (acide ou thiosulfate de sodium), est accroché à l'aide d'une pince.

Quand la profondeur du cours d'eau le permet, le prélèvement peut être fait à pied directement dans l'eau. Dans ce cas les précautions à prendre sont de prélever, muni de gants, en amont de sa position de façon à ne pas perturber la masse d'eau à échantillonner.

Pour les prélèvements effectués à partir d'un bateau, ce dernier doit être à l'arrêt, le prélèvement doit se faire à l'avant ou sur le côté du bateau et de préférence face au courant et/ou face au vent (AFNOR, 2008 ; ISO, 2004).

Quel que soit le type de prélèvement, les flacons ne contenant pas de réactif, utilisés afin de stabiliser l'échantillon (acide ou thiosulfate de sodium), sont également rincés trois fois avec l'eau à échantillonner.

Les différentes méthodes de prélèvement manuel sont présentées sur la Figure 23.

Partie 2 : Matériel et méthode

Une fois le prélèvement effectué, les échantillons sont conservés à $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ dans une glacière (contenant des pains de glace) le temps du transport jusqu'au laboratoire (AFNOR, 2008 et ISO, 2004).



Figure 23 : Méthodes de prélèvements

2.2.1.3. Mesures in situ

Les mesures in situ, présentées dans le Tableau 3, sont réalisées en même temps que les prélèvements selon les recommandations de la norme Afnor FD T90-523-1 et des autres normes spécifiques à chacun des paramètres (AFNOR, 2008). Dans la plupart des cas, les mesures sont réalisées directement dans le cours d'eau à partir des berges, d'un bateau ou à pied. Lorsque l'accès est plus difficile, les mesures sont faites dans le seau utilisé pour les prélèvements, préalablement rincé trois fois avec l'eau à analyser.

Tableau 3 : Mesures in situ, appareils et normes utilisés

PARAMÈTRES	UNITÉS	APPAREILS	NORMES ET MÉTHODES	
Température	$^{\circ}\text{C}$	Sondes multiparamètres - Odeon Neotek Ponsel	NF T 90-008 - Electrochimie	
pH	Unité pH		DIN 38404-6 - Electrochimie	
Potentiel d'oxydoréduction	mV		NF EN ISO 7027 - Néphélométrie	
Turbidité	NTU		NF EN 27888 - Potentiométrie	
Conductivité	$\mu\text{S}/\text{cm}$		Sonde LDO - Hach Lange	Méthode interne - Optique
Concentration en oxygène dissous	mg O ₂ /L			
Taux de saturation en oxygène	%			

Partie 2 : Matériel et méthode

Les paramètres pH, température et potentiel d'oxydoréduction sont mesurés à l'aide d'un sonde numérique combinée (PHEHT, Neotek Ponsel), la turbidité et la conductivité à l'aide de deux autres sondes Neotek Ponsel (respectivement C4E et NTU,). La concentration en oxygène dissous est mesurée par méthode optique à l'aide d'une sonde numérique LDO, Hach Lange.

L'étalonnage des sondes pour la mesure du pH, de la conductivité et de la turbidité est réalisé respectivement à l'aide de solutions étalons :

- ✓ pH 4 et 7
- ✓ KCl 0,01 M à 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C
- ✓ <0,1 NTU et 2000 NTU

Cet étalonnage est réalisé au laboratoire la veille ou le matin même de la campagne de prélèvements, puis un contrôle pour les paramètres pH (à pH 7), turbidité (1000 NTU), conductivité (à 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et potentiel RedOx (à 240 mV) est effectué à la fin de chaque journée de prélèvements. Concernant l'oxygène, les contrôles sont effectués annuellement.

Tous les résultats sont ensuite reportés sur des « Fiches de terrain » (Annexe 4) au même titre que le lieu, la date et l'heure du prélèvement ainsi que toutes les observations estimées importantes.

Quant aux températures de l'air, elles sont mesurées sur chacune des stations, lors des campagnes.

2.2.1.4. Paramètres et méthodes d'analyse

Les paramètres ont été choisis en rapport avec les objectifs de l'étude, de manière à évaluer aussi bien la qualité globale de l'eau à partir des paramètres physicochimiques classiques, que les niveaux de concentration de micropolluants organiques.

Le

Tableau 4 présente les paramètres analysés au laboratoire sur chaque campagne, le flaconnage utilisé pour le prélèvement ainsi que les normes et les méthodes d'analyse.

Partie 2 : Matériel et méthode

Le LERES est accrédité par le COFRAC (Comité français d'accréditation) pour l'ensemble de ces analyses, excepté pour celle des produits pharmaceutiques vétérinaires. Cependant le LERES a été reconnu compétent par le COFRAC pour développer ce type de méthodes analytiques.

Tableau 4 : Paramètres, flaconnage et techniques d'analyses associées

PARAMÈTRES	FLACONNAGE	NORMES ET TECHNIQUES UTILISÉES
Micropolluants organiques : <ul style="list-style-type: none"> • 63 Pesticides • 12 Pharmaceutiques humains et 10 vétérinaires 	Verre brun 1L (x3)	<ul style="list-style-type: none"> • NF EN ISO 11369 (1997) – LC/MS* • Méthode interne (2010) – UPLC/MS/MS*
Glyphosate et AMPA	PE* 250 mL + thiosulfate de sodium	NF ISO 21458 (2009) – LC*/Fluorimétrie
Carbone organique total et dissous	PE* 100 mL + acide chlorhydrique	NF EN 1484 (1997) – Oxydation thermique
Demande biologique en oxygène		NF EN 1899 (1998) – Oxymétrie
Matières en suspension		NF EN 872 (2005) - Filtration sur filtre en fibres de verre
Chlorophylle A	PE* 1L (x2)	NF T 90-117 (1999) - Spectrométrie d'absorption moléculaire
Nitrate et nitrite		NF EN ISO 13395 (1996) - Analyse en flux et détection spectrométrique
Demande chimique en oxygène		ISO 15705 (2002) – Méthode à petite échelle en tube fermé
Orthophosphates		ISO 15681 (2003) - Analyse en flux
Phosphore total	PE* 500 mL + acide sulfurique	NF EN ISO 6878 (2005) - Spectrométrie au molybdate d'ammonium
Ammonium		NF EN ISO 11732 (2005) - Analyse en flux et détection spectrométrique
Azote Kjeldhal		NF EN 25663 (1994) - Méthode après minéralisation au sélénium

* PE : PolyEthylène / LC : Liquid Chromatography / UP : Ultra Performance / MS : Mass Spectrometry

Les échantillons destinés à l'analyse de micropolluants organiques sont conditionnés dans des bouteilles en verre brun en prévention d'éventuelle photodégradation des résidus d'intérêt.

Partie 2 : Matériel et méthode

Au laboratoire, les échantillons sont conservés en chambre froide à $3 \pm 2^\circ\text{C}$ (ISO, 2004) avant analyse. Les analyses physicochimiques sont réalisées dans les délais fixés par les normes (

Tableau 4), soit :

- ✓ 24 heures : nitrate, nitrite et ammonium
- ✓ 48 heures : matières en suspension
- ✓ 7 jours : carbone organique total, dissous et demande biologique en oxygène
- ✓ 1 mois : demande chimique en oxygène, orthophosphates, phosphore total, azote Kjeldhal et chlorophylle A (si filtré dans les 24 heures).

Concernant les micropolluants organiques, ils doivent être extraits dès que possible de préférence dans les 48 heures après le prélèvement. Le cas échéant, ils doivent être congelés afin de conserver les échantillons jusqu'à analyse.

L'acquisition des spectres UV-visible entre 200 et 700 nm est réalisée dans un délai de 24h avec un spectrophotomètre Lambda 35 PerkinElmer en utilisant une cuve en quartz Suprasil® de 10 mm de trajet optique (pas d'acquisition : 1 nm, largeur de fente : 2 nm, vitesse de balayage : 1920 nm/min). Les échantillons sont dilués le cas échéant afin d'éviter tout phénomène de saturation des spectres (> 2 u.a.) lors de leur acquisition.

2.2.1.5. Micropolluants organiques

- **Produits pharmaceutiques humains**

Les 12 produits pharmaceutiques humains, présentés dans le Tableau 5, appartiennent à 8 classes thérapeutiques. Cette liste a été établie par Mompelat et al. (2011), suite à une revue de littérature, selon 5 critères de sélection : usage humain, métabolisme et pharmacocinétique (substances majoritairement excrétées, parentes et/ou métabolites), persistance et occurrence, consommation et faisabilité analytique. Les données de consommation sont très peu disponibles ou seulement au niveau national. Cependant plusieurs sources de données ont été utilisées pour estimer cette consommation : un rapport du Cemagref (Besse et Garic, 2007), la distribution de la consommation (prescription en ville, en hôpital ou en ambulatoire) et la dose moyenne journalière (DDD – Defined Daily

Partie 2 : Matériel et méthode

Doses) établie pour chacune des substances (WHO-CCDSM, 2012). Les substances anti-inflammatoires et analgésiques telles que la carbamazépine, et les antibiotiques comme le sulfaméthoxazole ont été retenus en raison de leur dissémination continue et en très grande quantité dans l'environnement leur conférant un caractère pseudo-résistant en dépit de leur faible taux d'excrétion (Kümmerer et al., 1997 ; Kümmerer, 2001). La caféine intègre également le groupe des molécules retenues puisqu'elle est pseudo-résistante dans l'environnement, avec la particularité d'être consommée à des fins thérapeutiques mais surtout de faire partie de l'alimentation humaine (HSDB, 2006). Il est à noter que le sulfaméthoxazole et la triméthoprimine sont à la fois à usage humain et vétérinaire mais ont été retenus dans cette liste en raison de leur forte consommation en thérapeutique humaine, respectivement 16,7 et 3,3 tonnes par an en France (Besse et Garric, 2007).

De plus, les résidus les plus pertinents sont également ceux (molécules mères et/ou métabolites) majoritairement excrétés par voie rénale. Les molécules fortement excrétées (de 40 à 69%) voire très fortement excrétées (>70%) sont l'ofloxacine, la triméthoprimine, l'aténolol, l'iopromide, la codéine et la morphine (Mompelat et al., 2009). La cyclophosphamide (anticancéreux) n'étant que faiblement excrété a également été sélectionné en raison de son activité biologique à de très faibles doses administrées. De plus, elle appartient au groupe 1 du classement établi par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), ce qui signifie qu'elle est cancérogène pour l'homme.

Finalement, ces 12 produits pharmaceutiques humains ont été analysés par UPLC/MS/MS et la limite de quantification dépend de la molécule, de 5 à 15 ng/L (Tableau 5). Cette méthode a été développée au LERES et a été accréditée par le COFRAC en 2010.

Tableau 5 : Produits pharmaceutiques humains analysés au LERES

SUBSTANCE	CLASSE THERAPEUTIQUE	LIMITE DE QUANTIFICATION (EN NG/L)
Fluméquine	Antibiotique	15
Ofloxacine		
Sulfaméthoxazole		5
Triméthoprim		
Carbamazépine	Anticonvulsant	15
Oxazépam	Anxiolytique	15
Cyclophosphamide	Antinéoplasique	5
Aténolol	Bêta-bloquant	5
Iopromide	Produit de contraste	12,5
Codéine	Analgésique opioïde	15
Morphine		
Caféine	Psychostimulant	15

- **Produits pharmaceutiques vétérinaires**

Les 10 produits pharmaceutiques vétérinaires, présentés dans le Tableau 6, correspondent à 4 classes thérapeutiques et sont utilisés pour différentes espèces animales cibles. Cette liste a été établie par le LERES au regard du tonnage des ventes de chacune des molécules et de la faisabilité analytique. Comme pour les pharmaceutiques humains, les données de consommation sont très peu disponibles ou seulement au niveau national. Actuellement, plus de 300 principes actifs à usage vétérinaire sont disponibles sur le marché français (ANSES, 2011a) et chaque année, depuis plus de 10 ans, plus de 1000 tonnes d'antibiotiques à usage vétérinaire sont vendues en France (ANSES, 2011b). Le rapport de l'Agence Nationale du Médicament Vétérinaire publié en 2011 montre que depuis 2007 ce tonnage tend tout de même à diminuer (ANSES, 2011b). Ces molécules sont analysées par UPLC/MS/MS, méthode développée au LERES, et la limite de quantification est de 5 ng/L sauf pour le métrifonate (20 ng/L).

Tableau 6 : Produits pharmaceutiques vétérinaires analysés au LERES

SUBSTANCE	CLASSE THERAPEUTIQUE	ESPECES CIBLES	LIMITE DE QUANTIFICATION (EN NG/L)
Lincomycine Florfenicol Sulfaméthazine Sulfadiazine Tylosine	Antibiotiques	Porcs Bovins, porcins Bovins, porcins, ovins, caprins Veaux, agneaux, porcins, lapins et volailles, aquaculture	5
Lévamisole	Antiparasitaires	Bovins, ovins, porcins et volailles	5
Dicyclanil		Ovins	5
Métrifonate		Bovins	20
Altrénogest	Hormones		5
Monensin	Anticoccidiens		5

- **Pesticides**

La liste des 63 pesticides analysés lors des campagnes sur chaque station de prélèvement est présentée par famille dans le Tableau 7. Il est important de noter que cette liste est annuellement actualisée par le LERES en fonction des besoins réglementaires et des projets de recherche et qu'elle comprend également les principaux métabolites. Ces substances ont été analysées au LERES par LC/MS/MS et la limite de quantification pour chacune des molécules est de 20 ng/L.

Tableau 7 : Liste des 63 Pesticides analysés au LERES

Familles	Substances	Familles	Substances	Familles	Substances	Substances
Triazines	Atrazine Deethyl terbutylazine Simazine Terbutylazine Terbumeton	Nitrophénols	Bentazone Bromoxynil Dicamba Ioxynil	Autres	Fluroxypyr Fluthiamide Imzaméthabenz- méthyl Isoxaben Isoxaflutole Mésotrione Métosulam Nicosulfuron Oxadiazon Sulcotrione	Azoxystrobine Boscalide Carbofuran Cyprodynil Diflufénican Fenpropidine Oxadixyl Pendiméthalin Pentachlorophénol Propyzamide Thiametoxam
Métabolites	Deisopropyl atrazine Desethyl atrazine Hydroxy atrazine					
Phényl- urées	Chlortoluron Diuron Isoproturon Linuron	Chloroacétamides	Alachlore Acétochlore Diméthénamide Métolachlore Métazachlore Propachlore Tébutame CDEPA	Métabolites	Glyphosate Glufosinate AMPA	
Métabolites	IPPMU					Métabolites
Triazoles	Epoxyconazole Prochloraze Propiconazole Terbuconazole Tetraconazole	Acides phénoxy- carboxyliques	2,4 D 2,4 MCPA Dichlorprop Mécoprop Trichlopyr			

2.2.2. Données historiques

Dans cette partie sont présentées les bases de données retenues pour l'étude des données historiques à l'échelle du bassin versant.

2.2.2.1. Banque hydro

Hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>) est une banque de données dans laquelle sont recensées les mesures de hauteur d'eau (à pas de temps variable) en provenance de 3 500 stations de mesure (dont 2 400 sont actuellement en service) implantées sur les cours d'eau français. Elle permet également un accès à différentes données sur les stations : (i) leur localisation précise (ii) la qualité de leurs mesures (iii) leur historique... Toutes ces données sont fournies par des services de l'État comme les Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL), les Services de Prévision des Crues (SPC), les Directions Départementales de l'Agriculture et de la Forêt (DDAF), les Agences de l'eau, mais aussi Électricité de France ou des organismes de recherche (IRSTEA, universités...), ainsi que des compagnies d'aménagement comme l'Institut d'Aménagement de la Vilaine. Ces producteurs de données installent les stations de mesure en rivière, assurent leur maintenance, recueillent les données, les vérifient et en alimentent la banque Hydro. Ils réalisent des jaugeages au droit des stations de mesure et établissent les courbes de tarage qui figurent également dans la banque. Ils valident les données et sont responsables de leur qualité.

Pour chaque station les débits instantanés, journaliers et mensuels à partir des valeurs de hauteur d'eau et des courbes de tarage sont calculés. Ces valeurs sont actualisées à chaque mise à jour d'une hauteur ou d'une courbe de tarage.

Le Service Central d'Hydrométéorologie et d'Appui à la Prévision des Inondations (service du Ministère de l'Écologie et du Développement Durable) implanté à Toulouse, administre la banque et gère les services associés à Hydro. Il en assure également les évolutions.

2.2.2.2. Publithèque Météo France

La Publithèque est un service internet de Météo-France, offrant un accès en temps réel à de nombreuses données climatologiques (précipitations, vent, rayonnement, humidité...) à des pas de temps variables (horaire, quotidien, décadaire, mensuel). Pour chaque campagne, les hauteurs et les durées de précipitations quotidiennes sont relevées aux stations météorologiques stratégiques du bassin versant d'étude.

2.2.2.3. Osur2Web

Osur2 Web (<http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/index.jsp>) est une application d'accès aux données brutes de la qualité des eaux de surface du bassin Loire-Bretagne. L'Agence de l'eau Loire-Bretagne gère, au sein de cette base de données, l'ensemble des informations recueillies dans le cadre de la surveillance environnementale de la qualité des cours d'eau et des plans d'eau. L'origine de ces données se limite aux principaux réseaux de mesures du bassin Loire-Bretagne pour lesquels l'Agence de l'eau assure le financement ou le co-financement (Tableau 8) :

Tableau 8 : Principaux réseaux de mesure du bassin Loire-Bretagne

RESEAUX	MAITRES D'OUVRAGE
Réseaux Contrôle de Surveillance	Agence de l'eau Loire-Bretagne / DREAL* / ONEMA*
Réseaux Contrôle Opérationnel	Agence de l'eau Loire-Bretagne / DREAL / Départements
Réseaux Départementaux	Départements
Réseaux Complémentaire Agence	Agence de l'eau Loire-Bretagne

**ONEMA : Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques ; DREAL : Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement*

Les données physico-chimiques classiques, semblables à celles analysés au LERES (Tableau 4, § 2.2.1.4.), ainsi que des données sur plus d'une centaine de pesticides sont notamment retrouvées dans cette base de données. Toutefois, aucune donnée sur les produits pharmaceutiques humains et vétérinaires n'est disponible puisqu'ils ne font actuellement pas partie des réseaux de surveillance.

Partie 2 : Matériel et méthode

Il est important de souligner que l'utilisation de ce type de base de données de qualité de l'eau fournie par le programme de surveillance de l'eau peut conduire à des séries hétérogènes, car la fréquence d'échantillonnage est variable en fonction de la station, des années et des paramètres. De plus, les techniques analytiques peuvent également engendrer un biais puisqu'elles ont évolué et sont devenues de plus en plus performantes, diminuant les limites de quantification pour ce type de micropolluants.

2.2.2.4. CORINE Land Cover

CORINE Land Cover (CLC) est une base de données géographiques produite dans le cadre du programme européen de coordination de l'information sur l'environnement CORINE (Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie – Service de l'Observation et des Statistiques).

Dans le cadre de ce programme un inventaire biophysique de l'occupation des terres fournissant une information géographique de référence pour 38 états européens a été réalisé. La continuité du programme et la diffusion des données dans la base CORINE Land Cover sont pilotées par l'Agence Européenne pour l'Environnement. Le producteur pour la France est le Service de l'Observation et des Statistiques du ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie.

La base CORINE Land Cover est issue de l'interprétation visuelle d'images satellitaires qui permet la production de cartes à l'échelle 1/100 000. Elle date de 2006 et repose sur une nomenclature standard hiérarchisée répartie selon 5 grands types d'occupation du sol :

- ✓ Territoires artificialisés
- ✓ Territoires agricoles
- ✓ Forêts et milieux semi-naturels
- ✓ Zones humides
- ✓ Surfaces en eau

La nomenclature complète est présentée en Annexe 5.

2.3. Exploitation des données

Dans cette partie sont présentées les méthodes d'exploitation des données expérimentales et historiques.

2.3.1. Analyses statistiques

Pour l'exploitation statistique des données expérimentales et historiques, trois tests statistiques ont été utilisés : le test de corrélation de Spearman, l'analyse en composantes principales et la classification hiérarchique en composantes principales.

Il est important de noter que tous les résultats d'analyses (expérimentaux et historiques) inférieurs à la limite de quantification (LQ) ont été pris en compte et substitués dans chaque base de données sous la forme $LQ / \sqrt{2}$ souvent utilisée en statistique (Lee et Helsel, 2005). Le premier test permet d'évaluer les relations entre les différents paramètres étudiés (mesures in-situ, paramètres physicochimiques, micropolluants et paramètres hydroclimatiques). Ce test non-paramétrique sur les rangs a été choisi préférentiellement car les données ne sont pas distribuées suivant une loi gaussienne. Un seuil de significativité de 5% a été utilisé pour ce test. Il a été conduit avec le logiciel R (2.11.0) grâce aux packages « Hmisc » et « YaleToolkit ».

Le second test, réalisé avec le package « FactoMineR » du logiciel R (2.11.0), permet de mettre en évidence les paramètres influençant majoritairement la variation de la qualité de la ressource et ainsi de mettre en exergue les facteurs et/ou sources responsables de cette variation à l'échelle du bassin versant. Notons qu'afin de choisir le nombre de composantes à étudier, le critère empirique du coude a été utilisé.

Le dernier test permet de classer les stations de prélèvements selon la qualité de l'eau et de mettre en évidence les paramètres influençant significativement chaque classe. Cette analyse a été réalisée grâce au logiciel R (2.11.0) avec le package « FactoMineR ».

Finalement, la matrice de données est la même quel que soit le test. Elle est composée des différentes valeurs des paramètres disponibles sur chacune des stations (en colonne) pour chaque date à laquelle les analyses et mesures ont été réalisées (en ligne).

2.3.2. Exploitation des spectres UV

2.3.2.1. Méthode d'interprétation des spectres UV

L'exploitation des spectres UV est basée sur deux domaines de longueur d'onde : 200-220 nm et 250-350 nm. Le premier est lié à la présence de nitrates contenus dans la majorité des eaux naturelles (Pouët et al., 2007). Pour caractériser leur présence dans les échantillons recueillis lors des campagnes de prélèvement, l'absorbance à 215 nm (notée A215) a été retenue.

Le second domaine est lié à la présence de matière organique (MO), composée essentiellement dans les eaux naturelles de substances humiques et des substances semblables, et des matières en suspension. La présence de MO est caractérisée par un épaulement vers 260-270 nm (Pouët et al., 2007). Le niveau d'absorption et la pente générale du spectre dans la région 250-350 nm peut varier selon la nature des matières en suspension et la présence de colloïdes en forte concentration (Vaillant et al., 2002). Afin de caractériser la présence de MO dans les échantillons recueillis lors des campagnes de prélèvement, la somme des absorbances entre 250 et 350 nm (notée A250-350) a été calculée.

Ces deux indices (A215 et A250-350) sont utilisés afin d'observer l'évolution spatiale et temporelle de la qualité globale de l'eau du bassin versant de la Vilaine à travers ces 2 composé et pseudo-composé majoritairement présents (les nitrates et la MO).

2.3.2.2. Méthode de normation

La méthode de normation consiste à attribuer la même aire à un ensemble de spectres. La somme des valeurs d'absorbance sur un intervalle de longueur d'onde précis, par exemple de 200 à 350 nm, est ainsi fixée (Thomas et Burgess, 2007).

L'aire sous le spectre avant normation (AIRE) s'écrit ainsi :

$$AIRE = \sum_{\lambda_j} A(\lambda_j) \times h$$

Partie 2 : Matériel et méthode

Avec $A(\lambda_j)$ = valeur d'absorbance à une longueur d'onde λ_j avant normation.

h = pas d'acquisition, ici 1 nm.

L'absorbance normée s'écrit alors pour chaque longueur d'onde :

$$A^*(\lambda_j) = \frac{A(\lambda_j) \times AN}{AIRE}$$

Avec $A^*(\lambda_j)$ = valeur d'absorbance à une longueur d'onde λ_j après normation.

AN = aire relative de normation (valeur fixée, par exemple 100).

Cette méthode permet ainsi de s'affranchir d'un éventuel effet de dilution et de permettre une comparaison qualitative des spectres (Baurès et al., 2007). De plus, cette méthode est utilisée ici afin de révéler la présence d'un point isobestique latent qui mettrait en évidence une conservation qualitative de la composition de l'eau, au cours du temps et dans l'espace (Pouët et al., 2004).

2.4. Présentation du terrain expérimental : bassin versant de la Vilaine

Dans cette partie est décrit le terrain expérimental de notre étude, le bassin versant de la Vilaine.

2.4.1. Description du bassin versant de la Vilaine

La Vilaine est un fleuve côtier de près de 220 km qui prend sa source au lieu-dit « La Source », au nord de Juvigné en Mayenne (Figure 24). Son embouchure est arbitrairement fixée au barrage estuarien construit sur les communes d'Arzal et de Camoël (Morbihan) et communément appelé barrage d'Arzal. Son bassin versant est situé à cheval sur deux régions, Bretagne et Pays de la Loire, et six départements (Ille et Vilaine, Morbihan, Loire Atlantique, Côtes d'Armor, Mayenne et Maine et Loire). Il représente les deux tiers de la région Bretagne, soit 10 500 km². Il est découpé en 22 sous bassins « continentaux » qui sont les bassins versants des principaux affluents et en un sous bassin « estuarien » regroupant le domaine maritime et les bassins des rivières côtières se jetant dans l'océan en aval du

Partie 2 : Matériel et méthode

barrage d'Arzal. Les principaux affluents de la Vilaine sont, de l'amont vers l'aval, la Cantache, l'Ille, la Flume, le Meu, la Seiche, l'Oust et l'Isac (Figure 24).

Sur les 40 premiers kilomètres de la Vilaine, jusqu'à Chateaubourg, la pente moyenne du cours d'eau est généralement supérieure à 0,2% ; cette pente s'affaiblit ensuite jusqu'à Malon-Guipry où elle est proche de 0,04% (SAGE Vilaine, 2010). Elle devient pratiquement nulle entre Redon et l'océan. Les pentes de l'Oust amont sont les plus fortes (7%) rencontrées sur le bassin (Eau et Rivières de Bretagne, 2012).

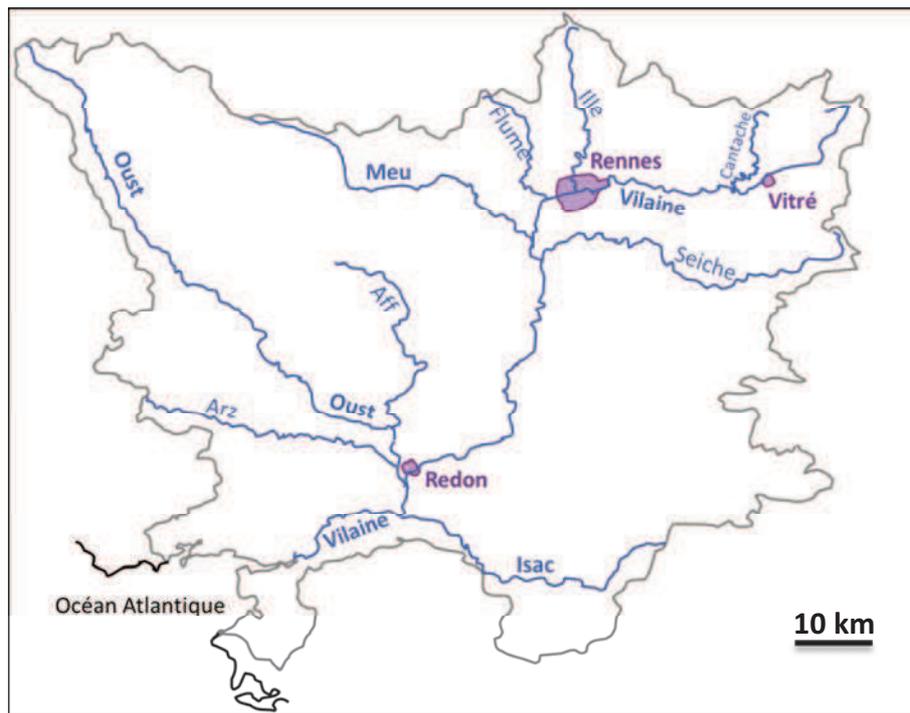


Figure 24 : Bassin versant de la Vilaine

D'un point de vue géologique, le sol du bassin versant de la Vilaine est essentiellement formé de roches d'origines sédimentaire imperméables, schistes et grès, et plutonique, granites (Figure 25) (BRGM, 2010). Le bassin de l'Oust est essentiellement constitué de schistes et de grès alors que les formations plutoniques sont peu représentées (Eau et rivières de Bretagne, 2012). De même, les bassins du Meu et de la Seiche sont constitués essentiellement de schistes (Eau et Rivières de Bretagne, 2012). Notons que ces caractéristiques du sous-sol entraînent de fortes variations hydrométriques selon les saisons (DM eau, 2009).

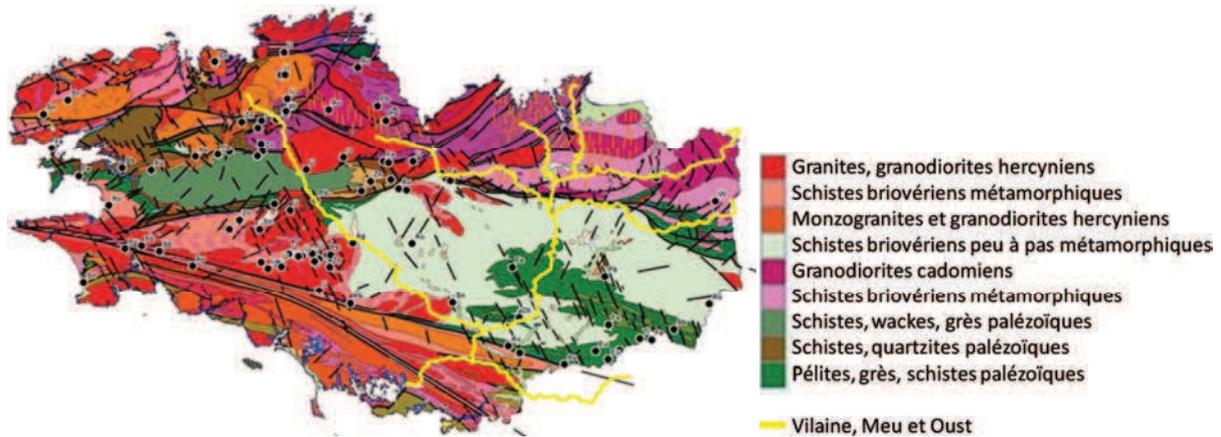


Figure 25 : Géologie de la Bretagne (Adaptée de BRGM, 2010)

2.4.2. Évaluation de l'état écologique et chimique du bassin versant de la Vilaine

Ce bassin est le plus étendu des projets SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion de l'Eau) en France. Il est désigné prioritaire par le SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion de l'Eau) Loire-Bretagne car il présente à la fois une qualité majoritairement moyenne ainsi que des pressions agricoles et d'assainissement relativement fortes (SAGE Vilaine, 2010).

L'évaluation des états écologique et chimique des eaux, définis par la DCE a été effectuée par le SAGE Vilaine en 2009 sur le bassin de la Vilaine (Figure 26). L'état écologique est évalué selon des indicateurs, mis en œuvre prioritairement de gauche à droite dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Indicateurs de l'état écologique

Indicateurs biologiques	Indicateurs physico-chimiques	Indicateurs de qualité hydromorphologique
- Algues : Indice Biologique Diatomées (IBD)	- Paramètres du bilan de l'oxygène (carbone organique, oxygène dissous...)	- Régime hydrologique des cours d'eau
- Invertébrés (insectes, mollusques, crustacés, ...) : Indice Biologique Global Normalisé (IBGN)	- Nutriments (azote et phosphore)	- Continuité écologique
- Poissons : Indice Poisson en Rivières (IPR)	- Température, la salinité et le pH	- Conditions morphologiques
	- Polluants spécifiques synthétiques (5 herbicides) et non synthétiques (4 métaux)	

L'état chimique est déterminé au regard du respect des normes de qualité environnementales (NQE) par le biais de valeurs seuils. Deux classes sont définies : bon (respect) et pas bon (non-respect). 41 substances sont contrôlées : 8 substances dites dangereuses (Annexe IX de la DCE) et 33 substances prioritaires (Annexe X de la DCE).

La carte présentée Figure 26 montre que l'état écologique et l'état chimique (pour l'année 2009) des masses d'eau sont majoritairement de moyenne voire de mauvaise qualité sur le bassin versant de la Vilaine.

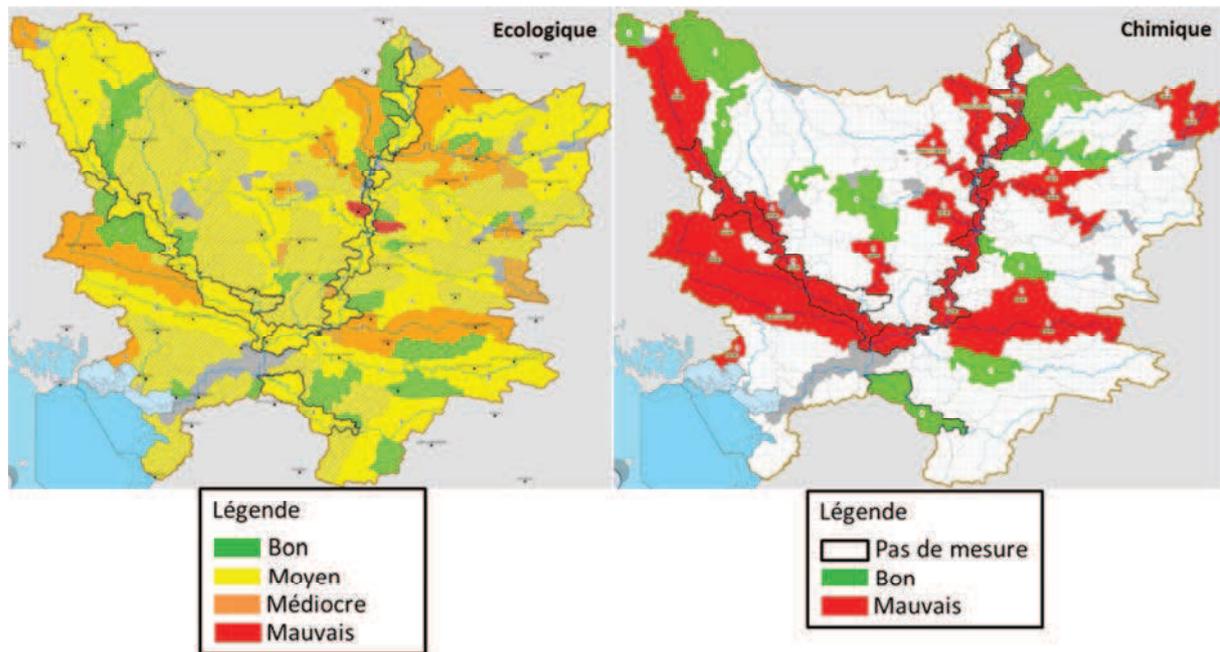


Figure 26 : Etats écologique et chimique des masses d'eau sur le bassin versant de la Vilaine en 2009 (SAGE Vilaine, 2010)

2.4.3. Principales pressions sur le bassin versant de la Vilaine

2.4.3.1. Pressions domestiques

- **Population**

En 2007, la population totale du bassin versant de la Vilaine représentait 1,3 millions d'habitants. Elle se répartit tout d'abord autour du noyau de l'agglomération rennaise, soit 663 214 habitants (INSEE, 2009) (Figure 27). Des zones plus denses se retrouvent également au niveau du réseau des villes moyennes telles que Vitré, Redon et Châteaubriant. Rennes, Vitré et Redon sont traversées par la Vilaine. A l'exception de ces zones urbaines, la moitié des communes du bassin de la Vilaine ont une densité inférieure à 50 habitants/km² (SAGE Vilaine, 2010).

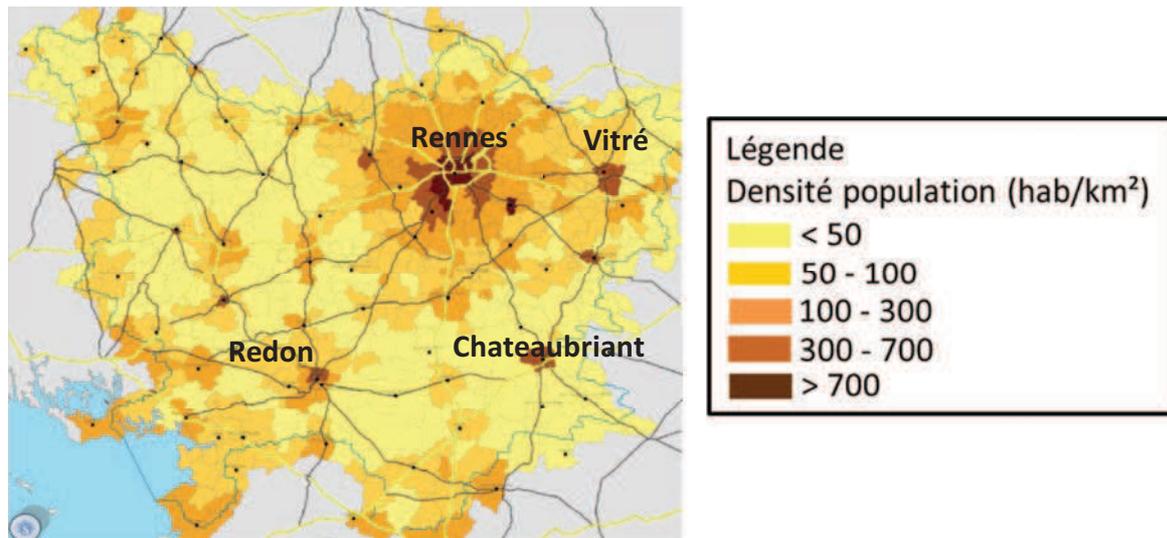


Figure 27 : Densité de population par commune en 2007 (Source : SAGE Vilaine, 2010)

- Assainissement

Le système d’assainissement urbain (incluant les raccordements d’industriels) du bassin versant de la Vilaine comporte au total 428 stations d’épuration (STEP), représentant une capacité épuratoire de près de 1 800 000 équivalents habitant (EH), soit environ 270 millions m³/j. Plus de la moitié des STEP ont une capacité inférieure à 1 000 EH (Figure 28). Les filières de traitement utilisées sont le lagunage pour la majorité des STEP d’une capacité inférieure à 2 000 EH puis les boues activées pour plus de 80% des autres STEP (SAGE Vilaine, 2010).

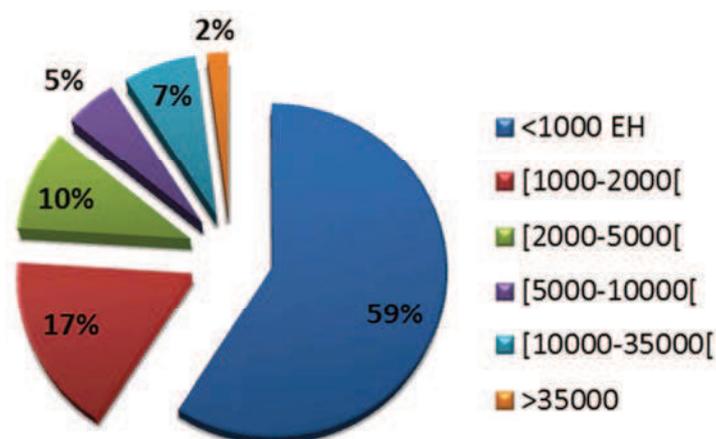


Figure 28 : Capacité des stations d’épuration du bassin versant de la Vilaine (Source : SAGE Vilaine, 2010)

Partie 2 : Matériel et méthode

Trois principales STEP se distinguent par leur capacité épuratoire importante : en amont du bassin versant de la Vilaine, à Vitré (34 500 EH), à Rennes (360 000 EH) puis en aval à Redon (24 500 EH).

Les flux d'azote, de phosphore et de DBO (demande biologique en oxygène) liés aux rejets domestiques et industriels raccordés aux stations d'épuration se retrouvant dans le milieu naturel ont été calculés par bassin versant par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne par rapport aux données collectées dans le cadre de l'auto-surveillance (SAGE Vilaine, 2010). Pour ces trois paramètres, les flux les plus élevés sont retrouvés sur les six zones ou bassins versants suivants : l'agglomération rennaise, le Meu, la Seiche, l'Oust amont, la Vilaine amont et le littoral (Figure 29).

Concernant l'azote, sur le bassin littoral et les bassins de la Vilaine amont, du Meu, de l'Oust amont et de la Seiche les flux sont compris entre 90 et 120 kg par jour. Pour le phosphore, le littoral est le plus impacté avec des flux supérieurs à 20 kg/j. Les quatre autres bassins sont également impactés à hauteur de 15 à 20 kg/j.

Enfin concernant la DBO, les bassins de l'Oust amont et de la Vilaine amont (incluant Rennes) rejettent entre 80 et 120 kg/j de DBO. Les quatre autres sont également impactés avec des flux compris entre 60 et 80 kg/j (SAGE Vilaine, 2010).

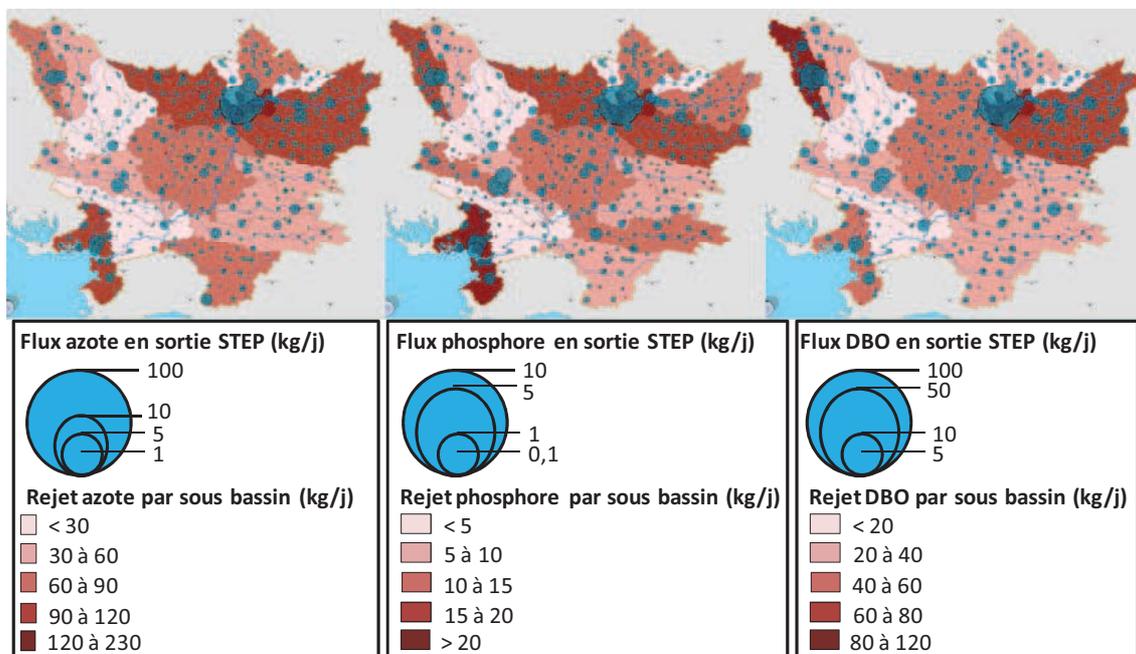


Figure 29 : Flux d'azote, de phosphore et de DBO issus de l'assainissement domestique (et industriels raccordés) en 2008 (source : SAGE Vilaine, 2010)

2.4.3.2. Pressions agricoles

- **Exploitation agricole et Surface Agricole Utile (SAU)**

La Bretagne est la première région agricole française. La Bretagne utilise 60 % de son territoire (soit 1 658 101 ha) à des fins agricoles. L'élevage est l'activité prépondérante pour 70 % des exploitations (Beauverger, 2012). La culture fourragère est par conséquent très développée dans la région. La culture maraîchère vient en deuxième position. Chaque année, plus d'un million de tonnes de légumes (chou-fleur, tomate, artichaut, etc.) sont produits pour le marché du frais, la transformation et l'exportation (Beauverger, 2012). Le nombre d'exploitations agricoles a chuté entre 1955 (197 368 exploitations) et 2007 (37 657). Dans le même temps, la surface agricole utile moyenne a augmenté (de 10 ha en 1955 à 44 ha en 2007). Les données statistiques sur l'élevage et les différentes surfaces agricoles sont présentées en Annexe 6.

- **Problématique des nitrates et des Zones en Excédent Structurel (ZES)**

La totalité des territoires du bassin versant de la Vilaine est en zone vulnérable, zone où les valeurs limites européennes de concentration en nitrate (fixées par la Directive 91/676/CEE) dans les eaux superficielles destinées à la production d'eau potable, sont dépassées (> 50 mg/L) ou menacent de l'être. La réglementation est détaillée en Annexe 7.

La Directive nitrate (Directive 91/676/CEE, 1991) préconise de délimiter, à l'intérieur des zones vulnérables, des zones où les risques de pollution des eaux sont suffisamment importants pour nécessiter des réponses spécifiques. Les textes de transposition en France (notamment l'Arrêté du 22 novembre 1993) de cette directive classent les parcelles selon la quantité d'azote d'origine animale apportée par les effluents d'élevage ou épandue par les animaux eux-mêmes par hectare de surface agricole épandable (soit la surface potentiellement épandable plus la surface pâturée non épandable) et par an. Si les parcelles dépassent les 170 kg N/ha, elles sont classées en Zone d'Excédent Structurel (ZES) et des mesures doivent être mises en place afin de résorber cette quantité d'azote.

Partie 2 : Matériel et méthode

A noter que sur le bassin de la Vilaine, en 2000, 38 cantons en excédent structurel avaient un objectif de résorption de 15 500 tonnes pour l'ensemble des cantons. En 2009, un volume de 10 586 tonnes a été résorbé soit 68% de l'objectif (SAGE Vilaine, 2010).

Selon les données du Service Régional de l'Information Statistique et Economique (SRISE) Bretagne et Pays de Loire, entre 2000 et 2006, la diminution de la production d'azote organique sur l'ensemble bassin versant est de l'ordre de 7,5% et celles des Surfaces Potentiellement Epanrables de 2,1% (SAGE Vilaine, 2010). Ainsi la pression azotée moyenne passe de 167 kg N/ha SPE à 158 kg N/ha SPE. Cette légère diminution concerne la majorité du bassin versant de la Vilaine, exceptés quelques cantons, notamment aux environs de Rennes et sur la partie aval de l'Oust (Figure 30).

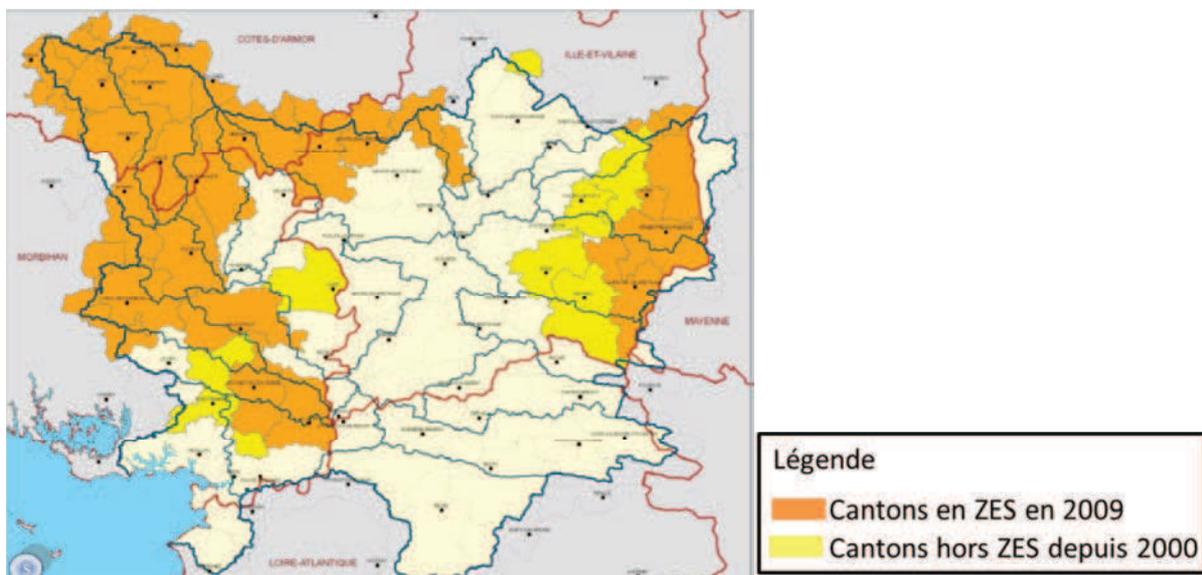


Figure 30 : Zones du bassin de la Vilaine en Excédent Structurel (ZES) en 2009 (SAGE Vilaine, 2010)

- **Problématique des produits phytosanitaires**

En 2010, la Cellule d'Orientation Régionale pour la Protection des Eaux contre les Pesticides (CORPEP) a établi une carte de risque de transfert phytosanitaire en Bretagne, présentée en Figure 31 (CORPEP, 2010). Elle représente le risque de contamination des eaux par les produits phytosanitaires exprimé en trois niveaux : risque faible, risque moyen et risque fort. Ce travail a été réalisé conformément au document élaboré par la CORPEN (Comité d'Orientation pour des Pratiques agricoles respectueuses de l'Environnement) donnant des

Partie 2 : Matériel et méthode

éléments méthodologiques pour un diagnostic régional de la contamination des eaux liés à l'utilisation des produits phytosanitaires (CORPEN, 2003).

Le risque phytosanitaire est obtenu par le croisement du risque de transfert (ou coefficient de vulnérabilité) des produits phytosanitaires et de la pression d'utilisation (ou coefficient de pression) des produits phytosanitaires en fonction des cultures. Le coefficient de vulnérabilité caractérisant ce transfert est obtenu en prenant en compte la nature du sous-sol, la teneur en matière organique des sols ainsi que l'importance du drainage (CORPEN, 2003). En effet, en Bretagne, le ruissellement est homogène mais il est plus ou moins modifié par la nature du substrat. Le schiste favorise des étiages prononcés et des dynamiques de nappe fortes, impliquant des dilutions moindres, des déstockages plus prononcés, à l'opposé des substrats granitiques (CORPEP, 2010). La pression d'utilisation des produits phytosanitaires a été obtenue grâce aux données du recensement agricole 2000 en appliquant différents coefficients selon les cultures (grandes cultures, légumes ou prairies) (CORPEP, 2010).

Sur le bassin versant de la Vilaine, le risque phytosanitaire est hétérogène. En effet, le risque est moyen voire fort sur les parties amont et médiane du bassin ainsi que sur le bassin versant de l'Oust alors que la partie aval du bassin versant de la Vilaine présente un risque faible.

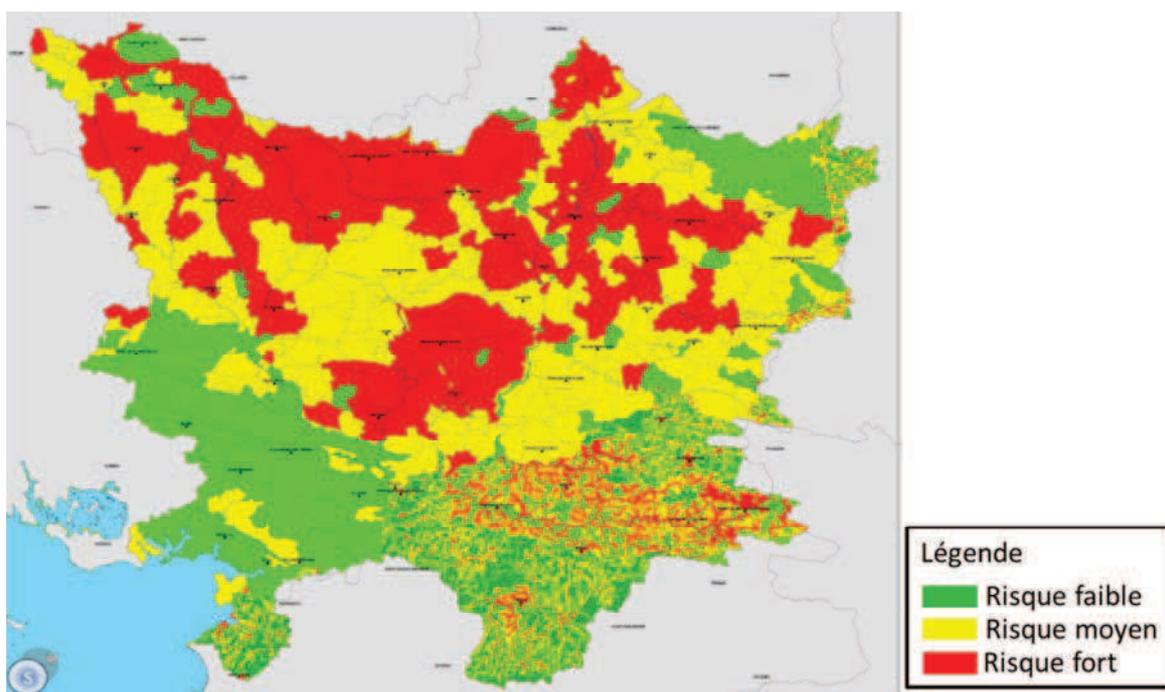


Figure 31 : Risque phytosanitaire sur le bassin versant de la Vilaine (CORPEP, 2010)

Partie 2 : Matériel et méthode

- **Prélèvements d'eau agricoles**

Les prélèvements d'eau pour une utilisation agricole sont quasi exclusivement des prélèvements de surface. S'ils représentent la part quantitativement la plus faible des volumes totaux prélevés sur le bassin, soit environ 2,5 millions de m³/an, ils sont concentrés sur la période d'étiage (de mai à octobre) où la ressource est la plus fragile. 180 points de captage ont été recensés, répartis de manière relativement homogène sur le bassin, avec des volumes unitaires compris entre 10 000 m³/an et 100 000 m³/an (SAGE Vilaine, 2010).

Par ailleurs, n'ont été recensés jusqu'ici que les prélèvements soumis à redevance par l'Agence de l'eau. Les volumes globaux destinés à l'irrigation sont donc sous-estimés, sans savoir dans quelles proportions.

2.4.3.3. Pressions industrielles (hors zones urbaines)

Les bassins de la Vilaine (amont et aval), du Meu et de la Seiche sont les plus impactés par les flux de pollution des industriels isolés (Figure 32). Concernant l'azote réduit, un flux supérieur à 80 kg/j est retrouvé sur le bassin de la Vilaine amont puis entre 60 et 80 kg/j sur le bassin du Meu. Pour les matières phosphorées, les bassins de la Seiche et de la Vilaine amont sont les plus impactés avec des flux compris entre 20 et 30 kg/j ainsi que la Vilaine amont, entre 15 et 20 kg/j. Pour les matières oxydables, les bassins de la Seiche et de la Vilaine amont sont concernés par un flux supérieur à 400 kg/j, les bassins du Meu et de la Vilaine aval sont également impactés avec un flux compris entre 300 et 400 kg/j (SAGE Vilaine, 2010).

De plus, les prélèvements industriels représentent environ 10 millions m³/an sur l'ensemble du bassin. Ils peuvent représenter localement une pression importante sur la ressource en eau de surface. Par exemple, sur l'Oust, l'usine Entremont représente à elle seule plus de la moitié des prélèvements industriels totaux (SAGE Vilaine, 2010).

De la même façon que pour l'irrigation, n'ont été recensés que les prélèvements soumis à redevance par l'Agence de l'eau, ce qui induit une sous-estimation du nombre de captages et du volume total prélevé.

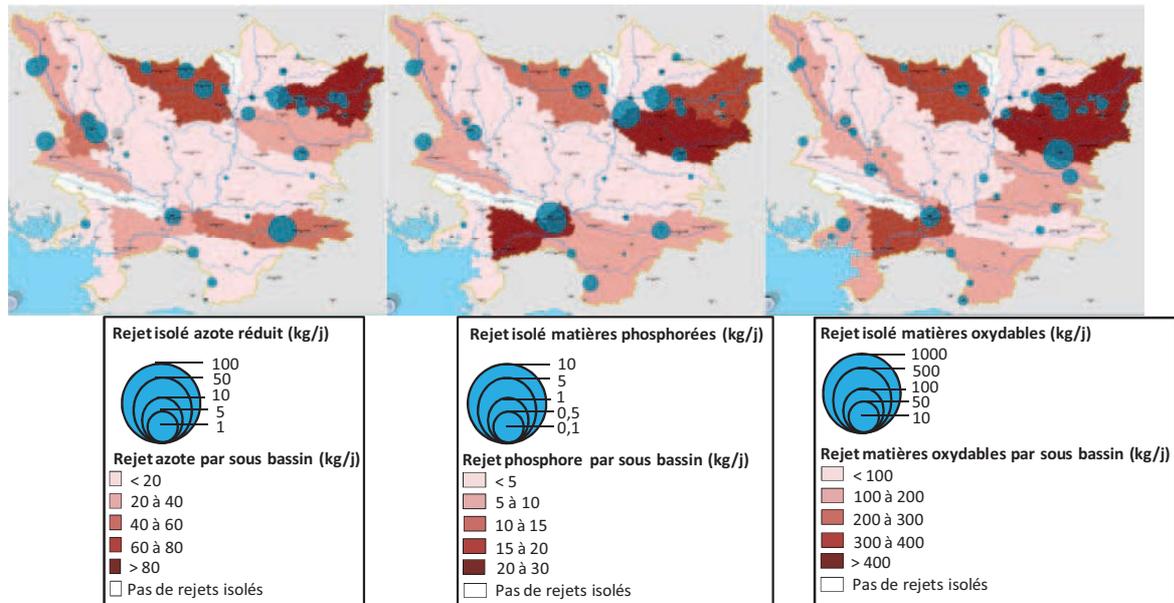


Figure 32 : Rejets isolés des industries sur le bassin de la Vilaine en 2007 : Azote réduit, matières phosphorées et matières oxydables (source : SAGE Vilaine, 2010)

2.4.3.4. Alimentation en eau potable

- Prélèvements sur le bassin de la Vilaine

Les prélèvements d'eau utilisés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine représentent environ 68 millions de m³ par an, soit plus de 80% des volumes totaux prélevés sur le bassin, les 20% restant étant utilisés dans les domaines agricole et industriel. Les captages souterrains sont les plus nombreux (plus de 200) mais ne totalisent que 30% des volumes destinés à la production d'eau potable (20,5 millions de m³ par an). Les captages superficiels pour la production d'eau potable sont moins nombreux (25 recensés sur le bassin) pour un volume global beaucoup plus important, 66 millions de m³ par an. Les trois principaux captages superficiels, présentés Figure 33, sont ceux de Férel (partie sud du bassin), de la Chèze (agglomération rennaise) et de la Vilaine amont (Vitré/Chateaubourg). Ils totalisent plus de 30 millions de m³ par an, soit plus de 40% des volumes totaux utilisés pour la production en eau potable (SAGE Vilaine, 2010). Enfin notons qu'une des causes principales de l'abandon de captages (en rouge Figure 33) en Bretagne est la présence de nitrates en concentration trop élevée (SAGE Vilaine, 2010).

La répartition des prélèvements dans l'année est variable suivant la position du captage et le secteur alimenté. Dans la partie sud, principalement côtière et touristique, les pics de

Partie 2 : Matériel et méthode

consommation surviennent pendant la période estivale alors que dans l'agglomération rennaise cette période correspond à une période creuse avec le départ des étudiants, qui représente 20,6% de la population rennaise (SAGE Vilaine, 2010).

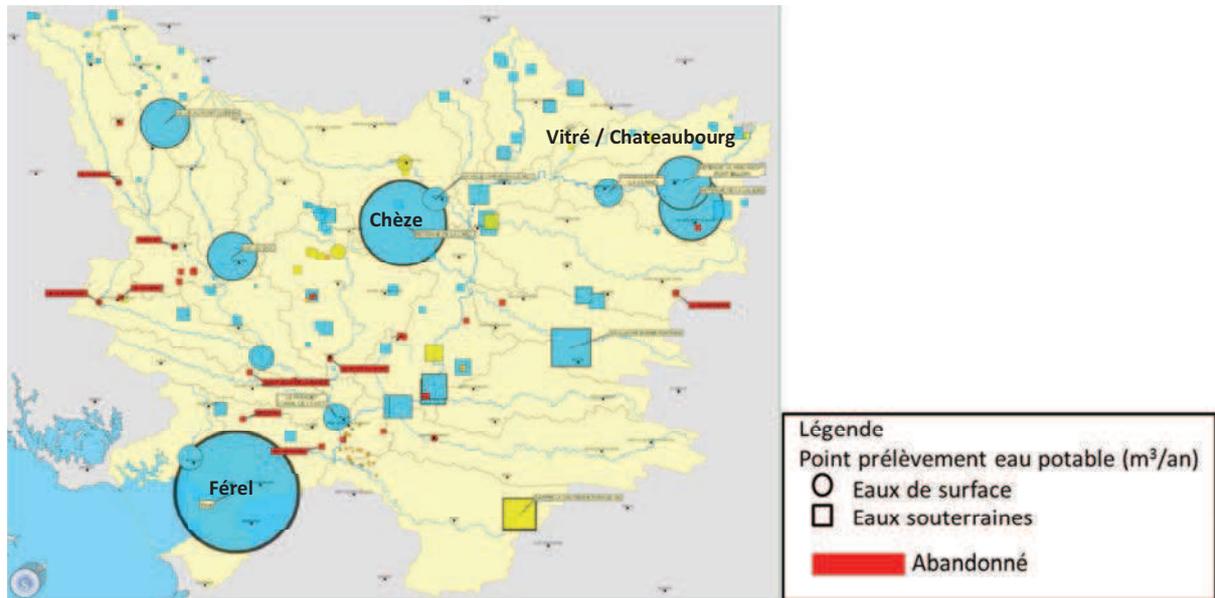


Figure 33 : Points de prélèvements d'alimentation pour la production en eau potable en 2009 (source : SAGE Vilaine, 2010)

- **Filière de traitement actuelle de l'Usine des eaux du Drézet**

L'Usine des eaux du Drézet, située près de l'embouchure de la Vilaine sur la commune de Férel dans le Morbihan, est la plus importante station du bassin versant de la Vilaine, en termes de capacité nominale de production (1 million de m³ par jour). Elle traite les eaux de la Vilaine retenues par le barrage d'Arzal et fournit en eau potable un vaste périmètre qui s'étend de la région de Vannes à La Baule et Saint Nazaire en passant par Redon et dans un futur proche Rennes (Figure 34). La gestion de cette unité de production est actuellement déléguée au Service des eaux de la Presqu'île Guérandaise (SEPIG), filiale du groupe SAUR.

Partie 2 : Matériel et méthode



Figure 34 : Zones de distribution de l'eau potable produite par l'Usine des Eaux du Drézet

La première tranche de l'usine, opérationnelle en 1972 avait une capacité nominale de 38 000 m³/j. Puis en 1976 et 1991 la seconde et la troisième tranche ont été mises en service multipliant par plus de 30 la capacité de production. Initialement conçue sous la forme d'une filière classique (chloration, décantation, reminéralisation à la chaux, filtration sur sable puis désinfection) la filière a été continuellement améliorée par de nouvelles tranches pour répondre aux nouvelles exigences de qualité. La filière actuelle est présentée en Figure 35.

Partie 2 : Matériel et méthode

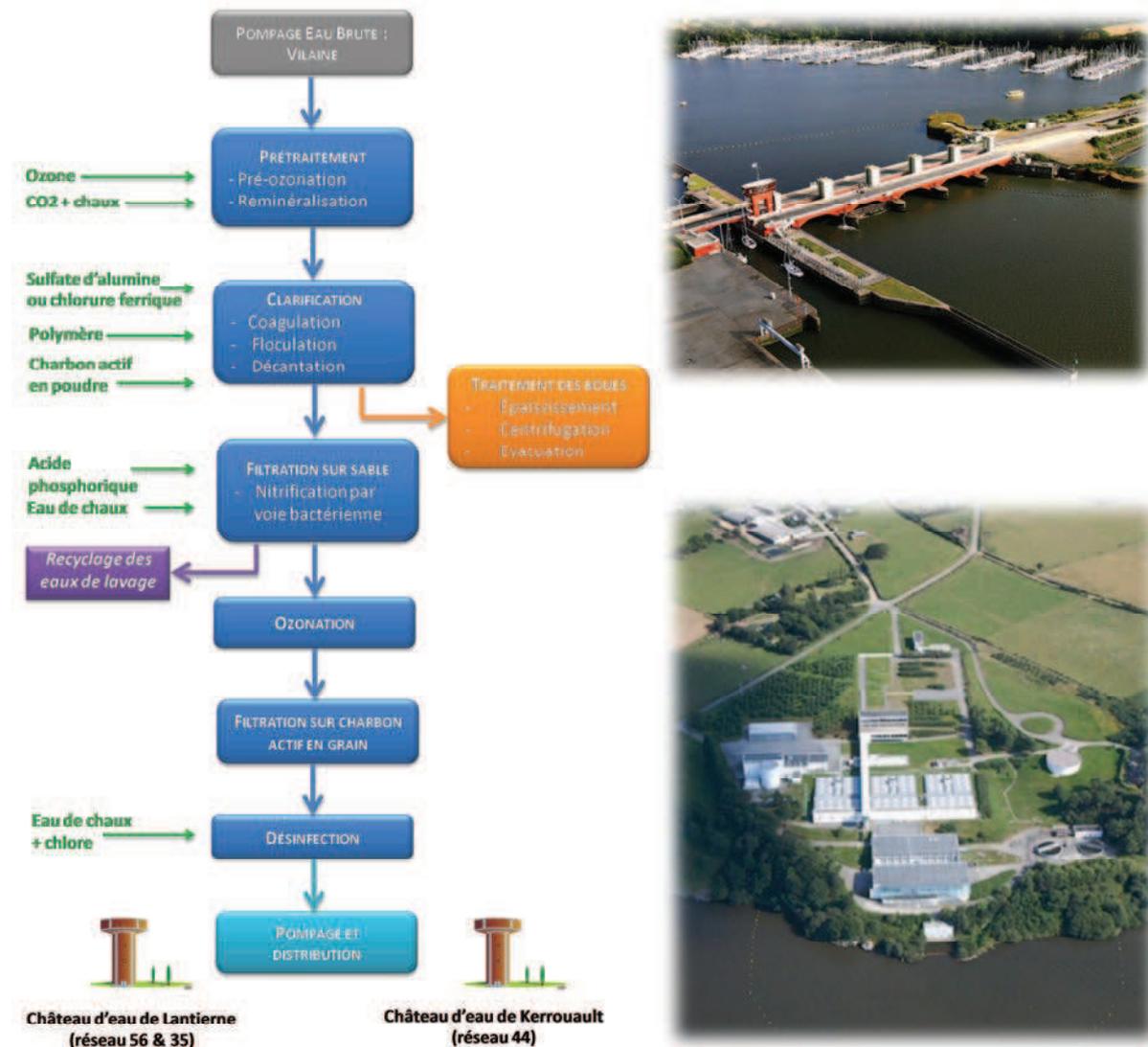


Figure 35 : Synoptique de l'usine des eaux du Drézet

- **Procédé de traitement en développement : CarboPlus® P**

L'Usine des eaux du Drézet possède également un centre de recherche Saur R&D permettant de tester les procédés de traitement développés à l'échelle pilote adaptés à l'eau de la Vilaine. Parmi ceux-ci, le procédé de traitement CarboPlus® P a pour but d'améliorer l'élimination des micropolluants (pesticides, pharmaceutiques) présents dans la ressource. Le procédé permet aussi de réduire la teneur en matière organique pour atteindre les 2mg/L de COT imposé (Directive 98/83/CE, 1998), l'intérêt étant aussi d'éviter la formation de trihalométhanes (THM) dans le réseau de distribution.

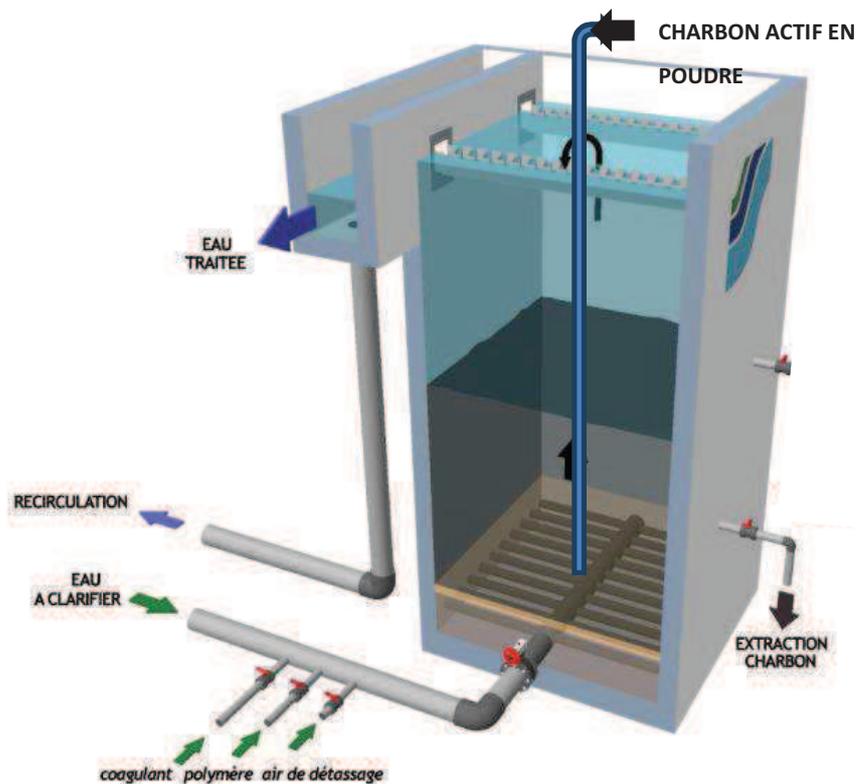


Figure 36 : Carboplus[®] P

Le pilote de traitement par charbon actif à lit fluidisé est un réacteur compact de 4 m de hauteur qui permet à la fois la mise en contact de l'eau avec le charbon, mais également leur séparation (Figure 36). L'eau issue de la clarification est introduite au bas du réacteur au moyen d'une rampe d'injection afin de répartir uniformément le flux sur toute la surface du réacteur. L'eau entre alors en contact avec le lit de charbon actif fluidisé (CAF) est ainsi affinée et évacuée en surverse.

Le lit de CAF est constitué de floccs de charbon actif coagulé-floculé semblables aux floccs de clarification. Le lit est maintenu à mi-hauteur de la colonne grâce à un système de purge. Du CAP neuf est injecté en continu au bas du réacteur afin d'être capté par le lit de CAF et une partie du CAF usagé est extraite périodiquement afin de maintenir une masse constante dans le réacteur. Un coagulant (chlorure ferrique) et un polymère (Praestol 2540 TR) sont injectés en amont à l'aide d'une rampe d'injection.

Ainsi le renouvellement et l'extraction du charbon permettent d'atteindre des concentrations dans le lit de 4 à 8 g/L et des temps de contact compris entre 5 et 15 jours.

Partie 2 : Matériel et méthode

Carboplus[®] P est un procédé flexible qui peut facilement s'adapter aux pics de pollution grâce au réglage de 2 paramètres :

- ✓ la dose de renouvellement en CAP
- ✓ le « CT », c'est-à-dire la concentration (C) en CAF dans le réacteur multipliée par le temps de contact (T) entre l'eau et le CAF.

2.5. Expérimentations

Dans cette partie sont détaillées les expérimentations menées sur le bassin de la Vilaine ainsi qu'à l'Usine des eaux du Drézet.

2.5.1. Campagnes

2.5.1.1. Choix des stations de prélèvement

Suite à la première phase d'étude sur l'occupation du sol du bassin versant de la Vilaine (§ 2.4), 31 stations ont été choisies afin de permettre la prise en compte des influences urbaine, agricole et industrielle qui s'exercent sur le bassin de la Vilaine (Figure 37). Il s'agit de quinze stations localisées sur la Vilaine (V) et quinze autres situées sur ses sept affluents principaux : Cantache (C), Ille (I), Flume (F), Meu (M), Seiche (S), Aff (Af), Arz (Ar), Oust (O) et Isac (Is), puis la dernière (V31) en sortie de l'usine de production d'eau potable du Drézet.

Partie 2 : Matériel et méthode

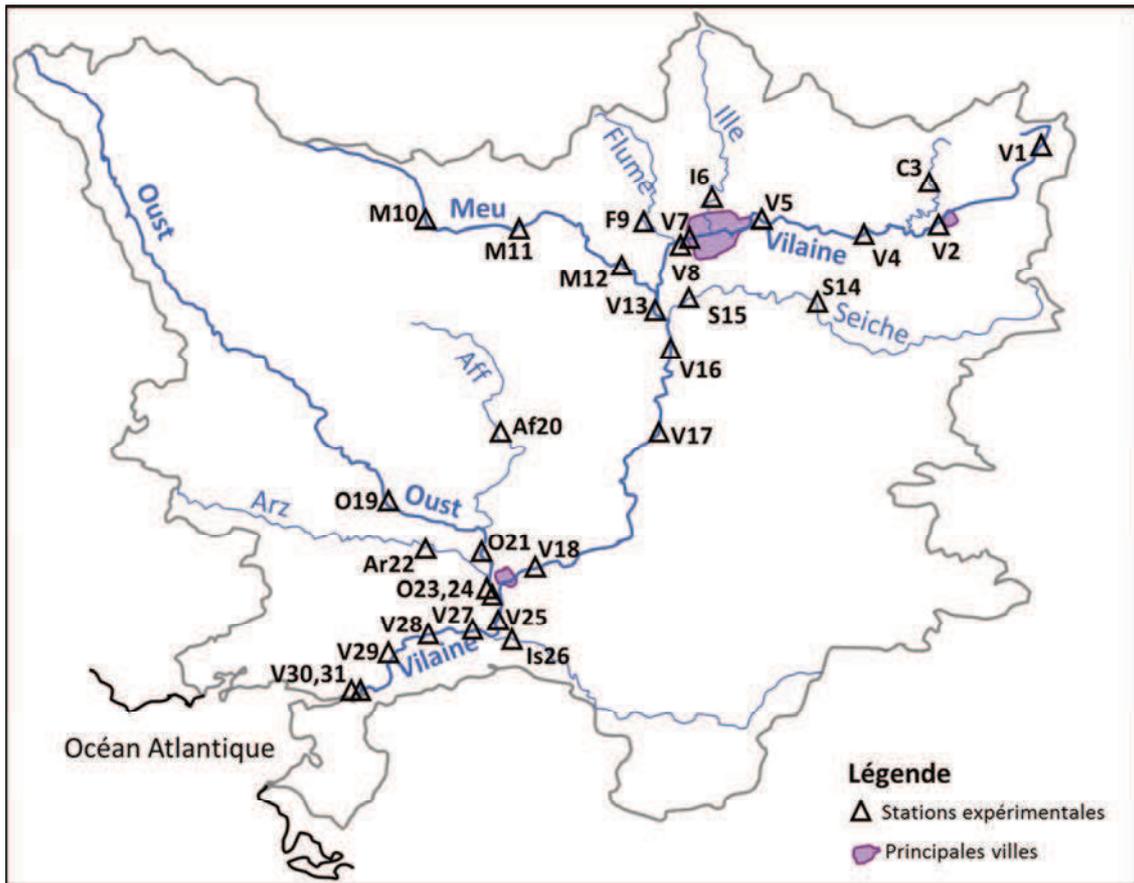


Figure 37 : Localisation des stations de prélèvement sur le bassin de la Vilaine

Chaque station de prélèvements a fait l'objet d'une prospection. Un premier repérage a été effectué à partir des cartes IGN, puis un deuxième directement sur le terrain pendant trois jours, le 26 mai 2010 pour la partie sud du bassin versant et les 2 et 3 juin 2010 pour la partie nord, afin de :

- ✓ vérifier l'accès aux stations avec éventuellement la présence de ponts, ou vérifier l'accès aux berges ;
- ✓ vérifier la présence d'un emplacement pour le stationnement des véhicules ;
- ✓ vérifier la sécurité des lieux ;
- ✓ noter toutes observations sur le cours d'eau et sur l'environnement alentour ;
- ✓ prendre des photos des lieux et du cours d'eau ;
- ✓ recenser les coordonnées GPS des points.

Partie 2 : Matériel et méthode

Ainsi sur les 31 stations répertoriées, 19 prélèvements ont pu se faire à partir d'un pont et 11 sur berges, le dernier prélèvement s'effectuant directement dans le bassin de chloration en fin de filière de traitement de l'usine des eaux du Drézet.

Le Tableau 10 présente :

- ✓ la nomenclature des stations ;
- ✓ leurs coordonnées GPS recensées à l'aide de Géoportail (<http://www.geoportail.gouv.fr>) ;
- ✓ la justification du choix de la station : sur le bassin versant de la Vilaine, l'impact agricole est dominant mais localement les activités urbaines et industrielles peuvent également affecter la qualité de l'eau (§ 2.4) ;
- ✓ la distance euclidienne entre la station de prélèvement et la station de mesure du débit la plus proche (identifiées grâce aux coordonnées GPS fournies sur la Banque Hydro) ;
- ✓ le mode de prélèvement (d'un pont, d'une berge ou à pied).

Cinq stations de débit ont été choisies afin d'avoir une vue globale des conditions hydrologiques du bassin versant de la Vilaine : SD7 (en amont du bassin), SD11 ou SD15 (en aval du bassin) selon la disponibilité des données (respectivement pour C1, C2 et C6 et pour C3, C4 et C5), SD9 (sur le Meu, principal affluent en amont du bassin) et SD12 (sur l'Oust, principal affluent en aval du bassin).

Tableau 10 : Description des 31 stations de prélèvements (*Source : Banque Hydro)

STATION	LIEU	COORDONNÉES GPS		JUSTIFICATION DU CHOIX DE LA STATION	DISTANCE STATION DÉBIT (SD)*	MODE DE PRÉLÈVEMENT
		O	N			
V1	Juvigné	01°03'30''	48°11'12''	Source – « Référence »	SD1 0 km	Pont
V2	Aval Vitré – Lieu-dit : La Roche	01°14'30''	48°06'54''	Impact urbain	SD2 2 km	Berge ou à pied
C3	Montreuil sous Pérouse	01°13'20''	48°09'08''	Impact agricole	SD3 2 km	Pont
V4	Chateaubourg	01°22'38''	48°06'13''	Bilan confluence Cantache/Vilaine	SD4 3 km	Pont
V5	Acigné	01°32'06''	48°07'51''	Impact urbain – Amont Rennes	SD5 4 km	Pont ou à pied
I6	Rennes	01°41'09''	48°07'04''	Impact agricole	SD6 30 km	Pont
V7	Rennes – Stade	01°42'57''	48°06'22''	Impact urbain – Bilan avant STEP Rennes	SD7 0 km	Pont
V8	Apigné	01°44'51''	48°05'40''	Impact urbain – Bilan après STEP Rennes	SD7 4 km	Berge
F9	La Janais	01°44'55''	48°06'18''	Impact agricole	SD8 10 km	Pont
M10	Travan	01°59'27''	48°08'12''	Impact agricole et urbain – amont Montfort s/ Meu	SD9 4 km	Pont
M11	Talensac	01°55'19''	48°06'50''	Impact urbain et industriel	SD9 4 km	Pont
M12	Bury	01°48'18''	48°02'47''	Impact agricole – Bilan BV Meu	SD9 18 km	Pont
V13	Pont Réan	01°46'31''	48°00'10''	Bilan confluence Meu/Vilaine	SD7 20 km	Pont
S14	Amanlis	01°30'25''	48°01'20''	Impacts agricole et industriel	SD10 25 km	Pont
S15	Bruz	01°45'31''	48°00'45''	Impacts agricole et industriel – Bilan BV Seiche	SD10 4 km	Pont
V16	Laillé	01°44'55''	47°58'19''	Bilan confluence Seiche/Vilaine	SD11 2 km	Pont

Partie 2 : Matériel et méthode

Tableau 10 (fin) : Description des 31 stations de prélèvements (*Source : Banque Hydro)

STATION	LIEU	COORDONNÉES GPS		JUSTIFICATION DU CHOIX DE LA STATION	DISTANCE STATION DÉBIT (SD)*	MODE DE PRÉLÈVEMENT
V17	Boeuvres	01°50'21''	47°46'29''	Point intermédiaire zone nord et sud du BV	SD11 30 km	Berge
V18	Grand Pas	02°02'07''	47°40'20''	Impact urbain – Amont Redon	SD11 16 km	Berge
O19	Saint Martin sur Oust	02°15'51''	47°44'44''	Impacts agricole et industriel	SD12 0 km	Pont
Af20	La villebeau	02°05'35''	47°46'51''	Impacts agricole et industriel	SD13 8 km	Pont
O21	Saint Perreux	02°06'14''	47°39'53''	Bilan confluence Aff/Oust	SD12 24 km	Pont
AR22	Bonard	02°07'12''	47°39'37''	Impact agricole	SD14 30 km	Pont
O23	Aucfer	02°06'30''	47°38'31''	Bilan confluence Arz/Oust – Amont STEP Redon	SD12 27 km	Berge
O24	Aucfer	02°06'11''	47°38'06''	Impact urbain – Aval STEP Redon	SD12 28 km	Pont
V25	Rieux	02°05'28''	47°36'01''	Bilan aval redon	SD15 5 km	Berge
Is26	Théhillac	02°06'05''	47°34'39''	Impact agricole	SD16 15 km	Berge
V27	Cran	02°07'41''	47°34'51''	Bilan confluence Isac/Vilaine	SD15 0 km	Berge
V28	Béganne	02°12'22''	47°35'21''	Point amont usine eau potable	SD15 15 km	Berge
V29	La Roche Bernard	02°18'20''	47°31'15''	Point amont usine eau potable	SD15 20 km	Berge
V30	Férel – Drézet	02°21'33''	47°30'13''	Entrée usine eau potable	SD15 28 km	Berge
V31	Férel – Drézet	-	-	Sortie usine eau potable	-	-

2.5.1.2. Caractéristiques du bassin versant d'influence de chaque station

Afin de caractériser le bassin versant d'influence en amont des stations, la base de données sur l'occupation du sol, CORINE Land Cover (MEDDE, 2006), a été exploitée grâce à un logiciel de Système d'Information Géographique, ArcGIS. Cette caractérisation permet également de compléter le choix de chaque station de prélèvement (§ 2.4).

Le Tableau 11 (stations sur la Vilaine) et le Tableau 12 (stations sur les affluents) présentent la distance à la source, la surface totale du bassin versant pour chaque station puis la répartition de cette surface selon 3 types d'occupation du sol : territoires artificialisés, territoires agricoles et forêts et milieu semi-naturels.

Le premier type, territoires artificialisés, comprend :

- ✓ Les zones urbanisées
- ✓ Les zones industrielles ou commerciales et les réseaux de communication (réseaux routier et ferroviaire, aéroports)
- ✓ Les mines, décharges et chantiers
- ✓ Les équipements sportifs et de loisirs
- ✓ Ensuite, les territoires agricoles comprennent :
 - ✓ Les terres arables
 - ✓ Les cultures permanentes (vergers et petits fruits)
 - ✓ Les prairies
 - ✓ Les zones agricoles hétérogènes (systèmes culturaux et parcellaires complexes, surfaces agricoles interrompues par des espaces naturels)
- ✓ Enfin le dernier type, forêts et milieux semi-naturels, est constitué :
 - ✓ Des forêts de feuillus, de conifères et des forêts mélangées
 - ✓ Des milieux à végétation arbustive et/ou herbacée (pelouses et pâturages naturels, landes et broussailles, forêts et végétation arbustive en mutation)

D'après la répartition des surfaces, le territoire du bassin versant de la Vilaine est à dominante agricole, de 70 à 97% selon les stations. Les forêts sont présentes surtout sur la partie aval du bassin (11 à 26%), mais également sur le bassin versant du Meu (11 à 18%) et au niveau de la ville de Rennes (10 à 15%). Les territoires artificialisés sont présents dans des

Partie 2 : Matériel et méthode

proportions relativement plus faibles, de 0,3 à 9,1%, avec les pourcentages maximaux aux alentours de la ville de Rennes.

Tableau 11 : Caractéristiques du bassin versant d'influence de chaque station sur la Vilaine

Nom	Distance à la source (km)	Surface totale (en km ²)	Répartition de la surface (en %)		
			Territoires artificialisés	Territoires agricoles	Forêts et milieux semi-naturels
V1	14	46	0,3	96,6	2,7
V2	34	144	4,7	92,7	1,9
Confluence avec la Cantache (45 km)					
V4	54	537	4,8	88,7	5,5
V5	71	654	5,6	86,0	7,5
Confluence avec l'Ille (89 km)					
V7	91	1364	7,9	81,3	10,2
Confluence avec la Flume (93 km)					
V8	93	1371	8,3	80,9	10,1
Confluence avec le Meu (103 km)					
V13	107	2446	8,0	81,5	9,7
Confluence avec la Seiche (109 km)					
V16	112	3293	7,4	83,7	8,2
V17	144	4210	6,5	84,6	8,3
V18	173	5666	5,6	85,5	8,3
Confluence avec l'Oust (180 km)					
V25	186	9335	4,8	83,0	11,7
Confluence avec l'Isac (187 km)					
V27	189	10 111	4,7	83,2	11,7
V28	197	10 163	4,7	83,2	11,7
V29	210	10 394	4,6	83,1	11,7
V30	216	10 451	4,6	83,1	11,7

Tableau 12 : Caractéristiques du bassin versant d'influence de chaque station sur les affluents de la Vilaine

NOM	SURFACE TOTALE (EN KM ²)	RÉPARTITION DE LA SURFACE (EN %)		
		Territoires artificialisés	Territoires agricoles	Forêts et milieux semi-naturels
C3	72	1,5	94,3	2,9
I6	469	6,9	77,7	15,0
F9	136	9,1	89,3	1,6
M10	339	2,3	79,4	17,8
M11	496	3,6	81,4	14,8
M12	794	4,2	83,9	11,2
S14	524	2,8	93,0	3,9
S15	816	5,5	90,8	3,4
O19	2438	3,2	82,5	14,1
AF20 (Affluent de l'Oust)	545	3,4	70,4	25,9
O21	3258	3,4	80,0	16,5
AR22 (Affluent de l'Oust)	317	3,4	72,7	23,7
O23	3584	3,4	79,3	17,1
O24	3584	3,4	79,3	17,1
Is26	735	3,2	85,1	11,3

2.5.1.3. Conditions météorologiques et hydrologiques

Six campagnes de prélèvements ont été réalisées sur un nombre de points de prélèvements (précisé entre parenthèse) qui diffère en fonction des conditions climatiques. En effet, de manière générale les campagnes en période d'étiage ont pu être réalisées sur 2 jours sur la totalité des points (31) alors que pour les campagnes réalisées suite à des événements pluvieux, une sélection de points (13) a été faite afin de réaliser la campagne en une seule journée. La première campagne (C1, le 29 juin 2010), réalisée sur 11 points, a servi de campagne de repérage. Enfin lors de la dernière campagne (C6, le 9 octobre 2012), un point a été ajouté en amont de Rennes (V5) afin de réaliser une comparaison amont/aval de la ville.

Partie 2 : Matériel et méthode

Les campagnes en période d'étiage ont été réalisées :

- ✓ le 29 juin 2010 sur 11 points (C1)
- ✓ les 7 et 8 septembre 2010 sur 31 points (C2) ; notons cependant un taux de précipitation de 10mm en 24h lors du premier jour de prélèvement (Figure 40).
- ✓ les 29 et 30 mars 2011 sur 31 points (C3) ; notons que les taux de précipitation des jours précédents la campagne sont relativement faibles et qu'ils n'ont aucun impact sur le débit des cours d'eau (Figure 40).

Les campagnes suite à des événements pluvieux (> 10 mm en 24h) ont été réalisées :

- ✓ le 10 avril 2012 sur 13 points (C4)
- ✓ le 26 avril 2012 sur 13 points (C5)
- ✓ le 9 octobre 2012 sur 14 points (C6)

La chronologie des campagnes de prélèvements et les conditions climatiques pour chacune d'elles sont résumées Figure 38.

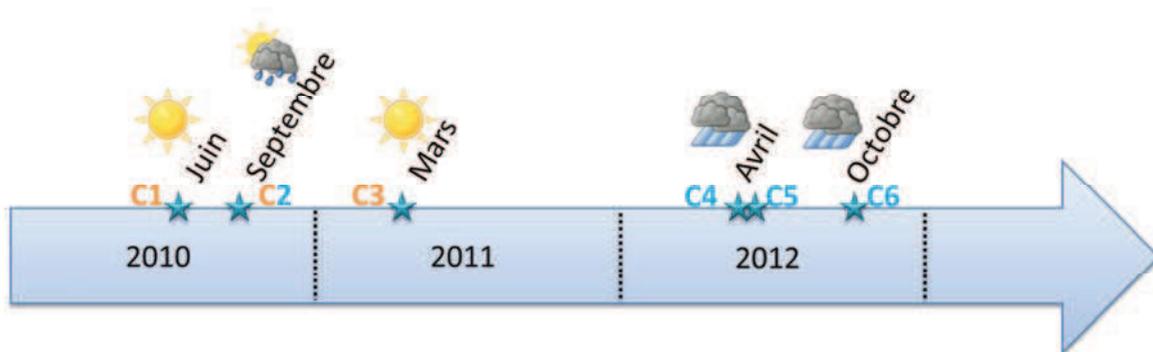


Figure 38 : Chronologie des campagnes de prélèvements

La publitèque de Météo France a permis d'obtenir les précipitations journalières avant et pendant les campagnes de prélèvements. Les données météo n'étant pas disponibles sur l'ensemble des 31 stations de prélèvements, deux stations météo ont été sélectionnées sur le bassin versant, en fonction de leur localisation :

- ✓ Une sur la partie nord du bassin versant : Rennes - Saint Jacques (10 km au sud de Rennes)
- ✓ Une sur la partie sud du bassin versant : Guémené-Penfao (20 km à l'est de Redon)

Partie 2 : Matériel et méthode

Il est aussi important de souligner que les taux de précipitation ne sont pas nécessairement homogènes sur l'ensemble de ce grand bassin versant (10500 km²) et que les conditions climatiques peuvent sensiblement changer d'une station à une autre puisque chaque campagne d'échantillonnage s'étend sur une (C1, C4, C5 et C6) voire 2 journées (C2 et C3).

Dans le cadre de notre étude, les débits journaliers ont été recensés sur 16 stations de mesure de débit du bassin de la Vilaine (Tableau 10, § 2.5.1.1.). Ces stations de mesure de débit ainsi que leur date de mise en fonctionnement sont présentées Figure 39.

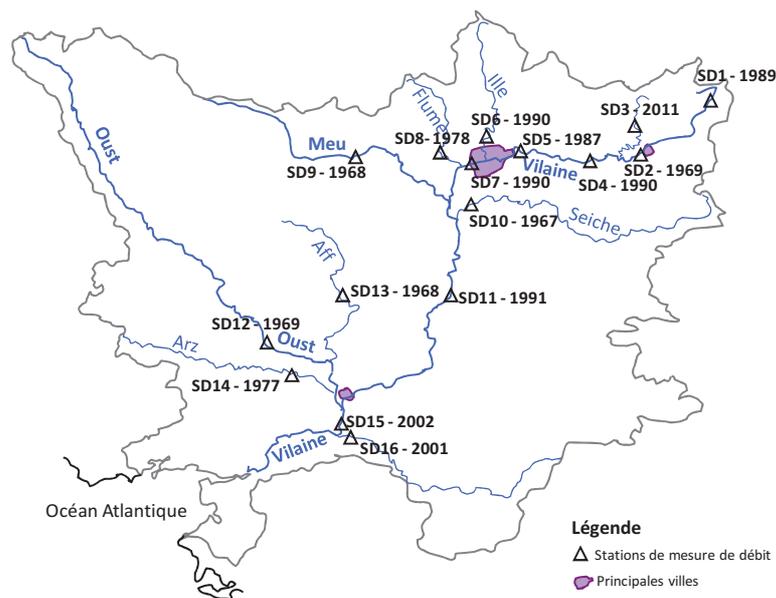


Figure 39 : Localisation et date de mise en fonctionnement des stations de mesure du débit sur le bassin de la Vilaine

Les courbes de débits journaliers et les taux de précipitation journaliers ont été superposés sur la Figure 40 afin de pouvoir observer les différentes conditions dans lesquelles ont été réalisées l'ensemble des campagnes de prélèvement.

Les taux de précipitation sont ceux recueillis sur les 2 stations Météo France : Rennes-Saint Jacques (en amont du bassin) et Guémené-Penfao (à l'aval du bassin).

Partie 2 : Matériel et méthode

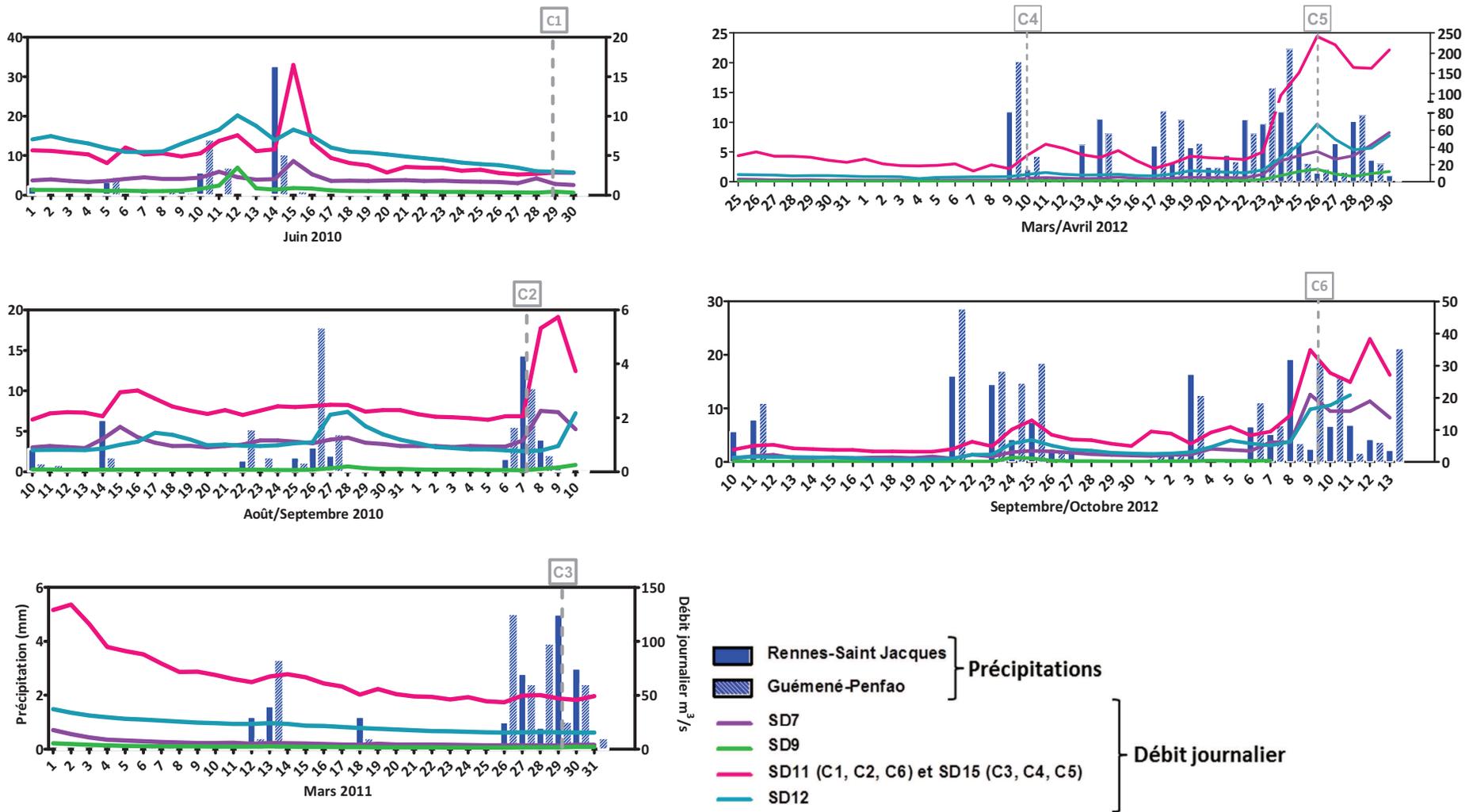


Figure 40 : Conditions hydrologiques et météorologiques des 6 campagnes de prélèvements

Partie 2 : Matériel et méthode

2.5.1.4. Paramètres et analyses

Toutes les analyses physicochimiques ont été effectuées lors des 4 premières campagnes (C1 à C4) puis lors de la dernière campagne (C6). Pendant la campagne C5, seuls le carbone organique total et le carbone organique dissous ont pu être analysés. Concernant les micropolluants organiques, les 63 pesticides et les 12 produits pharmaceutiques humains ont été analysés lors de 5 campagnes (C1 à C4 et C6) alors que les 10 produits pharmaceutiques vétérinaires ont été analysés lors des 3 campagnes C2, C4 et C6. Enfin, sur l'ensemble des campagnes de prélèvement (C1 à C6), les spectres UV ont été acquis.

Lors des campagnes C2 et C3, (respectivement les 7 et 8 septembre 2010 et les 29 et 30 mars 2011), les échantillons destinés à l'analyse des produits pharmaceutiques vétérinaires ont été congelés pendant respectivement 1 an et 9 mois afin de conserver les échantillons jusqu'à analyse.

2.5.2. Données historiques

2.5.2.1. Sélection des stations d'observation

Les données historiques Osur2 Web n'étant pas disponibles sur les 31 stations sélectionnées, 7 stations, présentées Figure 41, ont été choisies en raison du nombre de données disponibles sur les concentrations en pesticides ainsi que leur localisation stratégique sur le bassin de la Vilaine et sur les deux principaux sous-bassins versants du Meu et de l'Oust. Parmi les 7 stations, 3 sont situées dans la partie amont du bassin de la Vilaine (V1, V5, M10), 3 dans la partie aval (V18, O19 et V25), et 1 en aval de la STEP de Rennes (V8).

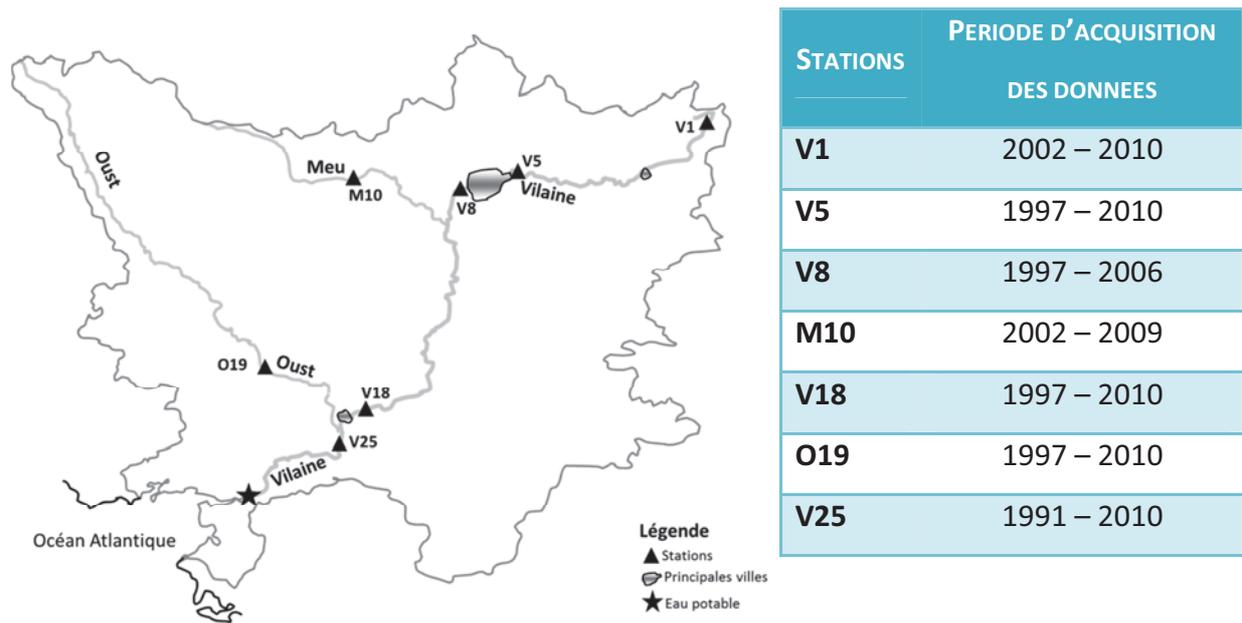


Figure 41 : Localisation des stations et périodes d'acquisition des données Osur2 Web

2.5.2.2. Sélection des pesticides

Parmi la centaine de pesticides analysés et répertoriés dans la base Osur2 Web, seules les molécules communes à la liste du LERES et avec une fréquence de quantification supérieure à 20% ont été retenues pour l'étude statistique. Le Tableau 13 présente ces 9 substances d'intérêt sélectionnées, soit 6 pesticides et 3 métabolites, leur usage puis, leur norme de qualité environnementale fixée par les directives européennes lorsqu'elle existe (Directive 2000/60/EC, 2000 ; Directive 2008/105/CE, 2008) et la limite de qualité du Code de la Santé Publique (CSP, 2003) dans les eaux superficielles destinées à la production d'eau potable.

Tableau 13 : Pesticides d'intérêt, leur usage et leur NQE et leur limite de qualité

PESTICIDES	NATURE	USAGE	NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE ¹ (EU) EN µG/L	LIMITE DE QUALITE ² (FR) EN µG/L
Atrazine³ (AT)	Herbicide (maïs)	Agricole	0,6	Substance individuelle 0,1 Somme des pesticides 0,5
Desethyl atrazine (ATdes)	Métabolites de l'atrazine	-	-	
2-hydroxy-atrazine (2HAT)				
Glyphosate (GLYP)	Herbicide	Urbain / Agricole	-	
AMPA	Métabolite du glyphosate	-	-	
Diuron⁴ (DIU)	Herbicide	Urbain	0,2	
Isoproturon (ISOP)	Herbicide (céréales)	Agricole	0,3	
Mecoprop (MECOP)	Herbicide (maïs)	Urbain / Agricole	-	
Trichlopyr (TRIC)	Herbicide	Urbain / Agricole	-	

¹ Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/EC)² Code de la santé Publique (21 mai 2003)³ Interdit en France depuis 2003 (avis du 26 septembre 2003, France)⁴ Interdiction d'utilisation en France depuis le 13 décembre 2008

2.5.3. Etude de la traitabilité des produits pharmaceutiques humains

D'après la littérature (§ 1.2.4.2.) et les résultats obtenus lors de notre étude, les produits pharmaceutiques humains sont retrouvés dans les eaux quel que soit la zone du bassin considérée et donc dans les filières de l'usine de production d'eau potable en aval (lorsque ces eaux sont utilisées comme ressource). De plus, les données toxicologiques de ces produits n'étant pas disponibles, les risques pour la santé ne sont pas encore évalués. De nombreuses études montrent également (§ 1.2.4.2.) que les traitements classiques ne sont pas toujours efficaces ou forment potentiellement des sous-produits, et que les rendements d'élimination varient beaucoup du fait de la grande diversité des caractéristiques physicochimiques de cette famille de molécules. Il est donc important de rechercher un traitement efficace sur l'ensemble des molécules afin de prévenir des risques éventuels pour le consommateur mais également d'anticiper les futures réglementations.

Partie 2 : Matériel et méthode

D'après Kümmerer (2009), le traitement par adsorption sur charbon actif semble être une solution efficace. C'est pourquoi la dernière partie de notre étude porte sur la traitabilité par du charbon actif coagulé-floculé-fluidisé extrait du procédé CarboPlus®P développé par Saur R&D de 4 molécules pharmaceutiques, mises en évidence par leur fréquence de quantification supérieure à 50% lors des campagnes.

L'objectif est de comparer, grâce à des essais en laboratoire, les performances de ce charbon aux performances des principaux charbons actifs en poudre utilisés dans les usines de production d'eau potable françaises.

Des essais de clarification et d'adsorption sur charbon actif en poudre (CAP) et sur charbon actif coagulé-floculé-fluidisé (CAF) extrait d'un pilote CarboPlus®P (Saur) ont été réalisés à l'échelle du laboratoire sur la plateforme R&D Saur localisée sur l'usine du Drézet sur 4 produits pharmaceutiques humains. Le protocole est présenté sur la Figure 42 et sa mise en place (choix des molécules, choix des charbons, description du pilote, description des essais) est détaillée dans cette section.

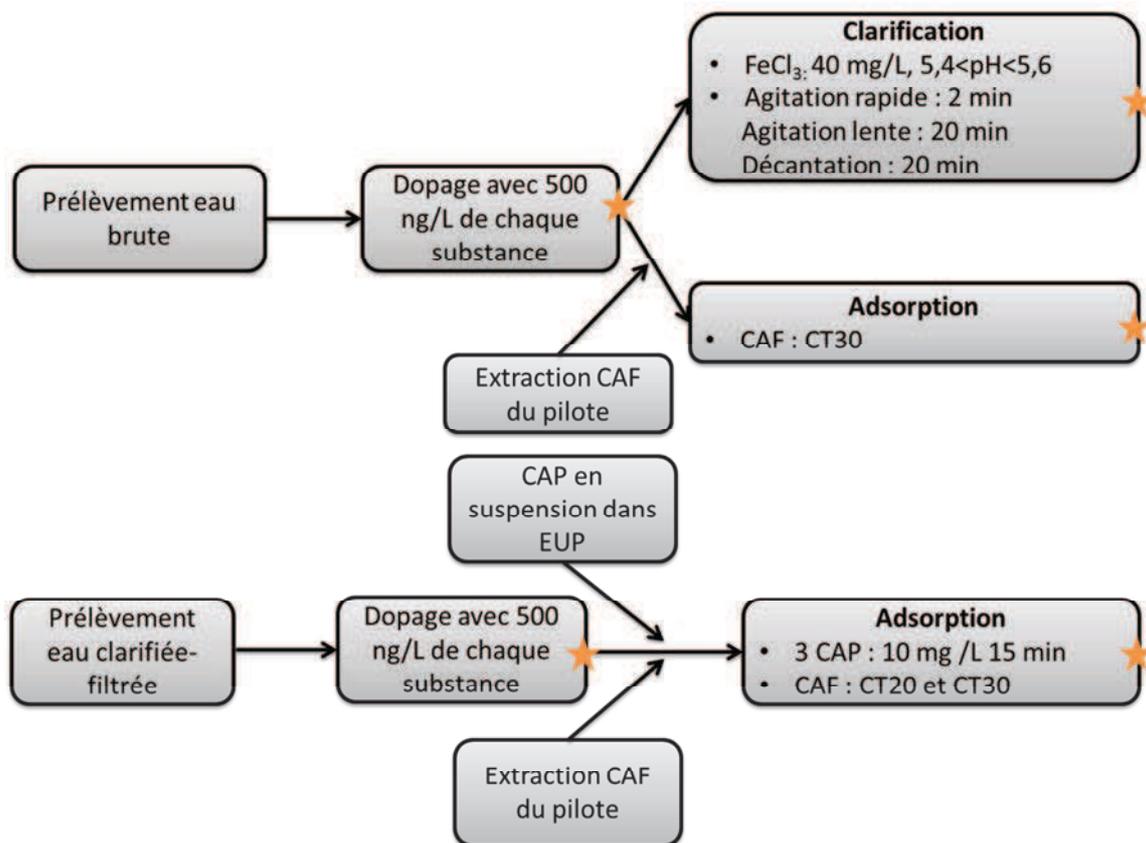


Figure 42 : Protocoles expérimentaux (★ Analyse des produits pharmaceutiques, CAP: Charbon actif en poudre, CAF: Charbon actif coagulé-floculé-fluidisé, EUP : Eau UltraPure)

Partie 2 : Matériel et méthode

2.5.3.1. Molécules pharmaceutiques retenues pour les essais

Les 5 molécules les plus fréquemment quantifiées sur le bassin versant de la Vilaine lors des campagnes de prélèvements ainsi que leurs caractéristiques physicochimiques sont présentées dans le

Tableau 14. Parmi les 5, 2 d'entre elles, la carbamazépine et l'oxazépam, présentent des solubilités et des coefficients de partition octanol-eau (log Kow) semblables qui laissent a priori présager d'une bonne élimination par adsorption sur CAP (log Kow > 2, § 1.2.4.2.). Les 3 autres molécules sont caractérisées par des valeurs de log Kow, solubilités et pKa très différents entre eux et qui, à l'inverse des 2 premières molécules, laissent présager une adsorption sur charbon actif difficile (log Kow < 2). Considérant ces caractéristiques, ont été conservées pour nos essais l'une des deux molécules « adsorbables » (la carbamazépine) ainsi que les 3 molécules à profil « peu adsorbables » (la caféine, le sulfaméthoxazole et l'iopromide).

Tableau 14 : Caractéristiques physicochimiques des substances pharmaceutiques utilisées pour l'étude de la traitabilité

	LOG KOW ^A	SOLUBILITE (G/L) DONNEES EXPERIMENTALES	pKA ^C	FORME MAJORITAIRE ^D A PH 7,4	MASSE MOLAIRE (G/MOL)	VOLUME MOLAIRE ^E (CM ³)
Oxazepam	2,24	0,179*	1,55 10,9	neutre	286	202
Carbamazépine	2,45	0,112 ^b	13,9	neutre	236	187
Caféine	-0,07	21 ^b	10,4	neutre	194	133
Sulfaméthoxazole	0,89	0,61 ^b	1,6 5,7	dissociée	253	173
Iopromide	-2,05	0,023*	/	neutre	791	364

^a : Logiciel EPISUITE™ 2000 (from Environmental Protection Agency's office of pollution and prevention toxics and Syracuse Research Corporation), log Kow expérimental

* : Logiciel EPISUITE™ 2000, solubilité d'après log Kow expérimental WSKOW v1.41

^b : Logiciel EPISUITE™ 2000, solubilité expérimentale, EPI suite v

^c : Toxnet, <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

^d : Chemicalize, <http://www.chemicalize.org/>

^e : Chemspider, <http://www.chemspider.com>

Partie 2 : Matériel et méthode

Pour ces essais, le dosage des molécules a été effectué par le laboratoire IANESCO par :

- ✓ Extraction L/S à pH neutre après ajout d'étalons internes deutérés ;
- ✓ Analyse LC/ MSMS (ESI+) en phase inverse. La limite de détection pour ces analyses est de 5 ng/L.

Comme pour le LERES, le laboratoire IANESCO est accrédité par le Cofrac et reconnu compétent pour le développement d'analyses de ce type.

2.5.3.2. Essais de clarification

Pour les essais de clarification, 8 L d'eau brute ont été prélevées à l'entrée de l'usine du Drézet et dopée avec 500 ng/L de chaque substance pharmaceutique au moyen de solutions concentrées à 50 ng/ μ L prêtes à l'emploi (préparation à l'acétonitrile par Cluzeau Info Labo) (Figure 43). Les caractéristiques de l'eau brute sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques physicochimiques de l'eau brute prélevée en entrée du l'usine du Drézet pour l'essai de clarification (22 novembre 2011)

PARAMÈTRE	VALEUR	UNITÉ
pH	7,6	Unité pH
Conductivité à 25°C	537	μ S/cm
TH	9,4	°F
TAC	7,5	°F
Hydrogénocarbonates	91,2	mg/L
Chlorure	95	mg/L
Sulfate	30	mg/L
Calcium	18,6	mg/L
Magnésium	11,1	mg/L
Sodium	62,4	mg/L
Potassium	11	mg/L
COT	5,7	mg/L

Ensuite pour les essais de clarification, des « Jar tests » ont été réalisés avec, comme coagulant, le chlorure ferrique (FeCl_3). La dose optimale de 40 mg/L de FeCl_3 et le pH optimal compris entre 5,4 et 5,6 ont été déterminés lors de précédents « Jar tests » et reflètent les conditions de traitement de l'usine du Drézet. 2 minutes d'agitation rapide, 20 minutes d'agitation lente et 20 min de décantation ont été appliquées (Figure 43). Après décantation,

Partie 2 : Matériel et méthode

l'eau est filtrée sur des filtres Whatman GF/C et introduite dans des flacons en verre brun pour analyse au laboratoire.

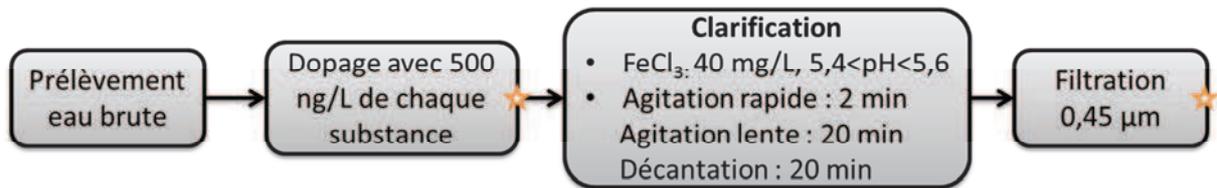


Figure 43 : Protocole expérimental des essais de clarification

2.5.3.3. Essais d'adsorption

- **Choix des charbons actifs en poudre**

Les performances d'élimination d'un polluant par adsorption sur charbon actif sont fonction des caractéristiques et interactions de l'eau (solvant), du polluant (adsorbat) et du charbon actif (adsorbant) (§ 1.2.4.2). Pour cette étude, une eau clarifiée-filtrée sur sable (COT = 3 mg/L) issue des traitements de l'usine du Drézet a été dopée avec les 4 produits pharmaceutiques. L'interaction des substances organiques, tels que les produits pharmaceutiques, avec des charbons actifs en poudre peuvent varier en fonction :

- ✓ de la taille des pores du charbon
- ✓ des caractéristiques de surface du charbon liées
 - aux groupements acides et basiques
 - aux atomes d'oxygène et d'azote des groupements fonctionnels de surface.

Toutes ces caractéristiques ne sont pas détaillées sur les fiches techniques des charbons actifs en poudre alors qu'elles seraient très utiles pour l'interprétation des résultats. Seules celles présentées dans le Tableau 16 sont donc connues. 3 charbons parmi ceux utilisés sur les usines de production d'eau potable françaises ont été choisis. Ces charbons actifs en poudre sont issus de 2 fabricants différents, respectivement CAP 1 puis CAP 2 et CAP 3. Deux d'entre eux, CAP 1 et CAP 2, ont une structure micro-mésoporeuse alors que le dernier, CAP 3, se distingue par sa microporosité. La structure micro-mésoporeuse est un mélange de micropores et de mésopores, sachant que le rayon moyen des micropores varie entre <18 et 20 Å et celui des mésopores entre 20 et 1000 Å.

Partie 2 : Matériel et méthode

De plus, CAP 1 possède une granulométrie comprise entre 5 et 15 μm , plus faible que celle de CAP 2 et CAP 3, comprise entre 15 et 30 μm .

L'étude de l'adsorption sur ces 3 charbons actifs en poudre permet d'observer si les différentes caractéristiques des charbons actifs en poudre influent de façon significative sur l'adsorption de chacune des molécules pharmaceutiques.

Tableau 16 : Caractéristiques des charbons actifs en poudre utilisés

	CAP 1	CAP 2	CAP 3
Structure	Micro- mésoporeux		Microporeux
Granulométrie	5 - 15 μm	15 - 30 μm	
Base	Végétale	Bois	Noix de coco
Activation	Vapeur		
Indice d'iode	> 950 mg/g	950 mg/g	> 800 mg/g

- **Extraction du charbon actif coagulé-floculé-fluidisé**

Le charbon actif coagulé-floculé-fluidisé utilisé pour les essais d'adsorption a été extrait d'un pilote du procédé Carboplus® P. Il provient de l'unité pilote Carboplus® P semi-industrielle localisée sur la plateforme Saur R&D du Jaunay (85). Cette unité de 24m³/h est alimentée par une eau de retenue préalablement traitée au moyen d'une clarification au chlorure ferrique.

Le charbon actif fluidisé utilisé pour les essais d'évaluation de performances de traitement a été prélevé sur ce pilote au niveau du point de purge. A cette période, les réglages du pilote étaient les suivants :

- ✓ Dose de renouvellement en charbon actif en poudre : 10 ppm
- ✓ CT : 70 g/L.min

Ces réglages permettent d'obtenir un temps de séjour du charbon actif fluidisé dans le réacteur de 5 jours.

Le charbon actif en poudre utilisé est le charbon de type micro-mésoporeux CAP 2, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 16.

Partie 2 : Matériel et méthode

• Essais de « Jar tests »

Afin de réaliser ces essais dans les conditions les plus proches de la réalité industrielle, 8 L d'eau clarifiée-filtrée sur sable (COT = 3 mg/L) de l'Usine du Drézet ont été prélevés dans un flacon en verre de 10 L. Cette eau a été neutralisée à pH 7 soit avec de l'acide chlorhydrique, soit avec de la soude, puis dopée avec 500 ng/L de chaque substance pharmaceutique comme pour les essais de clarification. Le dopage simultané des eaux avec les 4 substances (la caféine, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole et l'iopromide) permet de prendre en compte les éventuelles interactions entre ces molécules.

Deux séries d'essais ont été effectuées afin d'évaluer les performances d'adsorption des 3 charbon actif en poudre et du charbon actif fluidisé extrait du pilote (Figure 44).

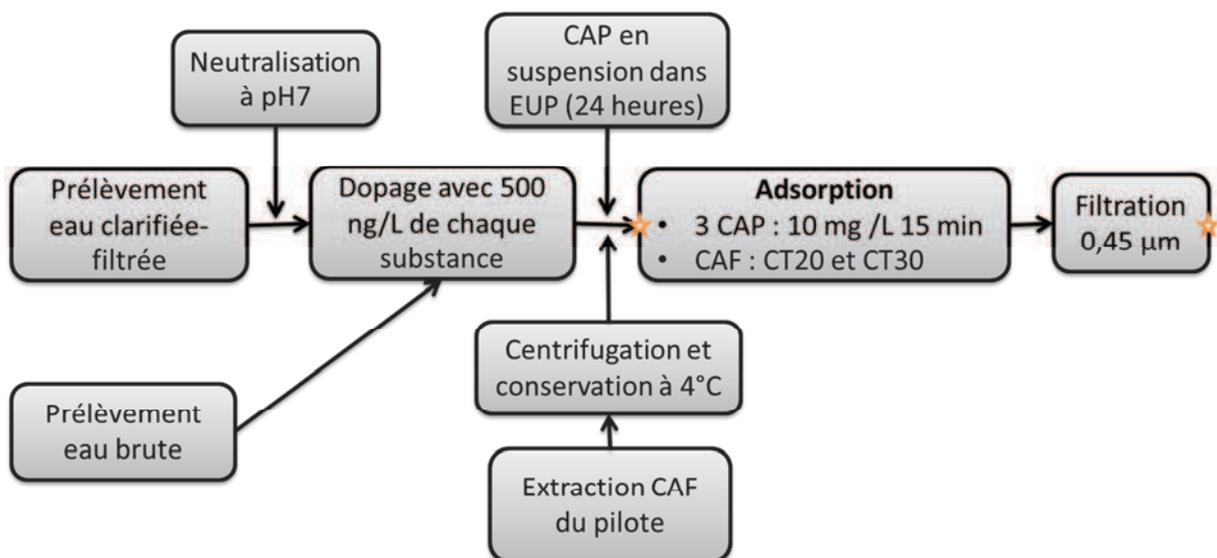


Figure 44 : Protocole expérimental des essais d'adsorption

Pour la série adsorption sur charbon actif en poudre, 3 suspensions de 1 g/L de chaque charbon actif en poudre ont été préparées 24h à l'avance dans de l'eau ultra pure (EUP). A partir de ces suspensions, 10 mg/L de charbon actif en poudre ont été introduits dans l'eau clarifiée-filtrée sur sable dopée en pharmaceutiques (Figure 44). La mise en contact entre le charbon actif en poudre et l'eau clarifiée se fait sous agitation pendant 15 minutes, durée équivalente au temps de traitement sur Carboplus®P. Les références des essais notées CAP1, CAP2 et CAP3 correspondent aux essais réalisés respectivement avec les CAP 1, 2 et 3 (Tableau 17).

Partie 2 : Matériel et méthode

Pour la série adsorption sur charbon actif fluidisé, le charbon actif fluidisé issu de la purge du pilote Carboplus®P de la plateforme du Jaunay a été utilisé. Ce CAF a été centrifugé puis conservé à 4°C avant utilisation (Figure 44). Il a ensuite été introduit sous sa forme centrifugée (aspect pâteux) dans l'eau clarifiée-filtrée sur sable, puis mis en contact sous agitation lente pendant 20 à 30 minutes selon les essais : les références d'essais notées CAF1 et CAF2 correspondent à des essais réalisés avec 2 valeurs différentes de CT, 20 et 30 g/L.min. Pour rappel, le charbon actif fluidisé du pilote a été formé à partir du CAP 2.

De plus, afin d'évaluer l'influence de la matière organique sur l'adsorption des produits pharmaceutiques, un dernier essai (nommé EBCAF2) a été réalisé à partir de l'eau brute (COT = 5 mg/L) avec un CT de 30 g/L.min selon le même protocole expérimentale.

Finalement, les eaux traitées lors de ces essais ont ensuite été filtrées par filtration sous vide sur des filtres Whatman GF/C puis conditionnées dans des flacons en verre brun.

2.5.3.4. Nomenclature des essais de clarification et d'adsorption

Pour simplifier la lecture des résultats, le Tableau 17 résume la nomenclature des différents essais. Lors de chaque série d'essai un blanc est réalisé, sans charbon pour les séries 1 et 2 (Blanc 1 et 2) et sans coagulant pour la série 3 (Blanc 3).

Ensuite, les résultats des essais sont nommés :

- ✓ Fe pour la clarification
- ✓ CAP1, CAP2 et CAP3 pour l'adsorption sur les trois charbons actifs en poudre
- ✓ CAF1 et CAF2 pour l'adsorption sur le CAF avec deux valeurs de CT (respectivement 20 et 30 g/L.min)
- ✓ EBCAF2 pour l'essai comparatif avec l'eau brute (CT de 30 g/L.min)

Tableau 17 : Définition des séries d'essais

SÉRIE 1 : ADSORPTION SUR CAP	SÉRIE 2 : ADSORPTION SUR CAF	SÉRIE 3 : CLARIFICATION
Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3
CAP1	CAF1	Fe
CAP2	CAF2	
CAP3	EBCAF2	



PARTIE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Partie 3 : Résultats et discussion

Les exploitations des données historiques de la qualité d'eau, des données expérimentales recueillies lors des campagnes ainsi que les résultats des essais de traitement des produits pharmaceutiques par adsorption sur charbon actif sont développées dans les 3 parties de ce chapitre.

3.1. Exploitation des données historiques

Dans cette première partie sont présentés les résultats de l'exploitation des données de historiques de la qualité de l'eau (paramètres physico-chimiques, pesticides, paramètres hydroclimatiques) extraites de la base Osur2Web.

3.1.1. Exploitation des données des paramètres physicochimiques

3.1.1.1. Evolution des paramètres physicochimiques

Pour cette première partie, 3 paramètres de base représentant les nutriments et la matière organique ont été choisis, les nitrates (NO₃), les orthophosphates (PO₄) et le carbone organique dissous (COD) (ou l'oxydabilité au permanganate en milieu acide utilisée jusqu'en 1982, OxA). Une comparaison de l'évolution de ces 3 paramètres a été réalisée entre la station en aval de Rennes (station V8) et la station en amont de l'usine de production d'eau potable (station V25), distantes de 90 km environ, afin de comprendre l'évolution de l'influence de la station d'épuration de Rennes sur la qualité de la ressource dans la partie aval du bassin versant.

Les statistiques descriptives détaillées de l'ensemble de ces données sont présentées en Annexe 8. Les 3 paramètres ont été suivis sur la période 1971-2010 pour les deux stations. Ceci représente un nombre de données compris entre 198 et 489 selon les paramètres et les stations (Tableau 18).

Tableau 18 : Statistiques descriptives des données historiques des stations V8 et V25 (OxA, COD, NO3 et PO4)

	V8				V25			
Unité (mg/L)	OxA	COD	NO3	PO4	OxA	COD	NO3	PO4
Nombre de données	245	218	469	391	198	225	489	491
Minimum	3,0	3,7	0,2	0,04	1,3	2,7	0,4	0,01
Moyenne	7,8	7,9	18,4	1,38	6,5	6,9	23,0	0,31
Médiane	7,3	7,7	15,9	0,80	6,0	6,6	22,1	0,21
Maximum	21,0	17,5	79,7	5,00	68,0	13,0	66,9	2,50

Un premier commentaire peut être fait en ce qui concerne l'évolution des concentrations moyennes entre les deux stations. Contrairement à la matière organique et surtout les phosphates qui diminuent de Rennes à l'aval du bassin versant, les nitrates augmentent de près de 25% par l'apport des tributaires drainant des sous bassins fortement agricoles (l'Oust).

Les Figure 45 a, b et c montrent l'évolution des nitrates (NO3), des orthophosphates (PO4) et du carbone organique (OxA/COD), de 1971 à 2010 sur la station en aval de la station d'épuration de Rennes (station V8). Concernant la matière organique, seules les données d'oxydabilité sont disponibles entre 1971 et 1992, et sont ensuite remplacées par les données de carbone organique dissous. En l'absence de données d'intercalibration, l'usage d'une relation établie (Gruau et al., 2007) pour ces deux paramètres sur des eaux superficielles bretonnes permet de les représenter sur le même graphique (Figure 45 c et Figure 46 c).

Concernant les nitrates, le premier constat est l'augmentation de sa concentration entre 1971 et 1990 suivie d'une baisse correspondant à la mise en œuvre de la Directive nitrates en 1991 (Directive 91/676/CEE, 1991). La variation annuelle est très marquée avec un pic de concentration en hiver correspondant d'une part à la mobilisation des eaux de nappes chargées en nitrates et d'autre part, à la période d'épandage des engrais organiques (à partir de mi-janvier), fumier de bovins et lisier de porc, selon les pratiques locales de gestion des

Partie 3 : Résultats et discussion

déchets animaux, soit lors de période généralement pluvieuse (Delpla et al., 2011 et Molenat et al., 2008).

Pour la concentration en phosphate, une diminution soudaine et très importante apparaît à la fin de l'année 1996. La concentration moyenne de PO₄ était de 2,12 mg/L entre 1971 et 1996, puis a diminué à 0,47 mg/L pour la période 1996-2010. Elle correspond à la mise en service de la nouvelle station d'épuration en aval de Rennes incluant une étape de déphosphatation. En ce qui concerne la matière organique, la concentration moyenne était respectivement de 7,76 mg/L pour le paramètre OxA entre 1971 et 1992, 9,72 mg/L entre 1992-1996 et de 7,41 mg/L après 1996 pour le COD. Cette diminution est également due à l'amélioration des filières de traitement de la station d'épuration de Rennes.

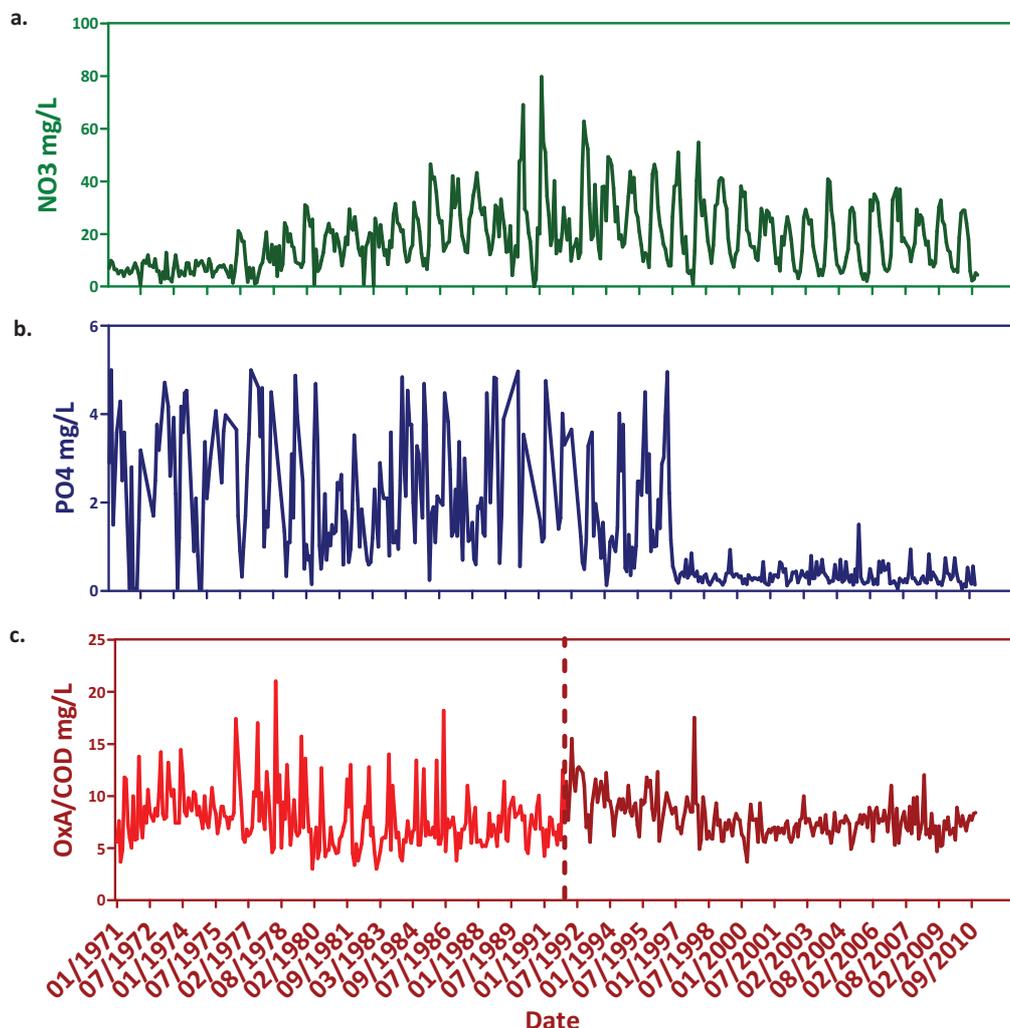


Figure 45 : Evolution des a. NO₃, b. PO₄ et c. OxA (1971-1992)/COD (1992-2010) sur la station V8 (aval de Rennes) de 1971 à 2010

Partie 3 : Résultats et discussion

De la même manière, une amélioration de la qualité de l'eau est observable à l'extrême aval du bassin versant (station V25) pour PO4 (Figure 46). Sur la station V25, la concentration moyenne de PO4 était de 0,47 mg/L entre 1986 et 1996, puis a chuté à 0,18 mg/L pour la période 1996-2006. Concernant les nitrates, une augmentation est observable de 1971 au début des années 90 puis, jusqu'à 2010, les concentrations moyennes annuelles se stabilisent aux alentours de 30 mg/L. A partir des années 2000, les pics de concentration restent inférieurs à 50 mg/L, avec des variations saisonnières très marquées depuis environ 2003. Malgré la diminution des concentrations en aval de la station d'épuration de Rennes (station V8), la Vilaine draine différents sous bassins versants agricoles (l'Oust en particulier) et reste ainsi chargée en nitrates en aval du bassin (station V25). Concernant la matière organique, les pics de concentration sont plus faibles sur la période 1996-2010 que sur la période 1971-1996 mais la concentration moyenne reste stable à 6,5 mg/L.

Partie 3 : Résultats et discussion

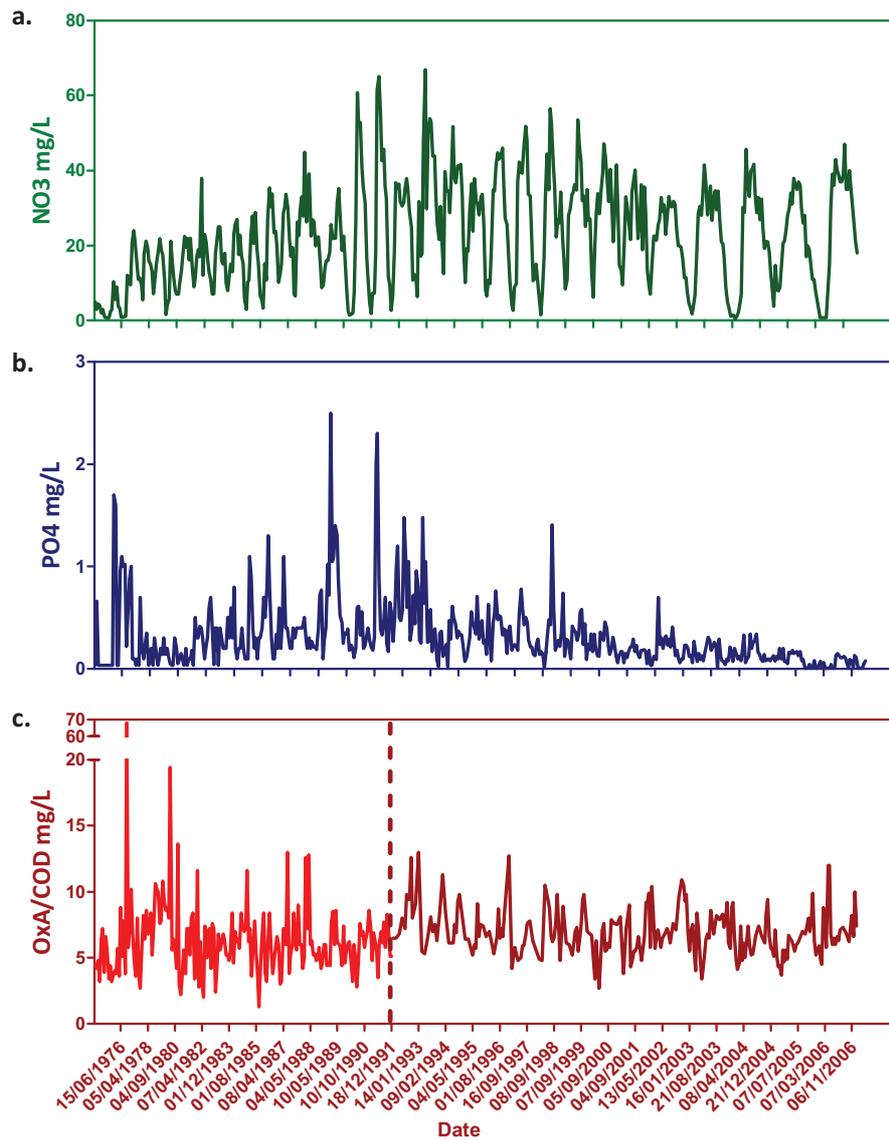


Figure 46 : Evolution des a. NO₃, b. PO₄ et c. OxA (1971-1992)/COD (1992-2006) sur la station V25 (aval du bassin versant de La Vilaine) de 1971 à 2006

Partie 3 : Résultats et discussion

L'amélioration de la filière de traitement de la station d'épuration de Rennes a également eu un impact sur les teneurs en azote Kjeldhal (NK), en ammonium (NH₄) et en phosphore total (Pt) avec une diminution importante à partir de 1996 sur les stations V8 et V25 (annexe 5). Le Tableau 19 présente les valeurs moyennes de ces 3 paramètres sur les périodes 1971-1996 et 1996-2010. Contrairement aux autres paramètres on peut noter pour les paramètres azotés une variation entre Rennes et l'aval particulièrement marquée pour l'azote ammoniacal avant 1996.

Tableau 19 : Concentrations moyennes de NK, NH₄ et Pt sur les stations V8 et V25 entre 1971 et 2010

	V8		V25	
	1971-1996	1996-2010	1971-1996	1996-2010
NH ₄ (mg/L)	3,05	0,31	0,44	0,15
NK	4,98	1,57	1,63	1,24
Pt	0,25	0,25	0,32	0,23

3.1.1.2. Identification des paramètres responsables de la variation de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant

Afin d'identifier les paramètres responsables de la variation de la qualité de l'eau à l'échelle du bassin versant, une analyse en composante principale (ACP) a été réalisée sur les données des paramètres physicochimiques (17 au total, Figure 47) de chacune des 7 stations historiques sélectionnées (V1, V2, V4, V5, V8, M12, V18, O19 et V25). De plus, en fonction des paramètres mis en évidence, cette analyse permet également d'identifier les activités du bassin et/ou facteurs, sources de contamination ou responsables des variations.

Les statistiques descriptives des données sont présentées en Annexe 8. Les périodes de suivi des paramètres varient de 7 ans (station M12) à 13 ans (stations V2, V5, V18, O19 et V25) selon les stations et selon les paramètres. Ceci représente un nombre de données compris entre 47 et 271 selon les paramètres.

Les résultats de l'ACP sont présentés pour les stations V1, V8 et V25 sur la Figure 47, des similitudes entre les stations et les 3 choisies étant mises en évidence et explicitées ci-après. Pour chaque cercle de corrélation, seules les deux premières composantes ou dimensions (Dim1 et Dim2) ont été prises en compte dans l'interprétation des résultats en raison de leur poids relatif dans l'explication de la variance. En effet, sur les graphiques représentant la

Partie 3 : Résultats et discussion

variation des valeurs propres (Figure 47), une rupture de pente apparaît après la deuxième composante montrant que les autres dimensions ont une importance moindre dans l'explication de la variance. Pour les 3 stations choisies, la part de la variance expliquée par les deux premières composantes diminue respectivement de 48 à 36%, de l'amont (V1) à l'aval (V25) ce qui traduit une plus grande complexité dans la représentation des relations entre paramètres à l'aval.

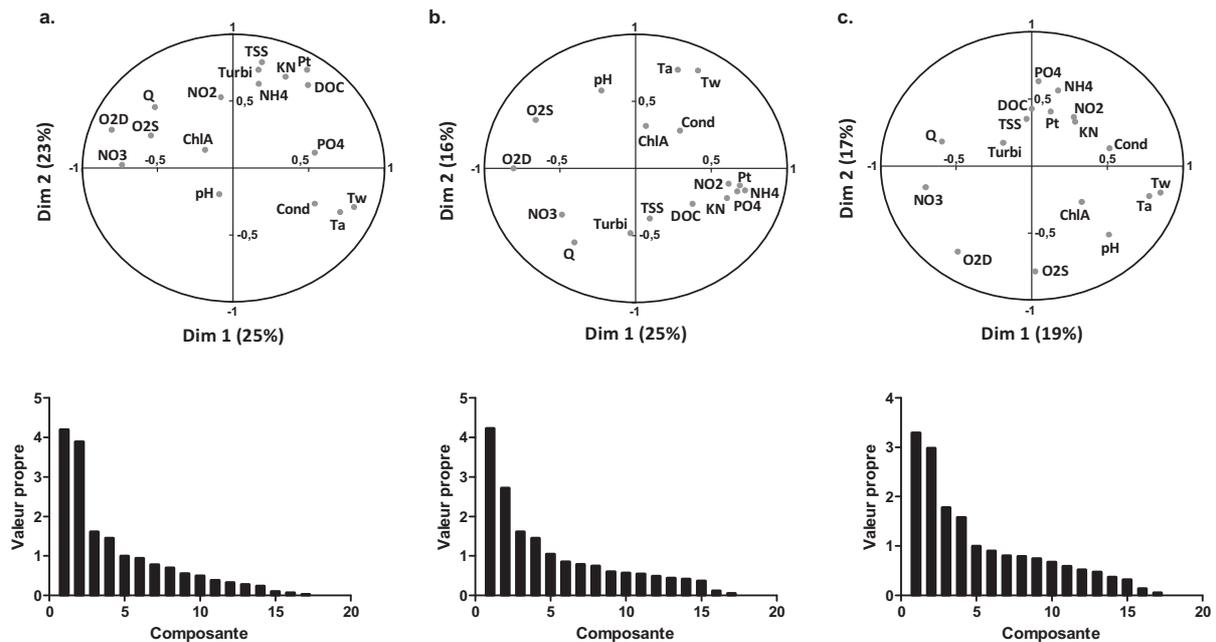


Figure 47 : Cercles de corrélation et valeurs propres associées : a. V1 (amont) b.V8 (aval Rennes) c. V25 (aval)

Le cercle de corrélation de la station V1 (Figure 47 a) montre que la somme des deux premières dimensions représente près de la moitié de la variance totale. La dimension 1 (Dim1), avec une variance de 25%, est principalement liée à la température de l'eau (Te), la température de l'air (Ta), la conductivité (Cond), les nitrates (NO3) et le débit (Q). Ta et Te étant des paramètres climatiques puis NO3 et Q, des paramètres hydrologiques, cette première dimension représente l'influence hydroclimatique sur la qualité de l'eau. La dimension 2 (Dim2) est liée aux matières en suspension (MES), au phosphore total (Pt) et à la turbidité (Turbi). Ces 3 paramètres sont positivement corrélés spécifiquement lors d'évènements climatiques favorisant les phénomènes d'érosion des sols et de ruissellement vers les eaux de surface. Ainsi cette deuxième dimension représente l'influence de la pluie sur la qualité de l'eau. Ces mêmes paramètres, caractéristiques de l'influence

Partie 3 : Résultats et discussion

hydroclimatique sur la qualité de l'eau, sont retrouvés sur les deux dimensions des cercles de corrélation des stations V4 et V5.

De plus, la comparaison de la variance totale des dimensions 2 de la station V1, 23% et des stations V4 et V5, 15%, montre que l'impact de la pluie (érosion des sols et ruissellement vers le cours d'eau) est plus important près de la source (station V1). Cette observation peut être due aux caractéristiques hydromorphologiques de la tête de bassin.

Le cercle de corrélation pour la station V8 située en aval de la station d'épuration de Rennes (Figure 47 b) montre que la somme des deux premières dimensions représente 41% de la variance totale. La première dimension, avec une variance de 25%, est principalement liée à l'ammonium (NH₄), l'azote Kjeldhal (NK), le phosphore total (Pt) et les orthophosphates (PO₄), soit aux nutriments et à la charge organique. Cette dimension représente un gradient de pollution principalement dû aux rejets de la station d'épuration. Pour la deuxième (Dim2 avec 16%), les variables représentant l'influence hydroclimatique sont retrouvées (Ta, Te, Q et NO₃). Le cercle de corrélation de V8 est donc représentatif d'un rejet d'eaux usées traitées, chargés en matière organique et en azote, régulés selon les conditions hydroclimatiques. Pour la station V2, située en aval de la station d'épuration de Vitré d'une capacité de 34500 équivalents habitants (10 fois inférieure à celle de Rennes), les résultats ne sont pas comparables à ceux de la station V8 mais sont proches de ceux des stations V1, V4 et V5 (facteurs hydroclimatiques).

Enfin, le cercle de corrélation pour la station V25 située en aval du bassin versant (Figure 47 c) montre que la somme des deux dimensions représente 36% de la variance totale. Les paramètres représentatifs de l'impact hydroclimatique se retrouvent sur la première dimension, avec une variance de 19% (Ta, Te, Cond, NO₃ et Q). Alors que, la seconde dimension, avec une variance de 17%, liée au carbone organique dissous (DOC), KN, NH₄, Pt et PO₄, représente un gradient de pollution principalement dû au drainage de l'ensemble du bassin versant. Ces mêmes caractéristiques sont retrouvées pour les cercles de corrélation des stations M12, V18 et O19.

Finalement, trois groupes ont été mis en évidence par cette ACP : le groupe «amont» (avec les stations V1, V2, V4 et V5) plutôt dominé par des effets circonstanciels tels que les événements pluvieux, le groupe «aval» (stations M12, O19, V18 et V25), dominé par des effets chroniques comme les rejets continus de nutriments et de charge organique liés aux

Partie 3 : Résultats et discussion

(sous)bassins versants agricoles principalement, et le groupe «rejet» (station V8) en aval de la station d'épuration de Rennes.

La Figure 48 résume l'ensemble des résultats de l'ACP pour les paramètres de qualité de l'eau sur le bassin versant principal, celui de la Vilaine (V), et sur les deux principaux sous-bassins versants, le Meu (M) et l'Oust (O). Les trois groupes, «amont», «rejet» et «aval», sont représentés distinctement. Pour chaque groupe, les dimensions 1 et 2, les paramètres caractéristiques associés et leur signification sont précisés.

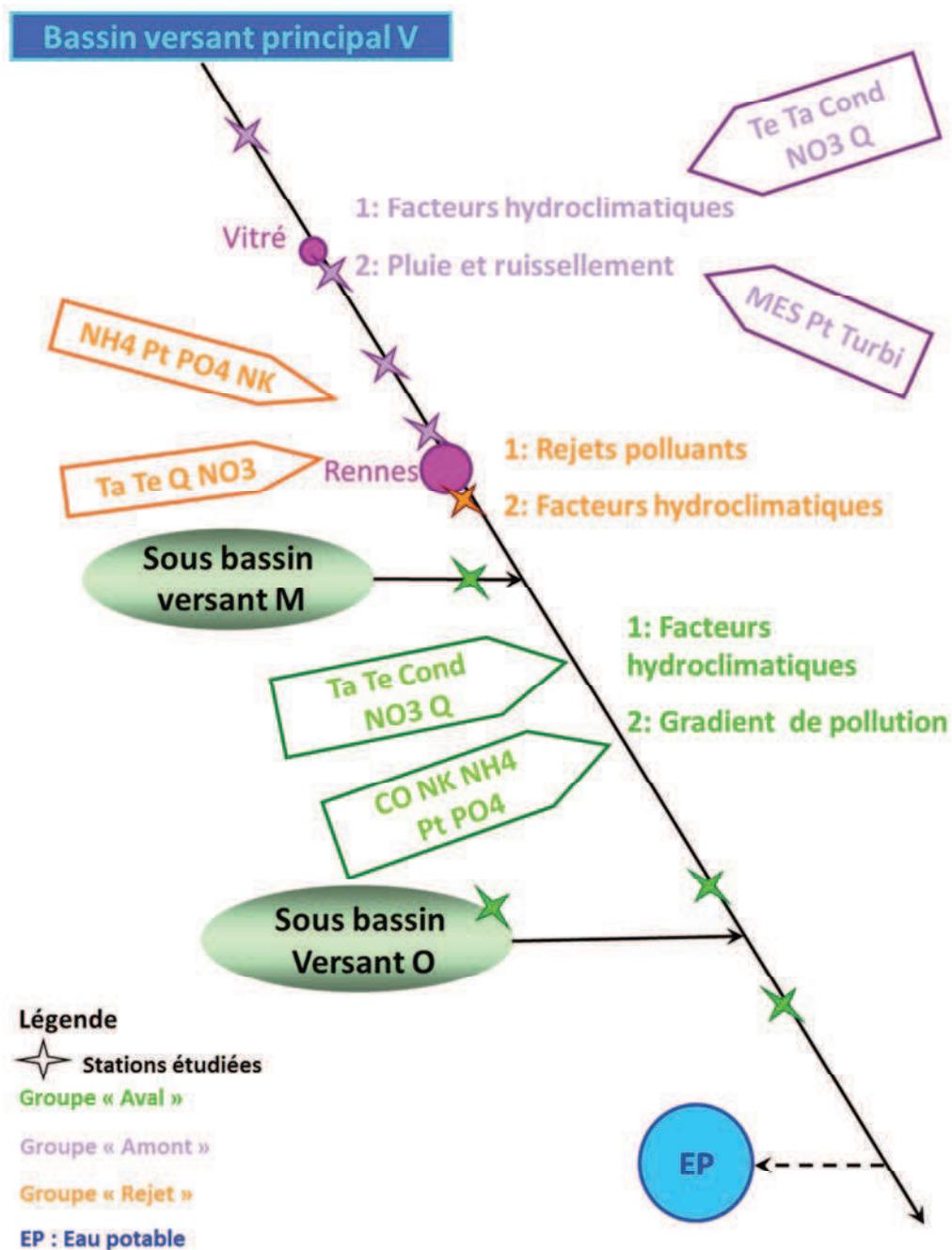


Figure 48 : Synthèse des résultats de l'ACP

Partie 3 : Résultats et discussion

Finalement, les facteurs hydroclimatiques apparaissent dans chaque groupe de l'ACP comme facteurs de variation de la qualité de l'eau et peuvent entraîner des difficultés quant à la gestion de la qualité de la ressource et au management des unités de traitement, particulièrement les petites unités de distribution, entre 50 et 5 000 habitants (Bessonneau et al., 2011), très présentes en Bretagne. En France, les petites unités de distribution représentent plus de 90% des 26 000 installations et fournissent environ 10% de la population (DGS, 2008). Bessonneau et al. (2011) soulignent que 80% des résultats non conformes proviennent des unités de distribution fournissant moins de 500 habitants, en particulier dans les zones rurales. Les causes de ces non-conformités pourraient être liées à des incidents sur les stations de traitement ou lors de l'exploitation du système de distribution ou à d'autres causes d'origine environnementale. En outre, l'identification des dangers pouvant survenir sur la ressource a permis de mettre en évidence que les événements météorologiques, les anomalies climatiques et les variations saisonnières sont la première cause de danger sur la ressource (Bartram et al., 2010). Les décisions et les actes doivent être pris et réalisés en conséquence afin de relever ce défi et de protéger la population.

- **Classification hiérarchique des stations lors d'une année sèche et d'une année pluvieuse**

Afin de compléter les observations de l'impact hydroclimatique sur la qualité de l'eau du bassin versant de la Vilaine, une comparaison entre une « année sèche » et une « année pluvieuse » a été menée à l'aide d'une classification hiérarchique réalisée sur les données historiques des années 2002 et 2003. Ces années ont été choisies à partir des données de précipitation et de température caractéristiques présentées dans le Tableau 20. Parmi toutes les années disponibles sur la base de données Osur2 Web, l'année 2002 est l'année où le taux de précipitation moyen (2,75 mm/j) et le percentile 90 (8,42 mm/j) sont les plus élevés alors que l'année 2003 présente les valeurs les plus faibles, soient respectivement 1,68 et 5,72 mm/j.

Tableau 20 : Taux de précipitation et température caractéristiques des années 2002 et 2003

	Température moyenne (°C)	Température Percentile 10 (°C)	Température Percentile 90 (°C)	Taux de précipitation moyen (mm)	Taux de précipitation Percentile 90 (mm)
2002	13,04	7,54	18,96	2,75	8,42
2003	13,20	4,58	21,56	1,68	5,72

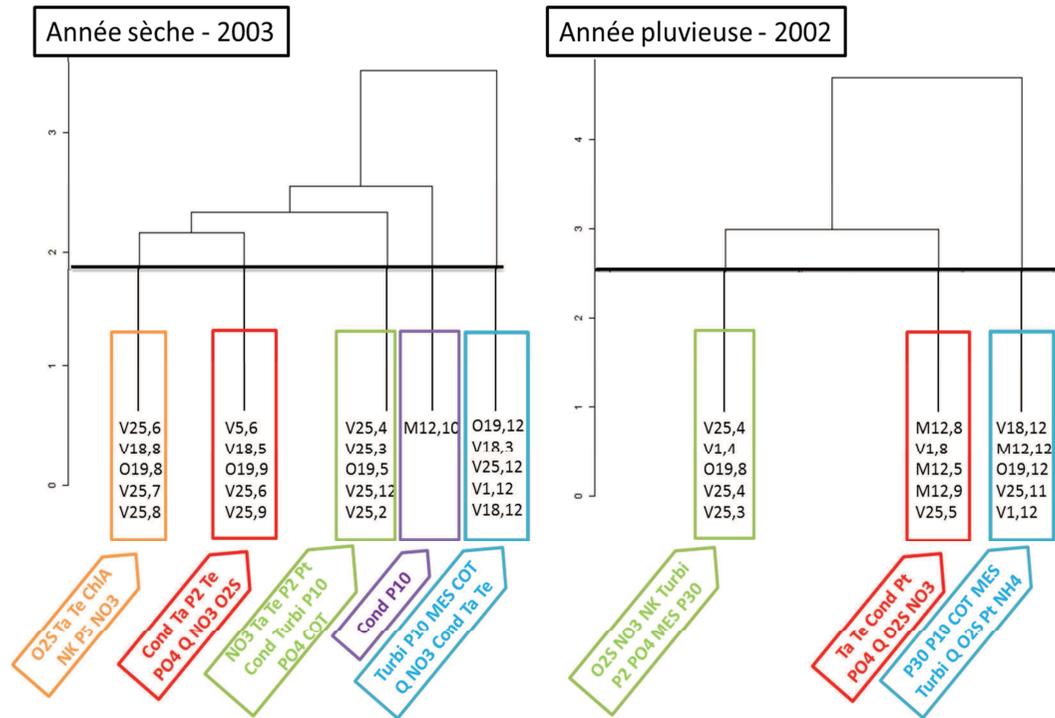
La Figure 49 présente les dendrogrammes obtenus. Pour chacune des stations est précisé le mois lors duquel les prélèvements et analyses ont été effectués (par exemple V25,6 correspond au prélèvement et à l'analyse réalisés en juin sur la station V25). Les paramètres de la qualité de l'eau définissant chaque cluster (p-valeur < 0,05) sont précisés.

Deux observations principales peuvent être mises en évidence : (i) la majorité des stations présentent dans les clusters sont celles situées dans la partie aval du bassin versant pour les 2 années ; (ii) les groupes ou clusters semblent être construits selon les saisons et/ou les conditions hydroclimatiques. Lors de l'année sèche, le premier cluster correspond clairement à l'été (juin, juillet et août) avec les plus fortes températures (T_a , T_e), un faible taux de saturation en oxygène (O_2S) et quelques pluies localisées (P_2 , P_5 , P_{10} , P_{30} désignant la somme des précipitations, respectivement des 2, 5, 10 et 30 jours précédant le prélèvement et l'analyse). Le deuxième cluster est essentiellement constitué des mois suivant et précédant l'été (mai, juin et septembre) caractérisés par de plus faibles débits, un faible taux de saturation en oxygène et de rares averses. Le troisième cluster est constitué principalement des mois du printemps et d'hiver (février, mars, avril, mai et décembre) et présente les paramètres « nutriments et charge organique » comme paramètres significatifs, PO_4 , P_t et COT . Le quatrième cluster, est constitué d'une seule station, M12. Le Meu fortement et rapidement impacté par les premières pluies suivant l'été, présente les plus fortes valeurs de conductivité du bassin versant spécifiquement pendant les périodes de pluie intense (>10 mm en 24h). Enfin le cinquième cluster est clairement impacté par les pluies les plus intenses qui surviennent particulièrement lors de la période hivernale et quelquefois au printemps, avec des paramètres significatifs tels que la turbidité, les matières en suspension, le COT , la conductivité et les NO_3 connus pour être liés à ce type d'évènements (Delpla et al., 2011).

Partie 3 : Résultats et discussion

Lors de l'année pluvieuse, seulement 3 clusters ont pu être mis en évidence. Le premier est majoritairement constitué des mois printaniers impactés par des averses régulières et une présence forte en nutriments. Le deuxième cluster correspondant aux périodes de faible débit, à la fin du printemps (mai) et de l'été (août, septembre), est caractérisé par les mêmes paramètres que le cluster 2 de l'année sèche. Enfin, le cluster 3 est impacté par les pluies hivernales intenses (novembre et décembre) et est constitué de la plupart des paramètres du cluster 5 de l'année sèche.

Partie 3 : Résultats et discussion



2003	O2S	Ta	Te	ChIA	NK	P5	NO3	Cond	Ta	P2	Te	PO4	Q	NO3	O2S	NO3	Ta	Te	P2	Pt	Cond	Turbi	P10	PO4	COT	Cond	P10	Turbi	P10	MES	COT	Q	NO3	Cond	Ta	Te
Min	104	22	24	52	1,37	0,0	0,5	373	15	0,0	17	0,08	1,43	1,4	83	28,9	-1	7	0,0	0,07	275	7	1,1	0,01	3,4	948	63,2	15	40,9	17	8,1	0,4	17,0	272	5	7
Moy	141	27	25	72	1,95	1,5	4,8	451	19	4,6	19	0,25	8,92	10,0	89	33,3	8	10	2,4	0,13	312	9	7,8	0,11	4,9		26	50,08	33	8,7	45,7	27,9	319,6	8	8	
Méd	137	27	25	58	1,49	0,0	5,0	473	18	0,9	19	0,24	5,52	13,2	85	32,5	9	11	0,5	0,12	316	8	6,1	0,12	4,0		25	52,9	32	9,0	36,7	30,2	314	9	8	
Max	187	31	26	120	2,99	7,3	8,8	478	25	11,4	23	0,44	23,20	16,4	101	39,7	13	14	10,2	0,21	347	13	15,7	0,20	7,1		38	52,9	53	9,2	100,0	36,5	381	10	10	

2002	O2S	NO3	NK	Turbi	P2	PO4	MES	P30	Ta	Te	Cond	Pt	PO4	Q	O2S	NO3	P30	P10	COT	MES	Turbi	Q	O2S	Pt	NH4
Min	100	20,1	0,71	9	0,0	0,06	16	31,0	13	14	283	0,16	0,17	0,13	80	2,1	125	38	6,6	21	18	1,79	91	0,19	0,10
Moy	105,3	27,4	1,19	11	2,8	0,11	18	51,5	17	17	297	0,21	0,23	0,54	94	11,4	152	43	8,7	34	25	46,59	99	0,24	0,14
Méd	104,5	30,3	1,33	11	0,3	0,10	17	47,4	17	17	297	0,19	0,23	0,38	95	8,2	166	41	8,4	29	19	33,79	101	0,25	0,14
Max	112	31,8	1,52	14	11,1	0,16	21	80,8	21	20	311	0,27	0,27	1,28	102	22,8	178	55	10,5	56	43	117,00	102	0,27	0,16

Unités : Q en m³/s, Te et Ta en °C, P2, P5, P10 et P30 en mm, O2S en %, MES, NO3, PO4, Pt, ChIA, NK, COD, COT et O2D en mg/L, Turbi en NTU, Cond en µS/cm,

Figure 49 : Classification hiérarchique sur les données historiques des années 2002 et 2003

Partie 3 : Résultats et discussion

Finalement, quel que soit l'année, les saisons impactent réellement la qualité de la ressource puisqu'elles correspondent notamment à des conditions hydroclimatiques spécifiques mais également à différents types de pratiques agricoles selon l'occupation du sol. En effet, en fonction de la période de l'année, les sols peuvent être nus, en rotation de cultures ou cultivés. Ensuite, suivant la culture, les pratiques vont être différentes, par exemple les traitements à base de produits phytosanitaires seront réalisés au moment jugés les plus efficaces pour la culture choisie.

La Figure 50 résume les résultats obtenus à l'aide de la classification hiérarchique et met en évidence le gradient de pollution de la qualité de l'eau observé selon les saisons : (i) l'été, faiblement pollué ; (ii) avant / après été, modérément polluée puis, (iii) hiver, période où la qualité de l'eau est la plus mauvaise.



Figure 50 : Synthèse des résultats de la classification hiérarchique

3.1.2. Exploitation des données sur les pesticides

3.1.2.1. Evolution des concentrations et des pratiques d'utilisation des pesticides

Afin de comparer les pratiques d'utilisation des pesticides mais également d'observer leur évolution lors de cette dernière décennie, l'évolution des concentrations en pesticides a été étudiée sur deux stations à partir des données historiques : une en zone urbaine (station V8) et une en zone agricole (station M12).

La Figure 51 présente l'évolution des concentrations en pesticides sur les stations V8 (zone urbaine) et M12 (zone agricole) sur l'ensemble des données historiques (statistiques descriptives présentées en Annexe 8). Les concentrations en pesticides sont disponibles sur la période 1997-2006 pour la station V8 et 2002-2010 pour la station M12. Ceci représente un nombre de données compris entre 28 (AMPA) et 91 (ISOP, DIU, AT) selon les pesticides.

Partie 3 : Résultats et discussion

3 échelles de concentration de pesticides ont pu être mises en évidence sur les 2 stations compte tenu de l'ordre de grandeur des concentrations maximales de chaque molécule : environ 5 µg/L pour l'AMPA et son composé parent, le glyphosate (GLYP), autour de 1 à 1,5 µg/L pour l'atrazine (AT), le diuron (DIU) et l'isoproturon (ISOP) et inférieure à 0,4 µg/L pour la desethyl-atrazine (ATdes), la 2-hydroxyatrazine (2HAT), le trichlopyr (TRIC) et le mecoprop (MECOP).

Les concentrations de l'AMPA sont nettement supérieures à celles de son composé parent, avec des valeurs au-dessus du seuil fixé par la réglementation française sur les eaux de ressource de 0,1 µg/L (CSP, 2003), mais chaque pic de concentration en AMPA coïncide avec un pic de glyphosate. L'utilisation de ce pesticide semble être constante dans le temps, de 2003 à 2010. Entre chaque pic de concentration, l'AMPA est régulièrement quantifié alors que les concentrations en glyphosate atteignent la limite de quantification.

L'atrazine (AT) présente des pics de concentration élevés, supérieurs à 0,5 µg/L pour la station V8 jusqu'en 2001 et jusqu'en 2004 pour la station M12, puis les concentrations diminuent considérablement, et restent inférieures à 0,1 µg/L. Cette observation peut être expliquée par son interdiction en 2003 en France. La concentration de son métabolite, desethyl-atrazine (ATdes), suit la même tendance alors que 2-hydroxyatrazine (2HAT) semble présenter une concentration constante de 2003 à 2010 sur la station M12. L'atrazine est dégradée dans les sols par les microorganismes en ATdes et 2HAT est formée par hydrolyse et photolyse de AT et ATdes dans l'eau. Ainsi, la présence constante de 2HAT pourrait être due à la persistance de l'AT et ATdes dans les sols ($t_{1/2} = 75$ jours) et de leur photolyse rapide dans l'eau ($t_{1/2} = 2,6$ jours) en 2HAT (Pesticides Properties Data Base, <http://sitem.herts.ac.uk/AERU/footprint/fr/>, Figure 52).

Partie 3 : Résultats et discussion

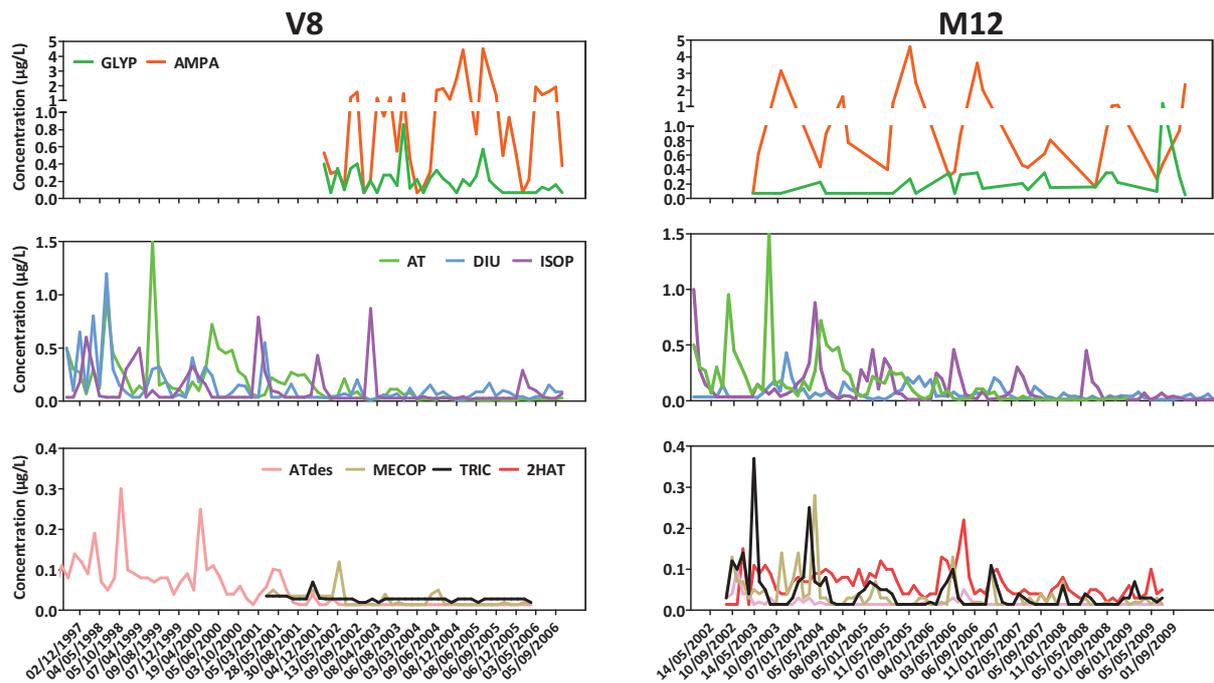


Figure 51 : Evolution des pesticides sur les stations V8 et M12

En ce qui concerne le diuron (DIU), les pics de concentration apparaissent de manière irrégulière mais peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1 µg/L à la fin des années 90 pour la station V8. Puis, à partir de 2001, ces pics de concentration deviennent systématiquement inférieurs à 0,2 µg/L suggérant une diminution de l'utilisation de ce pesticide. De plus, les concentrations en DIU sont plus faibles sur la station agricole M12 (utilisation moindre lors des activités agricoles). Puis, la diminution de sa valeur en dessous de 0,1 µg/L depuis 2007 témoigne d'une réduction de son utilisation. En revanche, les pics de concentration de l'isoproturon (ISOP) sont régulièrement retrouvés au début de chaque année, en particulier au mois de mars, mois suivant la période d'utilisation de ce type de pesticide sur les champs pendant l'hiver. Depuis 2007, ISOP continue à être détecté, mais à des niveaux relativement faibles (moyenne de 0,06 µg/L).

Le trichlopyr est rarement détecté sur la station V8 (urbain) mais plus souvent sur la station M12 (milieu rural) avec des pics de concentration allant jusqu'à 0,36 µg/L. Après 2004, les pics de concentration ont diminué en dessous de 0,1 µg/L, mais ce pesticide continue à être régulièrement détecté. Sa concentration dans l'eau est plus faible que les autres pesticides malgré une mobilité avérée ($K_{foc} = 48$), probablement en raison de sa hydrolyse et de sa photolyse rapides dans l'eau ($t_{1/2} = 8,7$ et 0,1 jours respectivement). Enfin, les mêmes

Partie 3 : Résultats et discussion

observations peuvent être faites pour le mécoprop ($K_{foc} = 8,2$) et ceci peut s'expliquer, cette fois, par sa biodégradation rapide dans les sols ($t_{1/2} = 8,2$ jours).

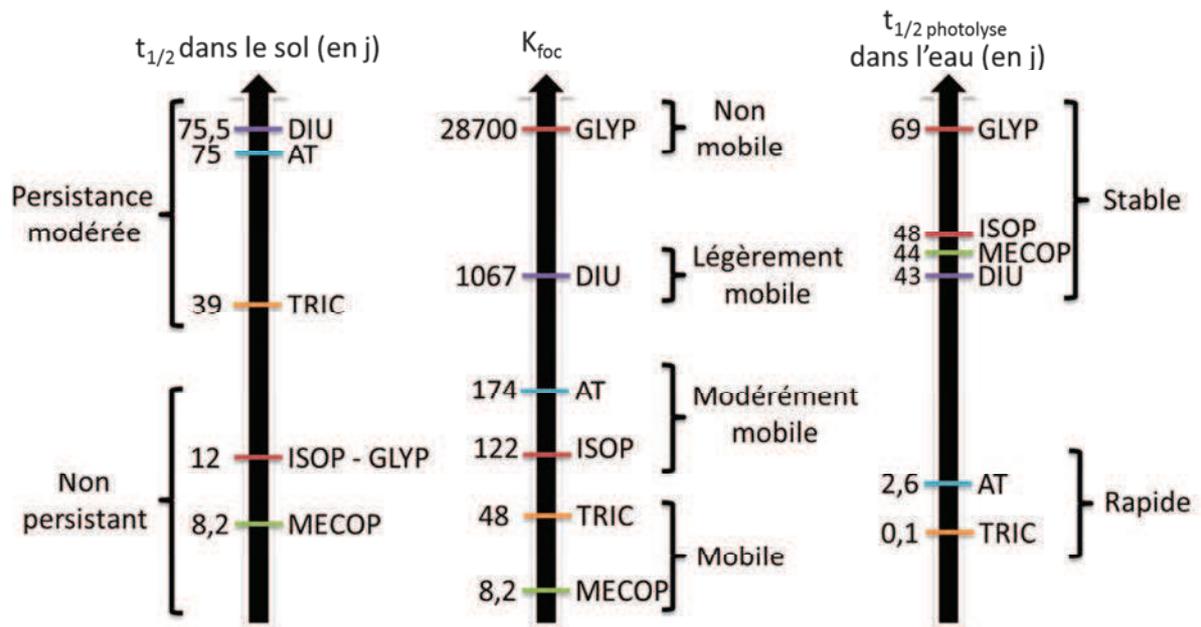


Figure 52 : Temps de demi vie ($t_{1/2}$) dans le sol et dans l'eau et coefficient d'adsorption dans le sol (K_{foc}) des pesticides étudiés (Source : Pesticides Properties Data Base)

3.1.2.2. Relation entre les paramètres globaux et les pesticides

Afin d'étudier les relations entre les paramètres globaux et les pesticides, un test de corrélation de Spearman a été utilisé sur chacune des stations historiques. Le Tableau 21 présente les corrélations significatives (p -valeur $< 0,05$) entre ces deux types de paramètres. Les coefficients de corrélation sont précisés entre parenthèses.

Sur l'ensemble des stations historiques, l'atrazine (AT) est corrélé (i) positivement à l'ammonium, au phosphore total et aux orthophosphates (nutriments), à la conductivité ainsi qu'aux températures de l'eau et de l'air sur l'ensemble du bassin versant, puis (ii) négativement avec le débit journalier et les nitrates (paramètres hydroclimatiques) en aval du bassin versant. Des corrélations positives similaires sont retrouvées pour un de ses métabolites, la déséthyl-atrazine (ATdes). Concernant le deuxième métabolite, la 2-hydroxy-atrazine (2HAT), peu de corrélations significatives ont pu être mises en évidence. Apparaissent seulement sur M12 (affluent de la partie amont du bassin de la Vilaine) des corrélations positives avec le carbone organique dissous et les orthophosphates (nutriments

Partie 3 : Résultats et discussion

et charge organique) puis négatives avec les nitrates et l'oxygène dissous (paramètres hydroclimatiques).

Comme l'atrazine, le diuron (DIU) est essentiellement corrélé positivement à l'ammonium, au phosphore total et aux orthophosphates (nutriments), à la conductivité et aux températures de l'air.

Très peu de données étant disponibles pour le mecoprop (MECOP), aucune tendance ne peut être mise en évidence.

Concernant le trichlopyr (TRIC), seule la station M12 permet de souligner un certain nombre de corrélations significatives. Il s'avère que cette molécule est positivement corrélée à la conductivité, aux nutriments phosphorés et aux températures de l'eau et de l'air puis négativement au débit journalier, aux nitrates et à l'oxygène dissous (paramètres hydroclimatiques).

De la même façon, peu de corrélations significatives ont pu être mises en évidence pour le glyphosate. En effet, apparaissent seulement des corrélations sur la station V8, en aval de la station d'épuration de Rennes. Le glyphosate est positivement corrélé à l'azote Kjeldhal, à la conductivité, aux orthophosphates et aux températures de l'eau et de l'air puis négativement corrélé aux nitrates.

Cependant plus de données sur son métabolite, l'AMPA, sont disponibles. En effet, ce dernier est corrélé positivement à la conductivité, aux orthophosphates et aux températures de l'eau et de l'air sur l'ensemble du bassin versant. De plus, des corrélations négatives avec le débit journalier, les nitrates et la turbidité (paramètres hydroclimatiques) ont également pu être mises en évidence. Notons également qu'en aval de la station d'épuration de Rennes (V8), le coefficient de corrélation entre le glyphosate et l'AMPA est également significatif. Ceci confirme que le glyphosate ne serait pas la seule source d'AMPA dans le bassin versant de la Vilaine. En effet, Botta et al. (2009) ont montré que les variations saisonnières en AMPA sont mineures par rapport à celle du glyphosate et que leur source dans les zones urbaines est différente. Lors de périodes d'étiage, la dégradation de détergents provenant des rejets industriels semblerait être la source majeure d'AMPA dans les effluents de station d'épuration (Botta et al., 2009).

Partie 3 : Résultats et discussion

Enfin, la tendance inverse peut être observée pour l'isoproturon (ISOP). En effet, cette substance est positivement corrélée au débit journalier, aux matières en suspension, à la turbidité, aux nitrates et à l'oxygène dissous (paramètres hydroclimatiques) puis négativement à la conductivité et aux températures de l'eau et de l'air.

Partie 3 : Résultats et discussion

Tableau 21 : Corrélations entre pesticides et paramètres globaux (coefficient de corrélation entre parenthèses)

	AT	ATdes	2HAT	GLYP	AMPA	ISOP	DIU	MECOP	TRIC
V1	NH4 (0.50) PO4 (0.39) Pt (0.58)	NH4 (0.50) MES (0.41) PO4 (0.48) Pt (0.42) Turbi (0.33)		PO4 (0.46) Pt (0.43)	Cond (0.41)	Q (0.26)			Pt (0.35) Ta (0.31)
V5	PO4 (0.36) Pt (0.35) O2S (0.45) Ta (0.22) Te (0.25) Turbi (-0.24)	PO4 (0.36) Pt (0.24) O2S (0.45)	NO3 (0.46) Pt (0.39)	NK (0.29)	Cond (0.42) Q (-0.42) NO3 (-0.43) Turbi (-0.33)	NH4 (0.30) Cond (-0.36) Q (0.40) MES (0.26) NO3 (0.33) O2D (0.29) Te (-0.35)	O2S (0.44)	Pas de corrélation	
V8	Pas de corrélation	ChIA (-0.30)		NK (0.44) Cond (0.40) NO3 (-0.41) PO4 (0.36) Ta (0.36) Te (0.38)	NH4 (0.41) Cond (0.51) Q (-0.39) NO3 (-0.44) PO4 (0.47) O2D (-0.51) O2S (-0.36) Te (0.38)	Cond (-0.37) Q (0.38) NO3 (0.47) O2D (0.38) Ta (-0.33) Te (-0.48)	NK (0.29)	Cond (-0.36)	COD (-0.32)
M12	NH4 (-0.27) NO3 (-0.25) PO4 (0.30) O2D (-0.22) Pt (0.32) Ta (0.32) Te (0.30)	Ta (0.27) Te (0.27)	COD (0.48) NO3 (-0.26) PO4 (0.24) O2D (-0.34) O2S (-0.24)	NH4 (0.59)	COD (0.46) Cond (0.54) Q (-0.44) NO3 (-0.76) Turbi (0.62)	Cond (-0.36) Q (0.34) NO3 (0.40) Ta (-0.46) Te (-0.45) Turbi (0.68)	COD (0.22) Cond (0.55) Q (0.23) NO3 (-0.46) PO4 (0.35) O2D (-0.27) Pt (0.31) Ta (0.21) Te (0.27)	Ta (0.23) Te (0.24)	Cond (0.38) Q (-0.25) NO3 (-0.44) PO4 (0.38) O2D (-0.36) Pt (0.34) Ta (0.30) Te (0.35)

Partie 3 : Résultats et discussion

Tableau 21 (fin) : Corrélations entre pesticides et paramètres globaux (coefficient de corrélation entre parenthèses)

	AT	ATdes	2HAT	GLYP	AMPA	ISOP	DIU	MECOP	TRIC
V18	PO4 (0.31) Pt (0.36) O2S (0.31) Ta (0.26) Te (0.28)	COD (0.26) O2D (0.31) Pt (0.26) O2S (0.50)		ChIA (0.35)	Cond (0.46) NO3 (-0.46)	COD (0.26) Cond (-0.30) Q (0.65) MES (0.41) NO3 (0.50) O2D (0.32) Pt (0.25) Ta (-0.41) Te (-0.48) Turbi (0.49)	PO4 (0.21) Pt (0.25) O2S (0.33) Tw (0.23)	Pas de corrélation	
O19	NH4 (0.44) Cond (0.21) Q (-0.24) PO4 (0.34) Pt (0.47) Ta (0.51) Te (0.26)	NH4 (0.37) NO3 (0.25) PO4 (0.38) Pt (0.51) Ta (0.52)		Pas de corrélation	Cond (0.38) Q (-0.39) NO3 (-0.36) PO4 (0.35) Te (0.42)	COD (-0.26) NO3 (0.37) O2D (0.25) Te (-0.35)	NH4 (0.29) NO3 (0.24) PO4 (0.22) Pt (0.44)		
V25	NH4 (0.18) NK (0.36) ChIA (0.19) Cond (0.34) Q (-0.22) NO3 (-0.24) PO4 (0.24) Pt (0.23) Ta (0.22) Te (0.32)	NK (0.18) Cond (0.24) PO4 (0.20) Pt (0.17) Te (0.20)			ChIA (0.20) Cond (0.46) Q (-0.39) NO3 (-0.38) PO4 (-0.22) Ta (0.29) Te (0.37) Turbi (-0.18)	Q (0.21) MES (0.18) NO3 (0.28) Ta (-0.14) Te (-0.22) Turbi (0.19)	NH4 (0.21) NK (0.39) COD (0.21) Cond (0.25) Q (-0.16) NO3 (-0.18) PO4 (0.32) Pt (0.19) Ta (0.18) Te (0.25)		

Partie 3 : Résultats et discussion

La Figure 53 résume toutes les observations faites sur les corrélations entre paramètres globaux et pesticides sur l'ensemble du bassin versant. En tenant compte des corrélations positives, l'atrazine (AT), le diuron (DIU) et l'AMPA semble être liés à l'impact de rejets de nutriments et de matière organique. De plus, les corrélations négatives pour l'atrazine (AT) et l'AMPA mettent en évidence le phénomène de dilution lorsque les débits et les concentrations en nitrates augmentent. Un tout autre profil apparaît pour l'isoproturon (ISOP) puisque des corrélations positives et négatives soulignent l'impact hydroclimatique sur la présence de cette molécule. Dans ce cas, lorsque le débit et la concentration en nitrates augmentent, la concentration en isoproturon augmente également, ce qui met en exergue le phénomène de lessivage des sols et de ruissellement sur ce pesticide à usage agricole. Enfin pour la 2-hydroxyatrazine (2HAT), le glyphosate (GLYP), le mecoprop (MECOP) et le trichlopyr (TRIC), les données sont insuffisantes pour relier ces molécules à un ou plusieurs phénomène(s).

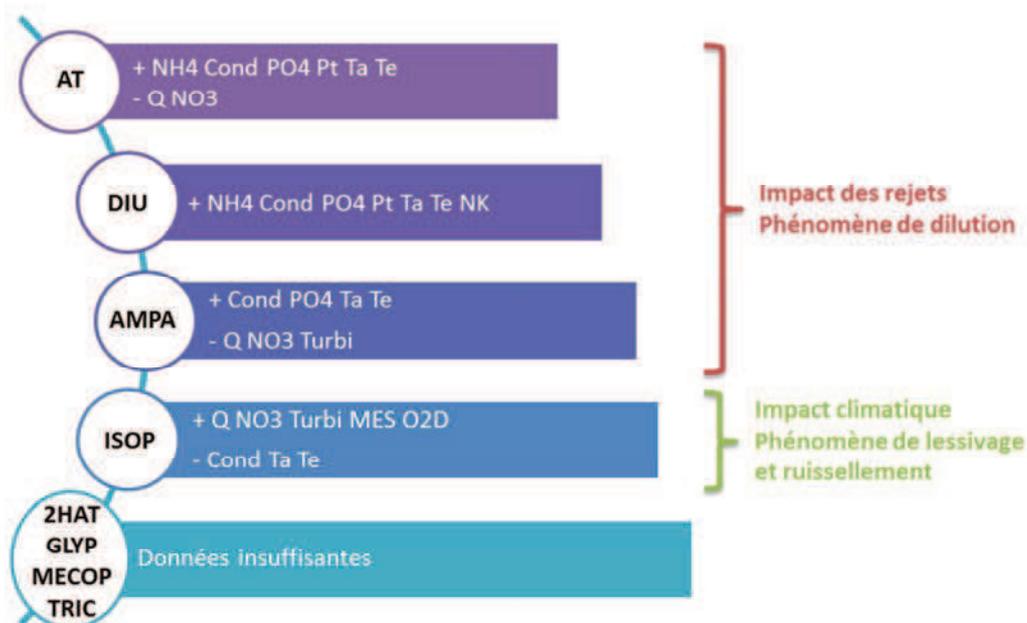


Figure 53 : Résumé des corrélations observées entre paramètres globaux et pesticides

3.1.2.3. Evolution intra-annuelle des concentrations en pesticides

Afin d'étudier à une échelle intra-annuelle les variations saisonnières des pesticides, la moyenne de leurs concentrations a été calculée par mois puis a été représentée en fonction de la valeur moyenne des débits correspondants.

Partie 3 : Résultats et discussion

D'après la Figure 54, deux profils peuvent être observés en s'intéressant aux 2 stations caractéristiques du bassin versant de la Vilaine précédemment choisies, la première en zone urbaine (V8) et la seconde en zone agricole (M12) (Figure 54).

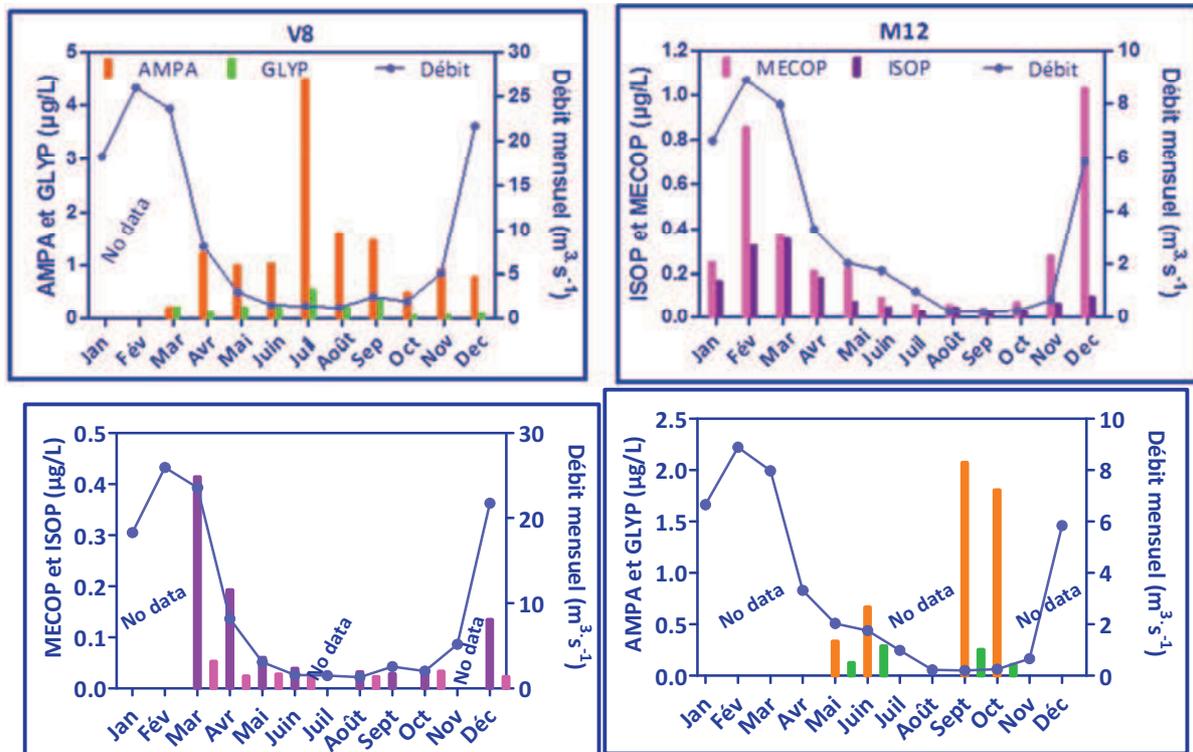


Figure 54 : Evolution des débits moyens et des concentrations moyennes mensuelles en glyphosate, AMPA, mecoprop et isoproturon

Le glyphosate (GLYP) est un herbicide à usage général en zones agricole et non-agricole. Ceci est confirmé par la fréquence de quantification proche sur V8 (68%) et M12 (57%).

En zone urbaine (en aval de la STEP de Rennes, station V8), selon les données disponibles, les concentrations en AMPA et glyphosate (GLYP) suivent une tendance inverse à celle du débit. Ce phénomène est gouverné par les effets de dilution.

De plus, compte tenu des fortes concentrations retrouvées en aval de la station d'épuration, il apparaît clairement que ces molécules ne sont pas éliminées efficacement ni ne sont transformées au cours des traitements d'épuration. De plus, concernant les mois où les données sont disponibles, ces 2 mêmes molécules suivent la même tendance en zone agricole avec des concentrations maximales de l'ordre de 2 µg/L, plus faibles qu'en zone urbaine (4,5 µg/L).

Partie 3 : Résultats et discussion

Le mecoprop et l'isoproturon sont des herbicides utilisés sur les cultures, principalement le maïs et les céréales dans le bassin versant de la Vilaine. Le traitement à l'aide de la première substance peut s'effectuer selon 2 stratégies (i) soit en pré-levée (printemps) suivi d'un rattrapage en post-levée (été) si nécessaire (ii) soit seulement en post-levée. Concernant les céréales, le traitement s'effectue après le développement de la plante, soit en hiver pour les céréales d'hiver (par exemple le blé tendre) soit au printemps pour les céréales de printemps (par exemple le blé dur).

L'utilisation de ces 2 molécules spécifique à l'agriculture se confirme par une fréquence de quantification plus élevée sur M12 (56 et 65% respectivement) que sur V8 (23 et 38% respectivement). Contrairement au glyphosate et à l'AMPA, l'évolution des concentrations en mecoprop et isoproturon suivent la tendance du débit. En effet, les plus fortes concentrations retrouvées en hiver (novembre à février) et au printemps (mars à mai), correspondant aux 2 périodes d'utilisation de ces molécules sur le maïs et les céréales, reflètent l'impact de la pluie et des effets du ruissellement et du lessivage. De plus, compte tenu de la non persistance de ces deux molécules dans les sols ($t_{1/2 \text{ MECOP}} = 8,2$ et $t_{1/2 \text{ ISOP}} = 12$ j), il apparaît clairement qu'elles se retrouvent dans l'eau de surface suite à un ou des événements pluvieux peu de temps après leur application sur les cultures. Enfin, les concentrations plus élevées en mecoprop qu'en isoproturon dans l'eau peuvent s'expliquer par leur mobilité différente dans le sol ($K_{\text{foc MECOP}} = 8,2 > K_{\text{foc ISOP}} = 122$).

En zone urbaine (V8) le mecoprop et l'isoproturon sont retrouvés à des concentrations moindres (concentration maximale de 0,45 µg/L pour le mecoprop) et suivent aussi la tendance du débit.

Les apports en pesticides dans les eaux de surface en zone urbaine (concentration maximale de 4,5 µg/L pour l'AMPA sur V8) sont plus importants que les apports en zone agricole (concentration maximale de 1,1 µg/L pour le mecoprop sur M12) en dépit de leur utilisation en quantité similaire (Wittmer et al., 2010). Cette différence peut notamment s'expliquer par l'utilisation des pesticides sur des zones imperméables en milieu urbain contrairement au milieu rural (Blanchoud et al., 2007). Historiquement, les pesticides agricoles ont reçu une attention beaucoup plus importante que ceux provenant de l'utilisation urbaine alors que des mesures devraient être prises au niveau de chaque zone (Wittmer et al., 2010).

3.1.3. Synthèse de l'exploitation des données historiques

Les principaux résultats de cette première partie sur l'exploitation des données historiques ont permis de mettre en évidence trois groupes de stations du bassin versant de la Vilaine différenciées selon les facteurs de variation de la qualité de l'eau : le groupe «amont» (avec les stations V1, V2, V4 et V5) plutôt dominé par des effets circonstanciels tels que les événements pluvieux, le groupe «aval» (stations M12, O19, V18 et V25), dominé par des effets chroniques comme les rejets continus de nutriments et charge organique, et le groupe «rejet» (station V8) en aval de la station d'épuration de Rennes. De plus, l'étude plus approfondie des variations saisonnières des paramètres physicochimiques et hydroclimatiques a permis de montrer que la qualité de l'eau du bassin versant de la Vilaine est fortement impactée par les saisons et que 3 périodes de l'année correspondent à un gradient de pollution de la qualité de l'eau : (i) l'été, faiblement pollué ; (ii) avant / après été, modérément polluée puis, (iii) hiver, période où la qualité de l'eau est la plus mauvaise.

Concernant l'exploitation des données sur les pesticides, l'étude de l'évolution des concentrations en pesticides lors de ces 20 dernières années a permis de mettre en évidence une réduction des concentrations en atrazine, diuron, isoproturon, triclopyr et mecoprop suggérant une diminution de leur utilisation. Cependant, contrairement à l'atrazine, les 4 autres substances sont encore régulièrement quantifiées. Puis, concernant le glyphosate et l'AMPA, les concentrations restent très élevées de nos jours avec des valeurs nettement supérieures à la limite de qualité de 0,1µg/L.

Enfin, l'étude de la variation annuelle des pesticides a confirmé les résultats des corrélations entre les paramètres hydroclimatiques et les concentrations en pesticides, avec la mise en évidence de 2 profils : (i) les concentrations des herbicides à usage général (le glyphosate et son métabolite, AMPA) suivent la tendance inverse du débit (effet de dilution et (ii) les concentrations en herbicides à usage agricole (isoproturon, mecoprop) suivent la tendance du débit (impact de la pluie et effets du ruissellement et du lessivage).

3.2. Exploitation des données expérimentales

Dans cette deuxième partie sont présentés les résultats de l'exploitation des données expérimentales de qualité de l'eau (paramètres physico-chimiques, pesticides, pharmaceutiques humains et vétérinaires, paramètres hydroclimatiques) obtenues lors des campagnes de prélèvements. Rappelons que 6 campagnes de prélèvements ont été réalisées selon des conditions météorologiques choisies (§ 2.5.1.3). La Figure 55 rappelle la chronologie des campagnes ainsi que les conditions climatiques (temps de pluie le taux de précipitation était > 20 mm en 24h) et le nombre de stations de prélèvement (entre parenthèses).

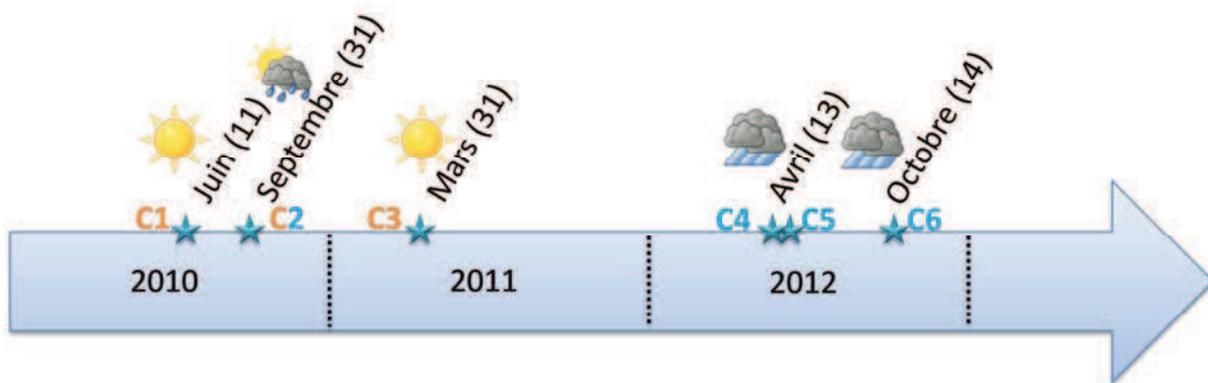


Figure 55 : Chronologie des campagnes (nombre de stations de prélèvement)

3.2.1. Comparaison des conditions hydroclimatiques des campagnes

Afin de comparer les conditions hydroclimatiques de chacune des campagnes, les caractéristiques descriptives des données sont représentées sur la Figure 56 pour chaque paramètre et lors de chaque campagne. Les percentiles 25 et 75 (« boxplot » ou boîte), la médiane (le trait plein à l'intérieur de chaque boîte), la moyenne (la croix) puis les minimum et maximum sont représentés. Les écart-types ont également été calculés afin de rendre compte de la dispersion des données lors de chacune des campagnes.

Concernant le débit moyen journalier (Q_{jm}) d'une part, les valeurs sont très faibles pour les campagnes C1 (temps sec) et C2 (temps sec avec précipitation lors du prélèvement) avec un percentile 75 aux alentours de 5 m³/s et des valeurs maximales inférieures à 20 m³/s. D'autre part, lors des campagnes C3 (temps sec), C4 et C6 (temps de pluie), les percentiles 75 sont 3 à 10 fois supérieurs et les débits atteignent un maximum de 51,5 m³/s lors de la

Partie 3 : Résultats et discussion

dernière campagne en temps de pluie (C6). De plus, la dispersion des débits est relativement faible lors de C1 et C2 (écart-type= 5,8 et 4,2 m³/s respectivement) alors que pour les 3 autres, C3, C4 et C6, elle est relativement plus élevée et l'écart-type atteint la valeur de 19,3 m³/s (C6).

Quant aux températures de l'air et de l'eau (Te et Ta), les plus fortes valeurs sont retrouvées lors de la campagne réalisée en juin 2010 (C1) et varient entre 14 et 35°C pour Ta puis entre 16,8 et 26,7°C pour Te. Les plus faibles valeurs sont quant à elles, retrouvées lors de la campagne de mars 2011 (C3) et varient entre 10,4 et 16,3°C pour Ta et entre 10,2 et 13,3°C pour Te. Notons que la dispersion est plus importante pour les températures de l'air que pour les températures de l'eau lors d'une journée de prélèvement.

La concentration moyenne en oxygène dissous (O2D) varie de 7,3 mg/L (C2) à 10,5 mg/L (C3) et la dispersion est relativement faible sur l'ensemble des campagnes (écart-type compris entre 0,45 et 2,46 mg/L). Concernant le taux de saturation en oxygène (O2S), les valeurs moyennes varient de 120% sur C1 à 81% sur C2 et C6. Notons que la dispersion est beaucoup plus importante en été (C1, étiage) qu'en automne (C6, temps de pluie) (écart-type respectifs de 33 et 3%).

Les valeurs moyennes des matières en suspension sont de l'ordre de 12-13 mg/L pour les campagnes réalisées au printemps et en été (C1, C3 et C4) puis, de l'ordre de 17-18 mg/L pour les périodes réalisées à la fin de l'été et en automne (C2 et C6). La valeur maximum (65 mg/L) est obtenue lors de la campagne C6 en temps de pluie en aval de la ville de Rennes (station V5).

Concernant la turbidité, les valeurs moyennes sont les plus fortes lors des campagnes en temps de pluie avec une moyenne maximale de 34 NTU lors de C6. C'est également lors de ces mêmes campagnes que sont retrouvés les maximums les plus élevés, 140 et 174 NTU lors de C4 et C6 respectivement. La dispersion des valeurs de turbidité est naturellement plus importante en temps de pluie qu'en période d'étiage avec respectivement, des écarts-type compris entre 5 et 7 NTU puis, entre 14 et 46 NTU. De plus, la dispersion des données est plus importante lors de C6 (écart-type = 16 NTU).

Partie 3 : Résultats et discussion

Par ailleurs, les valeurs moyennes de conductivité varient entre 366 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (C4) et 575 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (C2). Cependant aucune tendance selon le temps sec ou le temps de pluie ne peut être mis en évidence avec ce jeu de données.

Finalement, les paramètres variant significativement lors des différentes des campagnes (temps sec / temps de pluie) sont le débit, les températures, le taux de saturation en oxygène et la turbidité.

Partie 3 : Résultats et discussion

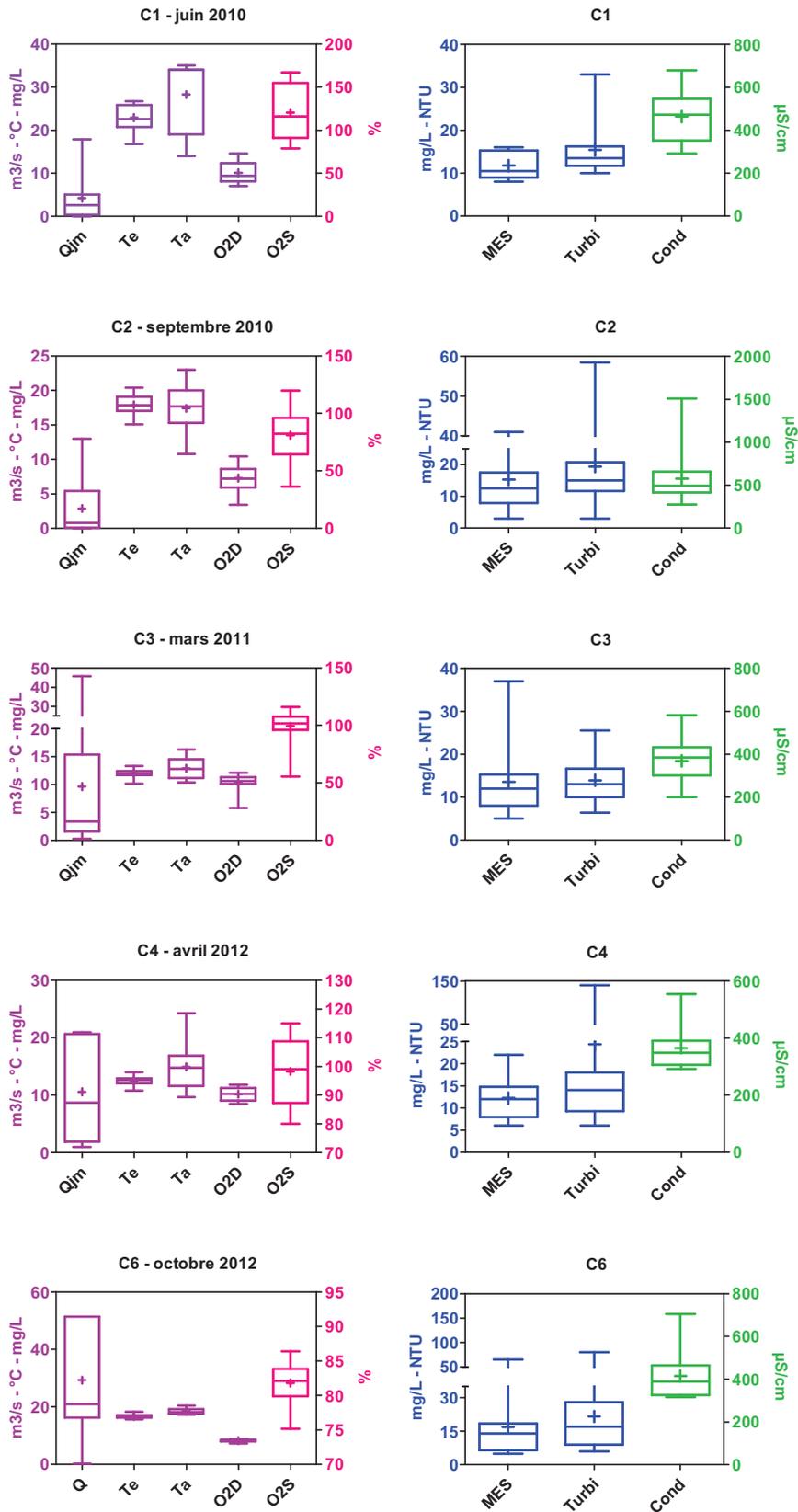


Figure 56 : Boxplot des paramètres Q, Te, Ta, O2D, O2S, MES, Turbi et Cond lors des 5 campagnes

3.2.1.1. Evolution des nutriments et de la charge organique le long de la Vilaine

L'évolution des concentrations le long de la Vilaine a été comparée aux variations des flux calculés (Annexe 11) à partir des débits recensés sur les stations de la Banque Hydro. Cette comparaison permet d'identifier les apports de polluants dans le cours d'eau mais également de différencier les effets de dilution ou de « disparition » des polluants. Le terme « disparition » est employé pour tout phénomène entraînant la dégradation complète, le stockage dans les sédiments et/ou la transformation de la molécule dans le cours d'eau. Cependant, la distinction entre les différents phénomènes (photodégradation, biodégradation, accumulation dans les sédiments...) ne peut être faite. Ainsi, (i) l'apport de polluants dans le cours d'eau est caractérisé par une augmentation simultanée du flux et de la concentration, (ii) la dilution de la pollution dans le cours d'eau se traduit par une augmentation du flux et une diminution de la concentration et (iii) la « disparition » du polluant par une diminution simultanée du flux et de la concentration. Sur les figures, apparaît seulement la lettre D pour identifier la « disparition » du polluant, ce qui permet de la différencier des effets de dilution.

Les niveaux de concentration le long de la Vilaine lors des 5 campagnes de prélèvements sont présentés et pour les nutriments, composés azotés et phosphorés respectivement ainsi que pour le carbone organique (total et dissous). De plus, sont également présentées les statistiques descriptives des concentrations de ces paramètres lors de chacune des campagnes.

- **Composés azotés**

Concernant l'évolution spatiale des composés azotés (Figure 57), les teneurs en azote Kjeldhal (NK) et en ammonium (NH₄) sont relativement constantes et faibles le long de la Vilaine. Pour les nitrates (NO₃), les teneurs les plus élevées sont retrouvées lors de la campagne C3 (mars 2011), suivant le début de la période d'autorisation des fertilisants sur les champs (mi-février). Lors de C3, la concentration moyenne s'élève à 27 mg/L et la concentration maximale à 33 mg/L. L'écart-type (Tableau 22) est relativement faible, ce qui suggère une homogénéité des concentrations sur l'ensemble de la rivière. Cependant et de

Partie 3 : Résultats et discussion

manière générale, la partie aval du bassin versant présente une diminution des concentrations en nitrates, gouvernée par les effets de dilution alors qu'en aval, des apports entraînent une augmentation des concentrations jusqu'à l'entrée de l'usine des eaux du Drézet, à l'aval du bassin versant de la Vilaine. Lors de chaque campagne l'apport en nitrates de l'Oust peut être identifié, puisque le flux et la concentration augmentent simultanément après sa confluence.

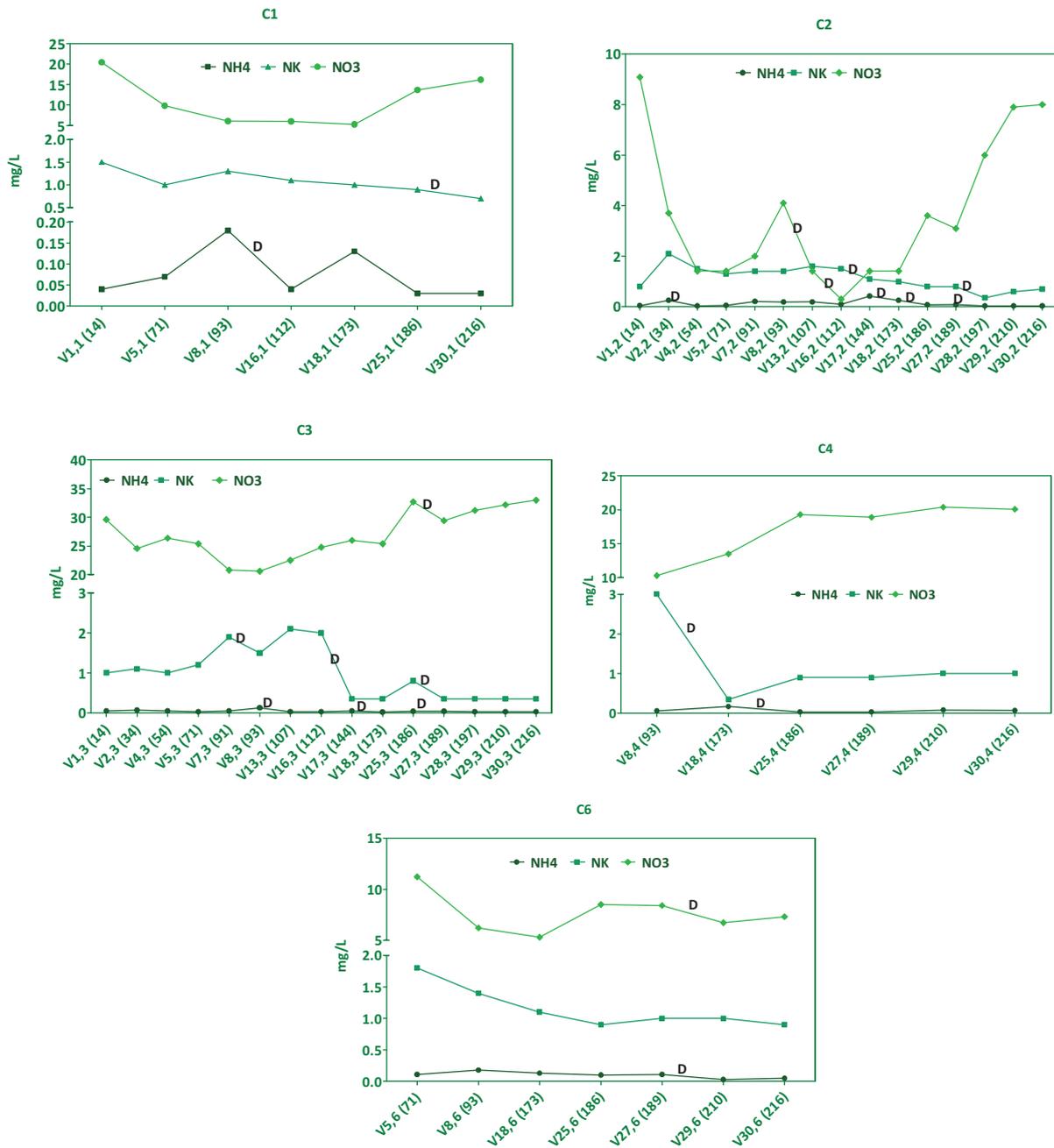


Figure 57 : Evolution des composés azotés le long de la Vilaine lors des campagnes (D : disparition)

Tableau 22 : Statistiques descriptives des concentrations des composés azotés

	NH4 mg/L					NK mg/L					NO3 mg/L				
	C1	C2	C3	C4	C6	C1	C2	C3	C4	C6	C1	C2	C3	C4	C6
N	7	15	15	6	7	7	15	15	6	7	7	15	15	6	7
Min	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,70	0,35	0,35	0,35	0,90	5,3	0,3	20,6	10,3	5,3
Perc. 25%	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,90	0,80	0,35	0,76	0,90	6,0	1,4	24,6	12,7	6,2
Méd	0,04	0,08	0,04	0,07	0,11	1,00	1,10	1,00	0,95	1,00	9,8	3,1	26,0	19,1	7,3
Perc. 75%	0,13	0,21	0,05	0,10	0,13	1,30	1,50	1,50	1,50	1,40	16,2	6,0	31,2	20,2	8,5
Max	0,18	0,42	0,13	0,17	0,18	1,50	2,10	2,10	3,00	1,80	20,4	9,1	33,0	20,4	11,2
Moy	0,074	0,131	0,045	0,073	0,101	1,07	1,13	0,98	1,19	1,16	11,1	3,6	27,0	17,1	7,7
Ecart-type	0,059	0,116	0,027	0,052	0,050	0,26	0,47	0,65	0,92	0,33	5,8	2,8	4,2	4,2	1,9

- **Composés phosphorés**

Pour le phosphore total (Pt) et les orthophosphates (PO4) (Figure 58), les rejets de station d'épuration (stations V2 et V8) sont clairement à l'origine des apports dans l'eau de surface (concentrations maximales de 0,77 mg/L pour Pt et de 0,44 mg/L pour PO4). Plus ponctuellement, lors de C3 (mars 2011), les affluents (Seiche et Oust) peuvent également contribuer à l'augmentation de la teneur en phosphore dans la Vilaine (stations V16 et V25).

Sur l'ensemble des campagnes, les pics de concentrations s'élèvent entre 0,36 mg/L (C3, station V16) et 0,77 mg/L (C2, station V2), mais les concentrations (Tableau 23) sont généralement relativement faibles (moyennes comprises entre 0,06 et 0,18 mg/L pour PO4 et entre 0,16 et 0,32 mg/L pour Pt) pour la Vilaine sur l'ensemble des campagnes. De plus, les teneurs en phosphore diminuent le long de la Vilaine, soit par phénomène d'autoépuration, principalement entre l'aval de Rennes (station V8) et l'amont de Redon (station V18), soit par effet de dilution, et atteignent des niveaux de concentrations relativement faibles en amont de l'usine des eaux du Drézet (de 0,11 à 0,14 mg/L).

Partie 3 : Résultats et discussion

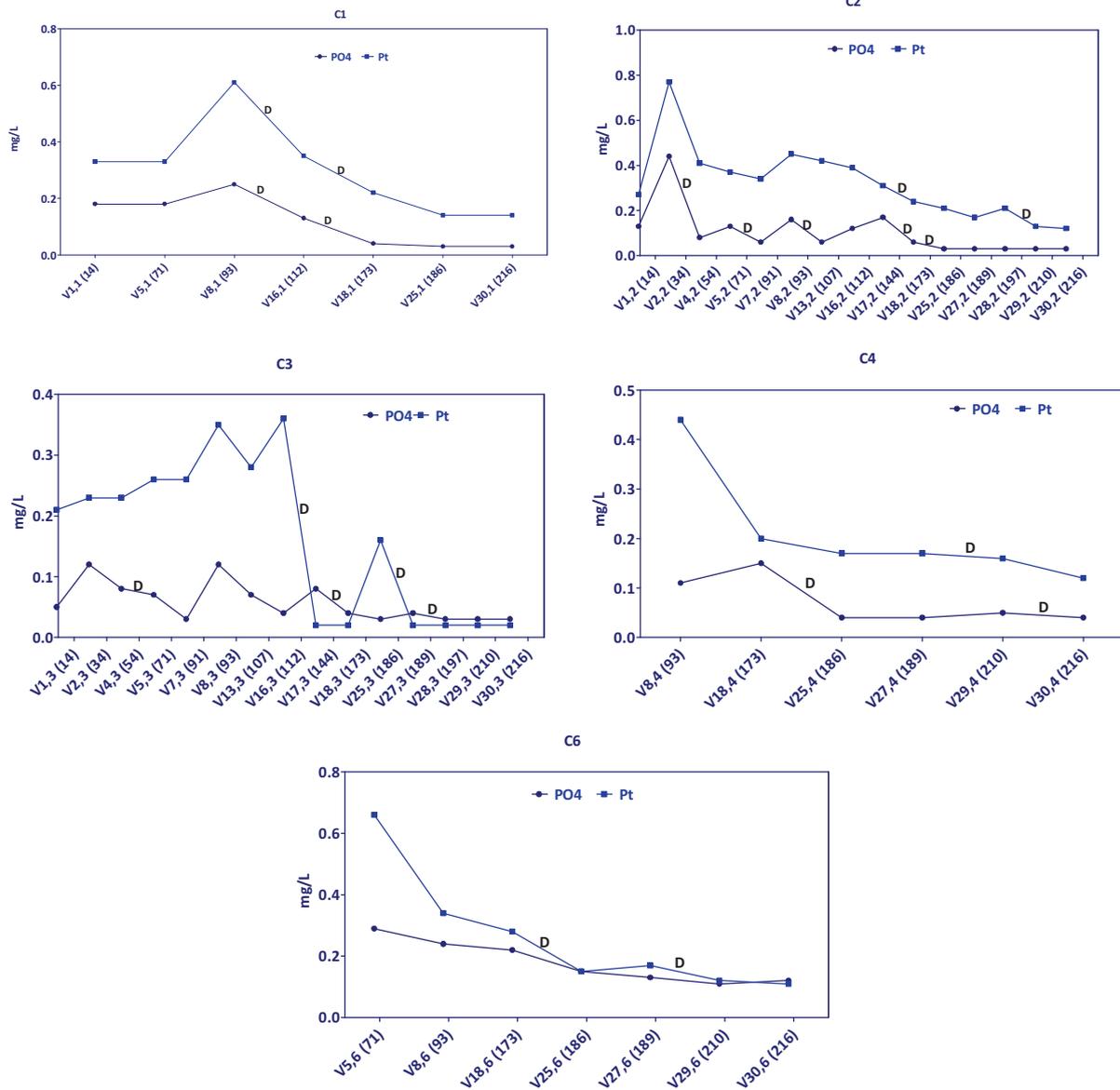


Figure 58 : Evolution des composés phosphorés le long de la Vilaine lors des campagnes (D : disparition)

Tableau 23 : Statistiques descriptives des concentrations des composés azotés

	PO4 (mg/L)					Pt (mg/L)				
	C1	C2	C3	C4	C6	C1	C2	C3	C4	C6
N	7	15	15	6	7	7	15	15	6	7
Min	0,03	0,03	0,03	0,04	0,11	0,14	0,12	0,02	0,12	0,11
Perc. 25%	0,03	0,03	0,03	0,04	0,12	0,14	0,21	0,02	0,15	0,12
Méd	0,13	0,06	0,04	0,05	0,15	0,33	0,31	0,21	0,17	0,17
Perc. 75%	0,18	0,13	0,08	0,12	0,24	0,35	0,41	0,26	0,26	0,34
Max	0,25	0,44	0,12	0,15	0,29	0,61	0,77	0,36	0,44	0,66
Moy	0,120	0,104	0,057	0,072	0,180	0,30	0,32	0,16	0,21	0,26
Ecart-type	0,088	0,106	0,032	0,047	0,070	0,16	0,16	0,13	0,12	0,20

- **Carbone organique**

Concernant l'évolution du carbone organique (Figure 59), les valeurs moyennes sont comprises entre 5,8 mg/L (C3) et 8 mg/L (C2) pour le COT et entre 5,5 mg/L (C3) et 7,2 mg/L (C2) pour le COD. Les concentrations maximales en COT permettent de distinguer le temps sec du temps de pluie puisque les valeurs maximales les plus élevées sont retrouvées lors de C2, C4 et C5, avec respectivement 11,5, 10,1 et 9,1 mg/L. Les mêmes observations peuvent être faites pour le COD. De plus, les écart-types sont également plus élevés lors des temps de pluie. Ceci montre une hétérogénéité dans la répartition des données (variation importante entre les stations), chaque partie du bassin versant pouvant être impactée différemment par la pluie. L'évolution des concentrations le long de la Vilaine permet aussi de mettre en exergue l'apport des rejets de stations d'épuration (stations V2 et V8) en matière organique lors de chaque campagne (augmentation ponctuelle des valeurs de COT et COD). Plus ponctuellement, certains affluents peuvent également contribuer à l'augmentation de la teneur en matière organique le long de la Vilaine. C'est le cas de l'Oust lors de C1 et C6 (au niveau de la station V25), du Meu lors de C2 (station V13) puis de la Seiche lors de C3 (station V16). Enfin sur le reste du bassin versant, le phénomène de dilution gouverne majoritairement le devenir du carbone organique le long de la Vilaine.

Notons également que lors des campagnes réalisées en temps de pluie (C4, C5 et C6), les prélèvements et analyses réalisés en sortie de l'usine des eaux du Drézet (Tableau 24)

Partie 3 : Résultats et discussion

montrent que la limite de qualité de 2 mg/L de COT n'est pas respectée (valeur maximale de 2,8 mg/L lors de C5).

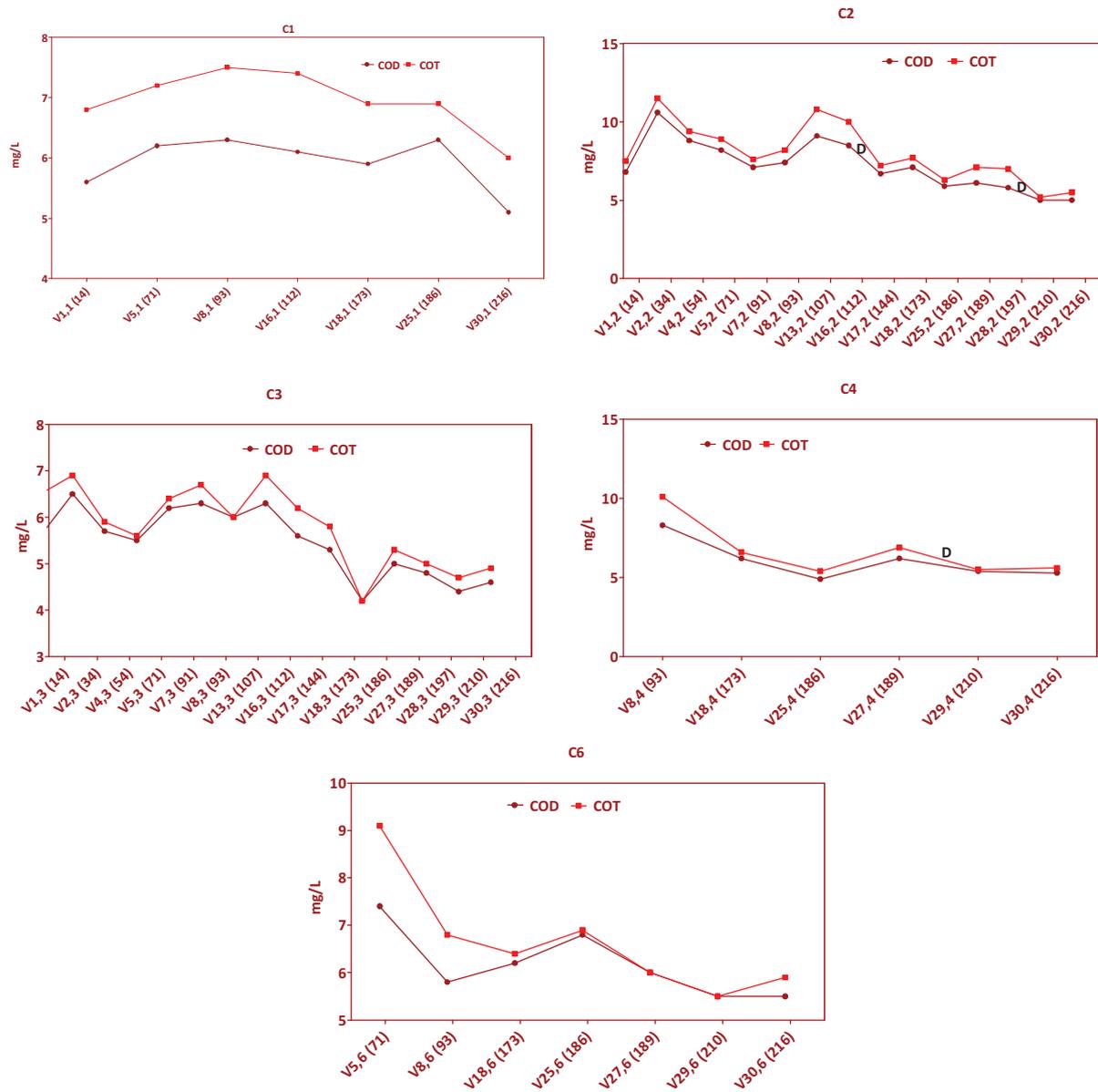


Figure 59 : Evolution des composés carbonés le long de la Vilaine lors des campagnes (D : disparition)

Tableau 24 : Statistiques descriptives des concentrations des composés azotés

	COT (mg/L)					COD (mg/L)				
	C1	C2	C3	C4	C6	C1	C2	C3	C4	C6
N	7	15	15	6	7	7	15	15	6	7
Min	6,0	5,2	4,2	5,4	5,5	5,1	5,0	4,2	4,9	5,5
Perc. 25%	6,8	7,0	5,0	5,5	5,9	5,6	5,9	4,8	5,2	5,5
Méd	6,9	7,6	5,9	6,1	6,4	6,1	7,1	5,6	5,8	6,0
Perc. 75%	7,4	9,4	6,5	7,7	6,9	6,3	8,5	6,2	6,7	6,8
Max	7,5	11,5	6,9	10,1	9,1	6,3	10,6	6,5	8,3	7,4
Moy	6,96	7,99	5,80	6,68	6,66	5,93	7,21	5,47	6,05	6,17
Ecart-type	0,50	1,83	0,84	1,79	1,19	0,44	1,59	0,73	1,22	0,70

3.2.1.2. Apport de la spectrophotométrie UV

- **Exploitation des spectres UV bruts des 6 campagnes**

Rappelons que l'exploitation des spectres UV peut être basée sur l'examen des valeurs d'absorbance dans 2 domaines de longueur d'onde : 200-220 nm et 250-350 nm. Le premier est lié à la présence de nitrates (NO₃) et le second, à la présence de matière organique (MO) et des matières en suspension (MES).

De manière générale, la forme en demi-gaussienne décroissante des spectres UV bruts des 6 campagnes à 200-220 nm est caractéristique de la présence de nitrates (Figure 60). De plus, la valeur d'absorbance maximale de ce pic (proportionnelle à la concentration en NO₃) est variable selon les campagnes et les spectres UV correspondants suivent cette tendance : C3 > C5 > C4 > C1 > C6 > C2. Cette observation confirme les observations faites à partir des résultats des analyses en laboratoire, avec des concentrations plus fortes au printemps (C3, C4 et C5) qu'en automne (C2, C6). Dans le domaine 250-350 nm, caractérisant la présence de MO et de MES, les valeurs d'absorbance sont relativement faibles sur les campagnes C1 à C4 et C6 ($0,047 < A_{250-350} < 0,503$ u.a.). Seule C5 présente des absorbances sensiblement plus élevées dans ce domaine de longueur d'onde ($0,140 > A_{250-350} < 0,704$ u.a.). Ceci montre que l'évènement pluvieux de 20 mm précédant la campagne C5 a clairement contribué à l'augmentation de la teneur en MO et MES de l'eau de la Vilaine.

Sur l'ensemble des campagnes, l'Isac (Is26), affluent de la Vilaine en aval du bassin versant, présente une allure de spectre systématiquement différente de ceux acquis sur les autres stations de prélèvement. En effet, le spectre suit une décroissance monotone de 200 à 400

Partie 3 : Résultats et discussion

nm représentative d'une faible concentration en nitrates (valeurs inférieures à 3,5 mg/L) et d'une plus forte concentration en COT (valeurs entre 9,4 et 15,6 mg/L). De même, un groupe de spectres de la campagne C2, essentiellement ceux des stations des zones amont et médiane de la Vilaine, possède cette même allure (décroissance monotone de 200 à 400 nm) C2 étant la campagne pendant laquelle les niveaux de concentrations en nitrates sont les plus faibles, entre 0,3 et 9,1 mg/L (Figure 57).

L'allure des spectres UV de l'eau potable (station V31) présente la forme en demi-gaussienne décroissante à 200-220 nm, ce qui signifie que les traitements n'éliminent pas totalement les nitrates présents dans la ressource (valeur maximale de 30 mg/L lors de C3) mais suffisent tout de même pour respecter la limite de qualité de 50 mg/L imposée par le Code de la Santé Publique pour les eaux destinées à la consommation humaine. Entre 250 et 350 nm, ces spectres sont caractérisés par une absorbance proche de zéro, caractéristique d'une teneur faible en MO et MES.

Afin d'observer plus précisément l'évolution spatiale et temporelle de ces spectres UV bruts, la Figure 61 présente, en abscisse, l'indice A250-350 (somme des absorbances de 250 à 350 nm, caractéristique de la MO et des MES) et en ordonnée, l'indice A215 (valeur de l'absorbance à 215 nm, caractéristique des NO₃).

Partie 3 : Résultats et discussion

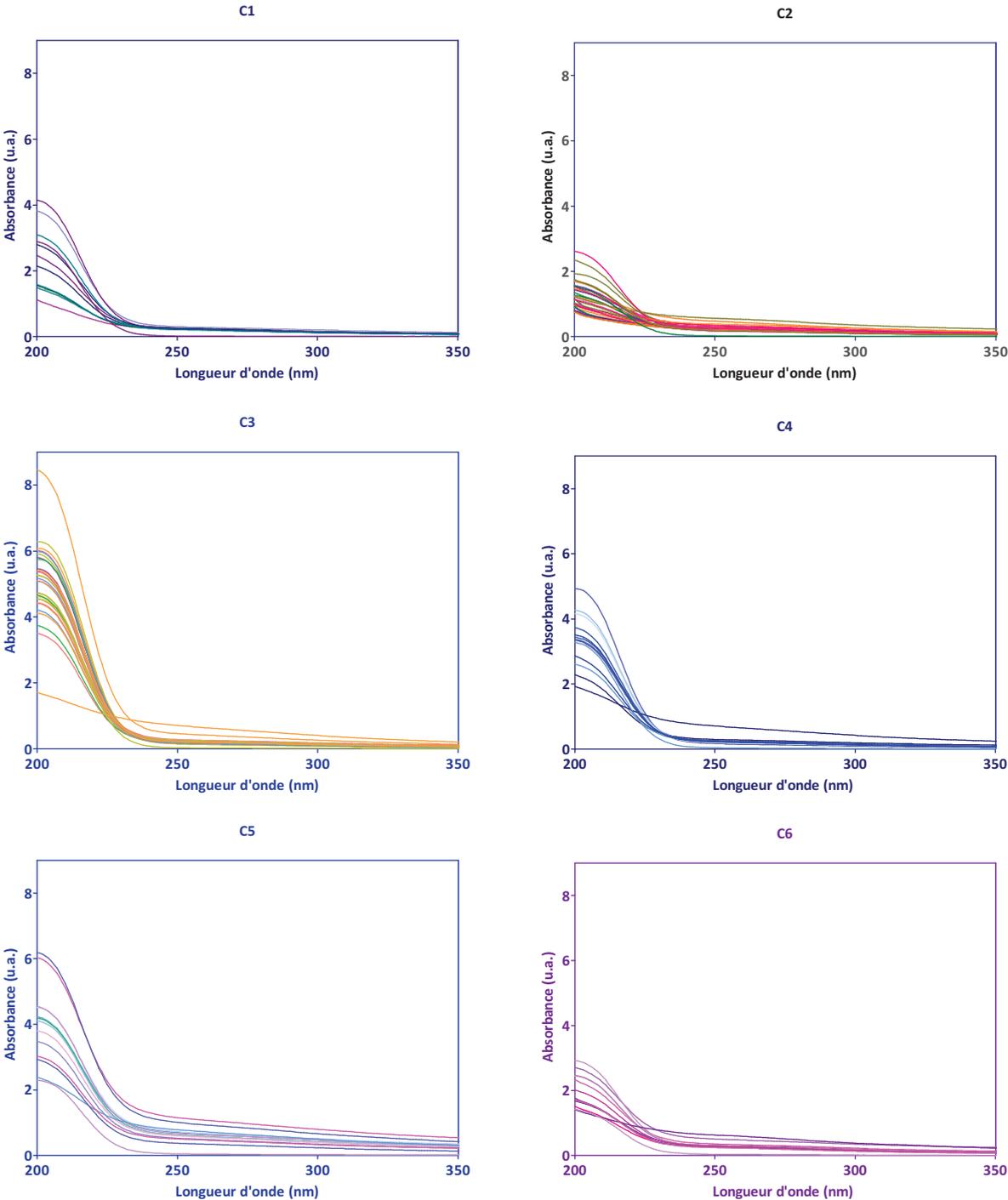


Figure 60 : Spectres UV bruts des 6 campagnes

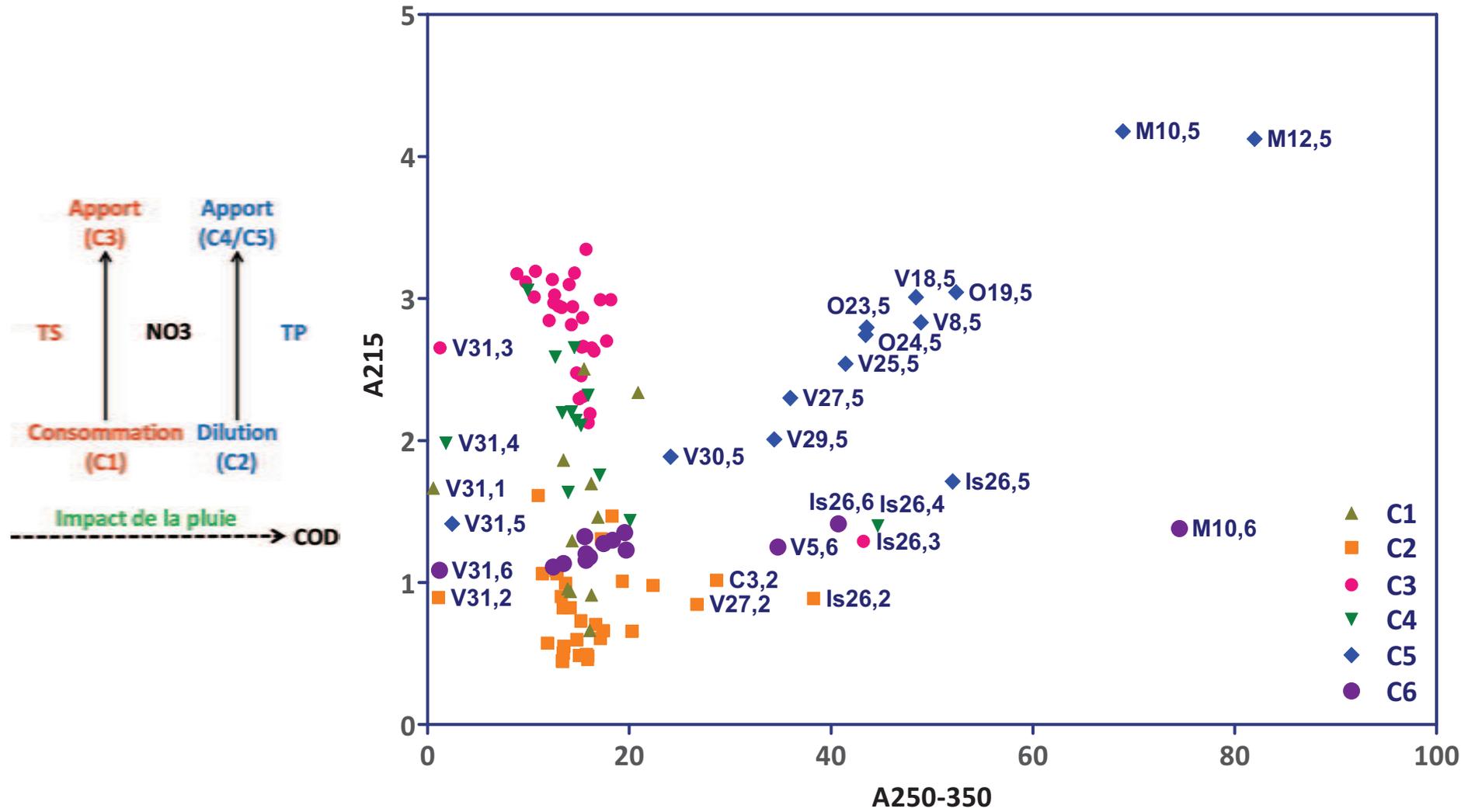


Figure 61 : Représentation des indices A215 et A250-350

Partie 3 : Résultats et discussion

Concernant l'évolution de la MO et des MES (A250-350), les campagnes C1 à C4 et C6 ont la plupart de leurs points regroupés entre 10 et 20 u.a. alors que pour la campagne C5, elles sont comprises entre 20 et 80 u.a. Il s'agit ici clairement de l'impact de la pluie entraînant une augmentation de la teneur en MO et en MES (Delpa et al., 2011). Concernant la campagne C4, également réalisée en temps de pluie, aucune variabilité ($10 < A_{250-350} < 20$ u.a.) par rapport aux campagnes réalisées en temps sec n'est observée. Enfin, lors de la campagne C6, seules deux stations de prélèvement, M10 et V5, ont été impactées par l'évènement pluvieux. Cette différence peut s'expliquer par la succession de précipitations survenue entre le 10 avril (C4) et le 26 avril (C6) qui ont pu également contribuer à l'apport de MO et MES.

Concernant les nitrates, 2 phénomènes en temps sec et 2 phénomènes en temps de pluie sont observés. Lors de la campagne C3 (temps sec, printemps), un apport en nitrates est observable avec des valeurs de A215 les plus élevées ($2,13 < A_{215} < 3,35$ u.a.) et peut s'expliquer par le transfert de la nappe vers le cours d'eau des nitrates accumulés dans la nappe pendant l'hiver par lixiviation. Puis, lors de C1 (temps sec, été), le phénomène inverse est observé avec des valeurs plus faibles ($0,66 < A_{215} < 2,50$ u.a.) représentatives d'une consommation des nitrates. En effet, lors de périodes de faible débit (été) la flore microbienne aquatique ainsi que les plantes des ripisylves participent à la dénitrification de l'eau (Delpa et al., 2011 ; Molenat et al., 2008). Concernant les campagnes en temps de pluie C2 et C6, le phénomène de dilution est observable avec des valeurs de A215 faibles ($0,45 < A_{215} < 1,61$ u.a.). Il s'agit plutôt cette fois d'une période de transition qui suit l'été, pendant lequel les apports en nitrates de la nappe sont faibles et la dénitrification importante. A l'opposé, il y a un apport de nitrates avec des valeurs de A215 plus élevées lors des campagnes C4 et C5 (temps de pluie, $1,43 < A_{215} < 4,18$ u.a.) qui pourrait s'expliquer, comme pour la campagne C3, par le transfert des nitrates de la nappe (rechargée pendant l'hiver) vers le cours d'eau (Molenat et al., 2008).

Finalement, ces 2 indices reflètent clairement et simplement les variations spatio-temporelles (le long de la Vilaine, temps sec/temps de pluie) des nitrates et de la charge organique. Cet outil pourrait permettre d'évaluer directement sur le terrain les problématiques de qualité d'eau qui leur sont liées et ainsi d'adapter au plus vite les traitements en usine d'eau potable afin de distribuer une eau acceptable (respectant les lois

Partie 3 : Résultats et discussion

en vigueur). D'un point de vue micropolluants, les limites de quantification par spectrophotométrie UV sont actuellement trop hautes pour pouvoir quantifier les molécules à des niveaux de concentration retrouvés en eau de surface. Cependant, les développements sont en cours afin de les diminuer, à l'aide d'une étape préalable d'extraction en phase solide permettant d'extraire le maximum de substances et de concentrer les échantillons. Ainsi l'évaluation de la contamination pourra se faire directement sur le terrain à l'aide de l'interprétation des spectres UV (Brogat et al., 2013).

- **Exploitation des spectres UV normés des 6 campagnes**

Dans un deuxième temps, les spectres UV bruts ont été normés entre 220 et 240 nm afin d'identifier la présence éventuelle de points isobestiques (PI) dits latents (Figure 62). Rappelons que la présence d'un point isobestique direct met en évidence une conservation quantitative de la qualité de l'eau (Pouet et al., 2004). Un tel point apparaît pour la campagne C4 (Figure 60). De plus, si le point isobestique apparaît seulement après normation (PI latent), il n'y a pas de conservation de masse mais la qualité reste constante. Dans ce cas, la composition des échantillons est caractérisée par la présence des mêmes composés ou pseudo-composés mais dans des proportions variables (Pouet et al., 2004).

Lors des 4 premières campagnes, C1 à C4, un point isobestique est clairement identifiable à 225 nm. Seuls les spectres des stations Is26 et V31 ne passent jamais par ce point, ce qui signifie que la qualité de l'eau de ces échantillons est différente des autres. Ceci confirme les observations faites précédemment sur la forme des spectres UV bruts de ces 2 stations. De plus, lors de la campagne C2, l'Isac semble également impacter la qualité de la Vilaine en aval de sa confluence puisque le spectre normé de la station V27 ne passe pas par le point isobestique mais coupe celui de la station Is26 à 225nm. Par ailleurs, la station V31 correspond à l'eau traitée prête à être distribuée au consommateur, dont la qualité a été modifiée par les traitements de l'usine des eaux du Drézet. Pour toutes les autres stations, la présence d'un point isobestique signifie qu'il y a conservation qualitative de la qualité de l'eau et également que les échantillons sont constitués majoritairement d'un mélange de 2 composés ou pseudo-composés, les nitrates et le mélange matière organique et matières en suspension.

Partie 3 : Résultats et discussion

Concernant les 2 autres campagnes, C5 et C6, un point isobestique semble identifiable pour C5 à une longueur d'onde différente de 225 nm (228 nm), mais aucun point isobestique n'est identifiable pour C6, ce qui met en évidence la variabilité de la qualité de l'eau sur l'ensemble du bassin versant. Ceci reflète à nouveau l'influence de la pluie et montre que chaque station du bassin versant est impactée différemment par ces deux événements pluvieux.

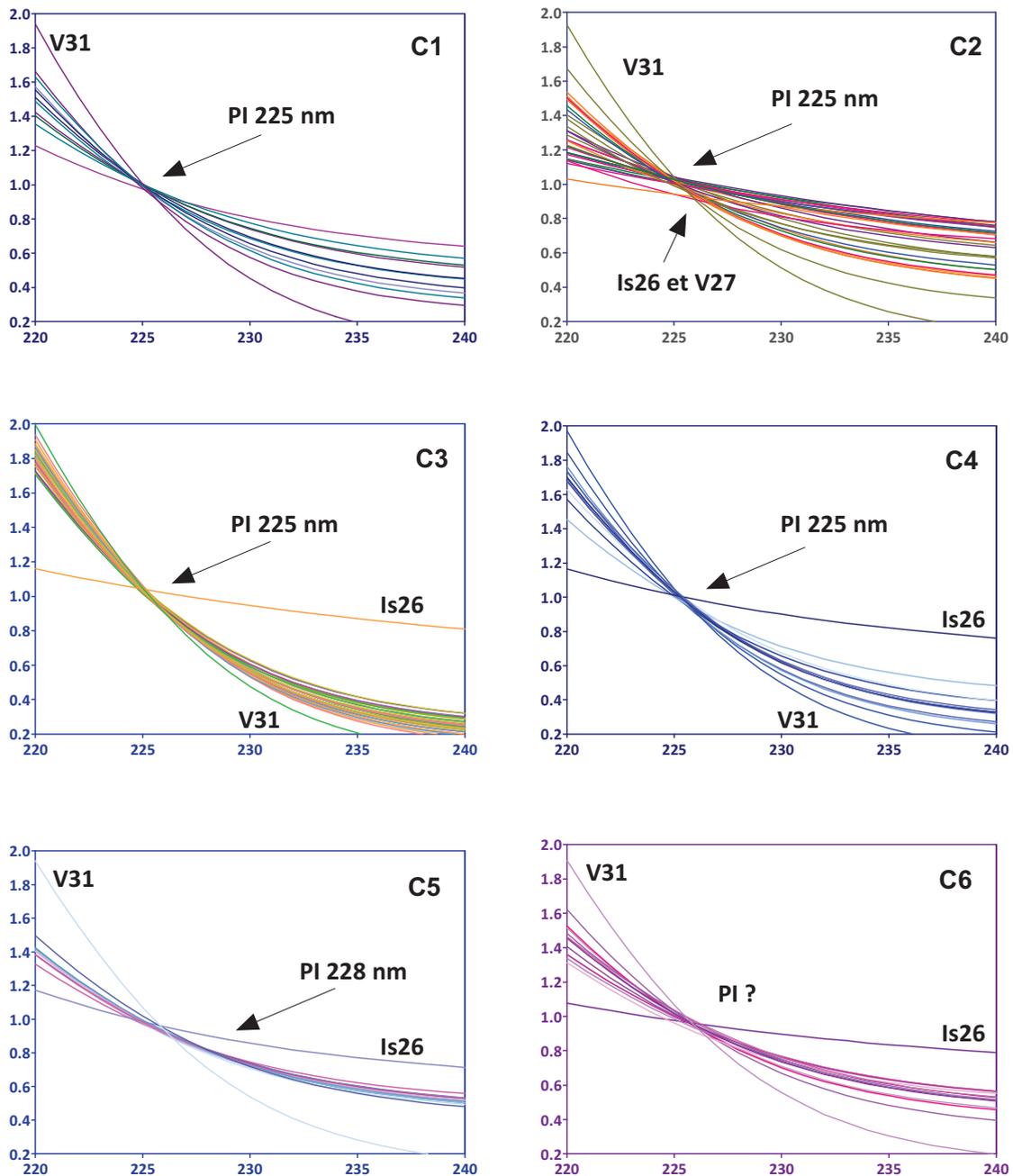


Figure 62 : Zoom sur les points isobestiques des spectres UV normés

3.2.1.3. Evolution des micropolluants le long de la Vilaine

- Pesticides

Fréquence de quantification

La Figure 63 présente les fréquences de quantification des pesticides lors des 5 campagnes (pas d'analyse pour C5) sur la Vilaine et ses affluents. Sur la Vilaine, une molécule mère et 2 métabolites ont été quantifiés à des fréquences supérieures à 50%, le diuron (58%), l'AMPA (98%) et l'hydroxy atrazine (76%) et 3 molécules mères à une fréquence de 30% : isoproturon, mecoprop et glyphosate. Sur les affluents, le même ordre de grandeur de fréquence de quantification est retrouvé pour l'AMPA, soit 93%. Pour le glyphosate, la fréquence est plus forte (49%), et plus faible pour l'hydroxy-atrazine (49%) et le mecoprop (20%). Quant au diuron et à l'isoproturon, leur fréquence sont nettement inférieures, respectivement 18 et 9%.

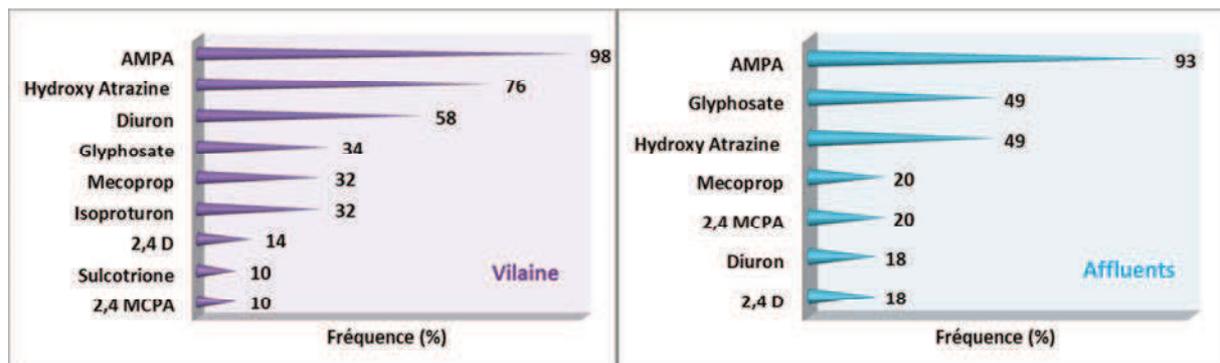


Figure 63 : Fréquence de quantification des pesticides sur la Vilaine et ses affluents

La molécule la plus fréquemment quantifiée (98%) et à des concentrations supérieures à la limite réglementaire de 0,1 µg/L (Code de la Santé Publique) est l'AMPA, métabolite du glyphosate. De plus, la concentration maximale est retrouvée en aval de la STEP de Rennes (station V8), soit 2,5 µg/L. Comme noté précédemment, le glyphosate n'est pas la seule source incriminée pour ce métabolite, les détergents seraient majoritairement responsables de la présence de cette molécule dans les effluents de STEP (Botta et al., 2009). Concernant les affluents, la plus forte concentration en AMPA (2,05 µg/L) est retrouvée sur le Meu (M12), sous bassin versant agricole comportant 2 STEP de 10 000 et 14 000 EH. Dans ce cas il est difficile de faire la distinction entre apport agricole et apport urbain.

Partie 3 : Résultats et discussion

Un deuxième métabolite est régulièrement retrouvé sur le bassin versant, la 2-hydroxy-atrazine (76%), alors que sa molécule mère, l'atrazine, toujours quantifiée mais à une fréquence plus faible (6%), a été interdite en France en 2003. Les niveaux de concentrations sont cependant plus faibles que ceux de l'AMPA, avec un maximum quantifié de 0,08 µg/L (Is26). Cette constatation met en évidence un éventuel emploi illicite de cette molécule mais probablement sa persistance dans l'environnement. Malgré une lente dégradation de l'atrazine avec un temps de demi-vie d'au moins 2 ans (Cohen et al., 1984), sa persistance est modérée dans les sols des climats tempérés (Ashton et al., 1982) et plus longue dans certaines circonstances (Cohen et al., 1984).

Comparaison avec les données historiques et de la littérature

Le Tableau 25 présente une comparaison entre les fréquences de quantification et les concentrations maximales en pesticides retrouvées lors des 5 campagnes de notre étude ainsi que celles des données historiques (§ 3.1.2), celles des campagnes CORPEP Bretagne en 2011 (§ 1.1.4.2) puis celles d'une étude sur les polluants organiques dans les rivières européennes (Loos et al., 2009).

Comparées aux données historiques, les fréquences de quantification et les niveaux de concentrations retrouvés lors de l'ensemble des campagnes sont plus faibles pour 5 des 9 molécules retenues (AT, ATdes, DIU, ISOP et TRIC). Cette observation confirme l'évolution des concentrations observées § 3.1.2 et suggère ainsi une diminution de l'utilisation de ces molécules. En revanche, même si les concentrations sont relativement plus faibles lors des campagnes pour le glyphosate et le mecoprop, leur fréquence de quantification reste du même ordre de grandeur et leurs concentrations dépassent encore les 0,1 µg/L recommandés. Pour l'AMPA et la 2-hydroxyatrazine, les fréquences de quantification sont plus élevées lors des campagnes mais les concentrations maximales sont divisées respectivement par 1,9 et 2,7. Cependant, contrairement à la 2-hydroxyatrazine, l'AMPA peut encore atteindre des niveaux de concentrations 20 fois supérieurs à la réglementation.

Les fréquences de quantification retrouvées dans le cadre du réseau de surveillance de la CORPEP Bretagne en 2011 sont du même ordre de grandeur que celles pour les 5 campagnes. Seuls l'AMPA et le mecoprop présentent des fréquences plus faibles et

Partie 3 : Résultats et discussion

l'atrazine-déséthyl, plus fortes que sur les campagnes. Concernant les concentrations maximales, elles sont relativement plus fortes sur l'ensemble des données de la CORPEP, et seul l'AMPA présente la même valeur pour les 2 jeux de données, soit 2,40 µg/L.

L'étude de Loos et al. (2009) montre que l'isoproturon, le diuron, la bentazone, l'atrazine, la terbutylazine, le 2,4D, la déséthylatrazine, le mécoprop et la simazine sont détectés à des fréquences allant de 26% (simazine) à 70% (isoproturon et diuron). Cependant, les concentrations moyennes retrouvées sont inférieures à 10 ng/L pour l'ensemble de ces molécules. La seule concentration importante, 2µg/L, a été mesurée ponctuellement pour l'isoproturon. Le bassin versant de la Vilaine semble donc être plus impacté par ce type de molécules du fait de son importante activité agricole. Malheureusement, le glyphosate, l'AMPA et l'hydroxy-atrazine n'ont pas été analysés lors de cette étude.

Compte tenu des concentrations non négligeables retrouvées en métabolite sur le bassin versant de la Vilaine, il est donc important de souligner qu'il est nécessaire de considérer les métabolites et les sous-produits lors de l'évaluation des risques environnementaux et sanitaires.

Tableau 25 : Comparaison des fréquences de quantification et des concentrations maximales en pesticides retrouvées lors des 5 campagnes avec les résultats de la CORPEP Bretagne en 2011 et ceux de l'étude de Loos et al. (2009) en Europe (Fréq. : fréquence de quantification, Cmax : concentration maximale)

Substances	Données historiques		Campagnes		CORPEP, 2011		Loos et al., 2009	
	Fréq. (%)	Cmax (µg/L)	Fréq.	Cmax	Fréq.	Cmax	Fréq.	Cmax
AT	54	2,10	6	0,10	11	0,34	68	0,046
2HAT	24	0,22	62	0,08	54	0,09	-	-
ATdes	34	0,34	3	0,05	54	0,09	48	0,080
GLYP	38	1,20	41	1,09	41	2,20	-	-
AMPA	72	4,60	95	2,45	78	2,40	-	-
DIU	50	1,60	38	0,20	42	2,60	70	0,864
ISOP	52	1,00	20	0,05	21	7,60	70	1,959
MECOP	20	0,28	26	0,11	8	0,61	43	0,193
TRIC	21	0,37	7	0,06	7	0,20	-	-

Partie 3 : Résultats et discussion

Evolution le long de la Vilaine

La Figure 64 présente les niveaux de concentration en pesticides analysés le long de la Vilaine lors des 5 campagnes de prélèvements ainsi que les statistiques descriptives correspondantes. De la même façon que pour les nutriments et la charge organique, ces évolutions en concentration ont été comparées à celles des flux calculés à partir des données de débit recensées sur les stations de la Banque Hydro (Annexe 11).

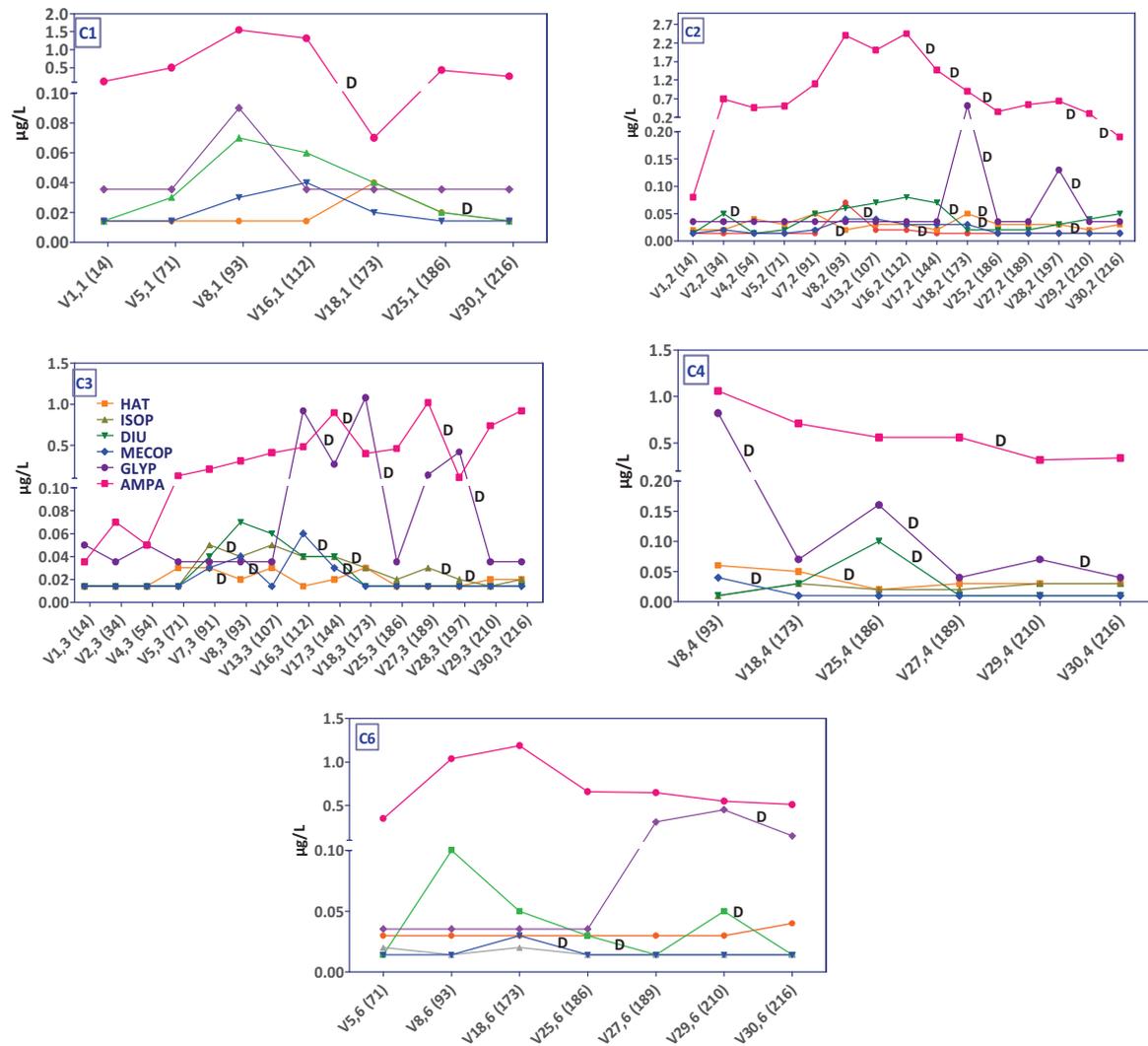
Les concentrations les plus fortes sont retrouvées pour l'AMPA et le glyphosate (GLYP) sur l'ensemble des stations et des campagnes. Les autres molécules ont des concentrations inférieures à 0,1 µg/L, excepté ponctuellement le diuron qui présente des concentrations égales à 0,1 µg/L en aval des stations d'épuration de Rennes et de Redon (respectivement pour V8 pendant C6 et V25 pendant C4). Malgré les phénomènes de dilution ou de « disparition » (§ 3.2.1.1.), les concentrations en AMPA restent supérieures à la limite réglementaire sur la zone aval du bassin versant. Le glyphosate (GLYP) semble se dégrader plus facilement lors de son transport le long de la Vilaine puisque lorsqu'un apport est identifié (augmentation de la concentration et du flux entre 2 stations), une diminution nette de sa concentration est observable en aval (diminution simultanée de la concentration et du flux entre 2 stations, lettre « D »). Exceptionnellement, lors de la dernière campagne en temps de pluie (C6), l'inverse est observé. Le glyphosate qui n'avait pas été quantifié sur la zone amont, l'est sur la partie aval du bassin versant après la confluence de la Vilaine avec l'Oust avec des concentrations supérieures à 0,1 µg/L, persistantes jusqu'à l'entrée de l'usine des eaux du Drézet. Les autres molécules présentent à des concentrations relativement faibles « disparaissent » ou sont diluées lors du transport le long de la Vilaine.

De plus, contrairement au Meu (station à la confluence, V13) et à la Seiche (station à la confluence, V16), l'Oust, qui est le plus important affluent en termes de longueur, de surface de bassin et de débit, ne semble pas influencer considérablement sur la qualité de l'eau de la Vilaine (station V25) pour les pesticides malgré un bassin versant agricole. L'hypothèse qui peut être suggérée est l'atténuation des concentrations de ces molécules par dilution ou autres phénomènes déjà cités précédemment, à savoir la photodégradation (Burrows et al., 2002), la biotransformation (Vink et Van der Zee, 1997) ou l'accumulation dans les sédiments (Chefetz et al., 2004) sur toute la longueur de l'Oust (137 km).

Partie 3 : Résultats et discussion

Enfin, les traitements employés sur l'usine des eaux du Drézet, notamment à base de charbon actif en grain, semblent être efficaces face à ce type de molécules puisqu'elles ne sont pas détectées dans l'eau en fin de filière (V31). Cependant, l'AMPA a tout de même été quantifié en sortie d'usine lors de la campagne C3 à un niveau de concentration de 0,26 µg/L.

Partie 3 : Résultats et discussion



C1							
	HAT	ISOP	DIU	MECOP	GLYP	AMPA	TRIC
Min	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,07	0,01
Moy	0,017	0,019	0,032	0,019	0,051	0,736	0,014
Méd	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	0,47	0,01
Max	0,04	0,06	0,07	0,04	0,14	2,00	0,01
C2							
Min	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,08	0,01
Moy	0,028	0,015	0,037	0,021	0,058	0,829	0,014
Méd	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,59	0,01
Max	0,07	0,04	0,10	0,05	0,51	2,45	0,01
C3							
Min	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0,01
Moy	0,020	0,023	0,022	0,024	0,213	0,402	0,014
Méd	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	0,36	0,01
Max	0,08	0,06	0,07	0,11	1,09	1,02	0,01
C4							
Min	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0,01
Moy	0,036	0,017	0,019	0,013	0,171	0,481	0,014
Méd	0,03	0,01	0,01	0,01	0,11	0,56	0,01
Max	0,06	0,03	0,10	0,04	0,82	1,06	0,01
C6							
Min	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,09	0,01
Moy	0,031	0,014	0,042	0,015	0,176	0,588	0,021
Méd	0,03	0,01	0,01	0,01	0,15	0,52	0,01
Max	0,06	0,01	0,20	0,03	0,54	1,19	0,06

Figure 64 : Evolution des pesticides le long de la Vilaine lors des 5 campagnes

Partie 3 : Résultats et discussion

- **Produits pharmaceutiques humains**

Les variations saisonnières des produits pharmaceutiques humains ne peuvent être abordées selon la même approche que les pesticides puisqu'ils sont consommés toute l'année et ainsi continuellement rejetés en rivière via les effluents de station d'épuration (Comoretto et Chiron, 2005).

Fréquence de quantification

Cinq molécules, la caféine, l'iopromide, l'oxazépam, la carbamazépine et le sulfaméthoxazole, ont été quantifiées avec une fréquence supérieure à 70% sur la Vilaine, et l'aténolol avec une fréquence de 42% (Figure 65). Concernant leur détection dans les affluents, les 4 premières molécules sont retrouvées avec des fréquences de 53% à 87% (caféine, iopromide, oxazépam et carbamazépine). Le sulfaméthoxazole et l'aténolol sont quant à eux moins souvent quantifiés, respectivement à 22 et 31%.

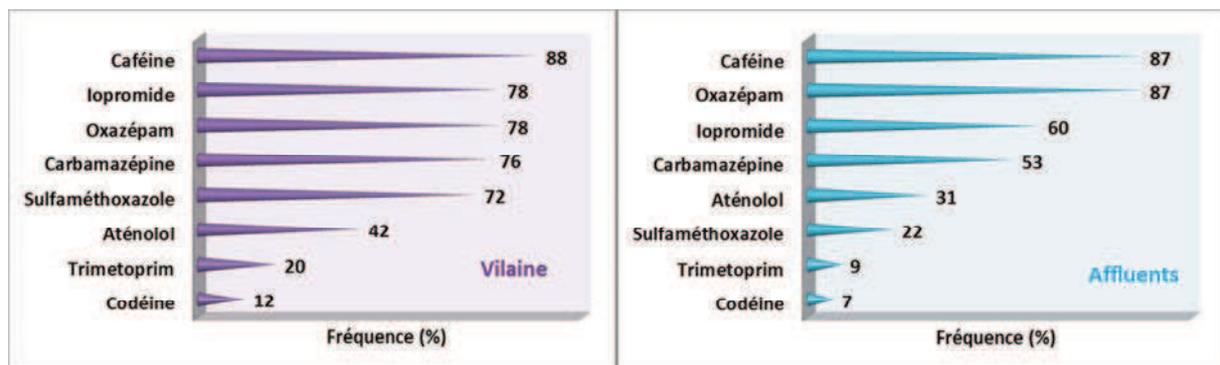


Figure 65 : Fréquence de quantification de produits pharmaceutiques humains sur la Vilaine et ses affluents

Comparaison avec les données de la littérature

Dans cette partie, la comparaison avec les données historiques ne peut pas être présentée puisque les substances pharmaceutiques ne font pas partie du programme de surveillance. Le Tableau 26 présente, pour chaque molécule analysée, la fréquence de quantification et la concentration maximale retrouvée lors des campagnes de prélèvements et à titre de comparaison celles des études de Mompelat (2011) en Bretagne et de Loos et al. (2009) en Europe.

Tableau 26 : Comparaison des fréquences de quantification et des concentrations maximales pour les substances pharmaceutiques retrouvées lors des 5 campagnes avec les résultats des études de Mompelat (2011) en Bretagne et de Loos et al. (2009) en Europe (Fréq. : fréquence de quantification, Cmax : concentration maximale)

Substances	Campagnes		Mompelat, 2011		Loos et al., 2009	
	Fréq. (%)	Cmax (ng/L)	Fréq.	Cmax	Fréq.	Cmax
CAF	87	461	88	253	95	39 813
IOP	69	2 365	27	241	-	-
OZP	82	1 752	88	69	-	-
TRIM	14	25	51	8	-	-
OFL	2	29	14	10	-	-
SFX	47	321	27	18	75	4 072
CBZ	64	1 269	44	18	95	1 270
ATE	36	109	79	30	-	-
FMQ	2	23	48	26	-	-
MRP	0	<LQ	5	5	-	-
COD	9	42	50	16	-	-
CYCL	1	5	0	<LQ	-	-

Les fréquences de quantification sont plus faibles de 8 à 31% sur la Vilaine que sur les rivières européennes pour les 3 molécules similaires aux 2 études (caféine, sulfaméthoxazole et carbamazépine). Concernant les concentrations maximales de ces 3 molécules analysées, elles sont également retrouvées à des valeurs nettement plus faibles dans la Vilaine que dans les rivières européennes. Mais il faut souligner que les campagnes de prélèvements dans l'étude de Loos et al. (2009) ont été réalisées pendant l'automne et que les conditions hydroclimatiques peuvent donc différer de celles de nos 5 campagnes (pas d'analyse sur C5) et ainsi influencer sur les niveaux de concentration retrouvés. De plus, la présence de zones urbaines plus denses sur les bassins versants étudiés par Loos et al. (2009) que celle de la ville de Rennes pourrait expliquer cette différence importante de concentration maximale.

Par opposition, les fréquences de quantification et les concentrations maximales retrouvées lors des campagnes de prélèvements sont généralement plus fortes que celles de l'étude de Mompelat (2011), excepté pour la fluméquine et la codéine qui atteignent des fréquences de quantification de l'ordre de 50% alors qu'elles sont inférieures à 10% sur notre bassin versant d'étude.

Partie 3 : Résultats et discussion

Comparés aux pesticides, les niveaux de concentration des produits pharmaceutiques humains retrouvés lors des campagnes sont plus fréquemment supérieurs à 0,1 µg/L. Mais ces molécules n'étant pas réglementées et les données toxicologiques n'étant pas encore disponibles, aucune conclusion ne peut être donnée. Cependant, afin d'évaluer un risque potentiel pour la santé humaine, une comparaison des concentrations retrouvées sur le bassin versant de la Vilaine et les doses thérapeutiques a été réalisée.

Comparaison avec les données environnementales et thérapeutiques

Dans un premier temps, les concentrations maximales en produits pharmaceutiques humains analysées sur le bassin versant de la Vilaine ont été comparées aux concentrations prédites dans l'environnement (PEC, Predicted Environmental Concentration) (Tableau 27). Ces valeurs ont été calculées par Besse et Garic (2007) selon la phase 1 du modèle de l'Agence Européenne d'Evaluation des Médicaments qui a pour but de prioriser et d'évaluer les risques pour le milieu aquatique et les organismes non-cible (EMA, 2006). La phase 1, dont la principale variable concerne la quantité de médicaments consommée sur une année, repose sur la comparaison avec une limite maximale considérée admissible dans le milieu, fixée à 10 ng/L. Ainsi les molécules présentant des PECs supérieures à ce seuil pourrait présenter un risque pour l'environnement et sont à prendre en considération pour la deuxième étape du modèle qui tient compte de la métabolisation de ces substances dans l'organisme, de la dégradation dans les STEP et de l'adsorption sur les MES.

D'après le Tableau 27, les concentrations maximales des produits pharmaceutiques analysées sur le bassin versant de la Vilaine sont majoritairement inférieures aux PECs (Besse et Garic, 2007). Seule la concentration maximale en oxazepam est 2 fois supérieure à la PEC correspondante. Remarquons que l'ensemble des concentrations maximales retrouvées sur le bassin versant est supérieur à 10 ng/L, ainsi il serait nécessaire de poursuivre la démarche de priorisation de l'Agence Européenne d'Evaluation des Médicaments.

Notons également que cette valeur seuil de 10 ng/L reste un sujet de discussion puisqu'elle est relativement faible et même parfois, inférieure à la limite de quantification de ce type de molécules.

Partie 3 : Résultats et discussion

Dans un deuxième temps, les données toxicologiques (Valeur Toxicologique de Référence, Dose Journalière Admissible) sur les produits pharmaceutiques n'étant pas disponibles, il a été choisi de comparer leur concentration maximale aux données thérapeutiques. En effet, ces produits étant consommés dans un but de médication, il existe des données thérapeutiques spécifiques à chaque molécule. Ainsi, les concentrations maximales rencontrées sur le bassin versant de la Vilaine sont ainsi comparées aux « Defined Daily Doses » (DDD) définies par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2012). La DDD est la dose moyenne supposée, consommée par jour pour un médicament utilisé dans son indication principale chez les adultes. Notons que la DDD est une unité de mesure et ne reflète pas nécessairement la dose recommandée ou prescrite au quotidien. Les doses recommandées ou prescrites pour chaque individu peuvent être différentes de la DDD car elles sont nécessairement basées sur les caractéristiques individuelles du consommateur (âge et poids) et les considérations pharmacocinétiques. Les doses thérapeutiques minimum ainsi que les concentrations équivalentes ingérées ont également été recensées pour chacune des molécules, lorsqu'elles existaient, dans l'étude de Snyder et al. (2008) (Tableau 27).

Afin de comparer les DDD et les données de Snyder et al. (2008), un calcul des doses ingérées (dose ingérée calculée, Tableau 27) correspondantes aux concentrations maximales rencontrées sur le bassin versant de la Vilaine a été réalisé pour chacune des molécules, en prenant en compte une consommation de 2 litres d'eau par jour (OMS, 2012).

Les doses ingérées calculées à partir des concentrations maximales retrouvées lors des campagnes sont nettement inférieures aux DDD de l'OMS. Ainsi les niveaux de concentration analysés sur le bassin versant ne présenteraient pas de risque pour la santé humaine. De la même façon, les concentrations équivalentes ingérées dans l'étude de Snyder et al. (2008) sont également nettement supérieures aux concentrations retrouvées sur le bassin versant de la Vilaine. Notons également que cette comparaison est réalisée à partir des concentrations analysées dans les eaux de surface et non à partir des concentrations en sortie d'usine d'eau potable où la plupart du temps, ces molécules n'ont pu être quantifiées. Toutefois, les DDD et les doses thérapeutiques minimum sont calculées pour des prises individuelles et non simultanées de l'ensemble de ces molécules alors que dans les eaux de surface elles se retrouvent en mélange. Ainsi, les perspectives actuelles de la recherche en

Partie 3 : Résultats et discussion

éco et toxicologie sont d'évaluer la toxicité des mélanges mais également de se focaliser sur des populations pouvant être plus sensibles, comme les enfants, les femmes enceintes et les foetus.

Tableau 27 : Comparaison des données de campagnes avec les données environnementales et thérapeutiques

	Concentration max. sur la Vilaine (µg/L)	PEC (µg/L)*	Dose ingérée calculée (g/j)	Defined Daily Dose** (g/j)	Dose thérapeutique min. *** (mg/kg-j)	Concentration équivalente ingérée - Eau potable** (µg/L)
SFX	0,32	12,0	$6,62 \cdot 10^{-7}$	2	13 (enfant >2 mois, 30 kg)	460 000
TRIM	0,02	2,4	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,4	2,3 (adulte, 70 kg)	81 000
CBZ	1,27	10,0	$2,54 \cdot 10^{-6}$	1	1 (enfant <6 ans, 10 kg)	35 000
OZP	1,75	0,7	$3,50 \cdot 10^{-6}$	0,05	-	-
ATE	0,11	0,5	$2,18 \cdot 10^{-7}$	0,075	0,36 (adulte, 70 kg)	13 000
IOP	2,36	-	$4,73 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
CAF	0,46	-	$9,22 \cdot 10^{-7}$	0,4	-	-

*Besse et Garic, 2007 ; **OMS, 2012 ; ***Snyder et al., 2008

Evolution le long de la Vilaine

La Figure 66 présente les niveaux de concentration en substances pharmaceutiques analysés le long de la Vilaine lors des 5 campagnes de prélèvements (pas d'analyse sur C5). De la même façon que pour les nutriments et la charge organique, les évolutions en concentration ont été comparées à celles des flux calculés (Annexe 11) à partir des données de débit recensées sur les stations de la Banque Hydro, afin de préciser l'évolution de ces substances le long de la Vilaine.

Les produits pharmaceutiques humains sont présents sur l'ensemble du bassin versant à des niveaux de concentration relativement élevés (> 0,1 µg/L), dans les zones urbaines (station V8 à titre d'exemple) ainsi que dans les sous-bassins versants agricoles (Meu et Oust). La concentration maximale est retrouvée pour l'iopromide (produit de contraste iodé) au niveau de la station V2, point de prélèvement en aval de la STEP de Vitré. Ceci peut

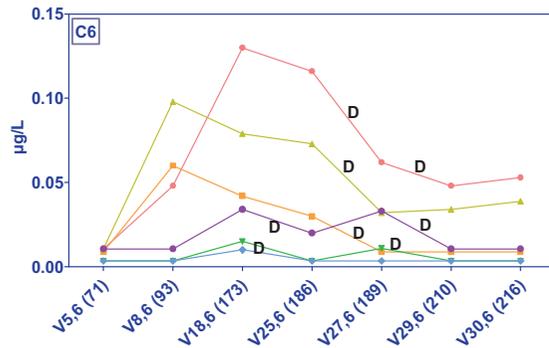
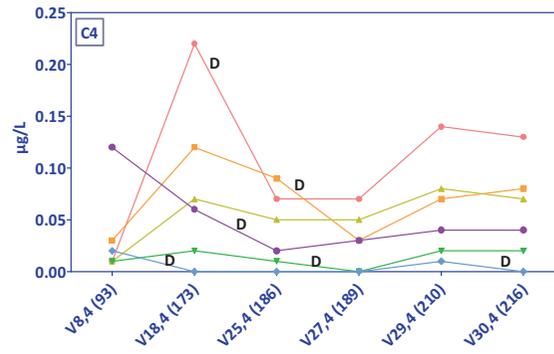
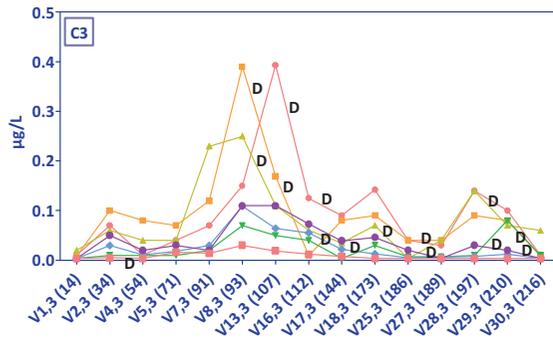
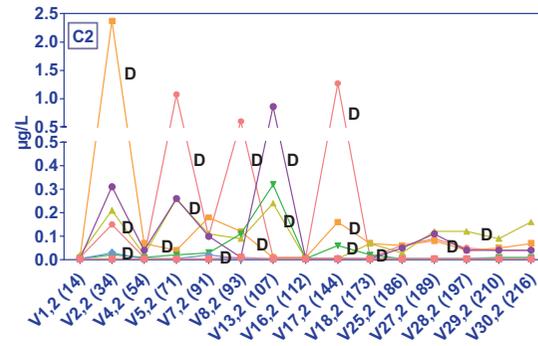
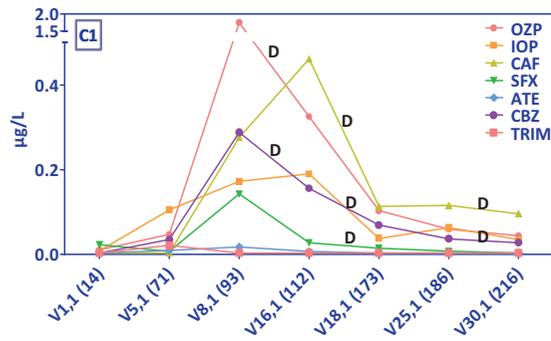
Partie 3 : Résultats et discussion

s'expliquer par la présence d'un hôpital comportant un service de radiologie important et dont les rejets sont dirigés vers la STEP. Des concentrations importantes, supérieures à 0,1 µg/L voire supérieures à 1 µg/L (V5, V8, V13 et V17, par exemple), sont également observées pour la carbamazépine et l'oxazépam. Ces 2 molécules sont représentatives de la consommation domestique et/ou de la médication ambulatoire puisque ce type de médicaments est prescrit à domicile pour lutter contre l'anxiété. En général, au cours des 5 campagnes, les niveaux de concentration maximale et le nombre maximal de molécules quantifiées ont été trouvés en aval des STEP (stations V2 et V8 notamment). Ceci confirme que la principale source de PPHs sont les effluents des STEP puisque les traitements mis en œuvre sont actuellement inefficaces pour l'élimination complète de ce type de molécules.

En outre, même si les molécules sont fréquemment quantifiées dans la partie aval du bassin, les concentrations sont relativement réduites à l'entrée de l'usine des eaux du Drézet (V30). Cette observation peut s'expliquer par les phénomènes de dilution (diminution de la concentration et augmentation du flux entre 2 stations) ou d'autoépuration (diminution simultanée de la concentration et du flux entre 2 stations, lettre « D » sur la Figure 66) le long de la Vilaine. En effet, d'après la comparaison avec les données de flux (Annexe 11), dès qu'il y a un apport important en substances pharmaceutiques (augmentation de la concentration entre 2 stations sur la Figure 66), une diminution nette de leur concentration est observable en aval. Les phénomènes d'autoépuration (lettre « D ») apparaissent plus fréquemment que pour les pesticides le long de la Vilaine. Rappelons que la photodégradation est la principale voie de transformation des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface et que même si la molécule mère « disparaît », de nouveaux composés peuvent se former.

Enfin, les traitements de l'usine des eaux du Drézet sont relativement efficaces quant à l'élimination des produits pharmaceutiques puisque seules la caféine et l'iopromide ont été quantifiés dans l'eau traitée à de faibles concentrations, respectivement 20 ng/L (C2) et 35 ng/L (C4). Notons que lors de ces 2 campagnes, C2 et C4, les teneurs en matière organique étaient les plus élevées, ce qui pourrait suggérer une compétition de la caféine et de l'iopromide avec la matière organique lors des différentes étapes de traitement et notamment l'étape d'adsorption sur charbon actif en grain (compétition pour les sites d'adsorption).

Partie 3 : Résultats et discussion



C1							
	OZP	IOP	CAF	SFX	ATE	CBZ	TRIM
Min	0,011	0,009	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Moy	0,246	0,081	0,137	0,024	0,006	0,070	0,005
Méd	0,054	0,051	0,105	0,008	0,004	0,036	0,004
Max	1,752	0,190	0,461	0,143	0,018	0,288	0,021
C2							
Min	0,011	0,009	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Moy	0,164	0,146	0,084	0,032	0,008	0,150	0,004
Méd	0,040	0,055	0,070	0,004	0,004	0,040	0,004
Max	1,270	2,370	0,260	0,320	0,090	1,270	0,010
C3							
Min	0,011	0,009	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Moy	0,065	0,062	0,062	0,018	0,020	0,027	0,006
Méd	0,040	0,035	0,040	0,010	0,010	0,020	0,004
Max	0,393	0,390	0,250	0,080	0,109	0,110	0,030
C4							
Min	0,010	0,010	0,010	0,004	0,004	0,004	0,004
Moy	0,074	0,042	0,043	0,007	0,004	0,031	0,004
Méd	0,060	0,030	0,045	0,000	0,000	0,025	0,004
Max	0,220	0,120	0,080	0,020	0,020	0,120	0,004
C6							
Min	0,011	0,009	0,011	0,004	0,004	0,011	0,004
Moy	0,069	0,022	0,050	0,005	0,005	0,016	0,004
Méd	0,054	0,009	0,037	0,004	0,004	0,011	0,004
Max	0,185	0,060	0,114	0,015	0,022	0,034	0,004

Figure 66 : Evolution des produits pharmaceutiques le long de la Vilaine lors des 5 campagnes

Partie 3 : Résultats et discussion

- **Produits pharmaceutiques vétérinaires**

Six molécules (lévamisole (LEV), florfenicol (FLOR), altrénogest (ALT), monensin (MON), sulfadiazine (SFD) et lyncomycine (LINC)) ont pu être quantifiées mais avec une fréquence inférieure à 15% et des niveaux de concentrations très faibles, entre 5 et 26 ng/L (Tableau 28).

Concernant, le sulfaméthazine (SFZ), antibiotique de la famille des sulfonamides, il n'a été quantifié que lors des campagnes C4 et C6, soit après les événements pluvieux (> 10 mm en 24 heures) (Tableau 28). Ceci peut s'expliquer par les phénomènes de ruissellement et/ou de lessivage des sols qui entraînent ces molécules dans les eaux de surface (Sanderson et al., 2007 ; Boxall, 2008 ; Kemper, 2008). Sur la partie amont du bassin versant (Meu et Vilaine), les niveaux de concentrations restent faibles, avec une valeur maximale de 13 ng/L (Tableau 28). Cependant, sur la partie aval du bassin versant (Oust et Vilaine), les niveaux de concentration atteignent respectivement des maximums de 189 (O19) et 54 ng/L (V30). Enfin, les traitements sont efficaces face à cette molécule puisqu'en sortie de l'usine de production d'eau potable (V31), les concentrations sont inférieures à la limite de quantification (5 ng/L).

Tableau 28 : Niveaux de concentration des produits pharmaceutiques vétérinaires lors des campagnes (C2, C4 et C6)

En ng/L	LEV	FLOR	ALT	MON	SFD	LINC	SFZ
V8	8.5 / 11 / 8			16	26		< LQ / < LQ
M10						25	7 / < LQ
M11		6					
M12					8		13 / 6
V18					6		7 / < LQ
O19			15		5		60 / 189
V30						5	54 / 6

3.2.1.4. Classification des stations de prélèvements selon la qualité de l'eau

Les stations de prélèvement ont été regroupées selon leur qualité d'eau à l'aide de la classification hiérarchique réalisée avec le logiciel R. Les

Figure 67 à Figure 71 présentent les dendrogrammes obtenus à partir des données expérimentales des campagnes C1 à C4 et C6 (pas d'analyse sur C5). Les paramètres significatifs (p -valeur $< 0,05$) liés à chaque cluster et leurs valeurs sont précisés pour chacun d'eux afin d'identifier le gradient de pollution, de « bonne » à « mauvaise » qualité, et le type de pollution pour chacune des stations de prélèvements sur le bassin de la Vilaine. Les statistiques descriptives de chaque cluster sont présentées en Annexe 12.

Lors de C1, 5 clusters, numérotés de 1 à 5, ont été mis en évidence. Le cluster 1 est représenté par la station correspondant à une eau de la meilleure qualité, il s'agit de la station V31 (eau potable). Le cluster 5 regroupe les stations les plus polluées, il s'agit de la station V8 en aval de la station d'épuration de Rennes et de la station V16 en aval de Rennes et de la confluence du Meu et de la Seiche avec la Vilaine. Les paramètres significatifs de ce dernier cluster sont essentiellement des micropolluants organiques qui présentent les concentrations les plus fortes du bassin versant, 2 pesticides (de 0,03 à 0,07 $\mu\text{g/L}$) et 6 produits pharmaceutiques humains (de 0,007 à 1,752 $\mu\text{g/L}$). Les rejets de la station d'épuration de Rennes sont principalement à l'origine de la présence de ces substances et leur impact sur la qualité de l'eau de la Vilaine semble persister jusqu'à la station V16. Entre ces deux clusters se retrouvent le cluster 2, regroupant à la fois les stations de la partie aval du bassin de la Vilaine (V18, V25 et V30) et la station sur l'Oust (O24). Ce cluster correspond à une eau de bonne qualité puisque les seuls paramètres qui interviennent sont la température de l'eau, le débit et le taux de saturation en oxygène. De plus, les stations du cluster 2 présentent les plus forts débits du bassin versant ainsi que les plus fortes valeurs de taux de saturation en oxygène. Dans le cluster 3 sont regroupés les stations de la Vilaine de la partie amont du bassin (stations V1 et V5) qui présentent les plus fortes valeurs de turbidité (valeur maximale de 33 NTU). Enfin, dans le cluster 4, sont regroupés les affluents de la partie amont, le Meu (station M12) et la Seiche (station S14), caractérisés par les plus fortes valeurs de conductivité (valeur maximale de 678 $\mu\text{S/cm}$) et de concentrations en isoproturon (valeur maximale de 0,06 $\mu\text{g/L}$). Finalement, la partie aval du bassin versant semble être faiblement polluée (cluster 2) alors que la partie amont l'est modérément

Partie 3 : Résultats et discussion

(cluster 3) et que la zone en aval de Rennes, incluant le Meu et la Seiche, semblent être nettement polluée (cluster 5).

De manière générale, sur l'ensemble des dendrogrammes des campagnes, les stations localisées sur la Vilaine sont réparties selon trois groupes (i) le groupe aval de bonne qualité, (ii) le groupe amont de qualité modérée puis, (iii) le groupe des stations en aval de Rennes de mauvaise qualité.

Même si ces stations se retrouvent dans le même groupe de qualité, les paramètres caractéristiques de chacun des clusters peuvent évoluer selon la campagne considérée.

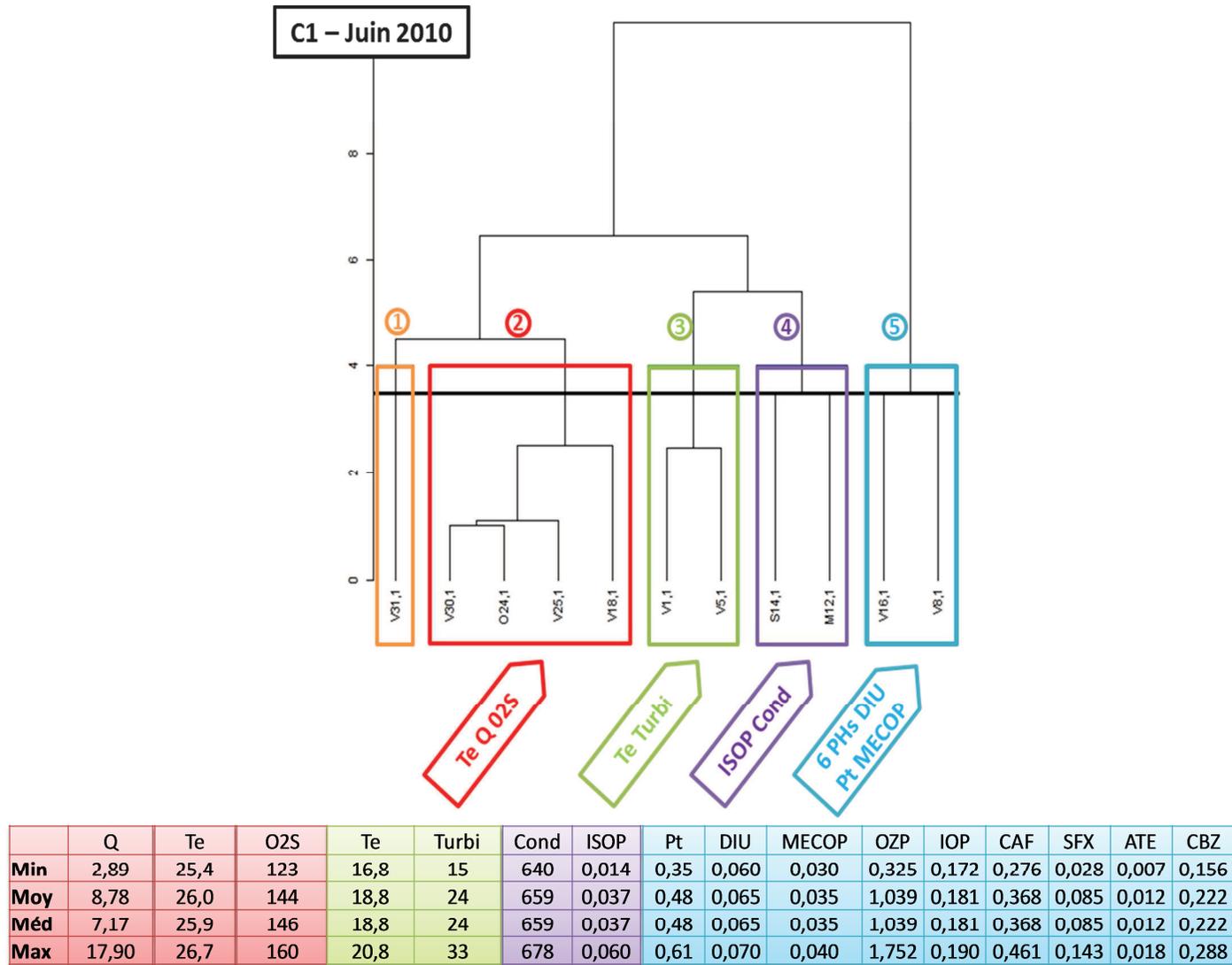
Pour le groupe aval (de bonne qualité, cluster 1 ou 2 selon les campagnes), des paramètres caractéristiques supplémentaires par rapport à C1 apparaissent lors des campagnes C2 à C4 et C6 tels que les nutriments (NO₃, NK, Pt, PO₄) et la charge organique (COT, COD). Excepté pour les nitrates (NO₃), l'ensemble de ces paramètres présentent les teneurs les plus faibles du bassin versant, alors que les nitrates présentent les concentrations les plus élevées (apport de l'Oust). De plus, lors des campagnes C2 et C3 (période d'étiage) des pesticides et des pharmaceutiques sont également retrouvés, avec cependant les concentrations les plus faibles du bassin versant. Ensuite, le sulfaméthazine apparaît lors de la campagne C4, avec les plus fortes concentrations du bassin versant. Ainsi, la pluie semble avoir entraîné cette molécule du sol vers les eaux de surface.

Concernant le groupe amont, très peu de paramètres caractérisent ce cluster lors des périodes d'étiage. Lors de C2, le cluster 2 présente seulement les concentrations les plus fortes en carbone organique dissous (COD) et en hydroxyatrazine (HAT) puis, lors de C3 (cluster 3), les valeurs de conductivité (Cond) les plus fortes et les débits (Q) les plus faibles. Lors des campagnes en temps de pluie, nous nous sommes essentiellement intéressés à la partie aval du bassin versant avec très peu de données disponibles sur les stations de la zone amont du bassin versant. Cependant, lors de la dernière campagne (C6) la station V5 a été ajoutée en amont de Rennes. Elle fait partie du cluster présentant les plus faibles débits à cette période (octobre) mais également les plus fortes teneurs en composés azotés et phosphorés (NK, NH₄, Pt), en carbone organique (COT, COD) puis en matières en suspension (MES). Ceci montre que cette station a été fortement impactée par les événements pluvieux qui ont précédé le prélèvement.

Partie 3 : Résultats et discussion

Les affluents sont également représentés sur les dendrogrammes. L'Oust (principal affluent de l'aval du bassin versant) se retrouve dans le cluster de bonne qualité (cluster 1 ou 2 selon les campagnes) avec l'ensemble des stations de l'aval de la Vilaine pour l'ensemble des campagnes. L'Oust influence les stations de la Vilaine en aval de la confluence essentiellement par son apport important en nitrates (NO₃). Le Meu et la Seiche (principaux affluents de l'amont du bassin versant) puis l'Isac (affluent de l'aval du bassin) se retrouvent principalement dans les clusters de mauvaise qualité (cluster 3, 4 ou 5 selon les campagnes). Le Meu et la Seiche influencent la qualité des stations en aval de leur confluence (V13, V16 et V17). Cette influence se cumule également avec celle de la station V8 en aval de la station d'épuration de Rennes. Concernant l'Isac, même si sa qualité est mauvaise, il n'influence pas les stations de la Vilaine en zone aval du bassin. Son débit étant très faible comparé à celui de la Vilaine, les effets sur la qualité de l'eau sont limités.

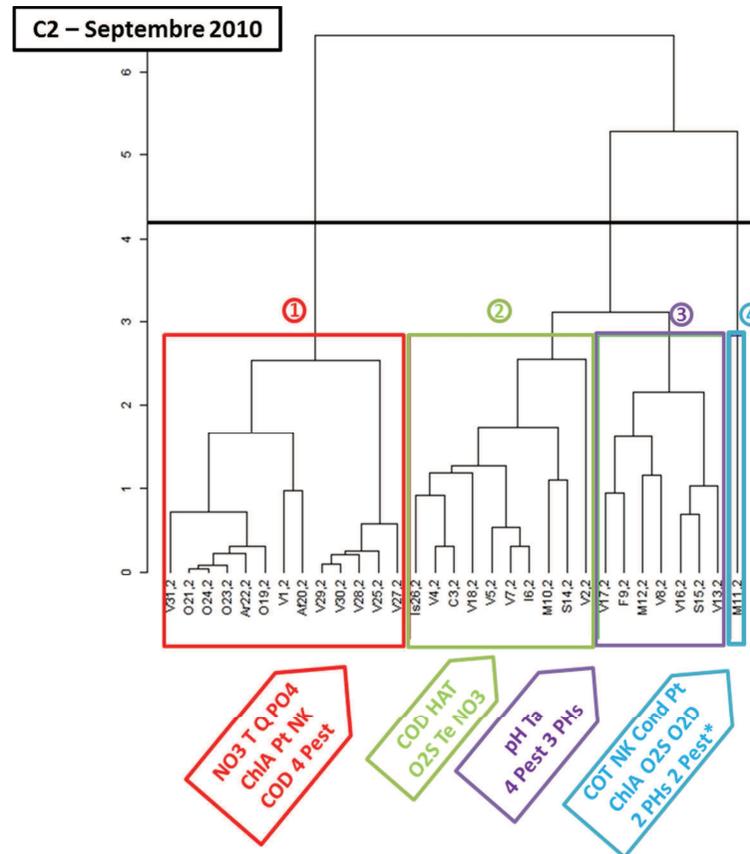
Partie 3 : Résultats et discussion



Unités : Q en m³/s, Te en °C, O2S en %, Turbi en NTU, Cond en µS/cm, Pt en mg/L, pesticides et pharmaceutiques en µg/L

Figure 67 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C1

Partie 3 : Résultats et discussion



	Qjm	Te	Ta	NO3	PO4	Pt	ChIA	NK	COD	HAT	DIU	AMPA	MECOP	O2S	Te	NO3	COD	HAT	pH	Ta	AMPA	MECOP	DIU	AT	SFX	CBZ	TRIM
Min	0,01	15,1	10,8	2,9	0,03	0,02	1,4	0,35	1,9	0,014	0,014	0,035	0,014	47	15,3	0,2	6,8	0,020	7,6	10,9	1,12	0,020	0,014	0,014	0,004	0,004	0,004
Moy	4,79	18,6	19,3	6,9	0,04	0,15	9,5	0,67	5,4	0,021	0,021	0,359	0,014	74	17,4	1,7	9,0	0,039	8,2	14,2	1,93	0,034	0,069	0,037	0,097	0,417	0,005
Méd	0,79	19,1	20,2	7,0	0,03	0,14	10,0	0,70	5,3	0,020	0,014	0,350	0,014	72	17,5	1,4	8,7	0,035	8,5	15,3	2,01	0,030	0,070	0,020	0,060	0,160	0,004
Max	13,00	20,4	23,0	14,0	0,13	0,27	17,0	0,90	7,5	0,030	0,050	0,640	0,014	93	18,9	3,7	14,0	0,070	8,8	18,2	2,45	0,050	0,100	0,100	0,320	1,270	0,010

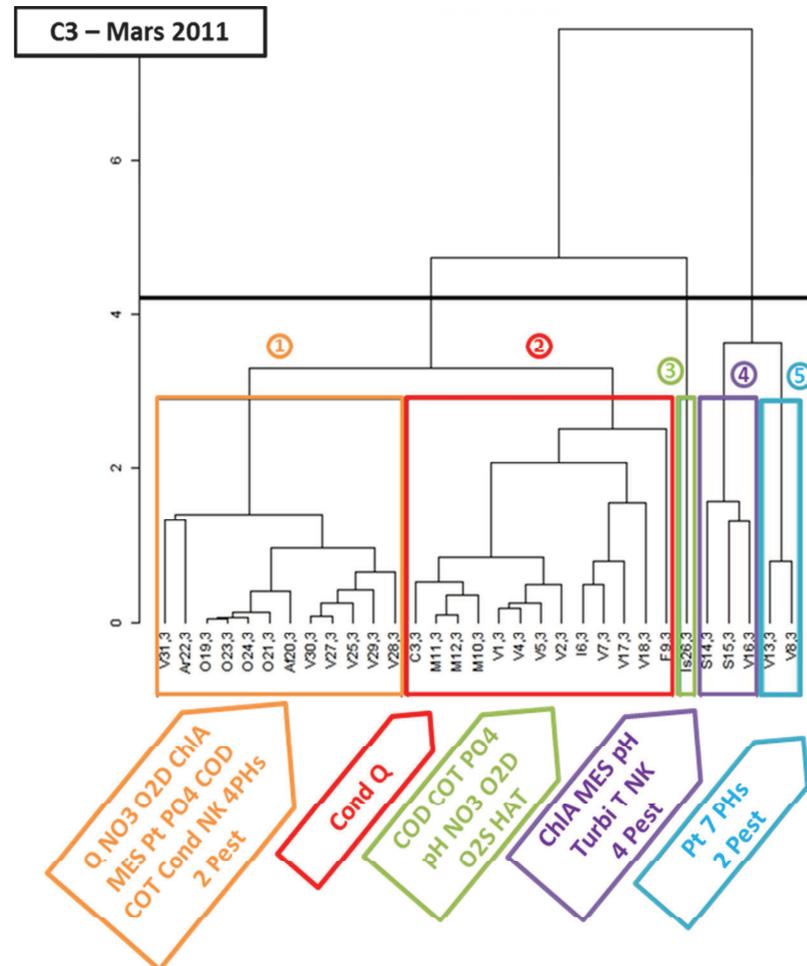
COT	NK	Cond	Pt	ChIA	O2D	O2S	2,4D*	2,4MCPA*	ATE	TRIM
54,2	3,70	1507	1,36	70	3,42	36	0,040	0,040	0,090	0,010

Unités : Q en m³/s, Te et Ta en °C, O2S en %, NO3, PO4, Pt, ChIA, NK, COD, COT et O2D en mg/L, Cond en µS/cm, pesticides et pharmaceutiques en µg/L

* Pesticides uniquement quantifiés lors de cette campagne

Figure 68 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C2

Partie 3 : Résultats et discussion

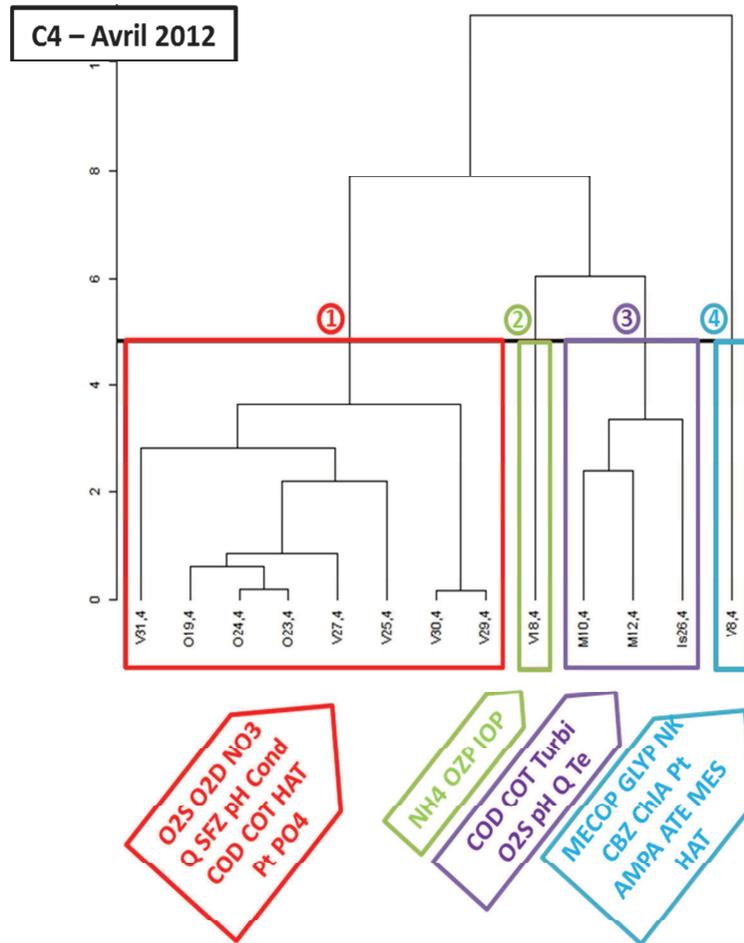


	Q	NO3	O2D	ChIA	MES	Pt	PO4	COD	COT	Cond	NK	ISOP	DIU	CAF	ATE	CBZ	TRIM	Cond	Q	COD	COT	PO4	pH	NO3	O2D	O2S	HAT	ChIA	MES	pH	Turbi	Ta	Te	NK	GLYP	ISOP	MECOP	2,4D	DIU	ISOP	2,4MCPA	IOP	ATE	CBZ	CAF	SFX	OZP
Min	1,65	23,9	10,1	1,4	1,4	0,02	0,03	1,5	1,7	201	0,35	0,014	0,014	0,004	0,004	0,004	0,004	278	0,30	15,4	15,6	0,24	6,7	1,4	5,8	56	0,080	118,0	25,0	8,4	20	14,8	12,7	2,00	0,110	0,040	0,020	0,014	0,060	0,040	0,020	0,169	0,064	0,110	0,110	0,050	0,150
Moy	20,05	32,6	11,2	12,3	9,4	0,03	0,04	3,9	4,2	299	0,43	0,017	0,014	0,032	0,005	0,008	0,004	416	2,83	151,3	30,7	8,8	23	15,4	13,0	2,20	0,707	0,047	0,060	0,025	0,065	0,045	0,025	0,280	0,087	0,110	0,180	0,060	0,272								
Méd	15,40	32,5	11,2	8,0	9,5	0,02	0,04	4,3	4,4	303	0,35	0,014	0,014	0,012	0,004	0,004	0,004	419	1,62	141,0	30,0	8,9	24	15,2	13,0	2,10	0,920	0,040	0,060	0,020	0,065	0,045	0,025	0,280	0,087	0,110	0,180	0,060	0,272								
Max	45,70	41,4	12,1	29,0	16,0	0,16	0,05	5,0	5,3	426	0,80	0,030	0,014	0,140	0,012	0,030	0,004	581	10,10	195,0	37,0	9,1	25	16,3	13,3	2,50	1,090	0,060	0,100	0,040	0,070	0,050	0,030	0,390	0,109	0,110	0,250	0,070	0,393								

Unités : Q en m³/s, Te et Ta en °C, O2S en %, MES, NO3, PO4, Pt, ChIA, NK, COD, COT et O2D en mg/L, Turbi en NTU, Cond en µS/cm, pesticides et pharmaceutiques en µg/L

Figure 69 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C3

Partie 3 : Résultats et discussion

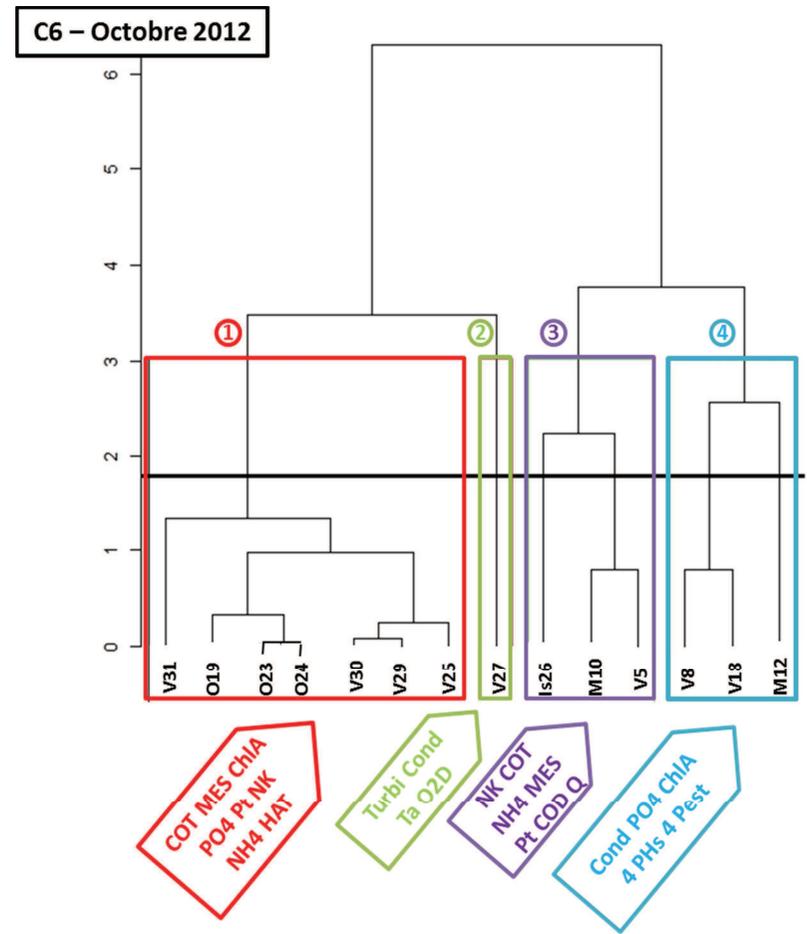


	O2D	O2S	NO3	Q	pH	Cond	COD	COT	PO4	Pt	HAT	SFZ	NH4	OZP	IOP	COD	COT	Turbi	O2S	pH	Q	Te	NK	ChIA	Pt	MES	MECOP	GLYP	AMPA	HAT	CBZ	ATE	
Min	10,05	97	18,9	8,68	7,9	292	2,3	2,3	0,03	0,04	0,010	0,000	0,17	0,22	0,12	6,5	6,9	17	80	7,0	0,99	10,8	3,00	78	0,44	22	0,040	0,820	1,060	0,060	0,120	0,020	
Moy	10,91	106	22,4	15,52	8,1	336	4,5	4,9	0,04	0,13	0,026	0,037				8,8	9,5	58	87	7,5	1,04	11,5											
Méd	10,85	106	20,6	19,78	8,0	339	4,5	5,1	0,04	0,15	0,030	0,045				6,6	7,2	18	81	7,5	0,99	11,6											
Max	11,80	115	29,8	20,93	8,5	407	6,2	6,9	0,05	0,17	0,040	0,060				13,3	14,4	140	99	7,9	1,15	12,0											

Unités : Q en m³/s, Te et Ta en °C, O2S en %, MES, NO3, PO4, Pt, ChIA, NH4, NK, COD, COT et O2D en mg/L, Turbi en NTU, Cond en µS/cm, pesticides et pharmaceutiques en µg/L

Figure 70 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C4

Partie 3 : Résultats et discussion



	COT	MES	ChIA	PO4	Pt	NH4	NK	HAT	Turbi	Cond	Ta	O2D	NK	COT	NH4	MES	Pt	COD	Q	Cond	PO4	ChIA	DIU	MECOP	AMPA	TRIC	ATE	OZP	CBZ	CAF
Min	2,5	1,4	1,41	0,03	0,00	0,02	0,50	0,014	174	68	17,7	7,3	1,30	7,5	0,11	15,0	0,26	7,0	0,25	325	0,22	7	0,050	0,014	0,880	0,014	0,004	0,048	0,011	0,079
Moy	5,6	7,2	3,92	0,12	0,13	0,05	0,86	0,022	174	68	18,9	7,3	1,53	8,7	0,15	32,7	0,44	7,7	4,32	510	0,28	10	0,117	0,019	1,037	0,031	0,012	0,121	0,025	0,097
Méd	5,9	6,0	3,00	0,13	0,15	0,05	0,90	0,014	174	68	18,7	7,3	1,50	9,1	0,14	18,0	0,39	7,4	0,80	501	0,24	10	0,100	0,014	1,040	0,020	0,010	0,130	0,029	0,098
Max	6,9	14,0	12,00	0,16	0,21	0,10	1,00	0,040	174	68	20,5	7,3	1,80	9,4	0,20	65,0	0,66	8,7	11,90	704	0,38	13	0,200	0,030	1,190	0,060	0,022	0,185	0,034	0,114

Unités : Q en m³/s, Te et Ta en °C, O2S en %, MES, NO3, PO4, Pt, ChIA, NK, COD, COT et O2D en mg/L, Turbi en NTU, Cond en µS/cm, pesticides et pharmaceutiques en µg/L

Figure 71 : Résultats de la classification hiérarchique sur la campagne C6

Partie 3 : Résultats et discussion

- **Bilan**

De manière générale, l'eau de la Vilaine est de meilleure qualité en aval qu'en amont du bassin versant si l'on considère les résultats obtenus lors des différentes campagnes réalisées (Figure 72). L'Oust est classé lors de chaque campagne, dans le cluster le moins pollué avec les stations en aval du bassin. Quant à l'Isac, dont la confluence se situe également sur la partie aval du bassin versant, il est toujours classé dans les clusters modérément pollués à pollués (cluster 3, 4 ou 5 selon les campagnes), notamment à cause de sa forte charge organique. Enfin, la zone la plus polluée du bassin versant est la zone en aval de Rennes avec la présence du déversement des eaux usées traitées de la station d'épuration de Beaurade (360 000 équivalents habitants) puis les confluences de 2 principaux affluents classés comme modérément pollués à pollués pour toutes les campagnes, le Meu et la Seiche.

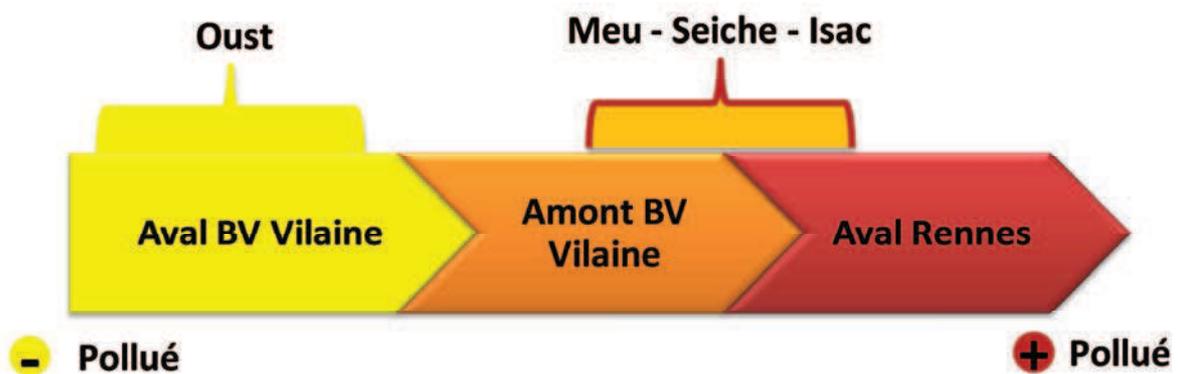


Figure 72 : Bilan de la classification hiérarchique

3.2.2. Synthèse de l'exploitation des données expérimentales

Cette deuxième partie portant sur l'exploitation des données expérimentales a permis de déterminer les niveaux de contamination du bassin versant en nutriments (azotés et phosphorés), en charge organique puis en micropolluants organiques (pesticides et pharmaceutiques), ainsi que leur évolution le long de la Vilaine lors des campagnes de prélèvement. Concernant les nutriments et la charge organique, les principales observations sont l'apport important de l'Oust en nitrates lors de l'ensemble des campagnes et l'augmentation des teneurs en carbone organique suite aux événements pluvieux. Puis, concernant les micropolluants organiques, l'apport important de la station d'épuration de Rennes a été démontré. Les plus fortes concentrations en pesticides ($> 1\mu\text{g/L}$) sont à nouveau retrouvées pour le glyphosate et l'AMPA, son métabolite. Ensuite, concernant les produits pharmaceutiques humains, 5 parmi les 12 analysés présentent une fréquence de quantification supérieure à 70% et des concentrations nettement supérieures à $0,1\mu\text{g/L}$. Tandis que pour les pharmaceutiques vétérinaires, les valeurs de fréquence et de concentration sont faibles. Seule la sulfaméthazine présente des concentrations variant de plusieurs dizaines à la centaine de ng/L en temps de pluie.

Finalement, l'étude simultanée de l'ensemble de ces paramètres a permis de mettre en évidence 3 zones du bassin versant correspondant à un gradient de pollution : (i) l'amont, modérément pollué, (ii) l'aval de Rennes, la zone la plus polluée et (iii) l'aval, la plus faiblement pollué.

3.3. Traitement : comparaison des performances

Les résultats des analyses de laboratoire réalisées lors des campagnes de prélèvements montrent que cinq molécules (caféine, iopromide, oxazépam, carbamazépine, sulfaméthoxazole) ont été quantifiées avec une fréquence supérieure à 70% sur la Vilaine. Ainsi quatre d'entre elles, possédant des caractéristiques physicochimiques différentes, ont été retenues pour l'étude de leur traitabilité portant sur l'évaluation des performances de la clarification, de l'adsorption sur 3 charbons actifs en poudre puis sur le charbon actif coagulé-floculé-fluidisé extrait du CarboPlus®P. Sont présentés dans cette partie les résultats des essais réalisés à l'usine des eaux du Drézet.

3.3.1. Performances de la clarification

Les abattements ont été calculés en comparant les concentrations du blanc (Blanc 3, Tableau 17, § 2.5.3.4) à celles après l'essai (Fe). D'après le Tableau 29, l'étape de clarification est inefficace pour l'élimination des produits pharmaceutiques puisque l'abattement maximal atteint seulement 9,5% pour l'iopromide (IOP). Cette même observation a été faite dans la littérature sur ces quatre molécules, que ce soit avec le chlorure ferrique ou le sulfate d'aluminium comme coagulants (Kim et al., 2007 ; Westerhoff et al., 2005 ; Vieno et al., 2007 ; Ternes et al., 2002).

Tableau 29 : Abattements des essais de clarification

	CAF	CBZ	SFX	IOP
Abattement Fe (%)	3,5	8,5	6,0	9,5

Ainsi, une deuxième étape de traitement spécifique est nécessaire pour l'élimination de ces substances.

3.3.2. Performances de 3 charbons actifs en poudre

Rappelons que le CAP 1 et le CAP 2 ont une structure micro-mésoporeuse alors que le CAP 3 se distingue par sa microporosité. De plus, le CAP 1 possède une granulométrie plus faible (entre 5 et 15 µm) que les deux autres (entre 15 et 30 µm) (Tableau 16, § 2.5.3.3).

Partie 3 : Résultats et discussion

De plus, les abattements ont été calculés en comparant les concentrations du blanc (Blanc 1, Tableau 17, § 2.5.3.4) à celles après les essais (CAP1, CAP2 et CAP3, Tableau 17, § 2.5.3.4).

Deux profils d'élimination par adsorption sur charbon actif en poudre ont été mis en évidence : d'une part une élimination présentant des pourcentages relativement élevés (maximum 80%) pour la carbamazépine et la caféine, et d'autre part une élimination plus difficile (maximum 39%) pour le sulfaméthoxazole et l'iopromide. Ainsi, ces deux catégories de molécules seront présentées séparément dans les sections suivantes.

Les abattements moyens des 3 essais (CAP1, CAP2 et CAP3, Tableau 17, § 2.5.3.4) sont présentés sur la Figure 73 (a) pour les 4 produits pharmaceutiques. Les écarts-types des doublons sont compris entre 0 et 10% pour l'ensemble des molécules.

Partie 3 : Résultats et discussion

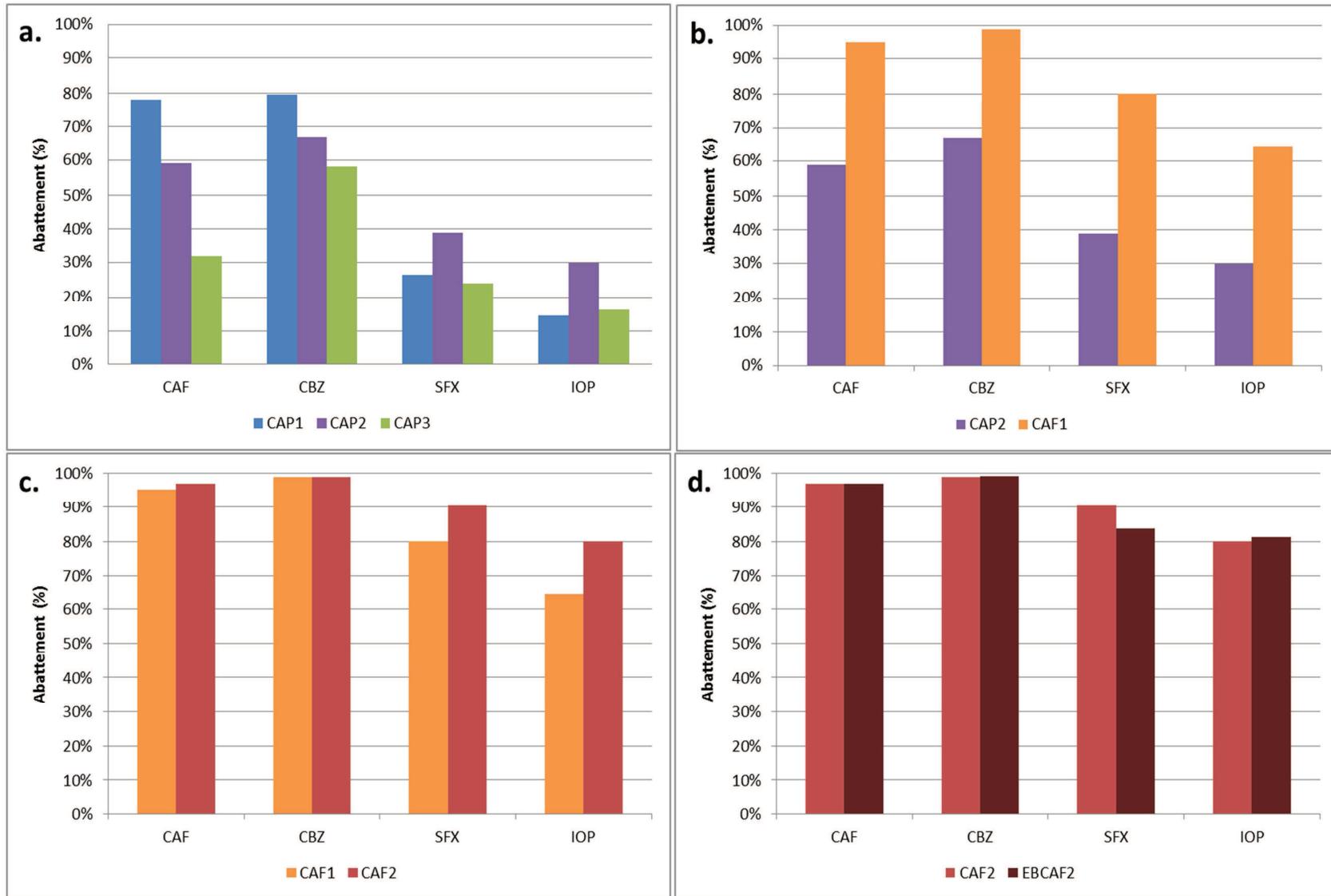


Figure 73 : Abattelements des essais d'adsorption

3.3.2.1. Performances sur la carbamazépine et la caféine

Le CAP 1 est le charbon le plus efficace pour l'élimination de la carbamazépine et de la caféine. Un dosage de 10 mg/L de charbon actif en poudre pendant 15 minutes permet de les éliminer respectivement à 80% et à 78% (Figure 73 a), alors que les charbons CAP 2 et CAP 3 sont moins efficaces avec des abattements de 59 et 32% pour la caféine et 67 et 58% pour la carbamazépine respectivement.

Cette différence d'adsorption sur les charbons actifs en poudre peut s'expliquer par les caractéristiques physico-chimiques de ces deux molécules. La carbamazépine est une molécule neutre avec une masse molaire intermédiaire (236 g/mol) par rapport aux autres produits pharmaceutiques, caractérisée par un log Kow (2,45) et une solubilité (0,11 g/L) favorables à l'adsorption. Quant à la caféine, molécule également neutre avec une masse molaire intermédiaire (194 g/mol), elle présente un log Kow nul et une solubilité plus élevée (21,60 g/L) correspondant à une molécule moins adsorbable.

Ces différences de caractéristiques semblent avoir un impact plus important lors de l'essai CAP3 puisqu'il y a une perte d'efficacité de 27% pour la caféine par rapport à CAP2 et seulement de 9% pour la carbamazépine. Cependant, leur masse molaire et leur volume (respectivement 133 et 187 cm³) étant similaires, la taille des pores des charbons actifs en poudre ne peut être un paramètre décisif pour l'efficacité de l'élimination de ces molécules sur un même charbon (Figure 74).

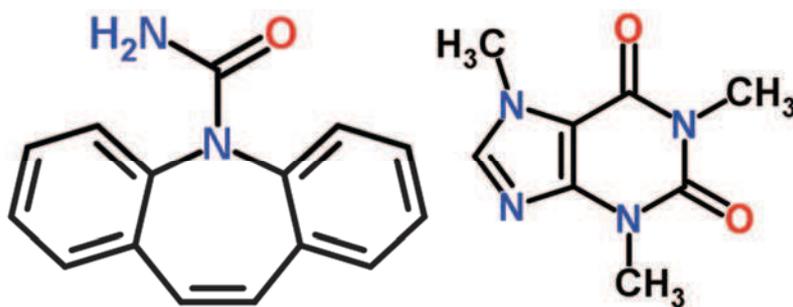


Figure 74 : Structure de la carbamazépine et de la caféine

En revanche, la structure poreuse peut être en partie à l'origine des différents rendements d'élimination observés pour une même molécule sur les 3 types de charbon. Les charbons CAP 2 et CAP 3 sont qualifiés de charbons respectivement de type micro-mésoporeux et

Partie 3 : Résultats et discussion

microporeux (§ 2.5.3.3). Bien que l'usage de charbons de type microporeux soit habituel pour l'élimination de molécules de ce volume, il faut tenir compte de la présence de matière organique dans le milieu. Les essais ont été réalisés avec de l'eau clarifiée et filtrée, dont le COT est de 3 mg/L. Cette matière organique, non seulement joue le rôle de compétiteur vis-à-vis des micropolluants organiques, mais va également limiter l'accès aux sites d'adsorption associés aux pores de faible taille. Ainsi, le CAP 3 (charbon microporeux), devient de ce fait moins adapté au traitement en présence de matière organique.

En revanche, il est difficile de statuer sur l'impact de la structure poreuse pour les charbons CAP 2 et CAP 1 car tous deux sont dits micro-mésoporeux par leurs fabricants respectifs. Dans ce cas, il serait nécessaire d'avoir la quantification et la distribution de la taille des pores (non fournies par le fabricant).

3.3.2.2. Performances sur l'iopromide et le sulfaméthoxazole

En comparaison aux résultats obtenus précédemment avec la carbamazépine et la caféine, les abattements obtenus pour le sulfaméthoxazole et l'iopromide avec les trois charbons actifs en poudre sont nettement plus faibles. Les abattements maximaux sont atteints avec le CAP 2, respectivement 39% et 30% pour le sulfaméthoxazole et l'iopromide, alors qu'ils sont respectivement inférieurs à 30% et 20% pour les 2 molécules avec les CAP 1 et CAP 3 (Figure 73 a.). Ainsi, le CAP 2 semble être meilleur que le CAP 3 en raison de la présence de mésopores. En revanche, il semble que la structure micro-mésoporeuse du CAP 1 ne soit pas un facteur suffisant, alors qu'il était le charbon actif en poudre le plus efficace pour la carbamazépine et la caféine.

Le sulfaméthoxazole présente des valeurs de log Kow (0,89) et de solubilité (0,61 g/L) intermédiaires à celles de la carbamazépine et de la caféine, et une masse molaire et un volume molaire équivalents à ceux de la carbamazépine et de la caféine (253 g/mol et 173 cm³). Cependant, son pKa (5,7) est plus acide. Ainsi le sulfaméthoxazole est présent en solution majoritairement sous sa forme dissociée à pH 7, ce qui entraîne une perte d'efficacité relative lors de l'essai CAP1. Il est vraisemblable que les groupements fonctionnels à la surface du CAP 1 soient moins favorables à l'adsorption du sulfaméthoxazole que ceux présents à la surface du CAP 2.

Partie 3 : Résultats et discussion

Ensuite, l'iopromide est caractérisé par un log Kow négatif, et est présent en solution à pH7 sous sa forme neutre. L'iopromide diffère grandement des autres molécules par sa masse et son volume molaires dont les valeurs sont de 2 à 3 fois plus élevées (791 g/mol et 364 cm³) que les autres substances (Figure 75). Ainsi, cet encombrement stérique entraîne une perte relative d'efficacité sur l'ensemble des charbons actifs en poudre. Ce qui signifie que le premier facteur limitant son adsorption sur les 3 charbons actif en poudre est liée au nombre de pores suffisamment grands pour permettre à la molécule d'accéder aux sites d'adsorption.

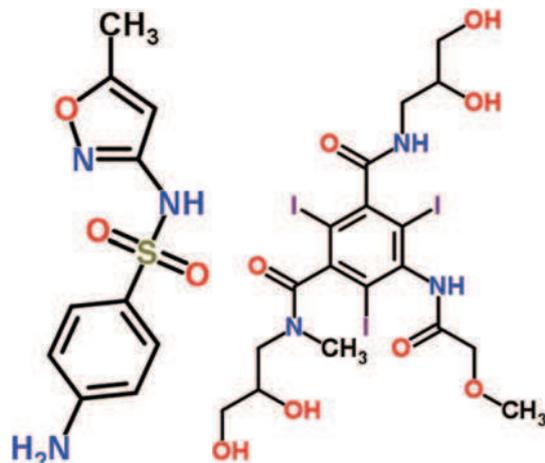


Figure 75 : Structures du sulfaméthoxazole et de l'iopromide

3.3.2.3. Bilan des essais avec les charbons actifs en poudre

Le Tableau 30 résume l'efficacité des 3 charbons actifs en poudre sur l'élimination des 4 produits pharmaceutiques étudiés. Les abattements peuvent être très variables suivant la nature du charbon actif en poudre et les caractéristiques physico-chimiques des molécules étudiées. Ainsi, l'utilisation d'un seul charbon actif en poudre ne permet pas l'élimination simultanée de l'ensemble des substances.

Tableau 30 : Résumé de l'efficacité des charbons actifs en poudre sur les 4 pharmaceutiques (+++ : bonne efficacité, ++ : efficacité moyenne et + : faible efficacité)

	CAP 1	CAP 2	CAP 3
CAF	+++	++	+
CBZ	+++	++	+
SFX	++	+++	+
IOP	+	+++	++

Le log Kow ne peut pas être considéré comme un paramètre prédictif de l'adsorption dans le cas de ces quatre molécules cibles puisqu'il ne suit pas la tendance des taux d'élimination après mise en contact avec les 3 charbons actifs en poudre.

De plus, tous les résultats obtenus lors de nos essais sont cohérents avec les études récentes de la littérature. En effet, Ternes et al. (2004) et Westerhoff et al. (2005) ont également retrouvé deux catégories de produits pharmaceutiques : (i) les composés neutres avec un log Kow relativement élevés (log Kow compris entre 2,4 et 6,4) facilement adsorbables, comme la carbamazépine (ii) les composés chargés ou les composés ayant un faible log Kow (entre -2,4 et 2,4) moins adsorbables, comme l'iopromide et le sulfaméthoxazole. Quant à la caféine, elle est neutre mais présente un log Kow nul d'où des abattements intermédiaires par rapport aux 3 autres molécules.

De plus, les abattements maximum (> 98%) obtenus par Westerhoff et al. (2005) avec une dose de 5 mg/L de charbon actif en poudre et un temps de contact de 4 heures, sont atteints dans cette étude avec une dose de 10 mg/L de charbon actif en poudre et un temps de contact de 15 minutes. Enfin, aucun détail sur la structure du charbon actif en poudre utilisé par Westerhoff et al. (2005) n'étant donné, il est difficile de conclure précisément sur cette différence d'efficacité.

3.3.3. Performances du charbon actif coagulé-floculé-fluidisé

De la même façon que pour les essais avec le charbon actif en poudre, les abattements ont été calculés en comparant les concentrations du blanc (Blanc 2, Tableau 17, § 2.5.3.4) à celles après l'essai (CAF1, CAF2 et EBCAF2, Tableau 17, § 2.5.3.4).

Les abattements moyens obtenus avec le charbon actif coagulé-floculé-fluidisé sont présentés sur la Figure 73 c. Les écarts-types des doublons sont compris entre 0 et 6% pour l'ensemble des molécules. Cette deuxième partie porte essentiellement sur la comparaison des abattements obtenus avec le CAP 2 et avec le charbon actif coagulé-floculé-fluidisé puisque ce dernier est à base de CAP 2 (Figure 73 b).

3.3.3.1. Performances sur la caféine et la carbamazépine

L'essai CAF1, avec un CT (Concentration multipliée par le Temps de contact) de 20g/L.min, permet une meilleure élimination de la carbamazépine et de la caféine avec des abattements de 99% et 97% respectivement comparés à ceux obtenus lors des essais CAP2, (respectivement 67% et 59%) (Figure 73 a et b). Cependant, il est assez difficile de conclure sur les facteurs responsables de ces améliorations de performances. Il peut s'agir soit de l'effet de masse du lit de charbon coagulé-floculé-fluidisé, soit du changement des caractéristiques de surface du charbon actif en poudre par fluidisation, coagulation et floculation dans le procédé Carboplus®P. Ensuite, une valeur de CT plus élevée (30 g/L.min, CAF2) conduit au même abattement pour la carbamazépine et à une élimination supplémentaire relativement faible pour la caféine (2%).

3.3.3.2. Performances sur l'iopromide et le sulfaméthoxazole

Les abattements obtenus par l'usage du charbon coagulé-floculé-fluidisé pour la réduction du sulfaméthoxazole et de l'iopromide sont également très satisfaisants : alors que le CAP 2, qui était le meilleur des charbons actifs en poudre, permettait d'éliminer 39% du sulfaméthoxazole et 30% de l'iopromide, le charbon coagulé-floculé-fluidisé à base de CAP 2 permet de doubler ces pourcentages. Le CAF 1 (20 g/L.min) élimine 80% du sulfaméthoxazole, et plus de 60% de l'iopromide. De plus, le passage d'un CT de 20 à 30

Partie 3 : Résultats et discussion

g/L.min améliore à nouveau les performances, avec respectivement 90% et 80% d'abattement. Le sulfaméthoxazole reste le mieux éliminé des 2.

3.3.3.3. Bilan des essais avec le charbon actif coagulé-floculé-fluidisé

Les abattements obtenus avec le charbon coagulé-floculé-fluidisé sont nettement meilleurs qu'avec les charbons actifs en poudre pour toutes les molécules cibles (Tableau 31). Le gain de performance est surtout marqué pour le sulfaméthoxazole et l'iopromide avec une multiplication par deux des abattements, de 40 à 80%. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence de performances: (i) la fluidisation, la coagulation et la floculation du charbon actif modifient ses caractéristiques de surface (ii) le lit concentré de charbon coagulé-floculé-fluidisé conduit à un effet de masse. Cependant, davantage d'expérimentations doivent être menées pour confirmer ces deux hypothèses.

Tableau 31 : Comparaison de l'efficacité du CAP 2 et du charbon actif coagulé-floculé-fluidisé en poudre sur les 4 pharmaceutiques (+++ : bonne efficacité, ++ : efficacité moyenne et + : faible efficacité)

	CAP 2	CAF 1	CAF 2
CAF	+	+++	+++
CBZ	+	+++	+++
SFX	+	++	+++
IOP	+	++	+++

3.3.4. Essais supplémentaires avec le charbon actif coagulé-floculé-fluidisé

3.3.4.1. Influence de la matrice sur l'adsorption des 4 pharmaceutiques

D'après la littérature, l'efficacité du charbon actif peut être considérablement réduite par la présence de matière organique qui est en concurrence avec les autres substances pour les sites de liaison sur le charbon actif et parce qu'elle peut également bloquer l'accès aux pores du charbon actif (Snyder et al., 2007). Afin d'examiner cette question, le charbon coagulé-floculé-fluidisé a été utilisé sur l'eau brute de l'usine des eaux du Drézet d'une valeur de COT de 5,7 mg/L. Les résultats sont présentés sur la Figure 73 d. Aucun impact n'a pu être observé sur l'élimination de la carbamazépine, la caféine et l'iopromide tandis qu'une légère diminution, de 90 à 83%, a pu être observée pour le sulfaméthoxazole. Cette diminution peut s'expliquer par la charge de charbon actif, de la matière organique et du sulfaméthoxazole. En effet, le charbon actif est chargé positivement alors que la matière organique est chargée négativement (Ridder et al., 2009) ainsi que le sulfaméthoxazole (à pH 7) comme indiqué précédemment. Ainsi la matière organique et le sulfaméthoxazole sont en compétition pour les sites de liaison du charbon coagulé-floculé-fluidisé, ce qui limite l'adsorption du sulfaméthoxazole.

3.3.4.2. Influence du CT et du pH des essais sur l'adsorption des 4 pharmaceutiques

Deux essais supplémentaires ont été réalisés afin d'observer l'influence de l'augmentation du CT (Concentration multipliée par le Temps de contact) et de la diminution du pH sur les abattements des 4 pharmaceutiques.

Le premier essai a donc consisté à augmenter le CT, de 25 à 60 g/L.min, afin d'observer si une nouvelle augmentation du CT permet un gain de performance supplémentaire pour le sulfaméthoxazole et l'iopromide. Puis, le second a consisté à diminuer le pH, de 7 à 6, afin d'observer l'effet sur l'abattement du sulfaméthoxazole ($pK_a = 5,7$). Il est à noter que ces 2 essais ont été réalisés selon le même mode opératoire et dans les mêmes conditions que précédemment avec l'eau clarifiée-filtrée sur sable. Les résultats de ces 2 essais sont présentés sur la Figure 76.

Partie 3 : Résultats et discussion

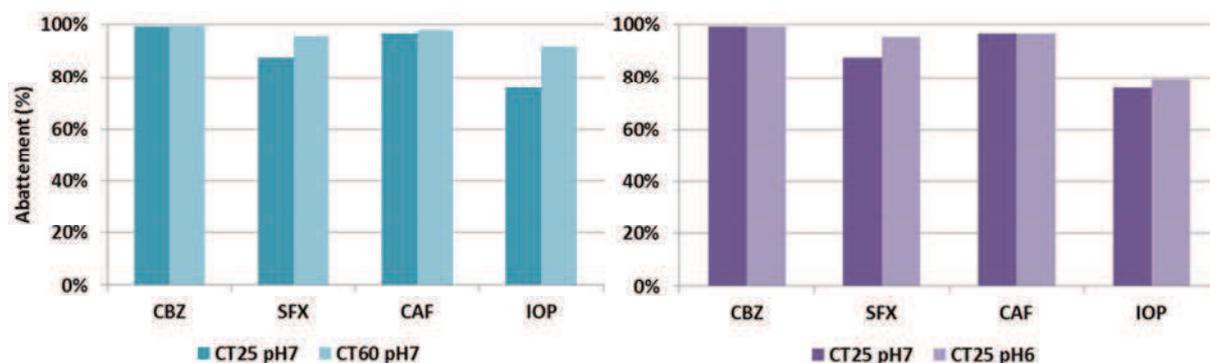


Figure 76 : Résultats des essais d'adsorption sur charbon coagulé-floculé-fluidisé supplémentaires

D'après la Figure 76, le passage d'un CT de 25 à 60 g/L.min permet un gain de performance supplémentaire de 9% pour le sulfaméthoxazole et de 16% pour l'iopromide. Pour l'ensemble des molécules, l'abatement est supérieur à 90% avec un CT de 60 g/L.min.

Ensuite, lorsque le pH est diminué d'une unité, un gain de 8% sur l'abatement du sulfaméthoxazole (pH proche de son pKa) a pu être observé (Figure 76). De plus, les 3 autres molécules ne semblent pas être affectées par cette diminution de pH.

3.3.4.3. Bilan des essais supplémentaires

Le Tableau 32 résume les résultats des essais supplémentaires par rapport à l'essai CAF2.

Tableau 32 : Comparaison des résultats des essais complémentaires à CAF2 (= : pas de modification d'efficacité, ↘ : baisse d'efficacité et ↗ : hausse d'efficacité)

	EBCAF 2	↗ CT	↘ pH
CAF	=	=	=
CBZ	=	=	=
SFX	↘	↗	↗
IOP	=	↗	↗

Enfin, les essais d'adsorption réalisés lors de cette thèse ont été récemment complétés par des essais d'isothermes d'adsorption pour chacune des molécules, seules ou en mélange, l'exploitation des résultats est en cours.

Conclusion

Les efforts d'amélioration de la qualité des eaux et de distribution d'une eau de consommation conforme aux dispositions réglementaires se trouvent confortés par la mise en place relativement récente des outils d'intervention et de gestion locale de l'eau. Dans ce contexte, l'objectif principal de la recherche était de proposer une démarche méthodologique basée sur les données de la qualité de l'eau à l'échelle d'un bassin versant (la Vilaine dans notre cas), afin d'identifier des zones et conditions à risque à partir de paramètres de qualité d'eau et de paramètres hydroclimatiques. Les informations nécessaires peuvent provenir de bases de données existantes ou de campagnes de mesure complémentaires réalisées pour des situations hydroclimatiques particulières. En pratique, 31 stations d'observation sur le bassin versant de la Vilaine, ont fait l'objet de prélèvements et d'analyses lors de 6 campagnes. L'étude de l'ensemble des paramètres considérés (physicochimiques, micropolluants organiques et hydroclimatiques), a permis de mettre en évidence un gradient de qualité de l'eau sur le bassin versant de la Vilaine. Ainsi, 3 groupes de qualité ont été identifiés : (i) l'amont du bassin versant modérément pollué et particulièrement influencé par des effets circonstanciels tels que les événements pluvieux, (ii) la zone en aval de la station d'épuration de Rennes et de la confluence du Meu et de la Seiche avec la Vilaine, la plus polluée et particulièrement influencée par les rejets de nutriments, de matière organique ainsi que de micropolluants organiques et (iii) l'aval du bassin versant, la plus faiblement polluée et influencée par des effets chroniques comme les rejets continus de nutriments, principalement les nitrates et de matière organique. Ces résultats confirment les connaissances disponibles et l'influence de certains tributaires comme le Meu et la Seiche. Ils montrent également l'effet « d'autoépuration » de la partie aval de La Vilaine, dû à des mécanismes de dégradation/consommation/rétention, qui tendent à protéger la ressource utilisée par l'usine de traitement des eaux du Drézet, la plus grande installation de Bretagne.

Ainsi, la méthodologie développée dans le cadre de ce projet est transposable sur un territoire (autres bassins versants et/ou autre échelle) mais une connaissance approfondie de l'occupation du territoire est indispensable.

Conclusion

Concernant l'évolution des paramètres physicochimiques et spécifiquement celle des nitrates et du carbone organique, l'exploitation des spectres UV obtenus lors des expérimentations sur le bassin versant avec la proposition d'indices très simples comme l'absorbance à 215 nm (caractérisant la présence de nitrates) et la somme des absorbances entre 250 et 350 nm (caractérisant la présence de la matière organique et des matières en suspension) conduit à une information rapide et représentative de l'évolution spatiale et temporelle de ces paramètres.

L'objectif de ce travail était également d'améliorer les connaissances sur le niveau de contamination en micropolluants du bassin versant de la Vilaine liée à la présence de pesticides et de produits pharmaceutiques humains et vétérinaires ainsi que sur leur évolution spatiale et temporelle. Les pesticides faisant partie des programmes de surveillance de la qualité de l'eau depuis de nombreuses années, une étude des données historiques et expérimentales a pu être réalisée. Tandis que pour les produits pharmaceutiques, seules les données obtenues au cours des campagnes de prélèvement réalisées ont été exploitées.

Les résultats ont permis de mettre en évidence une contamination relativement importante par le glyphosate et son métabolite l'AMPA, pour les stations suivies, les concentrations étant très fréquemment supérieures à 1 µg/L. De plus, les résultats ont permis de démontrer que les apports urbains en pesticides ne sont pas négligeables voire même plus importants que les apports agricoles.

De plus, l'étude des relations entre les paramètres de qualité d'eau et les pesticides a montré que la majorité d'entre eux sont positivement liés aux rejets de nutriments et de matière organique puis négativement aux paramètres hydroclimatiques. Seul l'isoproturon est positivement lié à ces derniers, notamment parce qu'il est essentiellement utilisé dans les zones agricoles et pendant les périodes pluvieuses.

Concernant les produits pharmaceutiques humains, les niveaux de contamination sont généralement supérieurs à ceux des pesticides et sont présents sur l'ensemble du bassin versant de la Vilaine. Plus spécifiquement 5 molécules sur les 12 analysées ont été quantifiées : la caféine, l'iopromide, l'oxazépam, la carbamazépine et le sulfaméthoxazole. Les apports urbains, particulièrement ceux de la station d'épuration de Rennes, semblent être principalement à l'origine de la présence de ce type de substances dans la Vilaine. Enfin,

Conclusion

concernant les produits pharmaceutiques vétérinaires, les fréquences de quantification et les niveaux de concentrations retrouvés sur le bassin versant sont relativement faibles, pour les substances recherchées. Seule une molécule, la sulfaméthazine (antibiotique), sur les 10 analysées est retrouvée à des niveaux de concentration non négligeable sur la partie aval du bassin versant lors des campagnes réalisées en temps de pluie.

En s'intéressant plus particulièrement à l'évolution des pesticides et produits pharmaceutiques humains le long de la Vilaine, une réduction de la contamination par effets de dilution et « d'autoépuration » (sans distinction des phénomènes) est constatée dans la partie aval du bassin versant, entraînant ainsi une atténuation des niveaux de concentration en entrée de l'usine des eaux du Drézet. De plus, les analyses réalisées en sortie de cette usine montrent que la qualité de l'eau est conforme en général aux exigences réglementaires. Cependant trois substances ont pu être quantifiées (AMPA, caféine et iopromide), lors de trois campagnes, les autres étant totalement éliminées.

Les données de contamination ont ensuite été comparées aux données thérapeutiques disponibles (pour les produits pharmaceutiques humains) et aucun risque pour la santé humaine n'a pu être mis en évidence. Cependant de plus amples études doivent être menées sur l'évaluation des risques pour l'environnement et la santé humaine, à court ou long terme. Actuellement le peu de données disponibles ne concernent que les effets des molécules prises individuellement et ne représentent donc pas totalement la réalité (effets additifs, synergiques, antagonistes), l'étude de l'effet de ces molécules en mélange sur le long terme est indispensable.

Sur la base des résultats de cette thèse, représentatifs du contexte breton agricole et de conditions hydroclimatiques précises (temps sec ou périodes de précipitations), certaines perspectives peuvent être dégagées. Il serait tout d'abord intéressant de réaliser un suivi de la variation spatiotemporelle de la qualité de la ressource en continu avec les outils de diagnostic développés dans cette thèse, notamment les indices UV (A215 et A250-350). A long terme, compte tenu des relations mises en évidence entre les paramètres physicochimiques classiques et hydroclimatiques et les micropolluants organiques, le suivi en continu pourrait également permettre de prévoir la présence de ces substances dans la ressource. Afin de caractériser plus précisément les différents apports du bassin versant et

Conclusion

ainsi les zones à risques, une étude plus fine de l'occupation du territoire et des pratiques pourrait être réalisée.

Le dernier objectif de ce travail était d'étudier l'efficacité de traitements à base de charbon actif sur l'élimination des produits pharmaceutiques humains identifiés sur le bassin versant de la Vilaine. Ainsi, une comparaison entre l'efficacité de trois charbons actifs en poudre et du charbon actif coagulé-floculé-fluidisé extrait du procédé CarboPlus®P (Saur R&D) a été réalisée et a mis en évidence que ce dernier permettait d'atteindre des abattements nettement supérieurs. Deux hypothèses ont été soulevées afin d'expliquer ce gain de performance (i) la modification des caractéristiques de surface du charbon lors de sa fluidisation, de sa coagulation et de sa floculation au sein du procédé et (ii) l'effet de masse du lit concentré de charbon coagulé-floculé-fluidisé. Ces premiers résultats montrent que la mise en place de ce type de procédé, adaptable à la pollution (par réglage de la dose de charbon et du temps de contact), pourrait permettre une élimination des pesticides et des produits pharmaceutiques en sortie d'usine de production d'eau potable et ainsi prévenir des risques éventuels pour le consommateur. Compte tenu des évolutions réglementaires européennes actuelles, ce procédé peut permettre d'anticiper les futures recommandations relatives à la présence et à l'obligation de traitement des produits pharmaceutiques.

L'ensemble des résultats obtenus contribuent à l'amélioration de l'évaluation et de la gestion de la qualité de la ressource mais également à l'adaptation de la filière de traitement de l'usine des eaux du Drézet, notamment en vue d'une réduction de la teneur en micropolluants. Ainsi, quelles que soient les conditions climatiques, l'eau potable distribuée respectera les lois en vigueur. En effet, l'Institut d'Aménagement de la Vilaine s'engage dans une restructuration de la filière de traitement de l'usine des eaux du Drézet en tenant notamment compte des niveaux de contamination observé sur le bassin versant de la Vilaine et de l'efficacité des traitements d'affinage à base de charbon actif mis en évidence lors de notre étude. De plus, un nouvel outil utilisant la spectrophotométrie UV a été récemment déployé en amont de l'usine afin d'appréhender le plus rapidement possible l'évolution des paramètres physicochimiques d'intérêts, notamment les nitrates et le carbone organique, lors d'évènements extrêmes afin d'adapter les doses de réactif (coagulant, charbon actif en poudre) de la filière de traitement et ainsi d'éviter les problèmes sanitaires potentiels.

Conclusion

Concernant les micropolluants, un nouveau projet a débuté en collaboration avec l'entreprise VigiCell qui a développé un panel de bio-essais (toxicité générale, perturbation endocrinienne, génotoxicité et stress cellulaire) permettant d'établir un profil du potentiel toxique d'une eau. En effet, compte tenu de la complexité du mélange de micropolluants retrouvés dans l'eau, l'objectif est de comparer les résultats de contamination obtenus aux résultats des bio-essais aussi bien le long de la Vilaine pour évaluer la qualité de la ressource, qu'au long de la filière de traitement de l'usine des eaux du Drézet pour évaluer l'efficacité des traitements ou leur contribution potentielle à la formation de sous-produits toxiques. Cette approche d'évaluation et de gestion des risques couvrant toutes les étapes d'approvisionnement en eau, du captage au consommateur, s'intègre également entièrement dans les objectifs des plans de gestion de la sécurité sanitaire des eaux initiés par l'Organisation Mondiale de la Santé.

Finalement, l'identification de situations à risque (zones et conditions) à l'échelle du bassin versant a pu être réalisée grâce à la classification des zones du bassin selon la variation spatiale et temporelle de leur qualité de l'eau. Ainsi, la zone aval du bassin versant de la Vilaine étant la moins polluée, elle apparaît comme la zone la plus favorable pour le captage de la ressource pour la production d'eau potable. De plus, cette identification va pouvoir être complétée à l'aide de l'utilisation des nouveaux outils présentés et de l'étude plus fine de l'occupation du territoire.

Références bibliographiques

- Adams C., Wang Y., Loftin K., Meyer M., 2002, Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J Environ Eng-ASCE* ; 128: 253-60.
- AFNOR, 2008, FD T90-523-1 Février 2008 Qualité de l'eau - Guide de prélèvement pour le suivi de qualité des eaux dans l'environnement - Partie 1 : prélèvement d'eau superficielle.
- AFSSaPS, 2012, Ventes de médicaments en France : le rapport d'analyse de l'année 2011, Communiqué de presse du 23.10.2012.
- Aherne G., Hardcastle H., Nield A., 1990, Cytotoxic drugs and the aquatic environment: estimation of bleomycin in river and water samples. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* ; 42:741–742.
- Al-Ansari A.M., Saleem A., Kimpe L.E., Sherry J.P., McMaster M.E., Trudeau V.L., Blais J.M., 2010, Bioaccumulation of the pharmaceutical 17 β -ethinylestradiol in shorthead redhorse suckers (*Moxostoma macrolepidotum*) from the St. Clair River, Canada. *Environ. Pollut.* ; 158, 2566–2571.
- Alexy R., Kumpel T., Kümmerer K., 2004, Assessment of degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test. *Chemosphere* ; 57:505–12.
- Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G., Roig B., Gonzalez C., 2006, A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive. *Talanta* ; 69(2), 302–22.
- Agreste Bretagne, 2008, Les tableaux de l’agriculture bretonne.
- Agreste Bretagne, 2009, Enquête sur les pratiques culturales en 2006.
- Agreste Bretagne, 2010, Statistiques agricoles 2010 (http://agreste.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf_R5311A06.pdf) (Accès le 14.11.2012).
- Anderson P.D., D’Aco V.J., Shanahan P., Chapra S.C., Buzby M.E., Cunningham V.L., Duplessie B.M., Hayes E.P., Mastrocco F.J., Parke N.J., Rader J.C., Samuelian J.H., Schwab B.W., 2004, Screening analysis of human pharmaceutical compounds in U.S. surface waters. *Environ. Sci. Technol.* ; 38 (3), pp. 838–849.

Références bibliographiques

- Andreozzi R., Marotta R., Pinto G., Pollio A., 2002, Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water research* ; 36, 2869–77.
- ANSES, 2011b, Suivi des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques en France en 2009. Rapport de l'ANSES, Février 2011.
- ANSES, 2011a, Campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine. Rapport de l'ANSES, Mars 2011.
- Arheimer B., Wittgren H.B., 1994, Modelling the effects of wetlands on regional nitrogen transport. *Ambio* ; 23(6), 378-386.
- Arheimer B., Olsson J., 2003, Integration and Coupling of Hydrological Models with Water Quality Models : Applications in Europe. Workgroup Report, WMO RA VI.
- Arnold J.G., Srinivasan R., Muttiah R.S., Williams J.R., 1998, Large area hydrologic modelling and assessment. Part I: Model development. *Journal of the American Water Resources Association* ; 14, 73-89.
- Arnold J.G., Kiniry J.R., Srinivasan R., Williams J.R., Haney E.B., Neitsch S.L., 2011, Soil and Water Assessment Tool – Input/Output File Documentation.
- Arrêté du 22 novembre 1993 relatif au code des bonnes pratiques agricoles.
- Arrêté, 2005, Arrêté du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses.
- Arrêté du 12 septembre 2006 relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des produits visés à l'article L. 253-1 du code rural.
- Arrêté, 2010a, Arrêté du 12 janvier 2010 relatif aux méthodes et aux critères à mettre en œuvre pour délimiter et classer les masses d'eau et dresser l'état des lieux prévu à l'article R. 212-3 du code de l'environnement.
- Arrêté, 2010b, Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.
- Arrêté, 2010c, Arrêté du 8 juillet 2010 établissant la liste des substances prioritaires et fixant les modalités et délais de réduction progressive et d'élimination des déversements, écoulements, rejets directs ou indirects respectivement des substances prioritaires et des substances dangereuses visées à l'article R. 212-9 du code de l'environnement.

Références bibliographiques

- Arrêté, 2010d, Arrêté du 26 juillet 2010 approuvant le schéma national des données sur l'eau.
- Arrêté du 19 décembre 2011 relatif au programme d'actions national à mettre en œuvre dans les zones vulnérables afin de réduire la pollution des eaux par les nitrates d'origine agricole.
- Ashton F., 1982, Persistence and degradation of herbicides. Dans : Biodegradation of pesticides. F. Matsumura et C.R. Krishna Murti (dir. de publ.). Plenum Press, New York, NY. p. 117.
- Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M. (éditeurs), 2005, Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et Cemagref (France), 64 p.
- Aurousseau P., 2008, Pour la compréhension des bassins versants et le suivi de la qualité de l'eau – Fiches scientifiques et techniques, Tome 2.
- Avis du 04.09.2007 relatif aux fabricants, distributeurs et utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant les substances carbosulfan, carbofuran, diuron, cadusafos, haloxyfop-R.
- Avis du 27.11.01 relatif aux détenteurs d'autorisation de mise sur le marché, aux distributeurs et aux utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant de l'atrazine, de la simazine, de la cyanazine, de l'amétryne ou de la terbuthylazine.
- Ayscough N.J., Fawell J., Franklin G., Young W., 2000, Review of human pharmaceuticals in the environment. Research Report EA 47091. WRc-NSF Ltd.
- Bacchin P., 2005, Principes de bases de la filtration membranaire, Rapport Université Paul Sabatier Laboratoire de génie Chimique à Toulouse.
- Backhaus T., Altenburger R., Boedeker W., Faust M., Scholze M., Grimme L.H., 2000, Predictability of the toxicity of a multiple mixture of dissimilarly acting chemicals to *Vibrio fischeri*. Environ. Toxicol. Chem. ; 19, 2348–2356.
- Backhaus T., Sumpter J.P., Blanck H., 2008, On the ecotoxicology of pharmaceutical mixtures. In: Kümmerer K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks. Springer.

Références bibliographiques

- Badruzzaman M., Pinzon J., Oppenheimer J., Jacangelo J. G., 2012, Sources of nutrients impacting surface waters in Florida: a review. *Journal of environmental management*, 109, 80–92.
- Banque Hydro – Base de données hydrologiques, accessible à <http://www.hydro.eaufrance.fr/> (Accès le 20.11.2010).
- Bartram J., Corrales L., Davison A., Deere D., Drury D., Gordon B., Howard G., Rinehold A., Stevens M., 2010, *Water Safety Plan Manual: Step-By-Step Risk Management for Drinking-Water Suppliers*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 108p.
- Baurès E., Hélias E., Junqua G., Thomas O., 2007, Fast characterization of non-domestic load in urban wastewater networks by UV spectrophotometry. *J Environ Monitor.*, 9: 959–965.
- Beaudeau P., De Valk H., Vaillant V., Mannschott C., Tillier C., Mouly D., Ledrans M., 2008. Lessons learned from ten investigations of waterborne gastroenteritis outbreaks, France, 1998–2006. *J. Water Health*, 06. 4, 491–503.
- Beaudeau P., Valdes D., Mouly D., Stempfelet M., Seux R., 2010, Natural and technical factors in faecal contamination incidents of drinking water in small distribution networks, France, 2003–2004: a geographical study. *J. Water Health* ; 08.1: 20–34.
- Beaudoin N., Saad J. K., Van Laethem C., Machet J. M., Maucorps J., Mary B., 2005, Nitrate leaching in intensive agriculture in Northern France: Effect of farming practices, soils and crop rotations. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 111(1-4), 292–310.
- Beaudoin N, 2006, *Caractérisation expérimentale et modélisation des effets des pratiques culturales sur la pollution nitrique d'un aquifère en zone de grande culture*, Thèse de doctorat, INRA Lyon.
- Beaujouan V., Durand P., Ruiz L., 2001, Modelling the effect of the spatial distribution of agricultural practices on nitrogen fluxes in rural catchments *Ecol. Model.* ; 137, pp. 93–105.
- Benitez J. F., Acero J. L., Real F. J., Roldán G., 2009, Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices. *Chemosphere* ; 77, 53–9.
- Benotti M. J., Trenholm R. A., Vanderford B. J., Holady J. C., Stanford B. D., Snyder S. A., 2009, Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environ. Sci. Technol.* ; 43:597-603.

Références bibliographiques

- Bercu J.P., Parke N.J., Fiori J.M., Meyerhoff R.D., 2008, Human health risk assessments for three neuropharmaceutical compounds in surface waters. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* ; 50, 420–427.
- Berg P.; Hagemeyer G.; Gimbel R., 1997, Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. *Desalination* ; 113, 205–208.
- Berland J.M. et Juery C., 2002, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Document technique FNDAE N°14.
- Besse J. P. et Garric J., 2007, Médicaments à usage humain: risque d'exposition et effets sur les milieux récepteurs. Proposition d'une liste de médicaments à usage humain à surveiller dans les eaux de surface continentales. Agence de l'Eau R.M.C., Lyon, p.492.
- Bessonneau H., Chaumet F., Roig B., Thomas O., Baurès E., 2011, Evolution issues of water quality monitoring for small and medium water supply systems. Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé.
- Biau S., Bayle S., de Santa Barbara P., Roig B., 2007, The chick embryo: an animal model for hormonal compound effect detection. *Anal. Bioanal. Chem.* ; 387 (4), 1397–1403.
- Billen G., Garnier J., Hanset P., 1994, Modelling phytoplankton development in whole drainage networks : the Riverstrahler model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* ; 289, 119-137.
- Blackwell P., Lützhøft H.-C. H., Ma H.-P., Halling-Sørensen B., Boxall A. B., Kay P., 2004, Fast and robust simultaneous determination of three veterinary antibiotics in groundwater and surface water using a tandem solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography–UV detection. *Journal of Chromatography A*, 1045, 111–117.
- Blanchard P.E., Lerch R.N., 2000, Watershed vulnerability to losses of agricultural chemicals: interactions of chemistry, hydrology and land-use. *Environ. Sci. Technol.* ; 34, pp. 3315–3322.
- Blanchoud H., Moreau-Guigon E., Farrugia F., Chevreuil M., Mouchel J.M., 2007, Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *The Science of the total environment* ; 375(1-3), 168–79.
- Blesh J., Drinkwater L.E., The Impact of Nitrogen Source and Crop Rotation on Nitrogen Mass Balances in the Mississippi River Basin, *Ecological Applications*. <http://dx.doi.org/10.1890/12-0132.1>.

Références bibliographiques

- Bloech H., 2011, Summary Record of the Meeting of the Committee under Article 12 of Directive 98/83/EC, DG ENV, 22.02.2011.
- Bloomfield JP, Williams RJ, Goody DC, Cape JN, Guha P. Impacts of climate change on the fate and behaviour of pesticides in surface and groundwater—a UK perspective. *Sci Total Env* 2006;369:163–77.
- Boithias L., 2012, Modélisation des transferts de pesticides à l'échelle des bassins versants en période de crue, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.
- Boleda M.R., Galceran M.T., Ventura F., 2011, Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* ; 159, 1584–91.
- Botta F., Lavison G., Couturier G., Alliot F., Moreau-Guigon E., Fauchon N., Guery B., 2009, Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere* ; 77(1), 133–9.
- Boulanger G., 2005, Elaboration d'une base de données destinée à sélectionner, les résidus de médicaments d'intérêt pour la sécurité sanitaire des eaux de boisson, Université de Chatenay Malabry, thèse de doctorat.
- Bouza-Deaño R., Ternero-Rodríguez M., Fernández-Espinosa J., 2008, Trend study and assessment of surface water quality in the Ebro River (Spain). *Journal of Hydrology* ; 361, 227–239.
- Boxall A.B.A., 2008, Fate of veterinary medicines applied to soils. In: Kümmerer K., editor. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. 3rd edn. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag ; p. 103–19.
- Boyacioglu H., Boyacioglu H., 2008, Water pollution sources assessment by multivariate statistical methods in the Tahtali Basin, Turkey. *Environmental Geology*, 54, 275–282.
- Boyd G.R., Reemtsma H., Grimm D.A., Mitra S., 2003, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treatedwaters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* ; 311 (1–3), 135–149.
- Bragadin G.L., Franchini M., Morgagni A., Todini E., 1993, Agricultural non-point source nutrient loadings estimated by means of an extended version of AGNPS. The Bidente-Ronco case study – Part I. *Ingegneria Ambientale* ; 22:455.

Références bibliographiques

- BRGM, 2010, <http://www.bretagne-environnement.org/Media/Atlas/Cartes/Geologie-bretonne> (Accès le 14.11.2012).
- Brogat M., Cadiere A., Sellier A., Thomas O., Baures E., Roig, B., 2013, MSPE/UV for field detection of micropollutants in water. *Microchemical Journal* ; 108, 215–223.
- Broséus R., Vincent S., Aboufadel K., Daneshvar, Sauvé S., Barbeau B., Prévost M., 2009, Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water research* ; 43, 4707–17.
- Brown J.N, Paxeus N., Förlin L., Larsson D.G., 2007, Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* ; 24, 267–274.
- Buerge IJ, Buser HR, Poiger T, Müller MD., 2006, Occurrence and fate of the cytostatic drugs cyclophosphamide and ifosfamide in wastewater and surface waters. *Environ Sci Technol* ; 40:7242–50.
- Burrows H.D., Canle L.M., Santaballa J.A., Steenken S., 2002, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* ; 67(2), 71–108.
- Caillaud K. et Salles D., 2012, La gouvernance départementale de l'eau DCH en Ille et Vilaine, Rapport IRSTEA, Février 2012.
- Calisto V., Domingues, M.R.M., Esteves, V.I., 2011a, Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments--kinetics and photodegradation products. *Water research* ; 45, 6097–106.
- Calisto V., Domingues M.R.M., Erny, G.L., Esteves V.I., 2011b, Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry. *Water research* ; 45, 1095–104.
- Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y., 2005, Les pesticides dans les sols. Conséquences agronomiques et environnementales, Editions France Agricoles, Paris, France ; 637 pp.
- Cann C., Bordenave P., Saint-Cast P., Benoît J-C., 1999, Transfert et flux de nutriments - importance des transports de surface et de faible profondeur. Colloque Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral. Ifremer (Ed.). 16 p.

Références bibliographiques

- Cantor K.P., Ward M.H., Moore L.E., Lubin J., 2006, Water contaminants. In: Schottenfeld, D., Fraumeni Jr., D.J.F. (Eds.), *Cancer Epidemiology and Prevention*. , 3rd ed. Oxford University Press, New York.
- Carlsson G., Patring J., Kreuger J., Norrgren L., Oskarsson A., 2012, Toxicity of 15 veterinary pharmaceuticals in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Aquatic toxicology* (Amsterdam, Netherlands) ; 126C, 30–41.
- Carrara C., Ptacek C.J., Robertson W.D., Blowes D.W., Moncur M.C., Sverko E., 2008, Fate of pharmaceutical and trace organic compounds in three septic system plumes, Ontario, Canada. *Environ Sci Technol* ; 42:2805–11.
- CEVA, 2009, <http://www.ceva.fr/fre/MAREES-VERTES/FAQ-Glossaire/Divers/PDF-View-Conditions-actuelles-du-developpement-des-marees-vertes-dans-les-baies-sableuses-de-Bretagne> (Accès le 14.02.2013).
- CEVA, 2012, Les marées vertes en Bretagne – Observatoire de l’eau en Bretagne.
- Chambre de l’Agriculture, 2003, http://www.bas-rhin.chambagri.fr/fileadmin/documents/Environnement-Innovation/agri-mieux_2003/FT_50-FERTILL_Forme-Engrais_Avril2003.PDF (Accès le 14.02.2013).
- Chambre de l’Agriculture, 2009, <http://www.agri85.fr/V3/Comment-choisir-les-amendements-basiques-calciques-fiche-ressource-numero-157.php> (Accès le 14.02.2013).
- Chefetz B., Bilkis Y.I., Polubesova T., 2004, Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water research* ; 38(20), 4383–94.
- Chen Y., Li H., Wang Z., Li H., Tao T., Zuo Y., 2012, Photodegradation of selected β -blockers in aqueous fulvic acid solutions: kinetics, mechanism, and product analysis. *Water research* ; 46, 2965–72.
- Chevance A., Moulin G., Chauvin C., 2009, Suivi des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques en France en 2007, Rapport AFSSA, février 2009.
- Chevassus-au-Louis B., Andral B., Femenias A., Bouvier M., 2012, Bilan des connaissances scientifiques sur les causes de prolifération de macroalgues vertes – Application à la situation de la Bretagne et propositions. Rapport, mars 2012.
- Chiron S., Minero C., Vione D., 2006, Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters. *Environ Sci Technol* ; 40:5977–83.

Références bibliographiques

- Choi K., Kim Y., Park J., Park, C.K., Kim M., Kim H.S., Kim, P., 2008, Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *The Science of the Total Environment* ; 405, 120–8.
- Circulaire DE/MAGE/LPDI n° 5 du 15/02/08 relative aux instructions pour l'application de l'arrêté interministériel du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport, au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité et aux dispositifs d'assainissement non collectif, recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO. Instructions applicables à l'assainissement collectif
- Code de la santé publique, 2003, Article L. 1321-2 (instauration des périmètres) ; Article L. 1321-3 (indemnisation des propriétaires ou exploitants) ; Articles R. 1321-1 à R. 1321-66.
- Code Général des Collectivités Territoriales, 2007, Articles R. 2224-17 à R. 2224-22.
- Cohen S.Z., Creeger S.M., Carsell R.F., Enfield C.G., 1984, Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses. Dans : *Treatment and disposal of pesticide wastes* , R. F. Krueger et J. N. Sieber (dir. de publ.). ACS Symp. Ser., 259 : 297.
- Collier A.C., 2007, Pharmaceutical contaminants in potable water: potential concerns for pregnant women and children. *EcoHealth* ; 4, 164–171.
- Collins SL, Bettencourt LM, Hagberg A, Brown RF, Moore DI, Bonito G, 2006, New opportunities in ecological sensing using wireless sensor networks. *Frontiers in Ecology and the Environment* ; 4:402–7.
- Comerton A. M., Andrews R. C., Bagley D. M., Hao C., 2008, The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *Journal of Membrane Science* ; 313, 323–335.
- Comité Français d'Accréditation – COFRAC – accessible à <http://www.cofrac.fr/> (dernier accès la 20/11/2012)
- Commission européenne, 2012, Report from the commission to the European parliament and the council on the outcome of the review of Annex X to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council on priority substances in the field of water policy, Brussels, 31.01.2012.

Références bibliographiques

- Commission générale du développement durable, 2012, Etudes et documents – Le financement de la gestion des ressources en eau en France, n°62, Janvier 2012.
- Communiqué de presse de la CESPSA, 2012, Commission de l'environnement, de la santé publique et de la sécurité alimentaire, 28.11.2012 - Eaux de surface: ajout de produits chimiques à la liste européenne des risques.
- Comoretto L., Chiron S., 2005, Comparing pharmaceutical and pesticide loads into a small Mediterranean river. *The Science of the total environment* ; 349(1-3), 201–10.
- CORPEN, 2003, Eléments méthodologiques pour un diagnostic regional et un suivi de la contamination des eaux liée à l'utilisation des produits phytosanitaires.
- CORPEP, 2010, http://agreste.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf_R5311A06.pdf (Accès le 14.11.2012).
- CORPEP, 2012a, http://draf.bretagne.agriculture.gouv.fr/corpep/IMG/pdf/Bilan_2011_cle0135e1.pdf (Accès le 14.11.2012).
- CORPEP, 2012b, <http://draf.bretagne.agriculture.gouv.fr/corpep/spip.php?article148> (Accès le 14.11.2012).
- Cosby B.J., Hornberger G.M., Galloway J.N., Wright R.F., 1985, Modelling the effect of acid deposition : assessment of a lumped-parameter model of soil water and streamwater chemistry. *Water Resources Research* ; 21, 51-63.
- Cosby B.J., Ferrier R.C., Jenkins A., Emmett B.A., Wright R.F., Tietema A., 1997, Modelling the ecosystem effects of nitrogen deposition: Model of Ecosystem Retention and Loss of Inorganic Nitrogen (MERLIN). *Hydrology and Earth System Sciences* ; 1, 137-158.
- Cunningham V.L., Binks S.P., Olson M.J., 2009, Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* ; 53, 39–45.
- Cunningham V.L., Perino C., d'Aco V.J., Hartmann A., Betcher R., 2010, Human health risk assessment of carbamazepine in surface waters. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* ; 56, 343–351.
- Dantas R. F., Contreras S., Sans C., Esplugas S., 2008, Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of hazardous materials* ; 150, 790–4.
- Davison A., Howard G., Stevens M., Callan P., Fewtrell L., Deere D. et al., 2005, Water safety plans: managing drinking-water quality from catchment to consumer. Geneva - World Health Organization ; 235 p.

Références bibliographiques

- Décret n°93-1038 du 27 août 1993 relatif à la protection des eaux contre la pollution par les nitrates d'origine agricole
- Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles
- Décret n° 2011-1257 du 10 octobre 2011 relatif aux programmes d'actions à mettre en œuvre en vue de la protection des eaux contre la pollution par les nitrates d'origine agricole
- De Liguoro M., Di Leva V., Gallina G., Faccio E., Pinto G., Pollio A., 2010, Evaluation of the aquatic toxicity of two veterinary sulfonamides using five test organisms. *Chemosphere* ; 81, 788–93.
- Delpla I., Jung A. V., Baurès E., Clément M. and Thomas O., 2009, Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. *Environment International* ; 35(8): 1225-1233.
- Delpla I., 2011, Changements climatiques et dégradation de la qualité des eaux de surface destinées à la consommation humaine en zone agricole. Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1.
- DG Env, 2011, Décision comité de révision, février 2011. Meeting of the committee under Article 12 of Directive 98/83/EC (Directive of the European Parliament and of the Council of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption) Brussels, 22 February 2011. Ref: DG ENV.D2/HB D (2011).
- DIN 38404-6 mai 1984 – German standard methods for the examination of water, wastewater and sludge – physical and physico-chemical parameters (group C) – determination of the oxidation reduction (redox) potential (C6)
- Direction Générale de la Santé, 2007, Guide technique du Ministère de la Santé. Les systèmes d'alimentation en eau potable – Évaluer leur vulnérabilité, 106 p. (http://www.sante.gouv.fr/IMG/pdf/guide_evaluation.pdf) consulté le 2 mai 2011.
- Directive 91/271/CEE du Conseil du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires
- Directive 91/676/CEE du Conseil, du 12 décembre 1991, concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles
- Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Références bibliographiques

- Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau
- Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE
- Doll, T. E., Frimmel F. H., 2003, Fate of pharmaceuticals photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* ; 52, 1757–69.
- Donigian A.S., Carsel R.F., 1987, Modeling the impact of conservation tillage practices on pesticide concentrations in ground and surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* ; 6: 241–250.
- Dordio AV, Teimão J, Ramalho I, Carvalho AJP, Candeias AJE, 2007, Selection of a support matrix for the removal of some phenoxyacetic compounds in constructed wetlands systems. *Sci Total Environ* ; 380:237–46.
- Dorioz JM., Vansteelant A., 2002, Les dispositifs enherbés : outils de gestion de la pollution diffuse phosphorée d'origine agricole. Rapport bibliographique pour le groupe « phosphore » du CORPEN.
- Dorioz J.M., Trevisan D., 2008, Le transfert diffus du phosphore dans les bassins agricoles: ordres de grandeur, mécanismes, maîtrise – Ingénieries n° spécial, p. 27-47.
- Drewes JE., 2007, Removal of pharmaceutical residues during wastewater treatment. *Compr Anal Chem* ; 50:427–49 Chapter 4.1.
- Ducharne A., Baubion C., Beaudoin N., Benoit M., Billen G., Brisson N., 2007, Long term prospective of the Seine river system: confronting climatic and direct anthropogenic changes. *Sci Total Environ* ; 375:292–311.
- Eau et Rivières de Bretagne, 2012 - <http://educatif.eau-et-rivieres.asso.fr/index.php?Rub=10&SsRub=0> (Accès le 14.11.2012).
- Eau France, 2010, <http://www.rapportage.eaufrance.fr/annexes/dce/2010/FR.htm> (Accès le 30.11.2012).
- Eau France, 2012, http://www.eaufrance.fr/spip.php?rubrique28&id_article=104 (Accès le 30.11.2012).
- Ewen J., Parkin G., O'Connell P.E., 2000, SHETRAN: Distributed river basin flow and transport modeling system. *Journal of Hydrologic Engineering* ; 5: 250-258.

Références bibliographiques

- Fan X., Cui B., Zhao H., Zhang Z., Zhang H., 2010, Assessment of river water quality in Pearl River Delta using multivariate statistical techniques. *Procedia Environmental Sciences* ; 2, 1220–1234.
- FAO – OMS, 1996, Report of the Twenty-Ninth Session of the Codex Committee on Food Hygiene, 49 p.
- Farré M. L., Pérez S., Kantiani L., Barceló D., 2008, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* ; 27, 991–1007.
- Fent K., Weston A.A., Caminada D., 2006, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat Toxicol* ; 76:122-159
- Ferchaud F., 2006, Pratiques agricoles, fuites de nitrates et qualité de l'eau dans les bassins versants : Synthèse des références applicables au contexte breton, Agrocampus Rennes, CEVA Pleubian, 132 p.
- Fick J., Lindberg R.H., Parkkhonen J., Arvidsson B., Tysklind M., Larsson, D.G., 2010, Therapeutic levels of levonorgestrel detected in blood plasma of fish: results from screening rainbow trout exposed to treated sewage effluents. *Environ. Sci. Technol.* ; 44 (7), 2661–2666.
- Fitzpatrick M. L., Long D. T., Pijanowski B. C., 2007, Exploring the effects of urban and agricultural land use on surface water chemistry, across a regional watershed, using multivariate statistics. *Applied Geochemistry* ; 22, 1825–1840.
- Flipo N., Poulin M., Even S., Ledoux E., 2004, Modélisation intégrée du bassin du Grand Morin - Choix conceptuels ; Rapport technique PIREN Seine.
- Gabriel J. L., Muñoz-Carpena R., Quemada M., 2012, The role of cover crops in irrigated systems: Water balance, nitrate leaching and soil mineral nitrogen accumulation. *Agriculture, Ecosystems & Environment* ; 155(3), 50–61.
- Gangbazo, 2004, Gestion intégrée de l'eau par bassin versant : concepts et application. Environnement Québec.
- Gangwang Liu G., Liu H., Zhang N., Wang Y., 2012, Photodegradation of salicylic acid in aquatic environment: Effect of different forms of nitrogen. *The Science of the total environment* ; 435-436, 573–7.

Références bibliographiques

- García-Galán M. J., Díaz-Cruz M. S., Barceló D., 2010, Determination of 19 sulfonamides in environmental water samples by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-LC-MS/MS). *Talanta* ; 81, 355–66.
- Gardi C., 2001, Land use, agronomic management and water quality in a small Northern Italian watershed. *Agriculture, Ecosystems & Environment* ; 87(1), 1–12.
- Gartiser S, Urich E, Alexy R, Kümmerer K., 2007, Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests. *Chemosphere* ; 67:604–13.
- Gascuel-Oudoux C., Mérot P., 1986, Variabilité du transfert de l'eau dans le sol : utilisation du traçage et analyse géostatistique. *Journal of Hydrology* ; 89 : 93-107.
- Gascuel-Oudoux C., Aurousseau P., Cordier M., Durand P., Garcia F., Masson V., Salmon-Monviola J., Tortrat F., Trepos R., 2009, A decision-oriented model to evaluate the effect of land use and agricultural management on herbicide contamination in stream water. *Environmental Modelling & Software* ; 24, pp. 1433–1446.
- Gazzaz N. M., Yusoff M. K., Ramli M. F., Aris A. Z., Juahir H., 2012, Characterization of spatial patterns in river water quality using chemometric pattern recognition techniques. *Marine pollution bulletin* ; 64, 688–98.
- Germon J.C., Tareau J.C., Thomas J.M., 1994, Effets des méthodes simplifiées de travail du sol sur les transformations de l'azote et leurs conséquences sur le lessivage des nitrates. In : *Simplification du travail du sol*, INRA (Eds.), Paris, p. 125-154
- Gest'Eau, 2012, http://gesteau.eaufrance.fr/sage/sites_internet.php (Accès le 14.11.2012)
- Girardi C., Greve J., Lamshöft M., Fetzer I., Miltner A., Schäffer A., Kästner, M., 2011, Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Journal of hazardous materials* ; 198, 22–30.
- Gomez E., 2002, Modélisation intégrée du transfert de nitrate à l'échelle régionale dans un système hydrologique. Application au bassin de la Seine. Thèse ENSMP.
- Gomez E., Ledoux E., Viennot P., Mignolet C., Benoît M., Bornerand C., Schott C., Mary B., Billen G., Ducharne A., Brunstein D., 2003, Un outil de modélisation intégrée du transfert des nitrates sur un système hydrologique : Application au bassin de la Seine. *La Houille Blanche* ; 3-2003, 38-45.
- Gonzalez O, Sans C, Esplugas S., 2007, Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *J Hazard Mater* ; 146:459–64.

Références bibliographiques

- Gonzalez C., Prichard E., Spinelli S., Gille J., Touraud E., 2007, Validation procedure for existing and emerging screening methods. *Trends Anal. Chem.* ; 26 (4): 315-322.
- Grant I.F., Tingle C.C.D. (eds), 2002, *Ecological Monitoring Methods for the Assessment of Pesticide Impact in the Tropics*. CTA/DFID NRI. Natural Resources Institute, Kent UK. pp 266 and 77 methods' sheets ISBN 085954 543-1.
- Graveline N., Maton L., Rinaudo J.D., Lückge H., Interwies E., Rouillard J., Strosser P., 2010, An operational perspective on potential uses and constraints of emerging tools for monitoring water quality. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*; 29(5), 378–384.
- Greenwood R., Mills G.A., Roig B., 2007, Introduction to emerging tools and their use in water monitoring. *Trends Anal. Chem.* ; 26 (4): 263-267.
- Grenelle de l'environnement, 2009, <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000020949548> (Accès le 27.12.2012).
- Gros M., Pizzolato T-M., Petrović M., López de Alda M. J., Barceló D., 2008, Trace level determination of β -blockers in waste waters by highly selective molecularly imprinted polymers extraction followed by liquid chromatography–quadrupole-linear ion trap mass spectrometry. *J Chrom A* ; 1189:374–384.
- Gros M., Rodríguez-Mozaz S., Barceló D., 2012, Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem. *Journal of chromatography. A* ; 1248, 104–21.
- Gruau G., Petitjean P., Panaget T., 2007, Evaluation de la qualité « matière organique » des eaux destinées à la consommation humaine – Eléments en faveur d'une évolution réglementaire. Groupe d'Etude sur la Pollution des Eaux par les Matières Organiques (GEPMO). Note technique N°1 – Décembre 2007.
- Grujić S., Vasiljević T., Lausević M., 2009, Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography. A* ; 1216, 4989–5000.
- GWP, 2009, *Manuel de Gestion Intégrée des Ressources en Eau par Bassin*.
- Hassan J., 2005, *Technologies and Techniques for Early Warning Systems to Monitor and Evaluate Drinking Water Quality: State-of-the-Art review*.

Références bibliographiques

- Heberer T., 2002, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett* ; 131:5-17.
- Heberer T, Mechlinski A, Fanck B, Knappe A, Massmann G, Pekdeger A, 2004, Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration. *Ground Water Monit Remediat* ; 24(2):70–7.
- Heberer T., 2007, Removal of pharmaceuticals during drinking water production. In M. Petrović , & D. Barceló (Eds.), *Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle*. In Barceló , D. (Ed.), *Wilson & Wilson's comprehensive analytical chemistry series, Vol. 50* (pp. 475–514). Amsterdam, Oxford: Elsevier.
- HSDB Hazardous Substances Data Bank [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US); [Last Revision Date 2006; cited 2011 May]. Caffeine; HSDB Number: 36; Disponible sur : <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- Huerta-Fontela M., Galceran M. T., Martin-Alonso J., Ventura F., 2008, Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain. *The Science of the total environment* ; 397, 31–40.
- Huerta-Fontela M., Galceran M. T., Ventura F., 2011, Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water research* ; 45, 1432–42.
- Huber M.M., Korhonen S., Ternes T.A., Von Gunten U., 2005, Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Res* ; 39:3607–17.
- Huber M.M., Canonica S., Park G.Y., Von Gunten U., 2003, Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ Sci Technol* ; 37:1016–24.
- INSEE, 2009, Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques - <http://www.insee.fr/fr/bases-de-donnees/esl/comparateur.asp?codegeo=au2010-011> (Accès le 30.11.2012).
- Instruction DGS/EA4 no 2010-424 du 9 décembre 2010 relative à la gestion des risques sanitaires en cas de dépassement des limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine pour les pesticides en application des articles R.1321-26 à R.1321-36 du code de la santé publique.
- Işçen C. F., Altin A., Senoğlu B., Yavuz H. S., 2009, Evaluation of surface water quality characteristics by using multivariate statistical techniques: a case study of the

Références bibliographiques

- Euphrates river basin, Turkey. Environmental monitoring and assessment ; 151, 259–64.
- ISO 15705:2002 Qualité de l'eau -- Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) -- Méthode à petite échelle en tube fermé
- ISO 15681-1:2003 Qualité de l'eau -- Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA) -- Partie 1: Méthode par analyse avec injection en flux (FIA)
- ISO 2004 - NF EN ISO 5667-3 Juin 2004 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau
- ISO, 2011 (<http://www.iso.org/iso/fr/pressrelease.htm?refid=Ref966>) consulté le 8 mai 2011.
- Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrović M., Barcelo D., 2011, Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. Water Research ; 45, pp. 1165–1176.
- Jeon J, Kim JH, Lee BC, Kim SD, 2008, Development of a new biomonitoring method to detect the abnormal activity of *Daphnia magna* using automated Grid Counter device. The Science of the total environment ; 389:545–56.
- Jiang L., Hu X., Yin D., Zhang H., Yu Z., 2011, Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. Chemosphere ; 82, pp. 822–828.
- de Jongh C.M., Kooij P.J.F., de Voogt P., ter Laak T.L., 2012, Screening and human health risk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surface waters and drinking water. The Science of the total environment ; 427-428, 70–7.
- Johnson A.C., Jürgens M.D., Williams R.J., Kümmerer K., Kortenkamp A., Sumpter J.P., 2008, Do cytotoxic chemotherapy drugs discharged into rivers pose a risk to the environment and human health? An overview and UK case study. J. Hydrol. ; 348 (1–2), 167–175.
- Junqua G., 2002, Caractérisation rapide de la matière organique de sols et de sédiments par spectrophotométrie UV-Visible : essai de typologie et estimation des paramètres C, N, P. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 208 p.
- Jux U., Baginski R.M., Arnold H.G., Krönke M., Seng P.N., 2002, Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings. Int J Hyg Environ Health ; 205:393–8.

Références bibliographiques

- Känäri J., Rankinen K., Finér L., Piirainen S., Posch M., 1998, Modelling the response of soil and runoff chemistry to forest harvesting in a low deposition area (Kangasvaara, Eastern Finland). *Water Resources Research* ; 33: 177-185.
- Kannel P. R., Lee S., Kanel S. R., Khan S. P., 2007, Chemometric application in classification and assessment of monitoring locations of an urban river system. *Analytica chimica acta* ; 582, 390–9.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J., 2007, Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography– positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* ; 1161:132–45.
- Kemper N., 2008, Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol Indicat* ; 8:1-13.
- Kethans S.K., Collins T.J., 2007, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chem. Rev.* ; 107:2319-64.
- Kim S.D., Cho J., Kim I.S., Vanderford B.J., Snyder S., 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water research* ; 41, 1013–21.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., 2009, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international* ; 35, 402–17.
- Kleywegt S., Pileggi V., Yang P., Hao C., Zhao X., Rocks C., Thach S., Cheung P., Whitehead B., 2011, Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada--occurrence and treatment efficiency. *The Science of the total environment* ; 409, 1481–8.
- KNAPPE (Knowledge and Need Assessment of Pharmaceutical Products in Environmental Waters), 2007–2008. Contract No. 036864.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., 2002, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ Sci Technol* ; 36:1202– 1211
- Kortenkamp A., Faust M., Scholze M., Backhaus T., 2007, Low-level exposure to multiple chemicals: reason for human health concerns? *Environ. Health Perspect.* 115 (Suppl. 1), 106–114.

Références bibliographiques

- Krishna A. K., Satyanarayanan M., Govil P. K., 2009, Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: a case study from Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh, India. *Journal of hazardous materials* ; 167, 366–73.
- Kroll D., 2009, Monitoring for Terrorist-Related Contamination. In: Ahuja S, edited by. *Handbook of Water Purity and Quality*. Elsevier Inc.: Amsterdam ; p. 343–77.
- Kümmerer K., 2009, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management* ; 90, 2354–66.
- Kümmerer K., 2001, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* ; 45:957–69.
- Kümmerer K., Steger-Hartmann T., Meyer M., 1997, Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Res* ; 31(11):2705–10.
- Lalouette V., Petit K., 2012, Bilan de la mise en œuvre de la directive « Nitrates » (2008-2011) – 1^{ère} partie : Qualité de l'eau, Direction de l'Eau et de la Biodiversité, Juin 2012.
- Laurent F., Machet J.M., Pellot P., Trochard R., 1995, Cultures intermédiaires pièges à nitrates : comparaison des espèces. *Perspectives Agricoles*, 206 : 38-49.
- Lebleu N., 2007, Désinfection des eaux par procédés membranaires : étude des mécanismes de transfert des bactéries, Thèse de doctorat à l'Université de Toulouse.
- Lee L., Helsel D., 2005, Statistical analysis of water-quality data containing multiple detection limits: S-language software for regression on order statistics. *Computers & Geosciences* ; 31, 1241–1248.
- Lennartz B., Louchart X., 2007, Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils. *Environ Pollut* ; 146:180–7.
- Lévi Y., 2006, Traitement de potabilisation des eaux de surface – Adsorption sur charbon actif, Eau de Paris.
- Lewan E., Kreuger J., Jarvis N., 2009, Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. *Agric. Water Manage* ; 96: 1633–1640.

Références bibliographiques

- Libes Y., 2012, Techniques physicochimiques applicables dans la production d'eau potable ou de process et dans le retraitement d'effluents industriels.
- Löffler D., Römbke J., Meller M., Ternes T.A., 2005, Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environ Sci Technol* ; 39:5209–18.
- Loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution.
- Loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau.
- Loi n° 2004-338 du 21 avril 2004 portant transposition de la directive 2000/60/ CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques.
- Loos R., Gawlik B.M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S., Bidoglio G., 2009, EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* ; 157(2), 561–8.
- López-Muñoz M.J., Sotto A., Arsuaga J.M., Van der Bruggen B., 2009, Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. *Sep. Purif Technol.* ; 66, pp. 194–201.
- Lorraine G., Pettigrove M., 2006, Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in Southern California. *Environ Sci Technol* ; 40:687–695.
- Lunn R.J., Adams R., Mackay R., Dunn S.M., 1996, Development and application of a nitrogen modeling system for large catchments. *Journal of Hydrology* ; 174, 285-304.
- Machet J.M., Laurent F., Chapot J.Y., Dore T., Dulout A., 1997, Maîtrise de l'azote dans les intercultures et les jachères. In : maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes, G. Lemaire, B. Nicolardot Eds., série Les Colloques de l'INRA, INRA-Editions, Paris, 271-288.
- Madrid Y., Zayas Z.P., 2007, Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* ; 26(4), 293–299.
- Mailhot A., Rousseau A.N., Massicotte S., Dupont J., Villeneuve J.-P., 1997, A Watershed-Based System for the integrated Management of Surface Water Quality. *Water Sci. Technol.* ; 36 (5), 381-387.

Références bibliographiques

- Maskaoui K., Hibberd A., Zhou J.L., 2007, Assessment of the interaction between aquatic colloids and pharmaceuticals facilitated by cross-flow ultrafiltration. *Environ Sci Technol* ; 41:8038–43.
- Massa F., 2004, Influence des éléments du paysage sur les transferts de l'eau et des polluants associés dans un bassin versant su socle. *Agrotransfert*, 112 p.
- McDowell D.C., Huber M.M., Wagner M., von Gunten U., Ternes T.A., 2005, Ozonation of carbamazepine in drinking water: identification and kinetic study of major oxidation products *Environ. Sci. Technol.* ; 39 , pp. 8014–8022.
- MEDDE, 2006, Observatoire et Statistique, CORINE Land Cover, accessible à <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/donnees-ligne/li/1825/1097/occupation-sols-corine-land-cover.html> (dernier accès le 20/11/2012).
- Mendiguchía C., Moreno C., Galindo-Riaño M. D., García-Vargas M., 2004, Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water. *Analytica Chimica Acta* ; 515, 143–149.
- Menesguen A., 2003, Les marées vertes en Bretagne, la responsabilité du nitrate, Rapport IFREMER environnement, Juin 2003.
- Mimeault C., Woodhouse A.J., Miao X.S., Metcalfe C.D., Moon T.W., Trudeau V.L., 2005, The human lipid regulator gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish (*Carassius auratus*). *Aquat. Toxicol.* ; 73 (1), 44–54.
- Ministère de l'Écologie, 2011, Communiqué de presse, <http://agriculture.gouv.fr/La-France-durcit-sa-reglementation> (Accès le 11.12.2012).
- Miquel G., 2003, La qualité de l'eau et l'assainissement en France. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et techniques.
- Moder M., Braun P., Lange F., Schrader S., Lorenz W., 2007, Determination of endocrine disrupting compounds and acidic drugs in water by coupling of derivatization, gas chromatography and negative-chemical ionization mass spectrometry. *Clean* ; 35(5):444–51.
- Molenat J., Gascuel-Odoux C., Ruiz L., Gruau G., 2008, Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural headwater catchment (France). *Journal of Hydrology* ; 348, pp. 363–378.

Références bibliographiques

- Mompelat S., Le Bot B., Thomas O., 2009, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment international* ; 35, 803–14.
- Mompelat S., Thomas O., Le Bot B., 2011, Contamination level of human pharmaceutical products in French surface and drinking water, *J. Environ. Monit.* ; 13: 2929-2939.
- Mompelat S., 2012, Résidus pharmaceutiques dans les eaux destinées à la consommation humaine : occurrence et devenir pour une évaluation de l'exposition et du risque sanitaire. Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1.
- Mons M., 2008, Monitoring and control of drinking water quality Inventory and evaluation of monitoring technologies for key-parameters. *Techneau* 306.
- Mullot J-U., 2009, "Modélisation des flux de médicaments dans les effluents hospitaliers". Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI, 306 p.
- Monteiro S., Boxall A., 2010, Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* ; 202, 53–154.
- Naddeo V., Scannapieco D., Zarra T., Belgiorno V., 2013, River water quality assessment: Implementation of non-parametric tests for sampling frequency optimization. *Land Use Policy* ; 30(1), 197–205.
- Neitsch S.L., Arnold J.G., Kiniry J.R., Williams J.R., 2011, *Soil and Water Assessment Tool – Theoretical Documentation*.
- NF EN 25663 Janvier 1994 Qualité de l'eau - Dosage de l'azote Kjeldahl - Méthode après minéralisation au sélénium.
- NF EN 27888 Janvier 1994 Qualité de l'eau - Détermination de la conductivité électrique.
- NF EN ISO 13395 Octobre 1996 Qualité de l'eau - Détermination de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique.
- NF EN 1484 Juillet 1997 Analyse de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD).
- NF EN ISO 11369 Novembre 1997 Qualité de l'eau - Dosage de certains agents de traitement des plantes - Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide.
- NF EN 1899-1 Mai 1998 Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn).

Références bibliographiques

- NF T 90-117. 1999 - Qualité de l'eau - Dosage de la chlorophylle « A » et d'un indice phéopigments. - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire.
- NF EN ISO 7027 Mars 2000 Qualité de l'eau - Détermination de la turbidité.
- NF T90-008 Février 2001 Qualité de l'eau - Détermination du pH.
- NF EN ISO 6878 Avril 2005 Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium.
- NF EN 872 Juin 2005 Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre.
- NF EN ISO 11732 Août 2005 Qualité de l'eau - Dosage de l'azote ammoniacal - Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique.
- NF ISO 21458 Février 2009 Qualité de l'eau - Dosage du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et détection fluorimétrique.
- Nghiem L.D., Schafer A.I., Elimelech M., 2004, Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* ; 38, pp. 1888–1896.
- Nikolaou A., Meric S., Fatta D., 2007, Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem* ; 387:1225–34.
- Novince E., 2011, Les marées vertes - Observatoire de l'eau en Bretagne.
- Novince E., 2012, La qualité des eaux de surface en Bretagne – Observatoire de l'eau en Bretagne.
- Novince E. , Bardon E., 2013, Concentration en nitrates dans les cours d'eau : méthodes et analyse, Observatoire de l'eau Bretagne.
- Ollers S., Singer H. P., Fässler P., Müller S. R., 2011, Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water. *Journal of chromatography. A* ; 911, 225–34.
- Olsen R. L., Chappell R. W., Loftis J. C., 2012, Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal components analysis--literature review and Illinois River Watershed case study. *Water research* ; 46, 3110–22.
- OMS, 2012, http://www.whooc.no/atc_ddd_index/
- OMS, 2006, Guidelines for Drinking-Water Quality – Volume 1 - Incorporating first and second addenda to Third Edition.

Références bibliographiques

- Osenbrück K., Gläser H.R., Knöller K., Weise S.M., Möder M., Wennrich R., 2007, Sources and transport of selected organic micropollutants in urban groundwater underlying the city of Halle (Saale), Germany. *Water Res* ; 41:3259–70.
- Osur2 Web, accessible à <http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/index.jsp> (dernier accès le 20/11/2012)
- Ouyang Y., 2005, Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis. *Water research* ; 39, 2621–35.
- Paillet J.-Y., Krein A., Pfister L., Hoffmann L., Guignard C., 2009, Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. *The Science of the total environment* ; 407, 4736–43.
- Panagopoulos Y., Makropoulos C., Mimikou M., 2012, Decision support for diffuse pollution management. *Environmental Modelling & Software* ; 30, 57–70.
- Parnaudeau V., Reau R., Dubrulle P., 2012, Un outil d'évaluation des fuites d'azote vers l'environnement à l'échelle du système de culture: le logiciel Syst'N, *Innovations Agronomiques* ; 21, 59-70.
- Pascal M., 2011, Impacts sanitaires du changement climatique en France – Quels enjeux pour l'InVS ? Saint-Maurice (Fra) : Institut de veille sanitaire, 54 p. (http://www.invs.sante.fr/publications/2010/impact_sanitaire_changement_climatique/impact_sanitaire_changement_climatique_rapport.pdf) consulté le 22 juin 2011.
- Paterson G., Metcalfe C.D., 2008, Uptake and depuration of the anti-depressant fluoxetine by the Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Chemosphere* ; 74, 125–130.
- Pellerin BA, Bergamaschi BA, Horsburgh J., 2012, In Situ Optical Water-Quality Sensor Networks — Workshop Summary Report: U.S. Geological Survey Open-File Report 2012–1044.
- Pérez S., Barceló D., 2007, Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment. *Anal Bioanal Chem* ; 387:1235–46.
- Pesticides Properties Data Base, <http://sitem.herts.ac.uk/AERU/footprint/fr/>
- Petrović M., Barceló D., 2007, LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment. *Trends Anal Chem* ; 26(6):486–93.
- PHARMAS, 2011-2013, <http://www.pharmas-eu.org/home> (Accès le 21.02.2013).

Références bibliographiques

- Pouët M.F., Baurès E., Vaillant S., Thomas O., 2004, Hidden Isosbestic Point(s) in Ultraviolet Spectra. *Appl Spectrosc.* ; 58(4): 486–490.
- Pouët M.-F., Theraulaz F., Mesnage V. and Thomas O., 2007, Natural water. Chapter 7 in *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Thomas O. and Burgess C. Elsevier Amsterdam New York.
- Publithèque Météo France, accessible à <http://publithèque.meteo.fr/okapi/accueil/okapiWebPubli/index.jsp> (dernier accès le 20/11/2012)
- Ra J.S., Oh S.Y., Lee B.C., Kim S.D., 2008, Effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals estrogens, and phenolic compounds. *Environ Int* ; 34:184–92.
- Rabiet M., Togola A., Brissaud F., Seidel J.L., Budzinski H., Elbaz-Poulichet F., 2006, Consequences of treatedwater recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment. *Environ Sci Technol* ; 40:5282–8.
- Radjenović J., Petrović M., Barceló D. Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment, *Trends in Anal Chem* 2007;26:1132-1144
- Radjenovic J., Petrovic M., Ventura F., 2008, Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research* ; 42 (14), 3601–3610.
- Recous S., 1995, Incorporation des résidus végétaux. Quel effet sur la dynamique de l'Azote, *Perspectives Agricoles*, 206 (octobre) : IX-XV.
- Reddersen K., Heberer T., Dünnebier U., 2002, Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere* ; 49:539–44.
- Refsgaard J.C., Sorensen H.R., Mucha I., Rodak D., Hlavaty Z., Banský L., Klucovská J., Topolska J., Takac J., Kosc V., Enggrob H.G., Engesgaard G., Jensen J.K., Fiselier J., Griffioen J., Hansen S., 1998, An integrated model for the Danubian Lowland – methodology and applications. *Water Resources Management* ; 12, 433-465.
- Refsgaard J.C., Thorsen M., Jensen J.B., Kleetschulte S., Hansen S., 1999, Large scale modelling of groundwater contamination from nitrate leaching. *Journal of Hydrology* ; 221, 117-140.

Références bibliographiques

- Reichenberger S., Bach M., Skitschak A., Frede H.G., 2007, Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Sci. Total Environ.* ; 384(1-3): 1–35.
- Richardson D., Plewa M.J., Wagner E.D., Schoeny R., DeMarini D.M., 2007, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat. Res.* ; 636, 178–242.
- De Ridder D.J., McConville M., Verliefde A.R.D., Van Der Aa L.T.J., Heijman S.G.J., Verberk J.Q.J.C., Rietveld L.C., Van Dijk J.C., 2009, Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon. *Drinking WaterEngineering & Science* ; 2, 57-62.
- Roig B., 2007, Mesure sur site pour analyse rapide de la qualité des eaux. *Techniques de l'ingénieur* ; P 3900, 14 p.
- Roig B., Allan I., Mills G.A., Guigues N., Greenwood R., Gonzalez C., 2009, in: C. Gonzalez, R. Greenwood, P. Quevauviller (Editors), *Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring – Water Quality Measurements Series*, John Wiley & Son, Chichester, West Sussex, UK, p. 39.
- Roig B., 2010, (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Current Knowledge and Need Assessment to Reduce Presence and Impact*, IWA Publishing.
- Rollo N., 2012, *Modélisation des dynamiques de pollution diffuse dans le bassin versant de la rivière d'Auray*, Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- Rossner A., Snyder S., Knappe D.R.U., 2009, Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water research* ; 43, 3787–96.
- Rousseau A.N., Mailhot A., Turcotte R., Duchemin M., Blanchette C., Roux M., Dupont J., Villeneuve J.-P., 1999, GIBSI: an integrated modelling system for sustainable river basin management. *Hydrobiologia* ; 422/423, 465-475.
- Rowney N.C., Johnson A.C., Williams R.J., 2009, Cytotoxic drugs in drinking water: a prediction and risk assessment exercise for the Thames catchment in the United Kingdom. *Environ. Toxicol. Chem.* ; 28, 2733–2743.
- Ruiz L., Abiven S., Martin C., Durand P., Beaujouan V., Molenat J., 2002, Effect on nitrate concentration in streamwater of agricultural practices in small catchments in Brittany: II. Temporal variations and mixing processes. *Hydrol Earth Syst Sci* ; 6:507–13.

Références bibliographiques

- SAGE Vilaine, 2010 – Atlas – Révision du Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux de la Vilaine (http://www.sagevilaine.fr/downloads/Doc_SAGE/EtatDesLieux/Etat_des_lieux_Revision_SAGE_Vilaine2010.pdf) (Accès le 14.11.2012)
- Sammartino M.P., Bellanti F., Castrucci M., Ruiu D., Visco G., Zoccarato T., 2008, Ecopharmacology: deliberated or casual dispersion of pharmaceutical principles, phytosanitary, personal health care and veterinary products in environment needs a multivariate analysis or expert systems for the control, the measure and the remediation. *Microchem J* ; 88:201–9.
- Sanderson H., Laird B., Pope L., Brain R., Wilson C., Johnson D., 2007,. Assessment of the environmental fate and effects of ivermectin in aquatic mesocosms. *Aquat Toxicol* ; 85:229–40.
- Sarmah A.K., Meyer M.T., Boxall A.B.A., 2006, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. *Chemosphere* ; 65:725–59.
- Scannapieco D., Naddeo V., Zarra T., Belgiorno V., 2012, River water quality assessment: A comparison of binary- and fuzzy logic-based approaches. *Ecological Engineering* ; 47, 132–140.
- Schowaneck D., Webb S., 2002, Exposure simulation for pharmaceuticals in European surface waters with GREAT-ER. *Toxicological Letters* ; 39-50.
- Schuster A., Hädrich C., Kümmerer K., 2008, Flows of active pharmaceutical ingredients originating from health care practices on a local, regional, and nationwide level in Germany—Is hospital effluent treatment an effective approach for risk reduction? *Water Air Soil Pollut: Focus* ; 8:457–471.
- Schriks M., Heringa M.B., Van der Kooi M.M.E., de Voogt P., Van Wezl A.P., 2010, Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.* ; 44, 461–476.
- Sebillotte M., Meynard J.-M., 1990, Systèmes de culture, systèmes d'élevage et pollutions azotées. Actes du colloque, Nitrates-Agriculture-Eau, Paris, p. 289-313.
- Shrestha S., Kazama F., 2007, Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environmental Modelling & Software* ; 22, 464–475.

Références bibliographiques

- Simeonov V., Stratis J., Samara C., Zachariadis G., Voutsas D., Anthemidis A., Sofoniou, M., Kouimtzis T., 2003, Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *Water research* ; 37, 4119–24.
- Simon J.C., Correl L., Vertes F., 1992, Niveau d'intensification, excédents d'azote et risques de pertes par lessivage. *Fourrages* ; n° 129, p. 108-109.
- Singer J.J., 1993, Formation and characterization of disinfection by-products. In: *Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risks*, Craun. G.F. ed, ILSI Press, Washington.
- Singh K.P., Malik A., Sinha S., 2005, Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques—a case study. *Analytica Chimica Acta* ; 538, 355–374.
- Skadsen J, Janke R, Grayman W, Samuels W, Tenbroek M, Steglitz B, Bahl S., 2008, Distribution system on-line monitoring for detecting contamination and water quality changes. *Journal of American water works association* ; 100:81–94.
- Smitz J., Everbecq E., Deliège J., Descy J., Wollast R., Vanderborcht J., 1997, Pegase, une méthodologie et un outil de simulation prévisionnelle pour la gestion de la qualité des eaux de surface. *Tribune de l'eau* ; 588(4).
- Snyder S., Adham S., Redding A.M., Cannon F. S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E. C., Yoon Y., 2007, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* ; 202, 156–181.
- Snyder S.A., Trenholm R.A., Snyder E.M., Burce G.M., Pleus R.C., Hemming J.D.C., 2008, Toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in drinking water. *American Water Works Association Research Foundation Report* ; 322 pp.
- Stackelberg P.E., Gibs J., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Lippincott R.L., 2007, Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci Total Environ* ; 377:255–72.
- Stenberg M., Aronsson H., Linden B., Rydberg T., Gustafson A., 1999, Soil mineral nitrogen and nitrate losses in soil tillage systems combined with a catch crop. *Soil Till. Res.* ; 50: 115-125.
- Storey M.V., van der Gaag B., Burns B.P., 2001, Advances in on-line drinking water quality monitoring and early warning systems. *Water Res.* ; 45: 741 – 747.

Références bibliographiques

- Strobl R.O., Robillard P.D., 2008, Network design for water quality monitoring of surface freshwaters: a review. *Journal of environmental management* ; 87(4), 639–48.
- Tamtam F., Mercier F., Le Bot B., Eurin J., Tuc Dinh Q., Clément M., Chevreuil M., 2008, Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *The Science of the total environment* ; 393(1), 84–95.
- Tauber R., 2003, Quantitative Analysis of Pharmaceuticals in Drinking Water from Ten Canadian Cities, Waterloo, Ontario, Canada: Xeno-test division, Enviro-Test Laboratories.
- Taureau J.C., Mary B., 1995, Incorporation des pailles : quel est l'impact sur l'azote minéral du sol ? *Perspectives Agricoles* ; 206 : 16-19.
- Ternes T.A., Meisenheimer M., Mc Dowell D., Sacher F., Bauch H.J., Haist-Gulde B., 2002,. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ Sci Technol* ; 36:3855–63.
- Ternes T.A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H., Joss A, 2004, A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Res.* ; 38:4075-4084.
- Thomas O., Burgess C., 2007, *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry : UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Amsterdam, volume 27, Elsevier B.V., 360 p.
- Thomas O., Cerda V., 2007, From spectra to Qualitative and Quantitative Results, Chapter 2 in *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Thomas O. and Burgess C. Elsevier Amsterdam New York.
- Togola A., Budzinski H., 2008, Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *J Chrom A* ; 1177:150–8.
- Tolls J., 2001, Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environ Sci Technol* ; 17:3397–406.
- Tong C., Zhuo X., Guo Y., 2011, Occurrence and risk assessment of four typical fluoroquinolone antibiotics in raw and treated sewage and in receiving waters in Hangzhou, China. *Journal of agricultural and food chemistry* ; 59, 7303–9.
- Touraud E., Roig B., Sumpter J. P., Coetsier C., 2011, Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: risk for humans? *International journal of hygiene and environmental health* ; 214, 437–41.

Références bibliographiques

- Turpin N., Cann C., Tranvoiz M., 1996, Expérience pilote de Landivisiau. Rapport final l'Union Européenne dans le cadre des expériences pilotes Life visant à restaurer la qualité des eaux de la Rade de Brest, Cemagref Rennes, INRA Rennes, EDE Finistère, octobre 1996, 35 p.
- Turpin N., Vernier F., Joncour F., 1997, Transferts de nutriments des sols vers les eaux. Influence des pratiques agricoles. Ingénieries - eau-agriculture territoires 11: pp. 3-16.
- UNESCO, 2008, IWRM Guidelines at river basin level – Part I : Principles.
- United States Department of Agriculture, 1991, St Albans Bay Rural Clean Water Program. Vermont Water Resources Research Center, mai 1991, 508 p.
- Vaillant S., Pouet M.F. and Thomas O., 2002, Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring. *Urban Water* ; 4(3), 273-281.
- Vanderford B.J., Snyder S.A., 2006, Analysis of pharmaceuticals in water by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Environ Sci Technol* ; 40: 7312–20.
- Van Vliet M.T.H., Zwolsman J.J.G., 2008, Impact of summer droughts on the water quality of the Meuse river. *J Hydrol* ; 353:1–17.
- Vernier F., Beuffe H., 1997, Pratiques et qualité des eaux. Bassins versants de l'Arriou et du Tagon. Rapport technique à la région Aquitaine, Cemagref Bordeaux, avril 1997, 87 p.
- Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L., 2006a, Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection. *J Chromatogr A* ; 1134:101–11.
- Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L., 2006b, Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environ Technol* ; 27:183–92.
- Vieno NM, Härkki H, Tuhkanen T, Kronberg L., 2007, Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environ Sci Technol* ; 41:5077–84.
- Vink J.P.M., Van der Zee SEATM, 1997, Pesticide biotransformation in surface waters : multivariate analysis of environmental. *Water Research* ; 31(11), 2858–2868.
- Volk M., Liersch S., Schmidt G., 2009, Towards the implementation of the European Water Framework Directive? *Land Use Policy* ; 26(3), 580–588.
- Von der Ohe P.C., Dulio V., Slobodnik J., De Deckere E., Kühne R., Ebert R.U., Ginebreda A., De Cooman W., Schüürmann G., Brack W., 2011, A new risk assessment approach for

Références bibliographiques

- the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* ; 409, pp. 2064–2077
- Vulliet E., Cren-Olivé C., Grenier-Loustalot M.F., 2009, Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters* ; 9, 103–114.
- Wade A.J., Durand P., Beaujouan V., Wessels W., Raat K., Whitehead P.G., Butterfield D., Rankinen K., Lepisto A., 2002, Towards a generic nitrogen model of European ecosystems : new model structure and equations. *Hydrol Earth Syst. Sci.* ; 6 (3), 559-582.
- Waggott A., 1981, Trace organic substances in the River Lee Great Britain. In: Cooper W, editor. *Chem Water Reuse. J Ann Arbor Sci. Ann Arbor Mich* ; 55-99.
- Wagner RJ, Boulger RW, Oblinger CJ, Smith BA., 2006, Guidelines and Standard Procedures for Continuous Water-Quality Monitors : Station Operation , Record Computation , and Data Reporting. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 1–D3.
- Walter C., Bouedo T., Aourousseau P., 1995, Cartographie communale des teneurs en matière organique des sols bretons et analyse de leur évolution temporelle de 1980 à 1995. Rapport final de la convention d'étude entre le Conseil Régional de Bretagne, l'Agence de l'eau Loire-Bretagne et l'ENSAR, 30 pp.
- Wammer K.H., Slattery M.T., Stemig A.M., Ditty J.L., 2011, Tetracycline photolysis in natural waters: loss of antibacterial activity. *Chemosphere* ; 85(9), 1505–10.
- Wang Q., Sun D.B., Hao W.P., Li Y.Z., Mei X.R., Zhang Y.Q., 2012, Human activities and nitrogen in waters. *Acta Ecologica Sinica* ; 32(4), 174–179.
- Wang C., Shi H., Adams C. D., Gamagedara S., Stayton I., Timmons T., Ma Y., 2011, Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Water research* ; 45, 1818–28.
- Weber J.B., Warren R.L., Swain L.R., Yelverton F.H., 2007, Physicochemical property effects of three herbicides and three soils on herbicide mobility in field lysimeters. *Crop Prot.* ; 26(3): 299–311.

Références bibliographiques

- Wei R., Ge F., Huang S., Chen M., Wang R., 2011, Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China *Chemosphere* ; 82, pp. 1408–1414
- Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., Wert E., 2005, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ Sci Technol* ; 39:6649–63.
- WHO-CCDSM, 2012, Collaborating Center for Drugs Statistics Methodology http://www.whocc.no/atc_ddd_index/
- Wilby R.L., Whitehead P.G., Wade A.J., Butterfield D., Davis R.J., Watts G., 2006, Integrated modeling of climate change impacts on water resources and quality in a lowland catchment: River Kennet, UK. *J Hydrol* ; 330:204–20.
- Wittmer I.K., Bader H.P., Scheidegger R., Singer H., Lück A., Hanke I., Carlsson C., 2010, Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water research* ; 44(9), 2850–62.
- Xu B., Mao D., Luo Y., Xu L., 2011, Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water-sediment system of a natural river. *Bioresource technology* ; 102, 7069–76.
- Yamamoto H., Nakamura Y., Moriguchi S., Nakamura Y., Honda Y., Tamura I., Hirata Y., Hayashi A., Sekizawa J., 2009, Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water research* ; 43, 351–62.
- Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E.C., 2006, Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* ; 270, 88–100.
- Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E.C., Yoo, J., 2007, Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* ; 202, 16–23.
- Young R., Onstad C.A., Bosch D.D., Anderson W.P., 1989, AGNPS: a non-point source pollution model for evaluating agricultural watersheds. *Journal of Soil and Water Conservation* ; 44(2), 168-173.
- Zeilhofer P., Lima E.B.N.R., Lima G.A.R., 2006, Spatial patterns of water quality in the Cuiabá River basin, Central Brazil. *Environmental monitoring and assessment* ; 123, 41–62.

Références bibliographiques

- Zeng C., Ji Y., Zhou L., Zhang Y., Yang X., 2012, The role of dissolved organic matters in the aquatic photodegradation of atenolol. *Journal of hazardous materials* ; 239-240, 340–347.
- Zhang X., Oakes K.D., Cui S., Bragg L., Servos M.R., Pawliszyn J., 2010, Tissue-specific in vivo bioconcentration of pharmaceuticals in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using space-resolved solid-phase microextraction. *Environ. Sci. Technol.* ; 44 (9), 3417–3422.
- Zhang Z., Tao F., Du J., Shi P., Yu D., Meng Y., Sun Y., 2010, Surface water quality and its control in a river with intensive human impacts—a case study of the Xiangjiang River, China. *Journal of environmental management* ; 91, 2483–90.
- Zhang X., Wang Q., Liu Y., Wu J., Yu M., 2011, Application of multivariate statistical techniques in the assessment of water quality in the Southwest New Territories and Kowloon, Hong Kong. *Environmental monitoring and assessment* ; 173, 17–27.
- Zhang N., Liu G., Liu H., Wang Y., He Z., Wang G., 2011, Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and kinetics. *Journal of hazardous materials* ; 192, 411–8.
- Zhou L.J., Ying G.G., Liu S., Zhao J.L., Chen F., Zhang R.Q., Peng F.Q., Zhang Q.Q., 2012, Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography. A* ; 1244, 123–38.
- Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., 2000, Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* ; 355:1789–90.
- Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., 2005, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *J Hazard Mater* ; 122:205–9.
- Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., Reitano G., Bagnati R., Chiabrando C., 2006, Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control. *Environ Sci Pollut Res* ; 13(1):15–21.
- Zühlke S., Dünnbier U., Heberer T., 2004, Determination of polar drug residues in sewage and surface water applying liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Anal Chem* ; 76:6548–54.
- Zwiener C., Frimmel F.H., 2000, Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, 34.
- Zwolsman J.J.G., van Bokhoven A.J., 2007, Impact of summer droughts on water quality of the Rhine River—a preview of climate change? *Water Sci Technol* ; 56:44–55.

Liste des annexes

Annexe 1 : Publication 1.....	246
Annexe 2 : Publication 2.....	256
Annexe 3 : Publication 3.....	275
Annexe 4 : Fiches terrain.....	286
Annexe 5 : Nomenclature Corinne Land Cover.....	303
Annexe 6 : Statistiques sur l'élevage et les cultures en Bretagne.....	306
Annexe 7 : La Directive nitrates et ses programmes d'action.....	307
Annexe 8 : Statistiques descriptives des données historiques.....	309
Annexe 9 : Statistiques descriptives des données historiques : années 2002 et 2003.....	312
Annexe 10 : Statistiques descriptives des clusters des années 2002 et 2003 (classification hiérarchique).....	313
Annexe 11 : Evolution des flux de nutriments, de matière organique, de pesticides et de produits pharmaceutiques le long de la Vilaine.....	316
Annexe 12 : Statistiques descriptives des clusters des campagnes (classification hiérarchique).....	321

Annexe 1 : Publication 1

727

© IWA Publishing 2012 **Water Science & Technology: Water Supply** | 12.4 | 2012

Towards a new drinking water resource classification approach at a river basin scale

S. Piel, E. Baurès, S. Masclet, J. Perot and O. Thomas

ABSTRACT

This study proposes a new approach for improving resource quality management, monitoring and treatment plant management, whatever the environmental and climatic stressors. First trend analysis of water quality at a river basin scale, based on historical water quality data and multivariate exploitation (principal component analysis, PCA), led to a classification of the monitoring stations with regard to the main pressures (land use, urbanization and hydroclimatic impacts). This method was applied to the Vilaine's watershed, the largest river basin in Brittany, western France, and one which is under agricultural and urban pressure. A complementary research using a UV index was proposed for the evaluation of spatial and temporal variations of water quality. This approach may be considered as a useful and relevant tool to quickly assess the variation of water quality and the main explanatory factors. It also points out monitoring stations under specific stressors considered as outliers regarding UV parameters. Finally, PCA and UV index give complementary results. PCA allows factors influencing drinking water resource to be highlighted and the UV index allows global water quality under specific times and impacts to be reflected.

Key words | risk situation, river basin, UV index, water quality, water resource

S. Piel (corresponding author)
E. Baurès
O. Thomas
Environment and Health Research Laboratory,
School of Advanced Studies in Public Health,
Rennes,
France
E-mail: stephanie.piel@ehp.fr

S. Piel
S. Masclet
J. Perot
SEUR Research & Development,
Guyencourt,
France

INTRODUCTION

Regulations on water quality in Europe have been strengthened since the end of the 1990s with the adoption by the European Commission (EC) of the Drinking Water Directive (Directive 98/83/EC) and the Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC). These two directives established a framework to ensure safety for water intended for human consumption and to launch a policy of resource management and protection at a European level. In addition, a new kind of preventive approach for risk management has recently been initiated by WHO with the implementation of water safety plans (Bartram *et al.* 2009). This approach aims to introduce the concept of risk assessment and management throughout the cycle of water production.

In this way, a tool for water quality assessment was developed in France jointly by the Ministry of Ecology and six French Water Agencies, corresponding to the six

metropolitan hydrographic watersheds, considering knowledge and regulation evolutions. The System for Evaluation of the Quality of Water (SEQ-Eau in French) is based on both the notion of indicators, groups of similar parameters, such as 'organic matter' (OM) or 'nitrate', and the requirements of the various uses, whether drinking water supply, irrigation, recreational, etc. (Oudin *et al.* 1999). The system is flexible and enables water quality to be evaluated according to the most relevant criteria for a given use. For instance, concerning drinking water production, the SEQ is divided into 14 indicators. For each one, according to a grid of concentration limits (consistent with European directives) defining five classes, colors are given for the considered sampling point: from blue for very good quality to red for very bad quality. It aims to assess the adapted type of treatment to be implemented: respectively disinfection, simple, classical and complex

doi: 10.2166/ws.2012.047

treatments. The last class, red, is considered as unsuitable for drinking water production.

Unfortunately this system is often used to make a yearly water quality assessment and only consider a mean value of monthly data. This method has the effect of smoothing data, and therefore specific events, like hydroclimatic ones, could be missed while the water quality could be degraded at these specific times (Delpla *et al.* 2009) when it needed an adaptation of treatments. Moreover, with regard to the micropollutants list, metabolites are not considered whereas they could be present at higher concentrations than parent compounds and in some cases be more toxic (Belfroid *et al.* 1998), or even be unknown. On the other hand, water treatment companies must comply with stringent legislation on water quality and also face emerging problems related to the continuous development of new chemicals in water, including pharmaceuticals and endocrine disruptors, the environmental and health effects of which are still poorly understood.

All these issues were once again highlighted on 22 February 2011, when the EC pronounced its conclusions about the need for a revision of the Drinking Water Directive (Directive 98/83/EC), concluding that no legislative revision of the Directive under the ordinary legislative procedure was required (DG Env 2011). Nevertheless a guide is being drafted to conduct risk assessment for small water supplies. Data exchange and reporting have to be reviewed, particularly in order to reduce the administrative burden. Moreover, improvement in quality compliance for drinking water especially from small suppliers is required, as well as a risk-based approach for more effective environmental and sanitary quality controls. Our study contributes to the reduction of the amount of water quality data by proposing a UV index approach and goes further by assessing the impact of specific events, especially hydroclimatic ones, on resource quality.

The main purpose of our study is to propose a new classification approach at a river basin scale according to global water quality and water quality variation factors, including hydroclimatic and pollutant discharge factors. The final goal is to improve resource quality management and monitoring, as well as treatment plant management, whatever the environmental and climatic stressors.

METHODS

Methodology

Two data exploitations have been carried out: (i) on historical results extracted from water quality databases (OSUR Web) and (ii) on experimental data gathered during two recent monitoring campaigns at a river basin scale, during dry and rainfall periods (Figure 1).

Statistical analyses, trend analysis and relations between parameters are conducted on historical data in order to classify stations regarding water quality variation factors, hydroclimatic conditions and pollutants discharge.

Experimental data exploitation consists of *in-situ* measurements, basic physicochemical parameters and UV-visible spectra analysis (examination of spectra shapes and characteristic regions between 200 and 350 nm) in order to classify sampling stations according to their global water quality as studied with UV index during both campaigns.

The overall outcomes allow us to determine which factors are the main ones responsible for water quality variations in the watershed and what kind of impact they could generate on the UV index. Thus 'At Risk Conditions' (ARC), defined by quality parameter overruns or by risk to

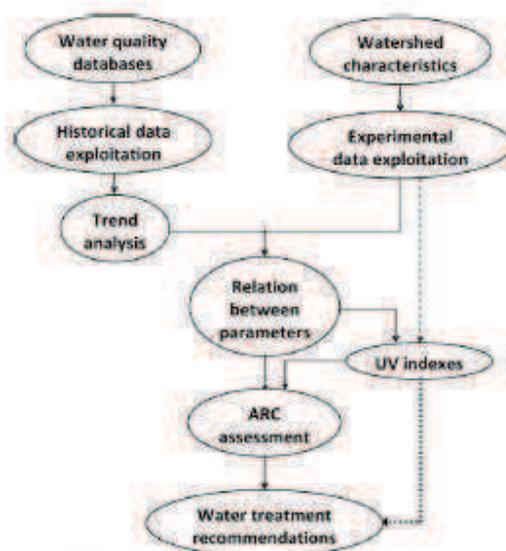


Figure 1 | Methodology of historical and experimental data exploitation.

consumer, could be assessed on each station and recommendations on water treatment could be drawn.

In the long-term, this study aims at knowing directly the global water quality of specific stations using a simpler method including UV indexes, and which then allows appropriate actions to be undertaken especially in drinking water treatment in order to protect the population.

Study site

Brittany is the primary agricultural region of France, especially in terms of animal farming for milk and meat, corn cultivation and vegetables crops. Thus its main industrial activity is the food industry, which represents 80% of French production (Institut d'Aménagement de la Vilaine 2005). Surface water accounts for 80% of the drinking water resource available in the watershed (Observatoire Eau Bretagne 2009). Brittany's biggest watershed is the Vilaine basin, which covers two thirds of the region (10,500 km²). The main river is about 220 km in length from its source to its mouth, and crosses Rennes, a city of approximately 300,000 inhabitants. Furthermore, at

the extreme downstream of the basin, the largest drinking water treatment plant (DWTP) of the region is located, with a nominal production capacity of 90,000 m³ per day.

Data acquisitions

Historical

Data are provided from the OSUR Web (Water Agency 'Loire-Bretagne') database for water quality, and from the Banque Hydro (Ministry of Ecology) database for river flows (Q), measured at the same nine limnometric stations (Figure 2). The data acquisition covers the period 1971–2010. These nine stations were chosen because of their proximity to experimental ones (Figure 2), as well as their strategic localization on the main Vilaine basin and on the two main sub watersheds, the Meu and Oust rivers. Among the nine stations, three are located in the upstream part of the Vilaine basin (V1, V4 and V5), four in the downstream part (M12, V18, O19 and V25) and two downstream wastewater treatment plants



Figure 2 | Sampling stations location.

(WWTP) (V2 and V8). The main WWTP is for 360,000 inhabitant equivalents (Rennes).

Before examining the main outcomes of this work, it has to be underlined that using a water quality database provided by a Water Agency monitoring program may lead to heterogeneous series because sampling frequency is variable depending on the monitoring station, and may be low for some of them.

Experimental

Thirty one sampling points, presented in Figure 2, were identified according to a preliminary study of land use: agricultural, industrial and urban activities were distinguished. Amongst them, in the upstream part of the basin, nine are located on the Vilaine (V1 to V17) and eight on tributaries: Cantache (C3), Ille (I6), Flume (F9), Meu (M10 to M12) and Seiche (S14 and S15). Then in the downstream part, six are located on the Vilaine (V18 to V30) and seven on tributaries: Oust (O19 to O24), Aff (A20), Arz (Ar22) and Isac (Is26).

Complementary to the 39 years of water quality data exploitation, two sampling campaigns were carried out recently during a dry period (CDP), on 29 and 30 March 2011 and during a rainfall period (CRP), on 7 and 8 September 2010. Daily rainfalls were between 10 and 20 mm during CRP.

Parameters

During the two campaigns (CDP and CRP), some parameters were measured *in-situ*: pH, water and air temperatures (T_w , T_a), redox potential (RedOx), conductivity (Cond), dissolved oxygen (O_2D), oxygen saturation rate (O_2S) and turbidity (Turbi). After sampling, several basic physicochemical parameters were analyzed in the laboratory: dissolved organic carbon (DOC), total organic carbon (TOC), nitrate (NO_3), nitrite (NO_2), Kjeldhal nitrogen (KN), ammonia (NH_4), total suspended solids (TSS), orthophosphate (PO_4), total phosphorus (Pt) and chlorophyll A (ChlA). Associated flow rates (Q) were collected from the Banque Hydro database. All parameters are common with historical data and were measured with respect to standardized methods (AFNOR).

Moreover, a complementary laboratory measurement was realized on each sample: UV-visible spectra acquisition between 200 and 700 nm with a UV-visible spectrometer Perkin Elmer Lambda 35 (10 mm optical path length quartz cell, acquisition step: 1 nm, Scan speed: 1.920 nm/min). UV spectrophotometry is a simple analytical method for monitoring natural waters and effluents. It provides both quantitative and qualitative information on water quality of an aquatic system (Thomas & Burgess 2007).

The acquisition of UV-visible spectra was realized with an appropriate corrective dilution factor to avoid absorbance saturation. Thus, absorbance values were corrected by this factor before exploitation.

RESULTS AND DISCUSSION

Historical data

Trend analysis

Figures 3(a), (b) and (c) show the evolution of nitrate, phosphate and DOC, since 1971 to 2010 for the station

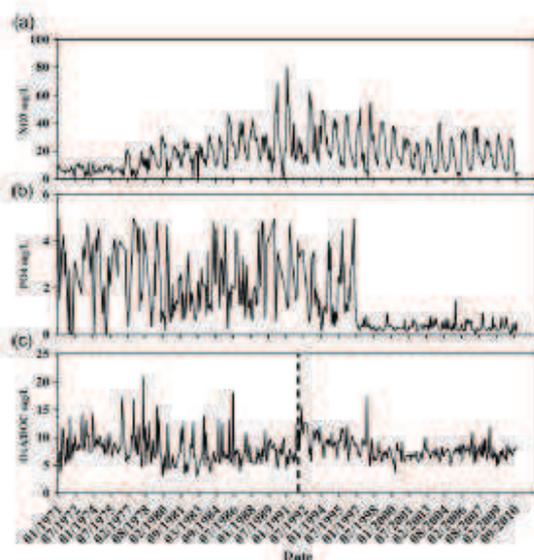


Figure 3 | (a) NO_3 , (b) PO_4 and (c) DOC (1971–1992)/ DOC (1992–2010) trend analysis on Vilaine, 1971–2010.

downstream of the Rennes WWTP (V8). For nitrate (Figure 3(a)), the first observation is the increase of its concentration between 1971 and 1990 followed by a decrease corresponding to the implementation of European Nitrate Directive in 1991 (Directive 91/676/EEC). In more detail the annual variation is very high with a strong concentration peak in winter corresponding to organic fertilizer spreading (cattle manure and pig slurry, according to local animal waste management practices) (Delpla *et al.* 2011), and to the rainy period.

For phosphate concentration (Figure 3(b)), the annual variation is also distinctly observable and a sudden decrease appears at the end of the year 1996. The average concentration of PO_4 was 2.12 mg/L between 1971 and 1996 and then decreased to 0.47 mg/L for the period 1996–2010. This corresponds to the commissioning of the new WWTP downstream of Rennes, including a better treatment scheme with a dephosphatation step. In the same way, this improvement could be noticed at the extreme downstream of the basin for PO_4 but also for KN, NH_4 and PI. For instance, at station V25 (Figure 2), the average concentration of PO_4 was 0.47 mg/L between 1986 and 1996 and then dropped to 0.18 mg/L for the period 1996–2006. For NH_4 , the average concentration decreased from 0.32 to 0.18 mg/L between both periods.

Concerning organic carbon, only oxidability (OxA) data are available between 1971 and 1992; after this period, DOC was measured (Figure 3(c)). The average concentrations were 7.76 mg/L for OxA between 1971 and 1992, 9.72 mg/L between 1992 and 1996 and 7.41 mg/L after 1996 for DOC. This decrease is also due to the improvement of the WWTP.

Relation between parameters

A principal component analysis (PCA) was performed using R 2.11.0 software for each of the nine stations in the historical data base presented in Figure 2. PCA is a powerful pattern recognition technique that attempts to explain the variance of a large dataset of intercorrelated variables (water quality parameters in this study) with a smaller set of independent variables or principal components (Hopke 1985). It helps to extract and identify the factors/sources responsible for variations of river water quality at the different sampling sites. Among the nine stations, only results for three of them are shown here (Figures 4(a), (b) and (c)). Results are presented in variable factor maps (VFM) form. The contribution of all parameters is used for the construction of each dimension of the PCA. This construction

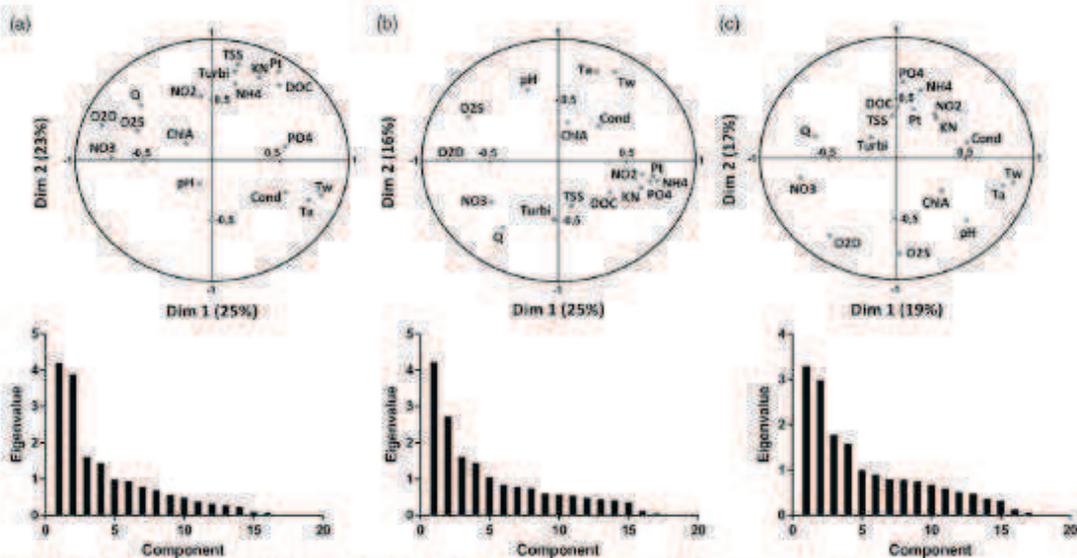


Figure 4 | Variable factor maps and associated eigenvalue graphs: (a) V1 (upstream), (b) V8 (downstream Rennes), (c) V25 (downstream)

allows the detection of which amongst them are extreme and the most responsible for the water quality variations (Lé et al. 2008).

For each VFM, only two dimensions have been considered in the interpretation because of their relative weight in variance explanation. Indeed, on eigenvalue graphs (Figure 4), a clear break in the slope appears after the second component showing that other dimensions have a lower importance in variance explanation.

The V1 VFM (Figure 4(a)) shows two first axes representing 48% of the total variance. Dimension 1 (Dim 1), with a variance of 25% is mainly linked to Tw, Ta, Cond, NO₃ and Q and represents hydroclimatic influence. Dimension 2 (Dim 2), with TSS, Pt and Turbi, represents rain and streaming impacts. These same two characteristic dimensions are found for V4 and V5, the two other upstream stations.

Rain and streaming impacts are especially important near the source, with Dim 2 representing 25% of the total variance at station V1 and only 15% at V4 and V5. Moreover, another statistical analysis, based on Spearman correlation, underlined that the correlation coefficients between the sum of the daily rainfalls of the sampling date and of the three days before and the physicochemical parameters strengthen the impact of rain and streaming. This is particularly observable for KN, DOC, TSS, Pt and Turbi for which correlation coefficients range from 0.38 to 0.52.

The V8 VFM (Figure 4(b)) shows two first axes representing 41% of the total variance. Dim 1 (25%) is mainly related to nutrients and organic load, NH₄, Pt, PO₄ and KN, which represent a pollution gradient. For Dim 2 (16%), variables representing the hydroclimatic influence are found: Ta, Tw, Q and NO₃. This map is representative of station V8 located downstream of the Rennes WWTP. For station V2 located downstream of the Vitré WWTP, which is of smaller capacity with 34,500 inhabitant equivalents, the VFM is close to that of V1. Finally, the V8 VFM is representative of a treated wastewater discharge.

The V25 VFM (Figure 4(c)) shows two first axes representing 36% of the total variance. Parameters accounting for climate and hydrology impacts define Dim 1 (19%) like the V1 VFM, Ta, Tw, Cond, NO₃ and Q, while Dim 2 (17%), mainly linked to DOC, KN, NH₄, Pt and PO₄, represents a pollution gradient. These same characteristic

dimensions are found for the three other downstream stations, M12, V18 and O19.

Finally, three groups are highlighted by PCA: the 'upstream' group rather dominated by circumstantial effects like rainfall events, the 'downstream' group, dominated by chronic effects with continuous discharge, and the 'discharge' group.

Figure 5 summarizes all PCA results for water quality parameters on the main Vilaine (V) watershed, and on the two main sub watersheds, Meu (M) and Oust (O). The three groups, 'upstream', 'discharge' and 'downstream', are represented respectively by triangle, square and circle. For each group the dimension signification and associated parameters are described.

This statistical analysis allows us to conclude that the resource pumping for drinking water production seems to be more troublesome upstream than downstream in terms of water quality variations. Hydroclimatic factors appear in all groups of the PCA and could involve difficulties for

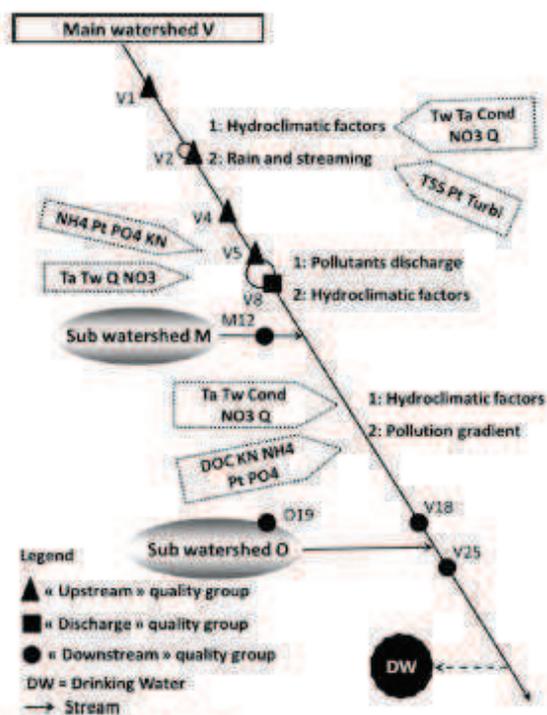


Figure 5 | PCA results synthesis.

resource quality monitoring and treatment plant management especially for small water supplies, of between 50 and 5,000 inhabitants (Bessonneau *et al.* 2011). In France, small suppliers represent more than 90% of the 26,000 suppliers, and provide approximately 10% of the population (DGS 2008). Bessonneau *et al.* (2011) underline that 80% of non-compliant results come from distribution units providing less than 500 inhabitants and especially in rural areas. The causes of these non-compliances could be linked to incidents at treatment plant or distribution system operations or to other causes of environmental origin. In addition, identification of hazards that may occur for a resource highlighted that weather events, weather patterns and seasonal variations are the first cause of danger (Bartram *et al.* 2009). Adjustments, decisions and actions should be taken and realized in time to meet this challenge and to protect the population.

Towards new indexes

UV-visible spectra exploitation procedure

The UV-visible spectra exploitation procedure was developed in both campaigns in order to classify all sampling stations of the Vilaine basin according to their global water quality and to introduce the development of new water quality indexes.

UV spectra exploitation was based on two regions: 205–220 nm and 250–350 nm. The first is related to the presence of nitrate, contained in the majority of natural water and which is the most stable form of nitrogen in water. According to the concentration levels of nitrate, a characteristic shoulder appears between 205 and 220 nm (Pouet *et al.* 2007). The second is related to the presence of OM, including humic substances and humic-like substances, and of suspended solids. The presence of OM is characterized by a shoulder at around 260–270 nm (Pouet *et al.* 2007). The absorption level and the general mean slope of the spectrum in the 250–350 nm region could vary depending on the nature of suspended solids and the presence of high colloid concentrations (Vaillant *et al.* 2002). From these two characteristic regions, a classification of the 31 sampling stations was proposed. To carry out this classification, the sum of absorbances between 250 and 350 nm ($\Sigma A_{250-350}$) was

first calculated for every sampling point and on the CDP and CRP campaigns (Figures 6(a) and (b)). Second, the absorbance at 215 nm (A_{215}) was extracted (Figures 6(a) and (b)). Points of the same class were grouped together with circles while unclassifiable points were left isolated. Then, for each group, associated UV-visible spectra were represented.

Station classification

From the CDP campaign, UV spectra exploitation (Figure 6(a)) allows three groups of stations to be highlighted. The first is composed of two upstream points on the Vilaine (V4 and V5), two small upstream tributaries, the Flume and Cantache (F9 and C3) and the two main tributaries, the Meu and Oust (M10, 11, 12 and O19, 21, 23, 24). Sampling points close to the two main cities of the basin, Rennes (V8, 13, 16 and I6) and Vitré (V2), represent another group. The third group concerned especially all downstream sampling points of the Vilaine (V18, 25, 27, 28, 29 and 30).

Each group could be characterized by a range of $\Sigma A_{250-350}$, representing the presence of OM and suspended solids, and a range of A_{215} , representing the presence of nitrate.

The first sampling point group is essentially related to agricultural pressure and $\Sigma A_{250-350}$ ranges from 9.5 to 12.6 and A_{215} from 2.7 to 4. The second is essentially linked to urban pressure and $\Sigma A_{250-350}$ ranging from 12.4 to 14.1 and A_{215} from 2.2 to 2.9. The third group is characterized by $\Sigma A_{250-350}$ ranging from 14.3 to 17.5 and A_{215} from 2.6 to 3.7, and seems to be the sum of both types of pressure with intermediate A_{215} and high $\Sigma A_{250-350}$.

From upstream to downstream, the water quality of the Vilaine appears to be degraded by all these influences in terms of OM and suspended solids, $\Sigma A_{250-350}$ increases, while the presence of nitrate is relatively homogeneous over all stations of the basin (A_{215} relatively equal on all stations).

Moreover, outliers could be distinguished by their $\Sigma A_{250-350}$ and A_{215} values (Figure 6(a)) and some explanations also arise from *in-situ* measurements. Is26 has the lowest level of pH, 6.7, and the lowest O2D and O2S values, 5.8 mg/L and 56%, respectively. V31, sampled in the chlorination tank of the DWTP, presents the lowest

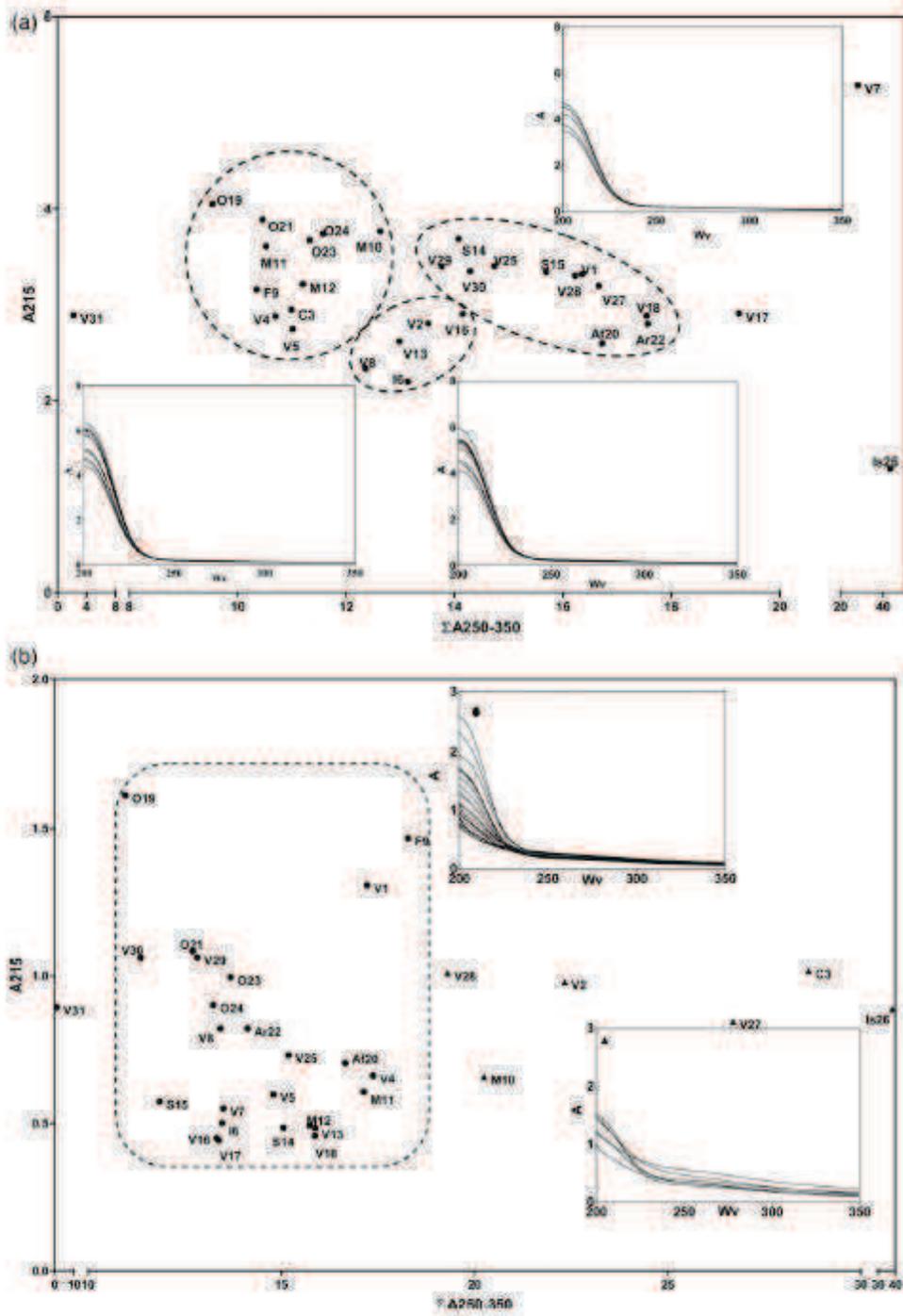


Figure 6 | W spectra groups: (a) GDP and (b) GRP.

$\Sigma A_{250-350}$ (2.2), i.e. an abatement of 84% compared to raw water (V30, $\Sigma A_{250-350} = 13.77$), and its A_{215} is close to the other sampling points, which could be explained by the absence of denitrification, ion exchange or membrane processes in the DWTP.

Figure 6(b) presents results for the CRP campaign. All points are scattered on both axes and could not be classified as the CDP campaign was. Before examining the main outcomes of this figure, it has to be underlined that: (i) rainfall could not be homogeneous over the whole of the basin because of its size (15,000 km²) and (ii) as there are a large number of sampling points, they were collected over 2 days, the first day for upstream stations, V1 to V16, and the second for those downstream, V17 to V31.

Interesting observations could be drawn on the evolution of the global quality between CDP and CRP campaigns. For the three groups found for CDP, A_{215} is lower during CRP than during CDP. This could be due to a dilution phenomenon (Delpla *et al.* 2009). It is also observable in the UV-visible spectra shape between 205 and 220 nm which has a majority of concave slopes (Figure 6(b)).

However, the evolution of $\Sigma A_{250-350}$ between CDP and CRP is different. The first group, under agricultural pressure, seems to be the most impacted by rainfall with the most significant increase of $\Sigma A_{250-350}$. Values ranged from 11.0 (O19) to 28.6 (C3) while the maximum was 12.6 (M10) during the CDP campaign. Then $\Sigma A_{250-350}$ values of the second group, under urban pressure, increase slightly between 13.3 (V16) and 15.9 (V13) except for V2 for which $\Sigma A_{250-350}$ increases considerably, up to 22.3. Shapes of UV-visible spectra (Figure 6(b)) are also different between 250 and 350 nm compared to CDP campaign ones. Shoulders are more marked especially for six sampling points: V2, C3, M10, I826, V27 and V28. This fact could be due to soil erosion and leachate but also to the resuspension of sediments (Delpla *et al.* 2009). For the third group, the downstream points of Vilaine, the same values are recovered during CDP and CRP sampling, except for V27 for which it increases up to 26.7. The time of disturbances due to rain might be over and river flows might get time to return to their natural regime and global quality because sampling was done the day after the upstream stations.

Comparing PCA groups (Figure 5), the UV-visible spectra classification during CDP also gives three groups but

with slight differences in their composition. Although sampling sites could be influenced by the same effects, they could have characteristic spectra, representing their global quality, which are completely different. Consequently, these two analyses give complementary results.

Moreover on the PCA results (Figure 5), the impact of hydroclimatic factors, which are linked to dimension 1 or 2 for all groups, are confirmed on the UV-visible spectra interpretation (Figure 6). All groups are impacted, at different levels, by the rainfall event during the CRP campaign with variations of nitrate, OM and suspended solids concentrations.

CONCLUSION

The first PCA analysis brings out three groups of stations comparing water quality parameter variations. The 'upstream group' influenced by circumstantial effects (rainfall events), the 'downstream' one dominated by chronic effects (e.g. continuous discharge) and, finally, the 'discharge group' characterized by the presence of a WWTP upstream of the station.

Secondly, UV-visible spectra exploitation gives a classification of the 31 sampling points during CDP comparing indexes, $\Sigma A_{250-350}$ and A_{215} , representing respectively the presence of OM, suspended solids and nitrate. This allows three water quality groups to be identified and recognizes a degradation of the water quality between upstream and downstream parts of the basin. Moreover, it also reflects water quality variations due to a rainfall event during the second sampling campaign according to the different areas of the basin. The general tendency is a reduction of nitrate (A_{215}) and an increase of OM and suspended solids ($\Sigma A_{250-350}$).

In conclusion, sampling sites could be influenced by the same effects but could have characteristic spectra completely different. Indeed, these two analyses give complementary results. Indexes should be a good tool to reflect global water quality at a river basin scale at a specific time and to describe the impact of urbanization, land use and hydroclimatic factors. The proposed methodology based on UV monitoring allows water quality variation to be assessed easily and quickly, and gives a new approach for improving resource quality management, monitoring

and the management of treatment plants, taking into account environmental and climatic stressors.

REFERENCES

- AFNOR: National and international standardization operator. Available from: <http://www.afnor.org/en> (accessed 27 March 2012).
- Banque Hydro. Hydrologic database. Ministry of Ecology, Paris. Available from: <http://www.hydro.eaufrance.fr/> (accessed 20 December 2011).
- Bartram, J., Corrales, L., Davidson, A., Deere, D., Drury, D., Gordon, B., Howard, G., Rhinegold, A. & Stevens, M. 2009 *Water Safety Plan Manual – step by step risk management for drinking-water suppliers*. World Health Organization (WHO) Report. WHO, Geneva, Switzerland and IWA Publishing, London, UK.
- Belfroid, A. C., van Drunen, M., Beek, M. A., Schrap, S. M., van Gestel, C. A. M. & van Hattum, B. 1998 Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems. *Science of Total Environment* **22**, 167–183.
- Bessonneau, H., Chaumet, F., Roig, B., Thomas, O. & Baurès, E. 2011 Evolution issues of water quality monitoring for small and medium water supply systems. *Cahiers de l'ASSEES* **16** (1), 7–15.
- Delpa, I., Jung, A. V., Baurès, E., Clément, M. & Thomas, O. 2009 Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. *Environment International* **35** (8), 1225–1233.
- Delpa, I., Baurès, E., Jung, A. V., Clément, M. & Thomas, O. 2011 Issues of drinking water quality of small scale water services towards climate change. *Water Science and Technology* **63** (2), 227–232.
- DG Env Revision Committee Decision 2011 Meeting of the committee under Article 12 of Directive 98/83/EC (Directive of the European Parliament and of the Council of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption), Brussels, 22 February 2011. Ref. DG ENV D2/HB D.
- DGS 2008 *Bilan qualité de l'eau en France 2005–2006 (Water quality assessment in France 2005–2006)*. Report Ministry of Health, Youth, Sports and Associative Life. Available from http://www.eaufrance.fr/IMG/pdf/bilanqualite_05_06-3.pdf (accessed 20 December 2011).
- Directive 91/676/EEC on the protection of waters against pollution by nitrates from agricultural sources (12 December 1991). Available from: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1991:375:0001:0008:EN:PDF> (accessed 20 December 2011).
- Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption (3 November 1998). Available from: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:FR:PDF> (accessed 20 December 2011).
- Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy (23 October 2000). Available from: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072:EN:PDF> (accessed 25 January 2012).
- Hopke, P. K. 1985 *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Institut d'Aménagement de la Vilaine 2009 *Etude monographique des fleuves et grandes rivières de France (Monographic study of rivers in France)*. Report IAV. Available from: <http://www.eptb.asso.fr/documentation-1/etude-monographique/Vilaine.pdf> (accessed 20 December 2011).
- Lê, S., Josse, J. & Husson, F. 2008 FactoMineR: an R package for multivariate analysis. *Journal of Statistical Software* **25** (1), 1–18.
- Observatoire eau Bretagne 2009 *La qualité de l'eau potable en 2009 (Drinking water quality in 2009)*. Report OEB. Available from: <http://www.bretagne-environnement.org/Eau/Qualite-et-quantite/Qualite-de-l'eau-potable/Qualite-de-l'eau-potable> (accessed 20 December 2011).
- OSUR Web: Water Agency 'Loire-Bretagne' database on water quality. Available from: <http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/> (accessed 20 December 2011).
- Oudin, L. C., Meybeck, M. & Roussel, P. 1999 *River quality assessment system in France*. Report 99.01, French water agencies studies group n° 64, France.
- Pouet, M. F., Theriault, F., Mesnage, V. & Thomas, O. 2007 Natural water. In: *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* (O. Thomas & C. Burgess, eds). Elsevier, Amsterdam, New York.
- Thomas, O. & Burgess, C. 2007 *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Elsevier, Amsterdam New York.
- Vaillant, S., Pouet, M. F. & Thomas, O. 2002 Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring. *Urban Water* **4** (3), 273–281.

First received 21 February 2012; accepted in revised form 25 April 2012

Annexe 2 : Publication 2

Int. J. Environ. Res. Public Health 2012, 9, 4433–4451; doi:10.3390/ijerph9124433

OPEN ACCESS

International Journal of
Environmental Research and
Public Health
ISSN 1660-4601
www.mdpi.com/journal/ijerph

Article

Contribution to Surface Water Contamination Understanding by Pesticides and Pharmaceuticals, at a Watershed Scale

Stéphanie Piel^{1,2,3}, Estelle Baures^{1,2} and Olivier Thomas^{1,2,*}

¹ Environment and Health Research laboratory (LERES), EHESP School of Public Health, Avenue du Professeur Léon Bernard-CS 74312, Rennes Cedex 35043, France; E-Mails: stephanie.piel@ehesp.fr (S.P.); estelle.baures@ehesp.fr (E.B.)

² Inserm, U 1085 Institute of Research in Environmental and Occupational Health (IRSET), Avenue du Professeur Léon Bernard-CS 74312, Rennes Cedex 35043, France

³ SAUR Research and Development, 1 rue Antoine Lavoisier Saint Quentin en Yvelines 78064, France

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: olivier.thomas@ehesp.fr; Tel.: +33-2-9902-2921; Fax: +33-2-9902-2929.

Received: 10 September 2012; in revised form: 12 November 2012 / Accepted: 19 November 2012 / Published: 4 December 2012

Abstract: This study aims at understanding the presence of regulated and emerging micropollutants, particularly pesticides and pharmaceuticals, in surface water, regarding spatial and temporal influences at a watershed scale. The study of relations between micropollutants and other water quality and hydroclimatic parameters was carried out from a statistical analysis on historical and experimental data of different sampling sites from the main watershed of Brittany, western France. The outcomes point out the influence of urban and rural areas of the watershed as well as the impact of seasons on contamination variations. This work contributes to health risk assessment related to surface water contamination by micropollutants. This approach is particularly interesting in the case of agricultural watersheds such as the one studied, where more than 80% of surface water is used to produce drinking water.

Keywords: micropollutants; water quality; watershed; spatial variation; temporal variation

1. Introduction

Among organic micropollutants monitored in water, pesticides are the most important class of hazardous substances. For example, in Europe, the Water Framework Directive (WFD; Directive 2000/60/EC) provides strategies against chemical pollution of surface waters and notably established provision for a list of Priority Substances (Annex X of the Directive) [1]. On the other hand the Drinking Water Directive (DWD) sets quality standards for drinking water quality at the tap (microbiological, chemical and organoleptic parameters) and the general obligation that drinking water must be wholesome and clean [2]. World Health Organization (WHO) guidelines are used as a basis for the standards in the WFD and DWD [3], and precise that "pesticides" means insecticide, herbicide, fungicide, nematocides, acaricide, algicide, rodenticide and organic slimicide substances and related products (including growth regulators), their metabolites, their degradation or relevant reaction products. Two quality limits have been set in water intended for human consumption: 0.10 µg/L for each substance (except four of them: aldrin, dieldrin, heptachlor and heptachlor epoxide, for which the applicable limit is 0.03 µg/L, which corresponds to the WHO guideline value) and 0.50 µg/L for total pesticides quantified.

In the United States, the Clean Water Act (USEPA) is the cornerstone of surface water quality protection [4]. The statute employs a variety of regulatory and non-regulatory tools to reduce direct pollutant discharges into waterways, finance municipal wastewater treatment facilities and manage polluted runoff. These tools are employed to achieve the broader goal of restoring and maintaining the chemical, physical and biological integrity in the nation's waters. Secondly, the Safe Drinking Water Act (USEPA) is the main federal law that ensures the quality of drinking water [5]. Under SDWA, EPA sets standards and oversees the states, localities and water suppliers who implement them. National Primary Drinking Water Regulations (NPDWRs or primary standards) are legally enforceable standards that apply to public water systems. Primary standards protect public health by limiting the levels of contaminants in drinking water, like some pesticides.

The presence of pharmaceuticals in surface and groundwater resources available for human consumption is a current worldwide public health issue. No regulation on the monitoring of these substances and therefore quality standards for the resource or treated water exist today in Europe. A group of experts was formed in 2009 and commissioned by the WHO to review the available scientific literature in order to identify key issues related to the health risk of human exposure to pharmaceutical residues present in trace amounts in water, to judge the potential contributions of changes of current regulations on drinking water quality and to provide necessary recommendations [6]. Their conclusion is that health risk has not been yet demonstrated. WHO emphasizes in its report the lack of sufficient knowledge about the health risks associated with chronic exposure to low levels of pharmaceutical residues present in water as mixtures. Therefore, the WHO urges the scientific community to further research this topic in order to assess the effects related to multiexposure of these residues (synergistic and additive effects). Very recently, the European Commission decides to propose the introduction of four pharmaceuticals (ibuprofen, diclofenac, 17 α -ethinyl estradiol, β -estradiol) in the list of priority substances annexed to the WFD. In the United States also, some pharmaceuticals are on the Third Contaminant Candidate List (CCL3) in order to evaluate if national drinking water regulations are needed to protect public health.

In this context, the aim of the present study is to contribute to a better understanding of the contamination of surface waters by some micropollutants (pesticides and pharmaceuticals) at a watershed scale. More precisely relationships between micropollutants with basic water quality and hydroclimatic parameters will be studied from historical and recent experimental data. Seasonal and spatial variations in relation with land use and agricultural practices will also be considered.

2. Material and Method

2.1. Field Characteristics

This study was carried out in Brittany, which is the premier agricultural region of France, especially in terms of animal farming for milk and meat, corn cultivation, and vegetable crops. Its main activity is the food industry, which accounts for 80% of the French production [7]. Surface water accounts for 80% of the drinking water resource available in the watershed [8]. The biggest watershed in Brittany is the Vilaine basin, which covers two thirds of the region (10,500 km²). The main river the Vilaine, which is about 220 km in length from its source to its mouth and crosses Rennes, a city of approximately 300,000 inhabitants. Furthermore located at the extreme downstream of the basin is the largest drinking water treatment plant (DWTP) of the region, with a nominal production capacity of 100,000 m³ per day corresponding to more than 1 million inhabitants connected in summer.

The two sub-watersheds, the Meu and Oust, are predominantly under agricultural pressure. Table 1 gives some characteristics of these two river basins. On the Meu area, agriculture is focused essentially on mixed farming and stockbreeding and some intensive agricultural production areas exist. On the other side the upstream part of the Oust basin has an important food industry activity. The median part of the Oust sub-watershed is mainly oriented towards stockbreeding—65% of farms produce milk whereas enclosed breeding (poultry, pig, rabbit) represent approximately 22% of holdings. Soilless cultures are spread uniformly throughout the whole basin. Finally on the downstream part of the Oust sub-watershed, agriculture is predominantly dairy, but poultry and pig farming are also well represented.

Table 1. Characteristics of the main sub watersheds of the Vilaine.

Characteristics	Meu	Oust
Length (km)	87	147
River basin area (km ²)	815	3,614
Number of agricultural holdings	1,300	1,789
Utilised agricultural land (ha)	54,000	68,280

2.2. Historical Data Set

Historical data are provided from the Osur Web (Water Agency “Loire-Bretagne”) database for water quality [9], and from the Banque Hydro (Ministry of Ecology) database for the river flows (Q) measured at the same sites [10] (Figure 1). Seven sites have been chosen because of the number of data on pesticides concentrations as well as their strategic location on the main basin, the Vilaine and on the two main sub-watersheds, the Meu and Oust. They have also been selected for experimental

campaigns (see hereafter). Among these seven stations, three are located in the upstream part of the Vilaine basin (V1, V5 and M12), three in the downstream part (V18, O19 and V25), and one downstream the main wastewater treatment plant (WWTP), V8, designed for 360,000 inhabitants equivalent (Rennes). Data acquisition periods are different considering the stations' histories: from 1997 to 2010 for V5, V18, O19 and V25; from 2002 to 2010 for V1; from 2002 to 2009 for M10 and from 1997 to 2006 for V8.

Figure 1. Location of stations.



In addition, daily precipitation rates have been collected from the Meteo France database [11]. Among the historical chronicles available, two specific years have been selected, 2002 and 2003, corresponding to rainy and dry years, respectively. Characteristic temperatures and precipitation rates are presented in Table 2. The year 2002 presents the highest percentile 90 of daily precipitation rate of

all the data acquisition years (from 1997 to 2010) and the year 2003 presents the highest percentile 90 of temperature and the lowest mean and percentile 90 daily precipitation rate.

Table 2. Characteristic temperatures and precipitation rates of historical data sets.

	Mean Temperature (°C)	Percentile 10 Temperature (°C)	Percentile 90 Temperature (°C)	Mean Daily Precipitation Rate (mm/day)	Percentile 90 Daily Precipitation Rate (mm/day)
2002 (rainy)	13.04	7.54	18.96	2.75	8.42
2003 (dry)	13.20	4.58	21.56	1.68	5.72

Table 3. Pesticides of interest, their usage and quality standards.

Pesticides	Nature	Usage	European environmental quality standards (µg/L)	European drinking water standards (µg/L)	US drinking water quality standards (µg/L)
Atrazine* (AT)	Corn herbicide	Agricultural	0.6	Individual substance 0.1 Total pesticides 0.5	3
Desethyl atrazine (ATdes)	Atrazine metabolites	-	No data		No data
2-hydroxy-atrazine (2HAT)					
Glyphosate (GLYP)	Total herbicide	All users	No data		70
AMPA	Glyphosate metabolite	-			No data
Diuron (DIU)	Total herbicide	Individuals, local authorities	0.2		No data
Isoproturon (ISOP)	Cereal herbicide	Agricultural	0.3		
Mecoprop (MECOP)	Corn herbicide	Agricultural	No data		
Trichlopyr (TRIC)	Total herbicide	All users			

* Prohibited in France in 2003.

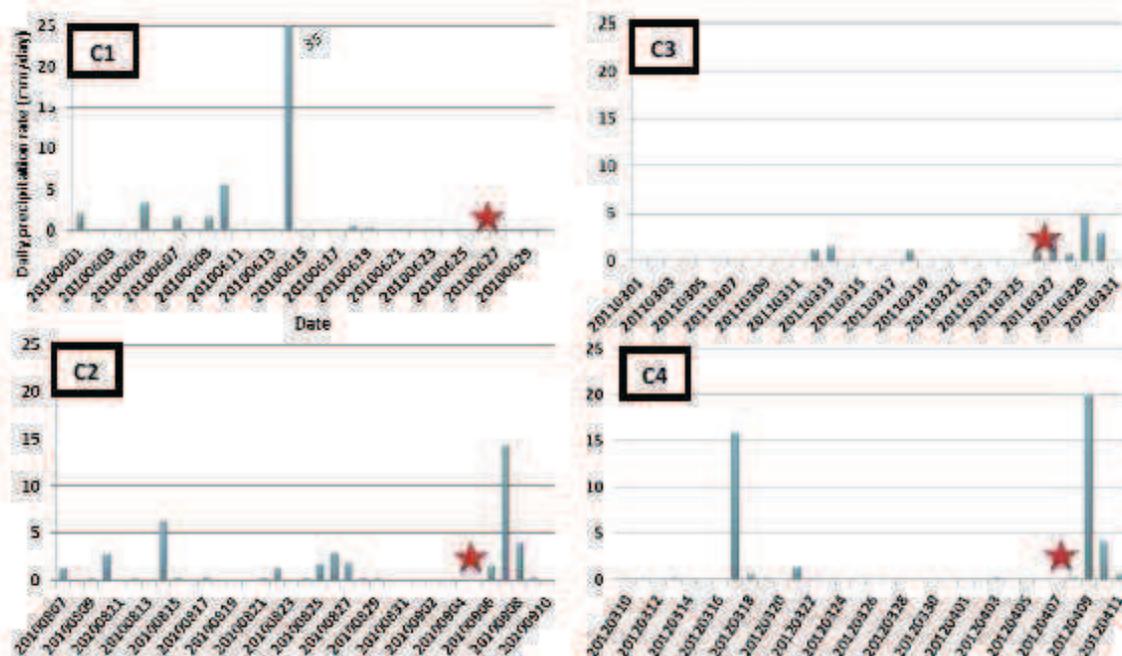
Concerning water quality, physicochemical parameters have been considered (NH₄⁺: ammonia, KN: Kjeldhal nitrogen, NO₃⁻: nitrate, "PO₄⁻": orthophosphate, Pt: total phosphorus, TOC: total organic carbon, DOC: dissolved organic carbon, TSS: total suspended solid, Turbi: turbidity, ChlA:

chlorophyll A, O₂S: Oxygen saturation rate, Cond: conductivity) as well as pesticides, from OSUR Web data base. Numerous pesticides were analyzed but, hopefully, many were detected below quantification limits. For the significance of statistical analysis, only those detected above the quantification limit with a frequency above or equal to 20% have been retained. It could be underlined these molecules are only herbicides. Table 3 summarizes the pesticides of interest and presents their different usage. It should be precised that no analyses of pharmaceuticals were available.

2.3. Experimental Data Set

Four sampling campaigns have been carried out between 2009 and 2012 on the Vilaine and its tributaries at 31 sampling stations (Figure 1), three during dry periods (C1, C2 and C3) and one after a rainfall event (C4). A sampling campaign was considered as rainy for a rainfall height of 10 mm minimum in 24 h before sampling. Daily precipitation rates are presented on Figure 2.

Figure 2. Daily precipitation rate of the four sampling campaigns (experimental datasets); ★: correspond to the sampling dates.



Among the 31 samples, 19 were collected from a bridge using a bucket, 11 from the bank using a pole according to the AFNOR standards (FD T90-523-1, February 2008), and the last one directly sampled in the chlorination tank of the DWTP. In the same time, *in situ* measurements of a variety of parameters (pH, temperature, turbidity, conductivity, dissolved oxygen concentration, oxygen saturation rate and oxidation/reduction potential) were also realized. In addition, appropriate flasks were used according to the type of analysis realized in the laboratory, for instance brown bottles for micropollutants to avoid photodegradation, polyethylene flasks with hydrochloric acid for TOC in order to conserve the sample, etc. Samples were conserved at 5 °C ± 3 °C during the transport.

Basic physicochemical parameters (the same as for historical data), 65 pesticides (triazines, phenyl urea, triazoles, nitrophenols, chloroacetamides, phenoxy carboxylic acids...), 12 human pharmaceuticals (HPs) and 10 veterinary pharmaceuticals (VPs) have been analyzed on each station by liquid chromatography coupled with mass tandem spectrometry. In order to compare with historical data set, the same nine pesticides have been studied in a statistical analysis. Among the most frequently quantified HPs and VPs, five HPs and one VP have been selected in experimental datasets for statistical analysis: caffeine (CAF, psychostimulant), carbamazepine (CBZ, anticonvulsant), sulfamethoxazole (SMX, antibiotic), oxazepam (OXP, anxiolytic), iopromide (IOP, ionated contrast media) and sulfamethazine (SMZ: veterinary antibiotic). All parameters were measured and analyzed with respect to standardized methods (ISO/AFNOR) such as NF EN ISO 11369 (1997) for pesticides [12,13].

In addition, river flows have been collected from the Banque Hydro data base on each sampling stations. Considering the area of the field experiment (watershed) with more than 200 km between the two extreme sampling stations, the duration of one sampling campaign was at least 2 full days. This experimental time period did not guarantee constant weather conditions, as for example for C2 following a dry period, but carried out in rainy conditions for some sampling stations.

2.4. Statistical Exploitation

2.4.1. Principal Component Analysis

Principal Component Analysis (PCA) was performed using the R 2.11.0 software (package "FactoMineR"). PCA is a powerful pattern recognition technique that explains the variance of a large dataset of intercorrelated variables, the water quality parameters in this study, with a smaller set of independent variables, the principal components [14]. It helps to extract and identify the factors/sources responsible for variations of river water quality at the different sampling sites. Results are presented in variables factor maps (VFMs) form. The contribution of all parameters is used for the construction of each dimension of the PCA. This construction allows detecting among them which ones are extreme and the most responsible for the water quality variations [15]. VFMs also allow observation of correlation between parameters. For each VFM, only two dimensions have been considered in the interpretation because of their relative weight in variance explanation. PCAs have been realized on each campaign data set and on 2002 and 2003 historical data sets corresponding respectively to a rainy year and a dry year. It has to be underlined that values below quantification limit are replaced by the quantification limit divided by two in historical and experimental databases. Finally, these analyses allow studying hydroclimatic impacts on micropollutants and relation between micropollutants and other water quality parameters.

2.4.2. Hierarchical Clustering on Principal Components (HCPC)

The objective of classification is to divide the sample into groups of homogeneous observations, each group being clearly differentiated from the others. Such a hierarchy could be summarized by a hierarchical tree, called dendrogram, whose nodes symbolize the various subdivisions of samples. Elements of these subdivisions are objects placed at the lower end of their branches. Node levels indicate the degree of similarity between the corresponding objects, the more the node is down the

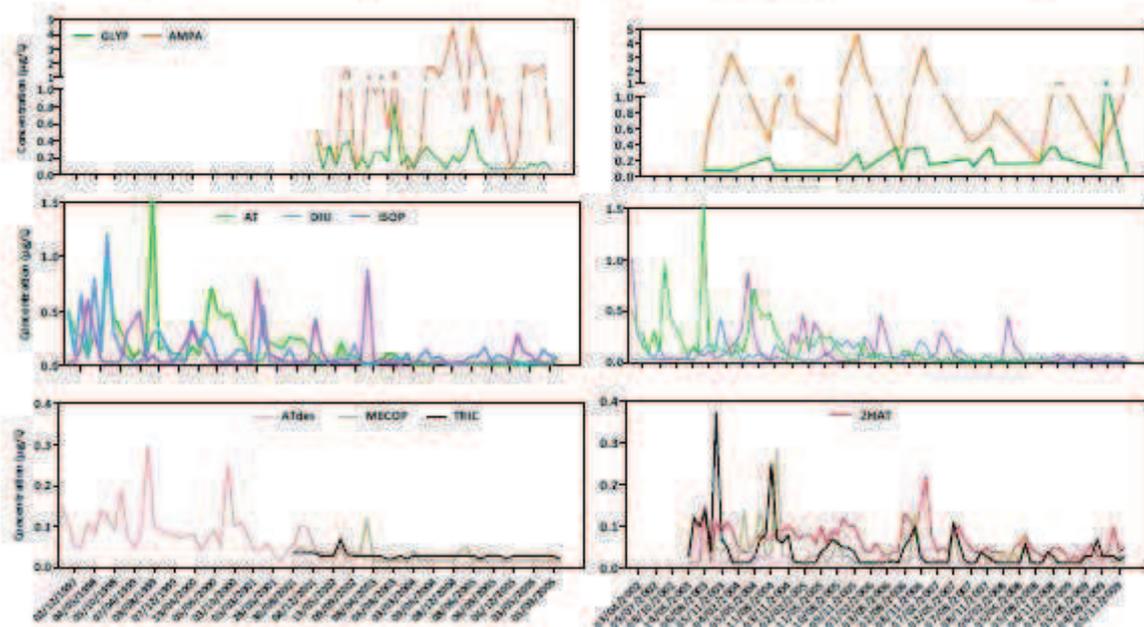
more objects are similar [16]. In this study, the hierarchical classification aims at classifying sampling stations according to their water quality. It is called “principal component” as hierarchical clustering is performed following a PCA of the different databases. Indeed for this study, PCA scores have been used to realize the HCPC analysis. This analysis was performed using the software R 2.11.0 (package “FactoMineR”) on historical and experimental data. Finally, these analyses allow identifying temporal (seasonal variation) and spatial impacts (from rural or urban area) on the presence of characteristic micropollutants.

3. Results

3.1. Evolution of Pesticides

Figure 3 presents the evolution of pesticides on V8 (urban area) and M12 (agricultural area) according to historical data sets. Three scales of pesticides concentration have been highlighted considering the order of magnitude of maximum concentrations of each molecule: around 5 $\mu\text{g/L}$ for AMPA (its parent compound, GLYP, is presented on the same graph); around 1–1.5 $\mu\text{g/L}$ for AT, DIU and ISOP and below 0.4 $\mu\text{g/L}$ for ATdes, 2HAT, TRIC and MECOP.

Figure 3. Evolution of pesticides on V8 (left) and M12 (right) (historical data sets).



Concentrations of AMPA are clearly higher than its parent compound, GLYP, but each AMPA concentration peak coincides with a GLYP peak. The use of this type of pesticides seems to be constant in time, from 2003 to 2010. On the other hand, AT presents some high concentration peaks above 0.5 $\mu\text{g/L}$ until 2001 for V8 and until 2004 for M12 and then concentrations decrease considerably below 0.1 $\mu\text{g/L}$. This observation could be explained by its prohibition in 2003 in France. Its metabolite (ATdes) concentration follows the same trend, whereas 2HAT seems to present a

constant concentration from 2003 to 2010 at M12. ATdes is formed by microorganism degradation in soils and 2HAT by hydrolysis and photolysis of AT and ATdes in water. Thus the constant presence of 2HAT could be due to the persistence of AT and ATdes in soils time of disappearance for half of the chemical ($DT_{50} = 75$ days) and of their rapid photolysis in water ($DT_{50} = 2.6$ days) in the 2HAT (Pesticides Properties Data Base, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>).

Concerning DIU, concentration peaks are less specific to a time period and its use seems to decrease since 2001 with concentration peaks below $0.2 \mu\text{g/L}$. In addition, concentrations are lower for the agricultural station M12 and the use clearly decreases, considering its quantification below $0.1 \mu\text{g/L}$ since 2007. On the other side, concentration peaks of ISOP are regularly quantified at the beginning of the year, especially in March, periods which follow the period of the pesticides' use on the fields and the rainy period (winter). Since 2007 ISOP continues to be detected but at relatively low levels.

TRIC is rarely detected on V8 (urban) but more frequently at M12 (rural), with concentration peaks up to $0.36 \mu\text{g/L}$. After 2004, concentration peaks decreased below $0.1 \mu\text{g/L}$, but TRIC continued to be regularly detected. Its concentration in water could be lower than the other pesticides because of its known quick hydrolysis and photolysis in water ($DT_{50} = 8.7$ and 0.1 days respectively). Finally, the same observations could be drawn for MECOP and could be explained by its quick biodegradation in soils ($DT_{50} = 8.2$ days).

3.2. Relation between Micropollutants and Other Parameters

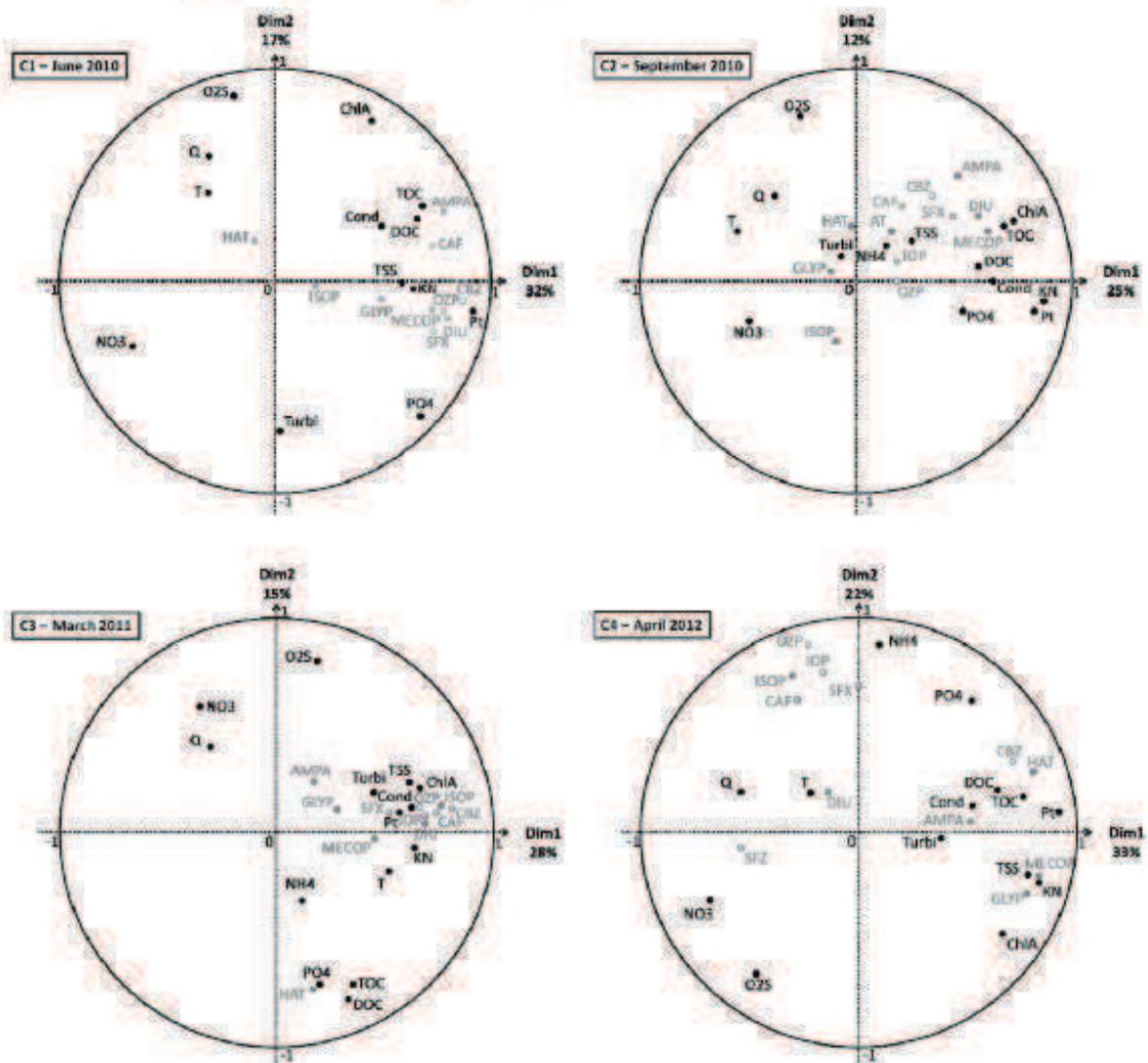
The most commonly applied multivariate method in watershed studies is PCA [17]. This literature survey reviews 49 published papers on this subject. All studies present the results of PCA applied to data of specific environmental factors, processes, and/or contamination sources but any of them include data on pesticides or pharmaceuticals concentrations like in our study.

Figure 4 presents the VFMs of each sampling campaign. In general, for all campaigns, dimension 1 (Dim1) is linked to nutrients and organic loads (TOC, KN and/or Pt...), which represent a pollution gradient [18], whereas a slight difference appears with regard to flow rate Q, since it is closer to dimension 2 (Dim2) for C1, C2 and C3 than for C4, where it is linked to Dim1, probably due to the rainfall events of 20 mm/day.

For C1 and C3, all pesticides are grouped and linked to Dim1 and thus correlated to nutrients and organic loads. But during C2 and C4, some pesticides are associated to hydroclimatic factors, ISOP and GLYP for C2 and DIU and ISOP for C4. This observation is likely in relation to the impact of leaching and runoff during and after rainfall events, respectively for C2 during which it was raining and C4 after a rainfall events.

Concerning human pharmaceuticals distribution, points on VFMs are relatively close, which can be explained by identical correlation with Cond, TOC, DOC, TSS, KN and Pt for C1, C2 and C3. For C4, only CBZ is always correlated with the previous parameters whereas OZP, IOP, CAF and SFX move closer to Q and T. In addition, during dry campaigns veterinary pharmaceuticals were quantified at low frequencies (20% of samples) and at low concentrations, between 8 and 15 ng/L, as observed by Veach *et al.* [19]. Moreover SFZ was more often quantified, around 50%, at concentrations up to 50 ng/L for C4 after rainfall events of approximately 20 mm/day. Finally, SFZ is clearly correlated with Q and NO_3 , always for C4.

Figure 4. Results of the PCA of the four campaigns (experimental datasets): physicochemical and hydroclimatic parameters are in black and micropollutants in grey. (NH₄: ammonia, KN: Kjeldhal nitrogen, NO₃: nitrate, PO₄: orthophosphate, Pt: total phosphorus, TOC: total organic carbon, DOC: dissolved organic carbon, TSS: total suspended solid, Turbi: turbidity, ChlA: chlorophyll A, O₂S: Oxygen saturation rate, Cond: conductivity, Q: daily flow, T: temperature).

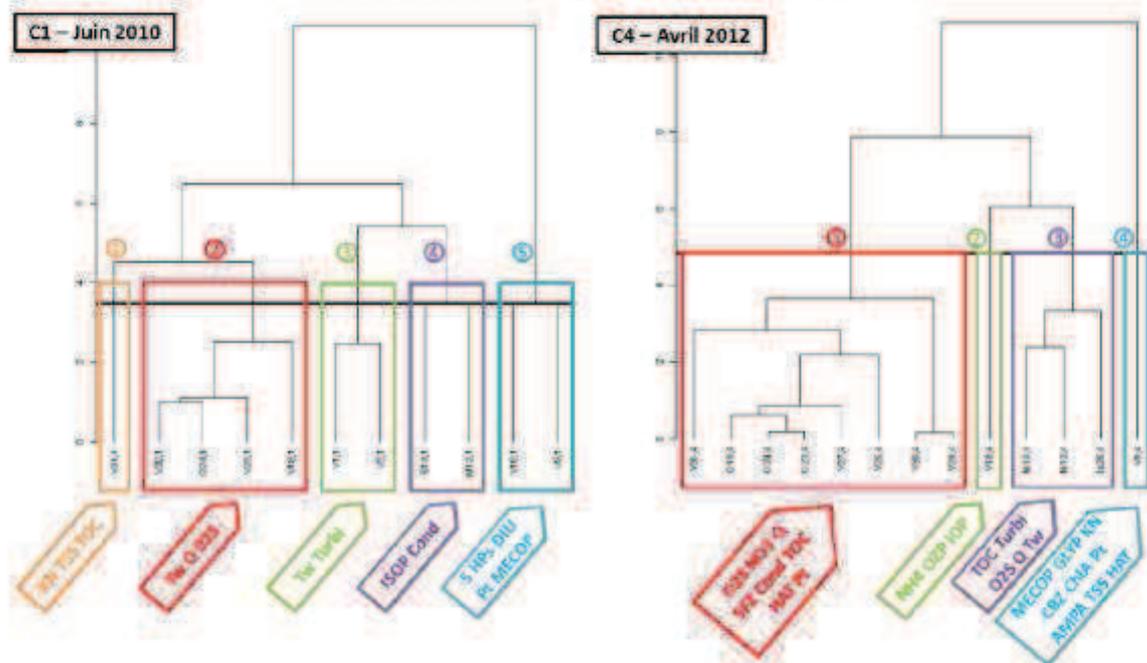


In a previous study, Piel *et al.* identified groups of sampling stations from historical data sets on this watershed, using the same groups of parameters (pollution gradient, hydroclimatic, leaching and runoff), except micropollutants [18]. In the present study, micropollutants are correlated to these groups and the PCA on each campaign allow identifying differences among relationships between micropollutants and parameters depending on the period of the year and thus on different climatic conditions. Therefore, the watershed showed temporal and spatial variations which will be developed hereafter.

3.3. Influence of Urban and Rural Area

Figure 5 shows dendrograms obtained with HCPC analyzes with experimental data sets, C1 and C4, respectively, carried out during dry and rainy periods. In addition, the most significant water quality parameters ($p > 0.05$) related to each cluster are precised under each of them.

Figure 5. Results of HCPC during C1 and C4.



During both campaigns, clusters numbered from 1 to 5 for C1 and from 1 to 4 for C4, are clearly identified regarding their location on the watershed. A previous study using PCA for physicochemical data exploitation showed the same trend of spatial classification, with the “upstream group” rather dominated by circumstantial effects like rainfall events, the “downstream group”, dominated by chronic effects with continuous discharge, and the “discharge” group [18].

In the present study, a slight difference occurs with the apparition of a new class regrouping the two agricultural sub-watersheds, the Meu and Seiche for C1, and the Meu and Isac for C4. During C1, they are associated to the presence of pesticide ISOP and Cond and during C4, they appear to be clearly impacted by the rainfall event of 20 mm/day linked to four characteristic parameters: O_2S , TOC, Turbi and Q. Indeed, relation linking these three parameters is well known, with an increase of flow, turbidity and total organic carbon concentration after heavy rainfall events [20]. In addition, during both campaigns, V8 located downstream a WWTP and corresponding to the “discharge group”, appears in the cluster defining by KN, Pt and most of the micropollutants. In addition, during a dry campaign (C1), V16 located downstream of Rennes and the confluence with two important tributaries, is in the same cluster. The impact of the WWTP seems to persist until this station.

A few studies using cluster analysis found a gradient of water quality group, from “less polluted” to “high polluted” [21–25]. Here, the gradient begins with cluster 1 corresponding to the “less polluted”

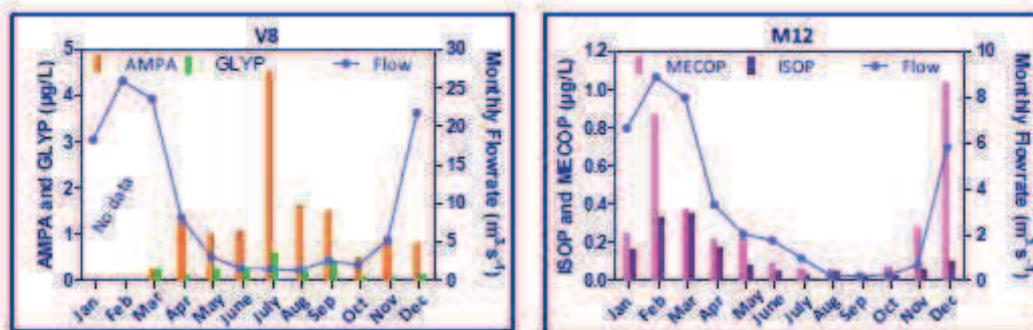
to cluster 5 for C1 and cluster 4 for C4, corresponding to the "highest polluted". The definition of these extreme groups is coherent because V31 corresponds to drinking water, V8 to the station downstream the WWTP and V16 to the stations downstream of Rennes and the Meu sub-watershed. Besides, water quality seems to be improved along the river since downstream stations are in the cluster 2.

3.4. Seasonal Variation of Micropollutants Contamination

The seasonal variation of pesticides and pharmaceuticals could not be studied with the same approach depending on the molecule type and on the station location. Human pharmaceuticals consumed during all the year are thus continuously infused into the river via WWTP effluents [26] whereas pesticides are used only during certain authorized periods, especially in agricultural areas.

Besides, according to historical data, two pesticides profiles have been found regarding two specific stations of the Vilaine's basin, the first in an urban area (V8) and the second in a rural one (M12) (Figure 6).

Figure 6. Evolution of monthly flow rate and monthly concentrations of AMPA, GLYP, MECOP and ISOP on urban and rural areas (historical data).



GLYP is a general herbicide used in agricultural and non-agricultural areas. This was confirmed by its quantification frequency at stations V8 and M12, with 68% and 57% of occurrence (data above the quantification limit), respectively. The evolution of concentrations of GLYP and AMPA, its main metabolite, followed the same trend, which is the opposite of the flow rate one (Figure 6). This phenomenon seemed to be governed by dilution effects. Moreover AMPA concentrations are clearly greater than GLYP ones and exceed the French quality standards concentrations of 0.1 µg/L for individual molecules for drinking water resources. In addition, V8 is located downstream of a WWTP, so it appears either that treatments are not really effective against this type of molecules, or either that this type of molecules are formed during the actual treatment steps. Besides, considering both molecules, AMPA and GLYP, in a rural area (M12), a same yearly trend could be observed with a maximum concentration (2 µg/L) lower than in urban area (data not shown here).

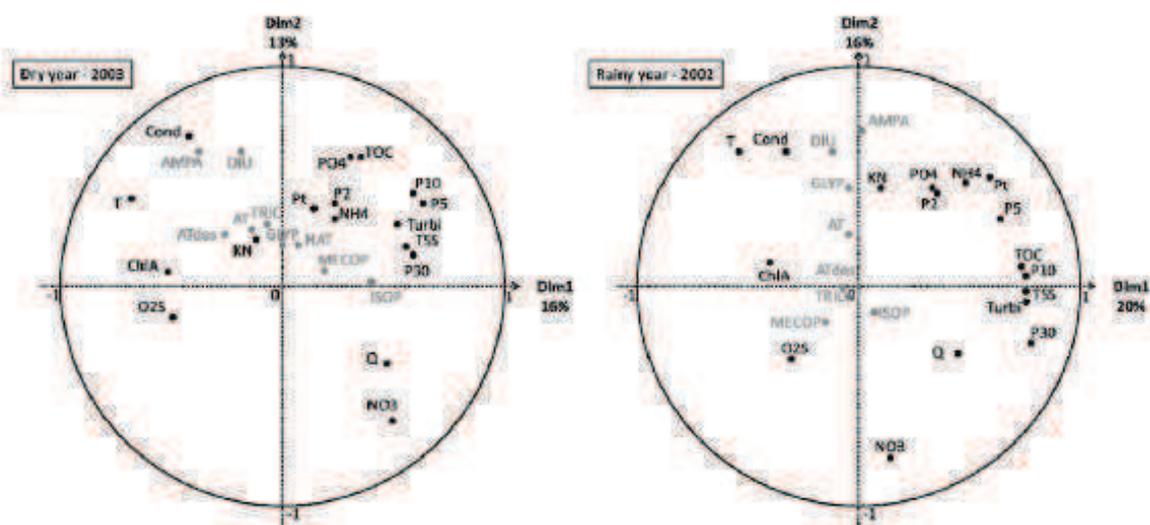
MECOP and ISOP are herbicides used in agricultural areas for agricultural crops. This was confirmed by the detection frequency at stations V8 and M12, with 23 and 56% of samples for MECOP, and 38 and 65% for ISOP, respectively. Contrary to GLYP and AMPA, the evolution of MECOP and ISOP concentrations follows the same trend as flow rate. These observations seem to

reflect the impacts of leaching and runoff. Moreover high concentrations levels during winter highlight the fact that during the authorized period of MECOP and ISOP use on wheat, barley and rye, leaching and runoff are intensified. In addition, a similar trend could be observed in an urban area (V8) for MECOP and ISOP, with a maximum concentration of 0.45 $\mu\text{g/L}$ (data not shown here).

Despite this difference, pesticide inputs from urban areas (maximum 4.5 $\mu\text{g/L}$) are at least more important as those from agricultural areas (maximum 1.1 $\mu\text{g/L}$) whereas historically, agricultural pesticides have received substantially more attention than biocidal compounds from urban use, despite being used in similar quantities [27].

Subsequently, in order to compare dry and rainy conditions, PCA has been carried out on the 2002 (rainy) and 2003 (dry) historical data sets. Figure 7 presents their respective VFMs.

Figure 7. PCA results on dry and rainy years.



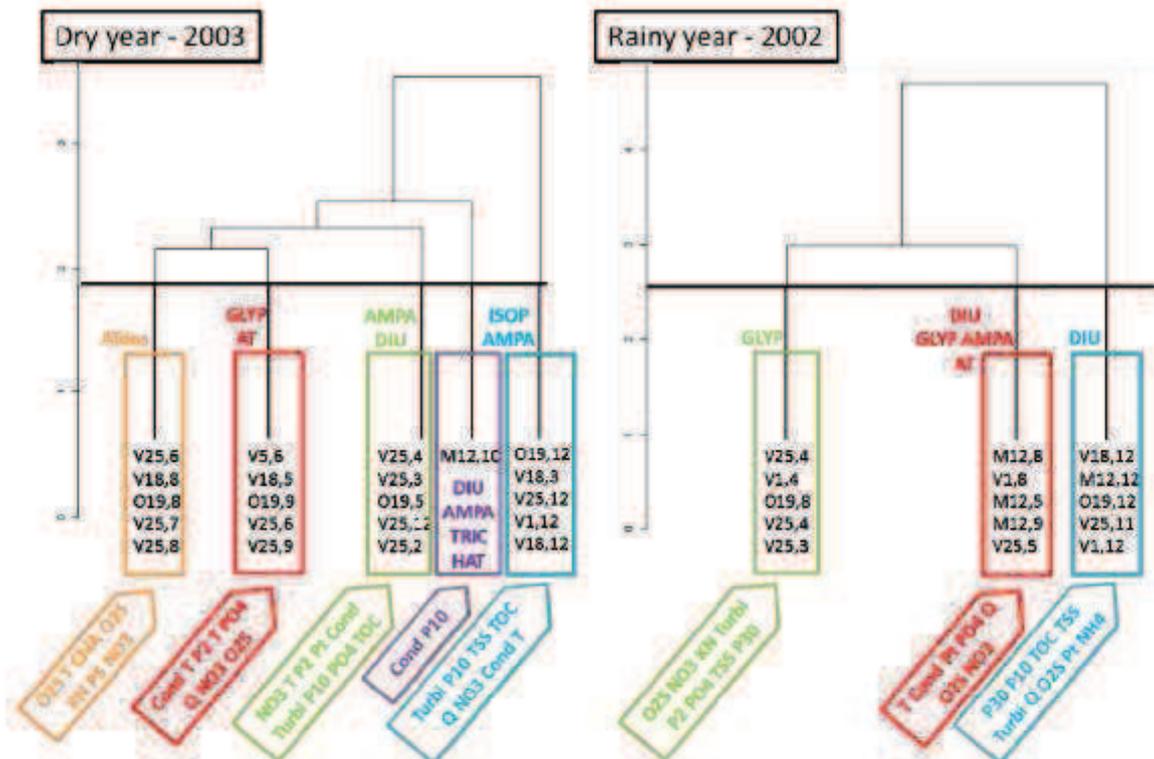
During the rainy year, all pesticides are correlated with hydroclimatic parameters (NO_3 , Q, Cond, T). However, substances mainly used in agriculture, MECOP and ISOP, are correlated positively with Q, NO_3 and O_2S due to leaching and runoff, whereas those of general use are negatively correlated due to dilution phenomena. On the VFMs of the dry year, both agricultural molecules are correlated to Q, Turbi, TSS and precipitation rates whereas others are linked to organic load (NK, Pt, PO_4 , TOC and NH_4) and always negatively correlated to Q and NO_3 , both due to the same explanation.

However, the sum of variance of these two analyses for the two first dimensions is relatively low, 29 and 36%, respectively, probably due to a mixture effect of all seasons. Therefore a conclusion on the impact of the climatic trend of the year is difficult to draw. To go further, a HCPC analysis was carried out to point out more precisely the seasonal impact on resource quality, especially regarding pesticides. Notably because weather events, weather patterns and seasonal variations are the first causes of danger to the resource [28].

Figure 8 shows the two dendrograms obtained with HCPC analyzes with historical data sets of dry and rainy years. Indexes precised after the name of the station correspond to the month's number, for

instance 8 for August. Only stations representative of each cluster are presented on the graph. In addition, water quality parameters defining each cluster are precised on the figure.

Figure 8. HCPC results on dry and rainy years.



Two clear observations appear: (i) the majority of the stations are those located in the downstream part of the basin during both years; in addition, during rainy year the station on the sub-watershed the Meu appears more frequently (ii) clusters seem to be formed regarding seasons or/and hydroclimatic conditions. During dry years, the first cluster clearly corresponded to summer, with the highest T, low O₂S and some localized rainfalls. Cluster 2 was constituted by months before and after summer (May, June and September) characterized by the lowest flow rates, low O₂S and rare rainfalls. Then the three other clusters, 3, 4 and 5 were clearly those impacted by rainfalls. Cluster 3 was a mixture of spring and winter and presents nutrients and organic load parameters as significant parameters. PO₄, P_t and TOC. Whereas cluster 5 was clearly impacted by more intensive rainfalls which occur particularly during winter and sometimes in Spring, with significant parameters corresponding to Turbid, TSS, TOC, Cond and NO₃ known to be linked with this kind of events [20]. Then the last cluster, 4, is constituted by a single station, M12, which is a tributary quickly impacted by the first rainfalls following summer and which has the highest conductivity values of the watershed, especially during rainy periods.

During the rainy year, only three clusters have been identified. Cluster 1 was predominantly constituted by Spring months impacted by regular rainfalls and the presence of nutrients. Cluster 2 corresponded to the lowest flow rate periods, Summer (August) and before/after Summer (May and

September), characterized by the same parameters than the cluster 2 of the dry year. Finally cluster 3 was clearly impacted by intensive rainfall events during Winter period (November and December) and for which significant parameters are relatively similar to cluster 5 of the dry year.

Whatever the trend of the year, dry or rainy, seasons really impact resource quality because they correspond to different hydroclimatic conditions but also to different types of land use or pesticide use practices. At least one pesticide appears in each cluster. Urban pesticides appear more frequently than agricultural ones, which could be explained by the fact that urban uses of herbicides exceed agricultural uses, and that transfer coefficients were also higher in urban areas [29]. Therefore, GLYP and DIU are the most used product in urban areas and are three times present in cluster 3 of dry and rainy years and in cluster 2 of the rainy year, probably due to their use on impervious surfaces [29]. Besides, the main agricultural pesticide of this study, ISOP, appears only in a Winter cluster (cluster 5) during the dry year, corresponding to the authorization period of this substance and rainfall events period.

4. Discussion

The first point to be discussed is a critical analysis of the methodology including historical and experimental water quality data exploitation on a given watershed. Regarding the choice of the studied watershed, it has to be underlined that this one is located in a specific area with a predominant agricultural pressure and other studies should be pursued on other river basins of different characteristics in order to improve the significance of the outcomes.

In addition, historical data sets present some heterogeneous series because sampling frequency is variable and depending on the monitored station. Depending on the program the list of substances monitored can vary from one sampling site to another and in some cases may be low for some. Experimental data sets are series collected during specific times selected by weather conditions, including dry or rainfall periods, and consequently are representative of rather "extreme" conditions. On the other hand, the number of campaigns of water quality parameters could be completed to gain in relevance. Considering these observations, the main outcomes of this study must be shown as trends on water quality variability in a context of intensive agricultural area.

Many studies of water quality include molecule screenings giving concentration ranges of micropollutants in surface water [30–33]. Besides the knowledge of the occurrence and fate of these substances, it is also important to understand how and why these molecules are present and their concentrations vary, namely because of their potential adverse health effects such as those well known for pesticides. Depending on the type of pesticide (USEPA), some molecules such as organophosphates and carbamates, affect the nervous system; others may be carcinogens or may affect the hormone or endocrine systems in the body [34]. Concerning pharmaceuticals, toxicity data are sparsely published. Few studies deal with the risk of the presence of hormones in the water intended for human consumption and data indicate that it is not without risk to human health [35]. Another interest to consider the variability of a wide variety of micropollutants in resources and drinking water is that risks are often assessed only on the base of individual compounds. The potential effects of a mixture of pharmaceuticals on human health, at short or long term, are not yet known [33]. Additive or synergistic/antagonistic effects of the micropollutants are to be expected in accordance to what has been observed in ecotoxicology on aquatic organisms in contact with mixtures of organic contaminants [36,37].

In such complex mixtures, chemical and biological interactions may occur, which cannot be easily extrapolated from the knowledge of structure and reactivity of individual compounds.

In addition, another current issue is pointed out with climate change impact. Bloomfield *et al.* deal with the impact of climate on the presence of pesticides [38]. The main climate drivers for changing pesticide fate and behavior are changing rainfall patterns (changes in seasonality and intensity) and increased temperatures. In the long term, land-use change driven by changes in climate may have a more significant effect on pesticides in the environment than the direct impacts of climate change on specific pesticide fate and transport processes [38].

Finally, one key issue of our study should have been to be able to determine as precisely as possible which families of micropollutants and which substances alone or in mixture could be found in waters depending on watershed characteristics, land use, environmental and hydroclimatic conditions. Unfortunately, even if our results provide useful information for some investigated micropollutants likely to be detected in surface waters, for comparable watersheds, a lot of efforts are required before proposing relevant modeling with practical outcomes in terms of health risks management. Starting from the results of the present study, further investigation should lead to a first validation concerning water contamination by pesticides and pharmaceuticals, according to their relations with spatial and temporal factors. The final objective could thus be a tentative to predict the type of micropollutants mixture present in water resources at specific spatial and temporal conditions, using only weather forecasts and easily analyzable water quality parameters. These predictions could notably be used in the frame of small water services management particularly vulnerable to water quality degradation.

5. Conclusions

This study must be considered as a contribution to the understanding of the contamination of surface water by micropollutants by focusing on spatial and temporal influences on variations in pesticide and pharmaceutical concentrations in a given agricultural watershed. In addition, some relations between water quality and hydroclimatic parameters and micropollutants have been pointed out using PCA on experimental and historical data sets. Micropollutants are essentially linked to nutrients and organic load, except during and after rainfall events where some pesticides and pharmaceuticals are linked to hydroclimatic factors, respectively, because of leaching and runoff or dilution effects. The cluster analysis on experimental data allows identifying a gradient of water quality groups, from less polluted, downstream stations, to more polluted stations, downstream of a WWTP. Then the cluster analysis on historical data sets shows that seasonal and hydroclimatic conditions really impact the resource quality.

Obviously these results depend on the geological substrate of the basin, on the hydrology and morphology of the watershed, on the land use, *etc.*, and thus could not be generalized or modeled without further investigation on other type of watershed. Finally, this work should be pursued for a better characterization of hydroclimatic based relationships between micropollutants and other water quality parameters for improving health risk assessment.

Acknowledgements

The authors would like to thank the reviewers for their constructive comments, especially for the development of results and discussion parts.

References

1. Directive 2000/60/EC Establishing A Framework for Community Action in the Field of Water Policy (23 October 2000). Available online: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072:EN:PDF> (accessed on 4 September 2012).
2. World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 3rd ed.; WHO: Geneva, Switzerland, 2008; p. 668.
3. Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption (3 November 1998). Available online: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:FR:PDF> (accessed on 4 September 2012).
4. USEPA. Clean Water Act. Available online: <http://www.epa.gov/> (accessed on 4 September 2012).
5. USEPA. Safe Drinking Water Act-USEPA. Available online: <http://www.epa.gov/> (accessed on 4 September 2012).
6. World Health Organization. WHO/HSE/WSH/11.05. Pharmaceuticals in Drinking Water, 2011. Available online: http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/pharmaceuticals/en (accessed on 4 September 2012).
7. Institut d'Aménagement de la Vilaine. Etude Monographique des Fleuves et Grandes Rivières de France. Report LAV 2003. Available online: <http://www.eptb.asso.fr/documentation-1/etude-monographique-Vilaine.pdf> (accessed on 4 September 2012).
8. Observatoire eau Bretagne. La Qualité de l'eau Potable en 2009. Report OEB 2009. Available online: <http://www.bretagne-environnement.org/Eau/Qualite-et-quantite/Qualite-de-l-eau-potable/Qualite-de-l-eau-potable> (accessed on 4 September 2012).
9. OSUR Web: Water Agency "Loire-Bretagne" Database on Water Quality. Available online: <http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/> (accessed on 4 September 2012).
10. Banque Hydro: Hydrologic Database. Available online: <http://www.hydro.eaufrance.fr/> (accessed on 4 September 2012).
11. Météo France. Available online: <http://france.meteofrance.com/> (accessed on 4 September 2012).
12. ISO: International Organization for Standardization. Available online: <http://www.iso.org/iso/home.html> (accessed on 4 September 2012).
13. AFNOR: National and International Standardization Operator. Available online: <http://www.afnor.org/en> (accessed on 4 September 2012).
14. Hopke PK. *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1985.
15. Lê, S.; Josse, J.; Husson, F. FactoMineR: An R package for multivariate analysis. *J. Stat. Softw.* 2008, 25, 1–18.
16. Roux M. Algorithmes de Classification 2006. Available online: <http://www.imepcnrs.com/mroux/algoclas.pdf> (accessed on 4 September 2012).

17. Olsen, R.L.; Chappell, R.W.; Loftis, J.C. Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal components analysis—Literature review and Illinois River Watershed case study. *Water Res.* **2012**, *46*, 3110–3122.
18. Piel, S.; Baurès, E.; Masclet, S.; Perot, J.; Thomas, O. Towards a new drinking water resource classification approach at river basin scale. *Water Sci. Technol.* **2012**, doi: 10.2166/ws.2012.074.
19. Veach, A.M.; Bernot, M.J. Temporal variation of pharmaceuticals in an urban and agriculturally influenced stream. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 4553–4563.
20. Delpla, I.; Baurès, E.; Jung, A.V.; Clément, M.; Thomas, O. Issues of drinking water quality of small scale water services towards climate change. *Water Sci. Technol.* **2011**, *63*, 227–232.
21. Vega, M.; Pardo, R.; Barrado, E.; Debán, L. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Res.* **1998**, *32*, 3581–3592.
22. Shrestha, S.; Kazama, F. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environ. Modell. Softw.* **2007**, *22*, 464–475.
23. Simeonov, V.; Stratis, J.A.; Samara, C.; Zachariadis, G.; Voutsas, D.; Anthemidis, A.; Sofoniou, M.; Kouimtzis, T. Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *Water Res.* **2003**, *37*, 4119–4124.
24. Gazzaz, N.M.; Yusoff, M.K.; Ramli, M.F.; Aris, A.Z.; Juahir, H. Characterization of spatial patterns in river water quality using chemometric pattern recognition techniques. *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, *64*, 688–698.
25. Singh, K.P.; Malik, A.; Mohan, D.; Sinha, S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)—A case study. *Water Res.* **2004**, *38*, 3980–92.
26. Comoretto, L.; Chiron, S. Comparing pharmaceutical and pesticide loads into a small Mediterranean river. *Sci. Total Environ.* **2005**, *349*, 201–210.
27. Wittmer, I.K.; Bader, H.-P.; Scheidegger, R.; Singer, H.; Lück, A.; Hanke, I.; Carlsson, C.; Stamm, C. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Res.* **2010**, *44*, 2850–2862.
28. Bartram, J.; Corrales, L.; Davidson, A.; Deere, D.; Drury, D.; Gordon, B.; Howard, G.; Rhinegold, A.; Stevens, M. *Water Safety Plan Manual—Step by Step Risk Management for Drinking-Water Suppliers*; WHO: Geneva, Switzerland, 2009.
29. Blanchoud, H.; Farrugia, F.; Mouchel, J.M. Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere* **2004**, *55*, 905–913.
30. Mompelat, S.; Thomas, O.; Le Bot, B. Contamination level of human pharmaceutical products in French surface and drinking water. *J. Environ. Monitor.* **2011**, *13*, 2929–2939.
31. Loos, R.; Gawlik, B.M.; Locoro, G.; Rimaviciute, E.; Contini, S.; Bidoglio, G. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* **2009**, *157*, 561–568.
32. Kolpin, D.W.; Furlong, E.T.; Meyer, M.T.; Thurman, E.M.; Zaugg, S.D.; Barber, L.B.; Buxton, H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1202–1211.

33. Vulliet, E.; Cren-Olivé, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 2929–2934.
34. United States Environmental Protection Agency. Pesticides: Health and Safety. Available online: <http://www.epa.gov/opp00001/health/human.htm> (accessed on 4 September 2012).
35. Collier, A.C. Pharmaceuticals contaminants in potable water: Potential concerns for pregnant women and children. *EcoHealth* **2007**, *4*, 164–171.
36. Cleuvers, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and salicylic acid. *Ecotoxicol. Environ.* **2004**, *59*, 309–315.
37. Kümmerer, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use e present knowledge and future challenges. *J. Environ. Manag.* **2009**, *90*, 2354–2366.
38. Bloomfield, J.P.; Williams, R.J.; Goody, D.C.; Cape, J.N.; Guha, P. Impacts of climate change on the fate and behaviour of pesticides in surface and groundwater—A UK perspective. *Sci. Total Environ.* **2006**, *369*, 163–177.

© 2012 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

Annexe 3 : Publication 3

Uncorrected Proof

1

© IWA Publishing 2012 Water Quality Research Journal of Canada | In press | 2012

Pharmaceuticals removal by the activated carbon process

S. Piel, S. Blondeau, J. Pérot, E. Baurès and O. Thomas

ABSTRACT

The adsorption of some major pharmaceuticals products (sulfamethoxazole, caffeine, iopromide and carbamazepine) in water was evaluated using four types of activated carbon, three powdered activated carbon (PAC) and one fluidized, coagulated and flocculated activated carbon (FAC) extracted from a CarboPlus[®]P pilot. These substances were the most frequently quantified (in 50% of samples at least) in surface waters of the Vilaine's basin (Brittany, France) during three sampling campaigns. Jar test experiments were carried out in order to assess the removal efficiency of the four activated carbons. Carbamazepine and caffeine were well removed with PAC with a maximum removal rate of 80% whereas it was more difficult for sulfamethoxazole and iopromide with a maximum of 39%. For each molecule, removal rates are clearly dependent on PAC nature. The overall results with FAC are clearly distinguishable from PAC tests with gains of performance on all target molecules (from 80 to >95%).

Key words | activated carbon; adsorption; pharmaceuticals; water

S. Piel (corresponding author)
E. Baurès
O. Thomas
INRAE Rennes,
Sorbolla Paris Cité,
France
E-mail: sspiel@rennes.inrae.fr

S. Piel
E. Baurès
O. Thomas
INRAE Rennes UR207,
Rennes,
France

S. Piel
S. Blondeau
J. Pérot
SAUR research & development,
Guaymout,
France

INTRODUCTION

The continuous improvement of analytical methods allows the identification and quantification of trace contamination levels of organic pollutants, especially human and veterinary pharmaceuticals, and shows the presence of numerous organic substances in surface waters at concentrations ranging from ng/L to µg/L. For instance, Snyder *et al.* (2007b) reported occurrence data of pharmaceuticals in surface water between detection limit and 1,020 ng/L for sulfamethoxazole, between 40 and 250 ng/L for caffeine, between detection limit and 1,500 ng/L for carbamazepine and between detection limit and 5,600 ng/L for iopromide.

Although the number of studies on the effects of active substances on organisms in the aquatic and terrestrial environment continues to increase, efforts have to be pursued regarding the number of substances and their fate in the environment (Fent *et al.* 2006; Kümmerer 2009). Moreover the risk assessment is based on single compounds whereas pharmaceuticals do not occur as isolated, pure substances in an environmental compartment but are present as multi-component mixtures

and could be transformed by physical, chemical and biological processes (Kümmerer 2009). Consequently Q1 regulations on pharmaceuticals in water are not yet well established either at national, European or world-wide levels.

Many studies have shown that the main source of pharmaceuticals in surface waters is the discharged effluent from wastewater treatment plants (WWTP) into surface waters (Jones & Stevens 2007; Wenzel *et al.* 2008). It has been shown that conventional water treatment systems with coagulation, flocculation, clarification and filtration steps are ineffective for the removal of target pharmaceutical and personal care products (PPCPs), but treatment systems containing advanced treatment processes (advanced oxidation, reverse osmosis, ozone, activated carbon) are more effective (Snyder *et al.* 2007b). Activated carbon can be used to remove many organic substances remaining after oxidation steps (Boleda *et al.* 2001; Huerta-Fontela *et al.* 2001). Activated carbon generally achieves removal efficiencies between 80 and 100% even for pharmaceuticals. However some

doi: 10.2166/wqrj.2012.158

substances are less prone to this type of treatment, for instance ciprofloxacin (13%, Vieno *et al.* 2007) and clofibric acid (20%, Ternes *et al.* 2002). This difference of removal efficiencies could be explained by the high diversity of physicochemical characteristics of pharmaceuticals. Moreover the main limitation of adsorption processes, especially granular activated carbon, is the need for regular regeneration to avoid breakthrough of organic micropollutants (Snyder *et al.* 2007a; Stackelberg *et al.* Q2 2007; Huerta-Fontela *et al.* 2008).

The objective of the study was to assess the removal of pharmaceuticals by using powdered activated carbons (PAC) and a fluidized, coagulated and flocculated activated carbon (FAC), extracted from the CarboPlus[®]P process. This process integrates a continuous renewal of PAC to avoid the saturation and breakthrough phenomenon.

METHODS

Methodology

The methodology consists of two steps (Figure 1): (i) the assessment of pharmaceuticals contamination at river

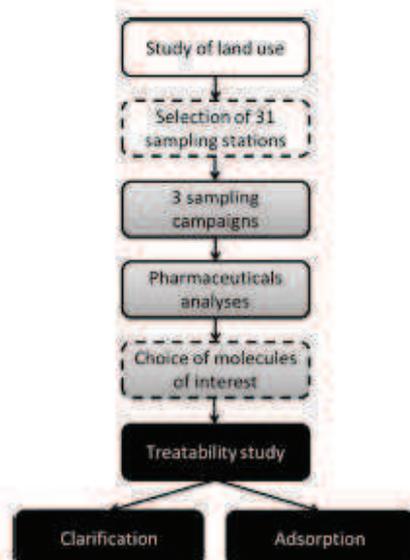


Figure 1 | General methodology.

basin scale for the choice of the target substances; and (ii) the study of their treatability by clarification and adsorption on activated carbon.

First, a preliminary study on the land use of the Vilaine's watershed (Brittany, France) facilitated the selection of 31 sampling stations. Then three sampling campaigns were carried out to assess the global water quality with *in situ* measurements, basic physicochemical analysis and pharmaceuticals contamination measurement. Twelve substances were analyzed for each station. The most frequently detected represent the molecules of interest for the second step of the treatability study.

Second, the removal efficiency of two types of drinking water treatment were assessed at laboratory scale: clarification and adsorption by three types of PAC and adsorption by fluidized, coagulated and PAC that was extracted from an experimental pilot of CarboPlus[®]P.

Study site and sampling campaigns

Brittany is the principal agricultural region of France, especially in terms of animal farming (for milk and meat), corn cultivation and vegetable crops. Its main industrial activity is the food industry, representing 80% of French production (Institut d'Aménagement de la Vilaine 2005). Surface water accounts for 80% of the drinking water resource available in the watershed (Observatoire Eau Bretagne 2009). Brittany's biggest watershed is the Vilaine's basin, which covers two-thirds of the region (10,500 km²). The main river, the Vilaine, is about 220 km from its source to its mouth and flows through Rennes, a city of approximately 300,000 inhabitants. In addition, the largest drinking water treatment plant (DWTP) located at the extreme downstream end of the basin is fed by Vilaine's water to produce 100,000 m³ of drinking water per day.

Thirty-one sampling points were identified according to a preliminary study of land use – agricultural, industrial and urban activities – and among them, 16 are located on the Vilaine River (V) and 15 on seven of its main tributaries.

Three sampling campaigns were carried out during low flow periods: on 29 June 2010 at 11 sampling stations, on 7

and 8 September 2010 and on 29 and 30 March 2011 at 31 sampling stations.

Pharmaceuticals

Twelve pharmaceuticals were analyzed at each station during the three sampling campaigns (Table 1). This list, representing eight therapeutic classes of pharmaceuticals, was established by Mompelat *et al.* (2011) following a general study of river water contamination in a large area of Brittany. Table 1 shows the different characteristics of the 12 molecules. The octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow}$)

ranged from -2.05 to 2.45 and solubility ranged from 0.02 to 40 g/L.

Experimental procedure

Figure 2 shows the experimental procedure of both types of treatment: clarification and adsorption.

Clarification experiments

For clarification experiments, 8 L of raw water were sampled at the entrance of the DWTP of Féré (Brittany,

Table 1 | List of pharmaceuticals and their characteristics (from Mompelat *et al.* 2011)

		$\log K_{ow}$	Water solubility (g/L)	pK_a	Molecular mass (g/mol)	Molecular volume* (cm ³)
Antibiotic	Flumequine	1.60	2.19	5.4	261	179
	Sulfamethoxazole	0.89	0.61	1.6-5.7	253	173
	Ofloxacin	-0.39	28.00	5.97-7.65	361	244
	Trimetoprim	0.91	0.40	6.6-7.2	290	232
Anticonvulsant	Carbamazepine	2.45	0.11	13.9	236	187
Anxiolytic	Oxazepam	2.24	0.18	1.55-10.9	286	202
Antineoplastic	Cyclophosphamide	0.63	40.00	/	279	196
B-blocker	Atenolol	0.16	13.30	9.6	266	237
Iodinated contrast media	Iopromide	-2.05	0.02	/	791	364
Opioid analgesic	Codéine	1.19	9.00	8.21	299	223
	Morphine	0.89	64	8.21	759	198
Psychostimulant	Caffeine	-0.07	21.60	10.4	194	133

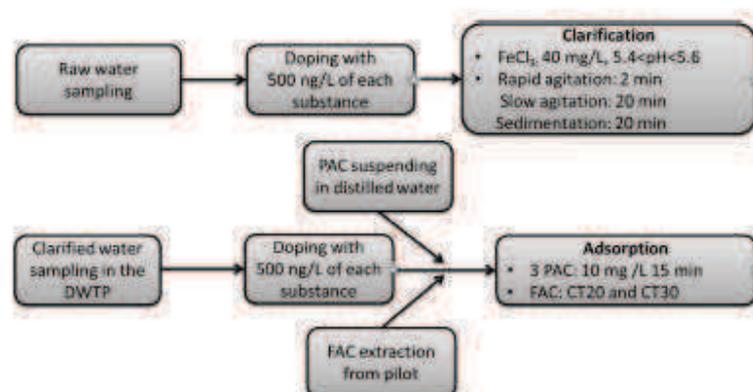


Figure 2 | Experimental procedure (* Pharmaceuticals analysis; PAC: powdered activated carbon; FAC: fuzized, coagulated and flocculated activated carbon)

France) and then doped with 500 ng/L of each pharmaceutical compound. Raw water characteristics are presented in Table 2.

Then jar tests were carried out with ferric chloride as coagulant. Previous jar tests on raw water allowed identification of the optimal dose and pH: 40 mg/L and $5.4 < \text{pH} < 5.6$. Contact times were 2 min of rapid agitation, 20 min of slow agitation and 20 min of sedimentation.

After sedimentation, water was filtered with Whatman GF/C filters and packaged in brown glass bottles for analysis.

Adsorption experiments

PAC selection. The efficiency of pollutant removal by adsorption on activated carbon depends on the characteristics and interactions of water (solvent), pollutant (adsorbate) and activated carbon (adsorbent). In this study, the water matrix corresponds to clarified-filtered water doped with four specific pollutants. Their interactions with PAC may vary due to activated carbon pore size and surface characteristics linked to acidic and basic groups and/or to oxygen and nitrogen atoms of surface functional groups.

These features are not much detailed on PAC sheets. Therefore, three of the most frequently used PACs in French DWTPs have been chosen. These PACs come from

two different manufacturers and have different particle size and nature. Two of them are micro-mesoporous and the third is microporous (Table 3). In addition, PAC1 has a smaller particle size, 5–15 μm , than PAC2 and PAC3, 15–30 μm . It should be mentioned that the distribution of particle size is not provided by the manufacturers.

Our study aims at determining the removal efficiencies of the three PACs according to their different characteristics.

Carboplus®P. Carboplus®P (Figure 3) is a process designed for clarified water in order to remove micropollutants from surface water and to reduce organic content to achieve a recommended total organic carbon (TOC) value of 2 mg/L (Directive 98/83/EC). It is a compact reactor of 4 m high which allows contact between water and activated carbon, but also their separation. Water coming from the clarification step is introduced at the bottom of the reactor through an injection line. Then water comes into contact with the FAC bed. Finally, treated water is discharged from an overflow at the top of the reactor.

The FAC bed is composed of coagulated and FAC flocs, similar to clarification flocs. This bed is maintained at half height using a purge system. PAC is continuously injected at the bottom of the reactor in order to be picked up by the FAC bed, and part of the used FAC is periodically extracted to maintain a constant mass in the reactor. Coagulant and polymer are injected upstream of the injection line. Thus this renewal and extraction produce a FAC bed concentration between 4 and 8 g/L and a residence time between 5 and 15 days. Carboplus®P is a flexible process which allows adjusting two parameters, PAC dose and CT, the product of suspended solid FAC concentration (C) in the reactor and the contact time (T) between water and FAC. Both parameters could be adapted in case of pollution peaks, for instance during fall or winter periods when heavy rainfall events occur.

Table 2 | Raw water physicochemical characteristics

Parameter	Value	Unit
pH	7.6	
Conductivity at 25 °C	537	$\mu\text{S}/\text{cm}$
Hydrotimetric title	9.4	°F
Complete alkalimetric title	7.5	°F
Hydrogen carbonates	91.2	mg/L
Chloride	95	mg/L
Sulfate	30	mg/L
Calcium	18.6	mg/L
Magnesium	11.1	mg/L
Sodium	62.4	mg/L
Potassium	11	mg/L
TOC - Raw water	5.7	mg/L
TOC - Clarified and filtered water	3	mg/L

Table 3 | PAC characteristics

	PAC1	PAC2	PAC3
Nature	Plant	Wood	Coconut
Type	Micro-mesoporous		Microporous
Particle size	5–15 μm	15–30 μm	
Activation	Steam		
Iodine number mg/g	>950	950	>800

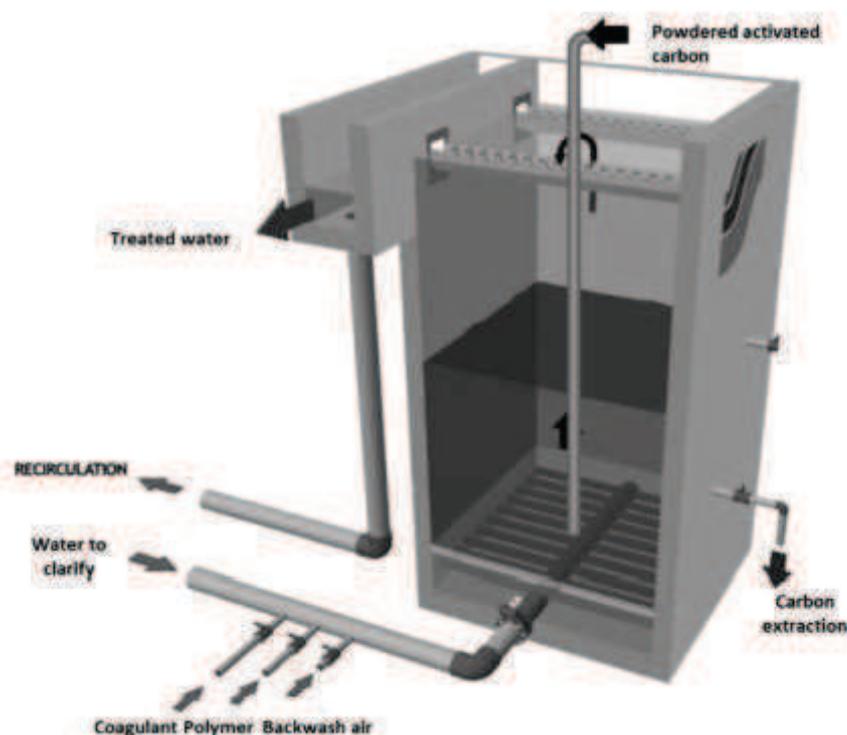


Figure 3 | Carbo-plus®P.

In this study, FAC comes from a semi-industrial Carbo-plus®P pilot located in a western France research platform (Jaunay). This 24 m³/h unit is fed by reservoir water previously clarified with ferric chloride as coagulant. For performance tests, FAC was extracted from the pilot at the bleeding point. At this time, pilot settings were:

- PAC2 dose: 10 ppm
- CF: 70 g/L.min
- Residence time of FAC: 5 days

Jar tests solution preparation. Pharmaceuticals treatment tests by adsorption were carried out on the Saur R&D platform located at the DWTP of Férel (Brittany, France). In order to perform these tests in conditions that are similar to industrial settings, 8 L of clarified-filtered water from the DWTP were used and spiked as well as for clarification experiments. Two series of tests were carried out to assess adsorption performance of PAC and FAC.

Jar test experiments. For the PAC tests, three suspensions of 1 g/L, one for each PAC were prepared 24 h in advance in MilliQ water. Then 10 mg/L of these suspensions were added to clarified-filtered water after spiking with pharmaceuticals. A contact time of 15 min equivalent to Carbo-plus®P treatment time was chosen. Tests named PAC1, PAC2 and PAC3 correspond respectively hereafter to tests performed with PAC 1, 2 and 3 (Table 4).

Table 4 | Tests nomenclature

Matrix	Test 1: Adsorption on PAC Without HPS (NOM removal experiments)		Test 2: Adsorption on FAC Without HPS (NOM removal experiments)	
	Without HPS	With HPS	Without HPS	With HPS
Clarified- filtered water	Blank0	Blank1*	Blank0	Blank1
	PAC1-0	PAC1	FAC1-2	FAC1
	PAC2-0	PAC2	FAC2-2	FAC2
	PAC3-0	PAC3	-	-
Raw water	-	-	-	RWBblank2 RWFAC2

*Blank solutions are MilliQ water spiked with the four pharmaceuticals.

Then experiments were carried out with FAC formed in the pilot with the continuous renewal of PAC2 in order to compare with previous tests with PAC2 alone. For these tests, FAC was collected from the bleeding point of the Carbolus[®]P pilot. Then FAC was centrifuged and kept refrigerated before use. FAC was introduced in jar tests in spiked clarified-filtered water in its centrifuged form. Then 20–30 min stirring was applied depending on the tests. Tests named FAC1 and FAC2 correspond hereafter to two different CT values: 20 and 30 g/L min. It has to be underlined that these CT values are rather low compared with pilot values, which are usually maintained at around 80 g/L min.

A third test with a CT of 30 g/L min was conducted on raw water collected at the entrance of the DWTP and spiked with 500 ng/L of each pharmaceutical. This test is abbreviated to FAC3 later in the text.

After stirring, water was filtered with Whatman GF/C filters and stored in brown glass bottles before analysis within 48 h.

Jar tests analysis. Molecules (carbamazepine, sulfamethoxazole, iopromide and caffeine) were analyzed by:

- Liquid/solid extraction at neutral pH after addition of deuterated internal standards.
- Liquid chromatography/mass spectrometry in tandem (ESI⁺) analysis in reverse phase. The detection limit was 5 ng/L for each substance.

In order to assess the presence of natural organic matter (NOM), TOC and absorbance of UV spectra at 254 nm

(UA254) was measured on each sample. UA254 was determined using UV spectrophotometer Hach Lange UV-VIS DR5000 (50 mm optical path length quartz cell, acquisition step: 1 nm, scan speed: 1,200 nm/min) and TOC was measured by chemical oxidation (NF EN 1484 1997). **Q6**

RESULTS AND DISCUSSION

Sampling campaigns

Results for the pharmaceuticals from the three campaigns are shown in Figure 4. Boxes represent 25th percentile, median and 75th percentile of pharmaceutical concentrations and whiskers represent minimum and maximum concentrations. Pharmaceuticals are present throughout the basin with relatively high concentration levels, in urban areas as well as in agricultural watersheds. Five molecules, caffeine, oxazepam, iopromide, carbamazepine and sulfamethoxazole, representing four classes of pharmaceuticals, have been frequently determined in more than 50% of samples. The median concentrations ranged from 12 (trimethoprim) to 70 ng/L (iopromide). The maximum concentration was found for the contrast media product, iopromide, with a value of 2.5 µg/L, downstream of the WWTP of Vitre (51,500 inhabitants equivalent), one of the main cities of the watershed. This high concentration could be explained by the presence of hospital effluents in WWTP influents. High concentrations, above 1 µg/L, were

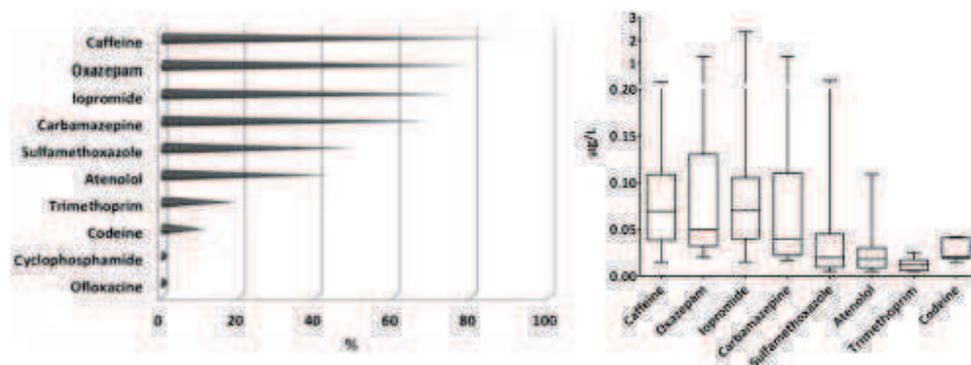


Figure 4 | Frequency of occurrence and concentration levels of pharmaceuticals.

also observed for carbamazepine and oxazepam, both representative of home medication.

Finally, as expected, the highest number of pharmaceuticals and the highest concentrations were found at sampling stations located downstream of the WWTP (results not shown here). This confirms that the main source of pharmaceuticals is WWTP effluent. In addition, molecules are also frequently determined in the downstream part of the basin and especially, in the resource of the DWTP (results not shown here). In addition, iopromide and caffeine have been detected once in the drinking water at, respectively, 35 and 20 ng/L. Thus there is a need for efficient treatment in DWTP in order to face high concentration levels of pharmaceuticals remaining in all resources. This is especially why a treatability study of the molecules (caffeine, iopromide, sulfamethoxazole and carbamazepine) has been carried out by adsorption process.

Removal of natural organic matter

TOC was analyzed only during experiments without pharmaceuticals because the sample was limited by the vessel volume (1 L) used during jar tests which is equal to the volume necessary for pharmaceuticals analysis. Therefore the NOM removal was assessed from the measurement of the absorbance at 254 nm (UA254) of each sample before and after treatment. Results are presented in Table 5. Δ UA254 represents the difference of UA254 before and after treatment, and similarly the difference of TOC (Δ TOC) was calculated for the test without pharmaceuticals.

It has to be underlined that between both experiments, with and without pharmaceuticals, the absorbance of clarified-filtered water was different, respectively 0.364 cm^{-1} (Blank1) and 0.502 cm^{-1} (Blank0). Seven days separate

both samplings and could explain this difference: Indeed, the quantity and nature of NOM could change rapidly. These changes of raw water quality could be reflected in the clarified water quality.

According to the difference of UA254, PAC2 is the most effective of the three PACs for NOM removal. Δ UA254 is greater for all FAC tests (from 0.102 to 0.147) than for all PAC ones (from 0.019 to 0.062) meaning that removal rate is multiplied by a factor of 2 or 3 with FAC. In addition, a CT of 30 g/L min (FAC2) leads to a better Δ UA254 (0.125 and 0.147) than for a CT of 20 g/L min (FAC1, 0.102 and 0.129). Thus higher CT allows improved NOM removal. These findings are confirmed by Δ TOC values, with a maximum for FAC2 (0.9). It has to be underlined that the industrial pilot plant usually used a CT of 80 g/L min for this NOM amount, i.e. two to three times greater than our jar test experiments. Thus NOM removal should be better. Finally, whatever the test, FAC is always more efficient than PAC for NOM removal.

Removal of pharmaceuticals

Clarification

According to Table 6, the clarification step appears to be rather inefficient for pharmaceuticals removal as the maximum removal rate reaches only 9.5% for iopromide. Similar results have been previously found in literature on these four molecules either with ferric chloride or with aluminum sulfate as coagulants (Ternes *et al.* 2002; Westerhoff *et al.* 2005; Kim *et al.* 2007; Vieno *et al.* 2007).

Thus a second specific treatment step is necessary for the removal of these four substances.

Pharmaceuticals adsorption on PAC

Average removal efficiencies are presented in Figure 5 for the four pharmaceuticals. Standard deviations of duplicates

Table 5 | Results of Δ UA254 and Δ TOC

	With pharmaceuticals Δ UA254	Without pharmaceuticals Δ UA254	Without pharmaceuticals Δ TOC
PAC1	0.019	0.032	0.2
PAC2	0.052	0.062	0.4
PAC3	0.040	0.044	0.3
FAC1	0.102	0.129	0.8
FAC2	0.125	0.147	0.9

Table 6 | Clarification removal efficiencies for pharmaceuticals

	Caffeine	Carbamazepine	Sulfamethoxazole	Iopromide
Removal rate (%)	3.5	8.5	6	9.5

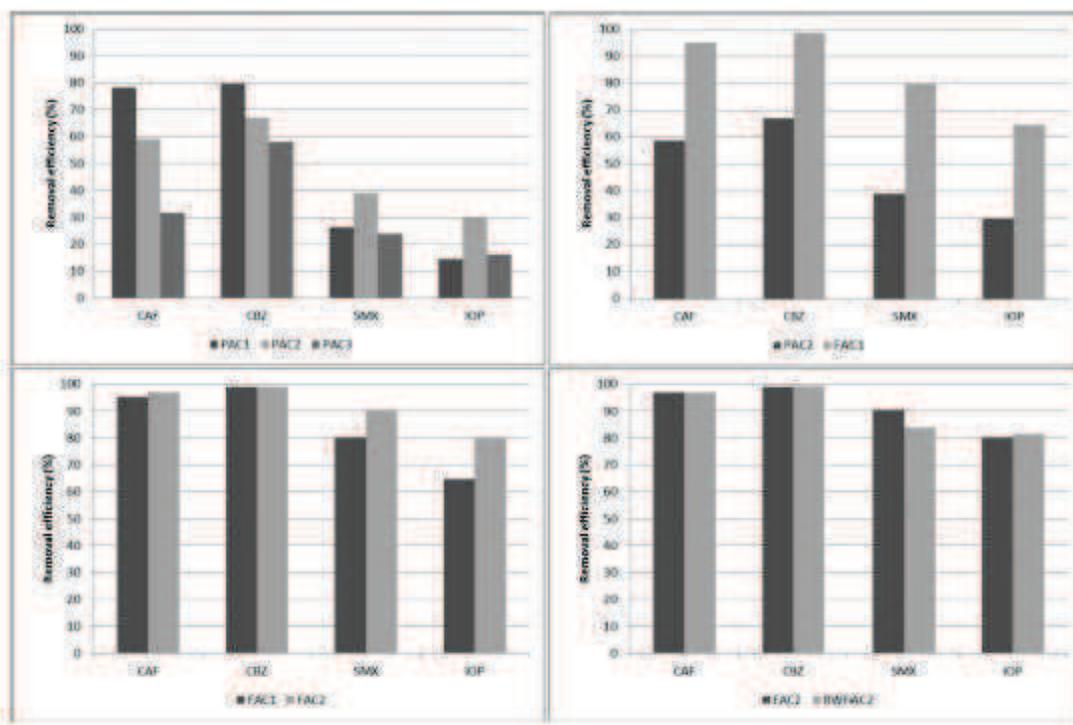


Figure 5 | Adsorption removal efficiencies (CAF: caffeine, CBZ: carbamazepine, SMX: sulfamethoxazole, IOP: iopromide).

are between 0 and 3% for caffeine and carbamazepine, 10% for sulfamethoxazole and 6% for iopromide. Carbamazepine and caffeine were well removed with PAC with a maximum removal rate of 80% whereas it was more difficult for sulfamethoxazole and iopromide with a maximum of 39%. Thus these two categories of molecules will be presented separately in the following sections.

Carbamazepine and caffeine. PAC1 is the most efficient for the removal of carbamazepine and caffeine. The use of 10 mg/L of PAC for 15 min allows removal of 80% of carbamazepine and 78% of caffeine (Figure 5), whereas PAC2 and PAC3 are less efficient with removal rates of, respectively, 59 and 32% for caffeine and 67 and 58% for carbamazepine.

The first explanation of this difference of adsorption could be related to the physicochemical characteristics of these two molecules. Carbamazepine is a neutral molecule at pH 7 with a medium molecular weight (236 g/mol) compared with other pharmaceuticals, and a $\log K_{ow}$ value (2.45) and a solubility (0.11 g/L) favorable to adsorption

(Table 1). Caffeine is also a neutral molecule at pH 7 with a medium molecular weight (194 g/mol) but is characterized by a higher solubility (21.60 g/L) and a $\log K_{ow}$ value close to zero corresponding to a less adsorbable molecule. These differences of characteristics seem to affect PAC3 more than others because its removal efficiency is only about 32% for caffeine compared with 68% for carbamazepine. In addition, PAC pore size could not be a decisive parameter for the removal efficiency of these molecules because of their similar molecular weight and volume (Figure 6).

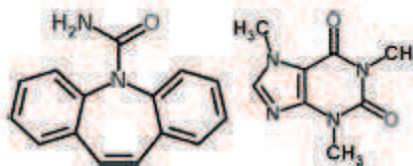


Figure 6 | Carbamazepine and caffeine structure.

The second explanation could be related to the porous structure of each PAC and the presence of NOM in water. For instance, PAC2 and PAC3, coming from the same supplier, are respectively micro-mesoporous and microporous. In addition, tests are performed with clarified-filtered water with a TOC value of 3 mg/L and this NOM could act as a competitor but could also block access to smaller pores (Newcombe & Dixon 2006). Thus microporous PAC3 becomes less suitable in the presence of NOM because of fewer available pores to adsorb micropollutants.

Finally, the adsorption differences between PAC1 and PAC2 could not be explained by the porous structure of each PAC because both are micro-mesoporous and quantification and distribution of pore size are not available.

Sulfamethoxazole and iopromide. Compared with carbamazepine and caffeine, the adsorption removal rates of sulfamethoxazole and iopromide on the three PACs are clearly lower. The maximum removal rates are obtained with PAC2, respectively 39 and 30% for sulfamethoxazole and iopromide, whereas removal rates obtained are respectively lower than 30 and 20% for PAC1 and PAC3. In addition, sulfamethoxazole is slightly more adsorbed than iopromide on the three PACs. The difference of adsorption performances between PAC2 and PAC3 seems to be governed by the presence of the most efficient mesopores on PAC2. Then for other differences, explanations could arise from the difference of physicochemical characteristics compared with caffeine and carbamazepine. Firstly, sulfamethoxazole presents an intermediate $\log K_{ow}$ value (0.89) and solubility (0.63 g/L) compared with carbamazepine and caffeine, and equivalent molecular weight (253 g/mol) and volume (173 cm³). But its pK_a (5.7) is more acidic and consequently sulfamethoxazole is negatively charged in solution at pH 7. Secondly, iopromide is characterized by a negative octanol-water partition coefficient (-2.05) and is present in neutral form in solution at pH 7, and clearly differs from the other three pharmaceuticals by its high molecular weight (791 g/mol) and volume (364 cm³) (Figure 7).

Finally, sulfamethoxazole especially differs by its dissociated form at pH 7, and iopromide by its steric hindrance. Regarding removal rates of sulfamethoxazole on PAC1 (27%) and on PAC2 (39%), functional groups on the PAC1 surface seem to be less favorable to the adsorption

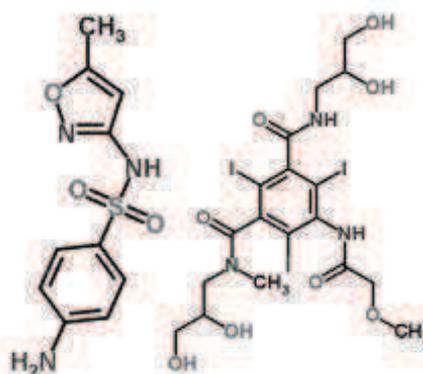


Figure 7 | Sulfamethoxazole and iopromide structures.

than those present on the PAC2 surface. Regarding the steric hindrance of iopromide, it can be assumed that the first factor limiting its adsorption on the three PACs is related to the presence and availability of sufficient large pores.

Conclusions for PAC. Firstly, the octanol-water partition coefficient could not be considered as a parameter for adsorption prediction in the case of the four target pharmaceuticals because it did not follow the trend of removal rates after contact by PAC.

Secondly, all these results are consistent with recent studies in the literature. Ternes *et al.* (2004) and Westerhoff *et al.* (2005) also found these two categories of pharmaceuticals: (i) neutral compounds with rather high $\log K_{ow}$ (between 2.4 and 6.4) are easily adsorbable, such as carbamazepine; and (ii) charged compounds or compounds with lower $\log K_{ow}$ (between -2.4 and 6.4) are less adsorbable, such as iopromide and sulfamethoxazole.

In addition, maximum removals achieved by Westerhoff *et al.* (2005) with a PAC dose of 5 mg/L and a contact time of 4 h, could be attained in our study with a PAC dose of 10 mg/L and a contact time of 15 min. But the PAC used was different from that in our study and there were no details on PAC structure, and therefore no conclusion could be drawn on this difference of efficiencies.

Finally, removal rates could be very variable, depending on the PAC nature and on the physicochemical characteristics of pharmaceuticals. Thus the use of a single PAC could not provide the same efficiency for all pharmaceuticals.

Pharmaceuticals adsorption on FAC

Average removal efficiencies of FAC are presented in Figure 5. Standard deviations of duplicates are between 0 and 2% for carbamazepine, caffeine and sulfamethoxazole and 6% for iopromide. In this second part, comparisons of PAC2 and FAC removal efficiencies have been carried out.

Carbamazepine and caffeine. FAC achieves removal rates of 99% for carbamazepine and 97% for caffeine compared with, respectively, 70 and 60% with PAC2 alone. In addition, these results are also better than those obtained with PAC1, the best PAC found for carbamazepine and caffeine removal. However, it is rather difficult draw conclusions about the factors responsible for these performance improvements. It could be either the mass effect of the FAC bed or the change of PAC surface characteristics by fluidization, coagulation and flocculation in the Carbo-plus[®]P process. In addition, these two compounds are well removed with a *CT* of 20 g/L min, a higher *CT* value leading to relatively low additional removal. The same findings were shown in the study with higher PAC dosages, conducted by Westerhoff et al. (2005).

Sulfamethoxazole and iopromide. Compared with PAC2, removal rates of sulfamethoxazole and iopromide double with FAC and could reach 60–90% depending on the *CT* value. Indeed, the influence of *CT* values is more important for these two compounds than for caffeine and carbamazepine. The increase of *CT* from 20 (FAC1) to 30 g/L min (FAC2) improves the performance, from 80 to 90% for sulfamethoxazole and from 60 to 80% for iopromide. Compared with that of the three PACs, the removals of sulfamethoxazole and iopromide by FAC are much higher.

Water matrix influence. It is well known that activated carbon efficiency is greatly reduced by the presence of NOM which competes for binding sites and can block pores within the activated carbon structure (Snyder et al. 2007a). To examine this, FAC was used on raw water of the DWTP with a TOC value of 5.7 mg/L. Results are presented in Figure 5 and compared with clarified-filtered water (TOC = 3 mg/L). No impact could be observed on the removal of carbamazepine, caffeine and iopromide whereas a slight reduction, from 90 to 83%, could be

observed for sulfamethoxazole. An explanation could arise from the charge of activated carbon, NOM and sulfamethoxazole. Indeed, activated carbon is positively charged whereas NOM is negatively charged (De Ridder et al. 2009) as is sulfamethoxazole (at pH 7) as mentioned above. Thus NOM and sulfamethoxazole compete for the binding sites of FAC and adsorption of sulfamethoxazole could be limited.

Conclusions for FAC. Removal rates with FAC are clearly better than with PAC for all target molecules. This is readily observable for sulfamethoxazole and iopromide with a multiplication by two of the removal rates, from 40 to 80%. Two assumptions could explain this difference of performances: (i) the fluidization, coagulation and flocculation of the activated carbon could modify its surface characteristics; and (ii) the concentrated FAC bed could lead to a mass effect. But further experiments should be carried out to confirm these two assumptions.

CONCLUSION

Pharmaceutical substances adsorption on PAC highlights two categories of compounds. The first category corresponds to neutral compounds with rather high $\log K_{ow}$, which are consequently easily adsorbable (carbamazepine and caffeine). The second category corresponds to charged compounds or compounds with lower $\log K_{ow}$, which are consequently less adsorbable (iopromide and sulfamethoxazole). Removal rates could be very variable, from 15 to 80%, depending on the PAC nature and on the physicochemical characteristics of pharmaceuticals, and use of a single PAC could not achieve the same removal efficiency for all pharmaceuticals.

On the other hand, all tests performed with FAC, corresponding to coagulated and flocculated PAC suspensions extracted from the Carbo-plus[®]P, show significantly better removal of all target pharmaceuticals than that with an equivalent renewal dose used for PAC tests alone. In addition, the increase of *CT* from 20 to 30 g/L min clearly improves sulfamethoxazole and iopromide removal. Two mechanisms could play a role in this difference of performances, the modification of PAC surface characteristics and the mass effect of the concentrated FAC bed. Further

experiments should be carried out to confirm these two assumptions.

REFERENCES

- Boleda, M. R., Gacéran, M. T. & Ventura, F. 2011 Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environ. Pollut.* **159**, 1584–1591.
- De Ridder, D. J., McConville, M., Verhulst, A. R. D., Van Der Aa, L. T. J., Heijnen, S. G. J., Verberk, J. Q. J. C., Rietveld, L. C. & Van Dijk, J. C. 2009 Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon. *Drinking Water Eng. Sci.* **2**, 57–62.
- Fent, K., Weston, A. A. & Caminada, D. 2006 Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* **76**, 122–159.
- Huerta-Fontela, M., Gacéran, M. T. & Ventura, F. 2008 Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6809–6816.
- Huerta-Fontela, M., Gacéran, M. T. & Ventura, F. 2011 Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* **45**, 1432–1442.
- Institut d'Aménagement de la Vienne 2005 Etude monographique des fleuves et grandes rivières de France (Monographic Study of Rivers in France). Report LAV, <http://www.cpb.asso.fr/documentation/1/etude-monographique/Vienne.pdf> [accessed 20 December 2011].
- Jones-Lepp, T. L. & Stevens, R. 2007 Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/sewage sludge: the interface between analytical chemistry and regulation. *Anal. Bioanal. Chem.* **387**, 1173–1183.
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J. & Snyder, S. A. 2007 Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* **41**, 1013–1021.
- Kümmer, K. 2009 The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use: present knowledge and future challenges. *J. Environ. Manage.* **90**, 2354–2366.
- Mompelat, S., Thomas, O. & Le Bot, B. 2011 Contamination level of human pharmaceutical products in French surface and drinking water. *J. Environ. Monit.* **13**, 2929–2939.
- Newcombe, G. & Dixon, D. (eds) 2006 *Interface Science in Drinking Water Treatment: Theory and Applications*. Academic Press, Oxford, UK.
- NF EN 1484 1997 Analyse de l'eau: Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD) (Water Analysis: Guidelines for Determination of Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC)).
- Observatoire eau Bretagne 2009 La qualité de l'eau potable en 2009 (Drinking Water Quality in 2009). Report OEB, <http://www.bretagne-environnement.org/Eau/Qualite-et-quantite/La-qualite-de-l-eau-potable> [accessed 20 December 2011].
- Official Journal of the European Community 1998 Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption (3 November 1998). <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L.1998.330.0032.0054.FR.PDF> [accessed 20 December 2011].
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C. & Yoon, Y. 2007a Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* **202**, 156–181.
- Snyder, S. A., Wert, E. C., Lei, H., Westerhoff, P. & Yoon, Y. 2007b Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Processes. AWWA Research Foundation Report, Denver, CO.
- Ternes, T. A. & Joss, A. 2006 *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micro-pollutants in Urban Water Management*. IWA Publishing, London.
- Ternes, T. A., Janex-Habibi, M. L., Knacker, T., Kreuzinger, N. & Siegrist, H. 2004 Posidon project: Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. EVK1-CT-2000-00047.
- Ternes, T. A., Meisenheimer, M., Mc Dowell, D., Sacher, F., Banch, H. J. & Haist-Gulde, B. 2002 Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3855–3863.
- Vieno, N. M., Härkki, H., Tuukkanen, T. & Kronberg, L. 2007 Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5077–5084.
- Wenzel, H., Larsen, H. F., Clauson-Kaas, J., Holbye, L. & Jacobsen, B. N. 2008 Weighing environmental advantages and disadvantages of advanced wastewater treatment of micro-pollutants using environmental life cycle assessment. *Water Sci. Technol.* **57**, 27–32.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. & Wert, E. 2005 Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6649–6663.

Q5

First received 13 July 2012; accepted in revised form 12 November 2012.

Annexe 4 : Fiches terrain

Lieu : Campagne Vilaine (11 points)

Équipe de prélèvements : Estelle, Dominique (mesures in situ), Sophie, Ianis et Stéphanie (Prélèvements)

Date : 29.06.2010

Conditions météorologiques : Soleil

Code	Heure	pH	O ₂ mg/L % satu	T°C	Conductivité μS/cm	Redox mV	Turbidité NTU	Commentaires (T °C Air)
M12	7h15	8,20	8,9 96,5	21,2	640	205,6	14	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge • Débit faible • Feuilles, brindilles et poussières en surface • Couleur eau prononcée • (14)
V8	8h30	7,90	9,4 108,5	20,7	502	207	17	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / rive gauche / perche et seau • Mesures berge • Débit faible • Eau plus claire • (19)
V5	9h40	7,10	8,3 93,6	20,8	486	245	15	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / aval / à pied (1^{er} pilier en venant du centre ville) • Mesures à pied (1^{er} pilier en arrivant du centre ville) • Faible niveau d'eau
V1	10h45	6,90	7,6 79,1	16,8	308	225	33	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge rive gauche • (28)
S14	11h50	8,75	14,6 167	21,2	678	191	13	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge rive gauche

Annexes

								<ul style="list-style-type: none"> • Nénuphars • (34)
V16	12h45	7,40	7,0 83,8	24,0	516	217	13	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seu • Mesures berge aval pont (en face resto / derrière buisson) • (34)
V18	15h20	7,50	9,5 123,3	26,7	459	231	16	<ul style="list-style-type: none"> • Ponton – sur bateau / amont / seu • Mesures sur bateau • Passage de bateaux • Travaux sur pont • Eau stagnante avec léger mouvement en sens inverse • (34)
O24	15h50	8,10	12,3 152,9	25,7	292	206	10	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seu • Mesures berge – ponton rive gauche
V25	16h45	8,15	12,7 160	26,2	387	220	11	<ul style="list-style-type: none"> • Ponton – rive gauche sur bateau / seu • Mesures sur bateau • Passage d'un bateau juste après prélèvement pour rinçage • (35)
V30	17h55	8,3	11,3 140	25,4	366	220	12	<ul style="list-style-type: none"> • Berge rive gauche / seu • Mesures berge • Un peu après entrée usine
V31	18h15	7,25	8,5 101,5	23,5	445	381	0	<ul style="list-style-type: none"> • Citerne / seu • Mesures dans citerne

Annexes

Lieu : 2^{ème} Campagne Vilaine (16/15 points)

Équipe de prélèvements : François, Julien, Estelle, Aude (mesures in situ), Sophie, Ianis et Stéphanie (Prélèvements)

Date : 07.09.2010 / 08.09.2010

Conditions météorologiques : Couvert / Beau temps avec averses intermittentes

Code	Heure	pH	O2 mg/L % satu	T°C	Conductivité µS/cm	Redox mV	Turbidité NTU	Commentaires (T °C Air)
I6	6h40	7.65	5.64 61.6	17.60	462	204.4	14.05	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge sous le pont • Fleurs d'eau • Camion arrêté à côté pendant le prélèvement • (18.6)
V7	7h30	7,70	6.48 71	17.10	533	203.8	16.78	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge amont droite • Feuilles mortes • Détritus sur les berges • (15.10/14.6)
F9	7h55	7,61	6.5 68.3	15.63	681	175.4	29.48	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge amont droite • Eau turbide • Feuilles mortes • (15.30/14.8)
V8	9h15	7.78	7,1 78,9	17,83	657	182.2	16.01	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / rive gauche bras droit / seau • Mesures berge rive gauche bras droit • (15.6/16.1)
M12	8h30	8,58	10.11 108.8	16.90	1071	154.3	13.30	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge rive gauche • Feuilles mortes / végétation aquatique

Annexes

								<ul style="list-style-type: none"> • (15.30)
M11	10h	7,83	3.42 36.4	15.88	1507	204.1	2.95	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge rive gauche • Lentilles et fougères d'eau • Vaches amont pont rive gauche • (15.06)
M10	10h30	7,67	4,51 46.9	15.330	505	195.8	19.25	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge aval pont rive droite • (15.28/16.1)
V5	11h30	7.99	8.46 91.9	17.12	483	202.1	15.48	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont / seau • Mesures berge aval pont rive gauche • Algues • (17.1/18.1)
V4	12h15	8,09	7.58 83.4	17.45	391	197.0	40.60	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures berge aval pont rive gauche • Nénuphars / Algues • (17.2/20.1)
V2	12h45	8,32	8.34 92.5	17.64	703	175.4	39.40	<ul style="list-style-type: none"> • Milieu du lit / seau • Mesures milieu du lit • Champ maïs rive droite • Petite pluie pendant le prélèvement • (18.1)
C3	13h50	8.15	8,19 86.4	16.68	335	141.9	15.330	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures dans seau sauf pour O2 du pont • Feuilles mortes • Faible niveau d'eau

Annexes

								<ul style="list-style-type: none"> • (19.2/19.2)
V1	14h40	7.52	5.62 58.8	16	360	191.9	17.70	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures berge amont pont rive droite • Pluie avant notre passage • Echelle limnimétrique • (16.7/20.5)
S14	15h50	8.25	6.20 68.1	17.89	1115	156.7	14.27	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures berge amont pont rive droite sauf pour O2 du pont • Pluie antécédante • (17.1/20.3)
V16	16h45	8.46	8.07 91.5	19.52	625	195	12.9	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures berge sous pont rive droite sauf pour conductivité dans seau • Quelques nénuphars • Pluie récente • (18.2)
V13	17h15	8.83	10.05 113.1	19.10	621	164.3	14.50	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures berge aval pont rive droite • Passage bateau • Feuilles / Nénuphars près des berges • (10.9)
S15	17h40	8.54	10.04 110.3	17.71	669	191	6.32	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures dans seau sauf pour O2 du pont • Feuilles / Lentilles d'eau • Pluie fine pendant prélèvement • (11.2)

Annexes

V17	7h30	7.6	4.37 48.3	18.1	602	206.5	35.4	<ul style="list-style-type: none"> • Quai / Amont pont-rive gauche / seau + bottes • 12.6
Af20	8h30	7.25	6.10 63.4	15.1	344	201	14.8	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures berge aval pont rive droite • Lentilles / Nénuphars (pas beaucoup aval) • Beaucoup d'arbres sur rives • ! Trous sur pont • 10.8
O19	9h30	7.2	8.1 88.3	17.5	413	224	3.7	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures ponton aval pont rive droite • Passage de 2 bateaux (un avant et un après le nettoyage) • Fleurs d'eau sur les berges • 15.8
V18	10h30	7.5	6.6 73.8	18.9	565	219	16.8	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / Rive gauche / perche + bécher • Mesures au même endroit • Algues au bord des berges • Prélèvements entre les algues à 2-3 m du bord • 18.9
O21	11h40	7.4	7.3 81.3	18.9	427	216	11.6	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures berge amont pont rive droite • Quelques feuilles • 19.5
Ar22	12h	6.6	4.1 43.9	18.1	345	234	10.8	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seau • Mesures berge amont pont rive gauche • Fleurs d'eau • Arbres sur la rive près prélèvement

Annexes

								<ul style="list-style-type: none"> • Débit faible • 20.2
O23	12h30	7.3	6.64 73.9	18.8	432	217	15.0	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / Rive droite / Perche + bêche • Mesures au même endroit • Un prélèvement refait après 5 min car oubli d'un flacon • Carrières à proximité • 19.8
O24	13h	7.3	5.8 83.4	19.1	451	270	7.2	<ul style="list-style-type: none"> • Pont/ Amont / seu • Mesures amont ponton rive droite • Courte averse pendant le nettoyage, avant le prélèvement • 20.5
V25	14h40	8.4	10.44 119.9	19.9	464	234	11.8	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / Rive droite / Perche + bêche • Mesures au même endroit • Quelques algues • Eau claire • Vent / Pas mal de courant • 22
V27	15h05	7.9	8.3 94	19.6	441	240	58.5	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / Rive droite / Perche + bêche • Mesures au même endroit • Passage d'un bateau pendant le remplissage du flacon de 2L verre brun bouchon verre • Vent • 20
Is26	15h45	7.6	6 64.8	18.4	275	463	57	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / Rive droite / Perche + bêche • Mesures au même endroit • Bouteilles de bière dans l'eau (aval) • Plantes d'eau le long des berges

Annexes

								<ul style="list-style-type: none"> • Retour d'eau de La Vilaine (?) • Vent • 21.6
V28	16h40	8.4	9.82 112.7	20.4	419	261	25.5	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / Rive droite / Perche + bécher • Mesures au même endroit • Passage bateau rive gauche • Algues sur les bords des berges • Odeur d'iode • Vent • 23
V29	17h40	8.2	9.03 102.5	19.8	589	252	15	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / Rive droite / Perche + bécher • Mesures au même endroit • 21
V30	18h15	8.68	9.99 112.9	19.6	767	250	10.5	<ul style="list-style-type: none"> • Berge / Rive gauche / Seau • Mesures au même endroit • Niveau d'eau plus haut que la première campagne • Beaucoup de branches à couper pour accéder au site • Vent • 20.5
V31	18h45	7.6	9.01 101.9	19.3	799	449	0.2	<ul style="list-style-type: none"> • Prélèvements et mesures dans cuves • 21.5

Annexes

Lieu : 3^{ème} campagne Vilaine

Équipe de prélèvements : Ianis et Lotfi (Prélèvements et mesures in situ), Ianis et Aude

Date : 29.03.2011 et 30.03.2011

Conditions météorologiques : Couvert, pluie fine, quelques éclaircies

Lieu prélèvement	Heure	pH	O ₂ mg/L % satu	T°C	Conductivité μS/cm	Redox mV	Turbidité NTU	Commentaires (T °C Air)
V8	8h35	7.75	11.34 108.4	12.35	472	203	13.5	<ul style="list-style-type: none"> • Ponton / amont /seau • Mesures seau • Pluie modérée, pas de débris, pas de vent • 10.7°C
V7	9h15	7.94	11.26 106.6	11.8	431	217.3	13.3	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures seau • Pluie faible, quelques débris • 11°C
I6	9h50	7.7	10.47 99.3	11.7	402	219.3	13.3	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berge / rive droite • Débris (pelouse tondue) • 11.3°C
V5	10h30	7.72	10.82 102.9	11.9	487	235.5	13.3	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures seau • Pluie faible / odeur de fumier / rejet en aval • 11.7°C
V4	11h15	7.53	9.52 91.2	12.06	399	240	15.5	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures seau • Eclaircies (pluie fine), quelques débris
C3	12h45	7.4	10.44 99.8	12	278	236	6.4	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berges / rive gauche

Annexes

								<ul style="list-style-type: none"> • Pas de pluie / éclaircie • 15.9°C
V2	13h30	8.15	12.1 115.6	12.6	581	221	10.5	<ul style="list-style-type: none"> • Milieu du lit • Mesures milieu du lit • Mousse en aval / faible bruine • 14.5°C
V1	14h15	7.6	11.52 107.7	10.95	305.5	240.7	18.6	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berges / rive gauche • Odeur de fumier / pluie fine • 12.7°C
V17	8h05	8.87	10.36	10.2	464	160.6	20.5	<ul style="list-style-type: none"> • Perche / berge / rive gauche • Mesures berge rive gauche • Temps couvert / faible débit / feuilles / mousse • 11°C
Af20	9h30	7.8	10.11	11.4	291	206.2	22.5	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berges / rive droite • Temps couvert / faible débit • 10.4°C
O19	10h30	7.38	11.3	11.5	307	181	7.5	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berges / rive amont gauche • Faible débit / pluie fine • 11.2°C
O21	11h15	7.65	10.65	11.8	201	202	15.5	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berges / rive amont gauche • Temps gris / faible débit • 13.1°C

Annexes

Ar22	11h30	7.45	11.7 99.4	11.79	232	242.9	10.5	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berges / rive amont gauche • Temps couvert / feuilles / faible débit
O23	12h15	7.46	10.38 98.1	11.67	291	257	8.1	<ul style="list-style-type: none"> • Perche / berge / rive droite • Mesures berges / rive gauche • Faible débit • 11°C
O24	12h25	7.42	10.6 101.3	11.5	301	245	8.5	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berges / ponton / rive amont droite • 11.5°C
V18	13h	8.6	11.79 112.2	12	433	210	25.5	<ul style="list-style-type: none"> • Pont / amont /seau • Mesures berges / rive amont gauche • Temps couvert / eau brune • 14°C

Annexes

Lieu : Campagne Pluie Vilaine

Équipe de prélèvements : Ianis/Estelle, Stéphanie

Date : 10.04.2012

Conditions météorologiques : Couvert (deux premiers points) puis soleil

Lieu prélèvement	Heure	pH	O ₂ mg/L % satu	T°C	Conductivité μS/cm	Redox mV	Turbidité NTU	Commentaires (T °C Air)
M10	9h36	6.95	8.83 81%	10.8	352	120	17	<ul style="list-style-type: none"> • Photos : 1 amont/ 1 aval • Pas de débit
M12	10h20	7.92	10.5 99%	12	554	135	18	<ul style="list-style-type: none"> •
V8	10h54	8.0	9.85 94%	12.6	470	236	26	<ul style="list-style-type: none"> •
V31 (glacière inversée avec V30)	8h40	7.90	10.29 99%	12.3	357	206	10	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=9.7°C • Quelques gouttes pendant le prélèvement • Mesures dans le seau • Rejet en aval du prélèvement
V30	9h15	7.99	10.9 106%	12.5	407	550	0.27	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=12.4°C • Mesures et prélèvements dans la citerne de chloration
V29	10h25	8.01	10.05 97%	12.3	360	237	9	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=11°C • 3 photos • Mesures in situ
V28 (remplacé par Is26)	11h15	7.50	8.5 80%	11.6	335	206	140	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=12.3°C • 3 photos • Vannes fermées • Eau foncée

Annexes

V27	12h	8.0	10.8 105%	12.8	345	204	18	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=12.9°C • 2 photos • Vent
V25	13h	7.9	10.2 100%	13.6	333	180	12	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=24.3°C • 3 photos • Soleil/vent
O23	13h30	8.5	11.8 115%	13.0	292	188	15	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=14.8°C • 3 photos
O24	14h	8.4	11.8 115%	12.8	294	199	13	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=15.8°C • 2 photos • Mesures dans le seau
V18	15h	7.7	8.5 85%	14.0	400	180	8	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=15.5°C • 2 photos • Prélèvements et mesures du ponton • Vent/ fort courant
O19	15h30	8.3	11.4 110%	12.6	297	186	6	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=18°C • Soleil • 2 photos • Trop de vent => impossible de prélever du pont • Mesures et prélèvements du ponton (bateau à quai)

Annexes

Lieu : Campagne Pluie Vilaine 2

Équipe de prélèvements : Ianis, Stéphanie

Date : 26.04.2012

Conditions météorologiques :

Lieu prélèvement	Heure	pH	O ₂ mg/L % satu	T°C	Conductivité μS/cm	Redox mV	Turbidité NTU	Commentaires (T °C Air)
M10	17h30	7.27	9.51 90%	11.6	259	209	92	<ul style="list-style-type: none"> Eclaircies / vent Débit fort Eau turbide
M12	16h45	7.04	9.42 89%	11.9	270	202	47	<ul style="list-style-type: none"> Eclaircies / vent Débit fort Eau turbide
V8	16h10	7.2	9.66 93%	12.5	290	159	36	<ul style="list-style-type: none"> Ciel gris / vent Eau colorée
V31	8h50	8.1	10.55 100%	12.1	397	395	0.17	<ul style="list-style-type: none"> Cuve pleine Mesures seau
V30	8h30	8.25	10.54 99%	11.4	330	238	20	<ul style="list-style-type: none"> Vent Mesures seau Niveau bas Eau plus foncée que le 10.04
V29	9h45	8	10.53 99	12.1	325	233		<ul style="list-style-type: none"> Ta=12°C 2 photos Vent Niveau bas Plus foncée que le 10.04
Is26	10h30	7.2	7.42 70%	12.1	291	238		<ul style="list-style-type: none"> Vent Mesures seau

Annexes

								<ul style="list-style-type: none"> Niveau bas Vannes ouvertes
V27	10h50	7.4	9.57 90%	11.8	292	250	25	<ul style="list-style-type: none"> Couvert / vent / petite pluie au moment des mesures Mesures seau Eau plus foncée que le 10.04 3 photos
V25	11h15	7.2	9.59 89%	11.3	280	259	25	<ul style="list-style-type: none"> Ta=11°C 3 photos Pluie/vent Prélèvement ponton Mesures seau Eau plus foncée que le 10.04
O23	11h40	6.9	9.63 90%	11.5	224	254		<ul style="list-style-type: none"> Ta=11°C 3 photos Couvert/soleil Mesures seau Eau plus foncée que le 10.04
O24	12h	6.85	9.68 90%	11.6	>500	235		<ul style="list-style-type: none"> Couvert/soleil 2 photos Mesures seau
V18	14h50	7.4	9.15 87%	12.7	300	260		<ul style="list-style-type: none"> Soleil / vent 3 photos Prélèvements ponton et mesures seau Eau trouble
O19	15h40	7.4	10 97%	12.5	>500	260		<ul style="list-style-type: none"> Ta=16°C Vent / Soleil

Annexes

								<ul style="list-style-type: none"> • 2 photos • Mesures seau et prélèvements ponton (bateau à quai)
--	--	--	--	--	--	--	--	---

Lieu : Campagne Pluie Vilaine 3

Équipe de prélèvements : Stéphanie et Jean

Date : 09.10.2012

Conditions météorologiques : nuageux et pluie par intermittence

A noter : toutes les mesures ont été faites dans le seau

Lieu prélèvement	Heure	pH	O ₂ mg/L % satu	T°C	Conductivité µS/cm	Redox mV	Turbidité NTU	Commentaires (T °C Air)
V5	8h40	8.76	8.93 83.9	16.01	317	145	80	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=17.3°C • Ecluse ouverte (courant) • Beaucoup de passage sur la route
V8	9h40	8.40	8.71 83.8	16.35	325	126.6	32	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=17.9°C • Eau marron • Feuilles • Amont barrage • Prélèvement à la perche
M12	10h00	7.83	8.23 78.7		704	137.3	22	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=18.3°C
M10	10h46	7.93	8.57 82.9	15.73	593	138.1	20	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=19.3°C • Feuilles • Courant
O19	12h00	8.02	8.71 84.6	16.38	316	159.7	6	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=20.5°C • Feuilles
V18	14h15	8.16	8.23	16.63	501	170.9	24	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=17.7°C

Annexes

			78.5					<ul style="list-style-type: none"> • Forte pluie • Lentilles d'eau sur les berges • Prélèvement direct du ponton
O23	15h00	7.99	8.24 81.1	16.41	328	203.6	17	<ul style="list-style-type: none"> • Prélèvement berge / perche • Pluie
O24	15h20	7.91	8.36 82.1	16.56	333	187.2	13	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=18.3°C
V25	15h56	7.85	8.32 86.4	17	425	175.4	9	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=19.1°C • Prélèvement berge • Feuilles
V27	16h53	7.86	7.30 75.2	16.68	429	174	11	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=19.8°C • Prélèvement ponton près du pont de Cran • Jussi + lentilles et bateaux échoués sur la berge
Is26	17h14	7.68	7.64 81.4	18.33	338	170	32	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=18.1°C • Vannes fermées • Vent / pluie fine • Morceau de fer sur berge
V29	18h09	7.69	8.49 83	17.17	390	189.7	6	<ul style="list-style-type: none"> • Ta=17.7°C • Mesure in situ • Prélèvement à la perche • Au port de la Roche-Bernard au bout du ponton
V30	18h48	7.90	7.86 82	17.27	396	180.9	9	<ul style="list-style-type: none"> •
V31	19h10	7.60	9.59 99.8	17.28	441	587	0	<ul style="list-style-type: none"> • Cuve de stockage eau chlorée

Annexe 5 : Nomenclature Corinne Land Cover

1 Territoires artificialisés

11 Zones urbanisées

111 Tissu urbain continu

Espaces structurés par des bâtiments. Les bâtiments, la voirie et les surfaces artificiellement recouvertes couvrent la quasi-totalité du sol. La végétation non linéaire et le sol nu sont exceptionnels.

112 Tissu urbain discontinu

Espaces structurés par des bâtiments. Les bâtiments, la voirie et les surfaces artificiellement recouvertes coexistent avec des surfaces végétalisées et du sol nu, qui occupent de manière discontinue des surfaces non négligeables.

12 Zones industrielles ou commerciales et réseaux de communication

121 Zones industrielles ou commerciales

Zones recouvertes artificiellement (zones cimentées, goudronnées, asphaltées ou stabilisées : terre battue, par exemple), sans végétation occupant la majeure partie du sol. Ces zones comprennent aussi des bâtiments et / ou de la végétation.

122 Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés

Autoroutes, voies ferrées, y compris les surfaces annexes (gares, quais, remblais). Largeur minimale prise en compte : 100 m.

123 Zones portuaires

Infrastructures des zones portuaires, y compris les quais, les chantiers navals et les ports de plaisance.

124 Aéroports

Infrastructures des aéroports : pistes, bâtiments et surfaces associées.

13 Mines, décharges et chantiers

131 Extraction de matériaux

Extraction de matériaux à ciel ouvert (sablères, carrières) ou d'autres matériaux (mines à ciel ouvert). Y compris gravières sous eau, à l'exception toutefois des extractions dans le lit des rivières.

132 Décharges

Décharges et dépôts des mines, des industries ou des collectivités publiques.

133 Chantiers

Espaces en construction, excavations et sols remaniés.

14 Espaces verts artificialisés, non agricoles

141 Espaces verts urbains

Espaces végétalisés inclus dans le tissu urbain. Y compris parcs urbains et cimetières avec végétation.

142 Equipements sportifs et de loisirs

Infrastructures des terrains de camping, des terrains de sport, des parcs de loisirs, des golfs, des hippodromes... y compris les parcs aménagés non inclus dans le tissu urbain.

2 Territoires agricoles

21 Terres arables

211 Terres arables hors périmètres d'irrigation

Céréales, légumineuses de plein champ, cultures fourragères, plantes sarclées et jachères. Y compris les cultures florales, forestières (pépinières) et légumières (maraîchage) de plein champ, sous serre et sous plastique, ainsi que les plantes médicinales, aromatiques et condimentaires. Non compris les prairies.

212 Périmètres irrigués en permanence

Cultures irriguées en permanence ou périodiquement, grâce à une infrastructure permanente (canal d'irrigation). Une grande partie de ces cultures ne pourrait pas être cultivée sans l'apport artificiel d'eau. Non compris les surfaces irriguées occasionnellement.

213 Rizières

Surfaces aménagées pour la culture du riz. Terrains plats avec canaux d'irrigation. Surfaces régulièrement recouvertes d'eau.

22 Cultures permanentes

221 Vignobles

Surfaces plantées de vignes.

222 Vergers et petits fruits

Parcelles plantées d'arbres fruitiers ou d'arbustes fruitiers : cultures pures ou mélange d'espèces fruitières, arbres fruitiers en association avec des surfaces toujours en herbe. Y compris les châtaigneraies et les noiseraies.

223 Oliveraies

Surfaces plantées d'oliviers, y compris oliviers et vignes sur la même parcelle.

23 Prairies

231 Prairies

Surfaces enherbées denses de composition floristique composées principalement de graminacées, non incluses dans un assolement. Principalement pâturées, mais dont le fourrage peut être récolté mécaniquement. Y compris des zones avec haies (bocages).

24 Zones agricoles hétérogènes

241 Cultures annuelles associées aux cultures permanentes

Cultures temporaires (terres arables ou prairies) en association avec des cultures permanentes sur les mêmes parcelles.

242 Systèmes cultureux et parcellaires complexes

Juxtaposition de petites parcelles de cultures annuelles diversifiées, de prairies et / ou de cultures permanentes complexes.

243 Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par des espaces naturels importants

Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par de la végétation naturelle.

244 Territoires agroforestiers

Cultures annuelles ou pâturages sous couvert arboré composé d'espèces forestières.

3 Forêts et milieux semi-naturels

31 Forêts

311 Forêts de feuillus

Formations végétales principalement constituées par des arbres, mais aussi par des buissons et arbustes, où dominant les espèces forestières feuillues.

312 Forêts de conifères

Formations végétales principalement constituées par des arbres, mais aussi par des buissons et arbustes, où dominant les espèces forestières de conifères.

313 Forêts mélangées

Formations végétales principalement constituées par des arbres, mais aussi par des buissons et arbustes, où ni les feuillus ni les conifères ne dominant.

32 Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée

321 Pelouses et pâturages naturels

Herbages de faible productivité. Souvent situés dans des zones accidentées. Peuvent comporter des surfaces rocheuses, des ronces et des broussailles.

322 Landes et broussailles

Formations végétales basses et fermées, composées principalement de buissons, d'arbustes et de plantes herbacées (bruyères, ronces, genêts, ajoncs, cytises, etc.)

323 Végétation sclérophylle

Végétation arbustive persistante, aux feuilles relativement petites, coriaces et épaisses. Y compris maquis et garrigues. Maquis: associations végétales denses composées de nombreux arbrisseaux qui couvrent les terrains siliceux acides en milieu méditerranéen. Garrigues : associations buissonnantes discontinues des plateaux calcaires méditerranéens. Elles sont souvent composées de chênes kermès, d'arbousiers, de lavande, de thym et de cistes blancs. Quelques arbres isolés peuvent être présents.

324 Forêts et végétation arbustive en mutation

Annexes

Végétation arbustive ou herbacée avec arbres épars. Formations pouvant résulter de la dégradation de la forêt ou d'une re-colonisation / régénération par la forêt.

33 Espaces ouverts, sans ou avec peu de végétation

331 Plages, dunes et sables

Les plages, les dunes et les étendues de sable ou de galets du milieu littoral et continental, y compris les lits mineurs des rivières à régime torrentiel.

332 Roches nues

Éboulis, falaises, rochers, affleurements.

333 Végétation clairsemée

Comprend les steppes, toundras et "bad lands" (zones sèches avec peu de végétation et présence de roches nues). Végétation éparse de haute altitude.

334 Zones incendiées

Zones affectées par des incendies récents. Les matériaux carbonisés étant encore présents.

335 Glaciers et neiges éternelles

Surfaces couvertes par des glaciers ou des neiges éternelles.

4 Zones Humides

41 Zones humides intérieures

411 Marais intérieurs

Terres basses généralement inondées en hiver et plus ou moins saturées d'eau en toutes saisons.

412 Tourbières

Terrains spongieux humides dont le sol est constitué principalement de mousses et de matières végétales décomposées. Tourbières exploitées ou non.

42 Zones humides maritimes

421 Marais maritimes

Terres basses avec végétation, situées au-dessus du niveau de marée haute, susceptibles cependant d'être inondées par les eaux de mer. Souvent en voie de colmatage, colonisées petit à petit par des plantes halophiles (vivant en milieu salé).

422 Marais salants

Salines actives ou en voie d'abandon. Parties des marais maritimes mises en exploitation pour la production de sel par évaporation. Les marais salants se distinguent nettement du reste des marais par leurs parcellaires d'exploitation et leur système de digues.

423 Zones intertidales

Étendues de vase, de sable ou de rochers généralement sans végétation, comprises entre le niveau des hautes et des basses eaux.

5 Surfaces en eau

51 Eaux continentales

511 Cours et voies d'eau

Cours d'eau naturels ou artificiels qui servent de chenal d'écoulement des eaux. Y compris les canaux. Largeur minimale de prise en compte : 100 mètres.

512 Plans d'eau

Étendues d'eau, naturelles ou artificielles, de plus de 25 hectares.

52 Eaux maritimes

521 Lagunes littorales

Étendues d'eau salée ou saumâtre sans végétation, séparées de la mer par des avancées de terre ou autres topographies similaires. Ces surfaces en eau peuvent être mises en communication avec la mer à certains endroits ponctuels, soit de façon permanente, soit de façon périodique à certains moments de l'année.

522 Estuaires

Parties terminales à l'embouchure des fleuves, subissant l'influence des eaux marines.

523 Mers et océans

Zones au-delà de la limite des plus basses marées.

Annexe 6 : Statistiques sur l'élevage et les cultures en Bretagne

Le tableau présente les statistiques concernant l'élevage et les différentes surfaces agricoles (utiles, céréales, oléagineux et protéagineux) bretons (Agreste Bretagne, 2010). Le cheptel présent en fin d'année correspond à l'effectif des animaux présents sur l'exploitation au bout d'une année d'élevage alors que la production par tête correspond au nombre de têtes commercialisées dans l'année.

CATEGORIES	BRETAGNE
SAU (ha)	1 653 063
Céréales (ha)	567 745
Oléagineux (ha)	36 923
Protéagineux (ha)	15 650
Cheptel bovin	
• Présents en fin d'année	2 058 139
• Production par tête	712 203
Cheptel porcin	
• Présents en fin d'année	8 241 490
• Production par tête	14 512 610
Cheptel ovin	
• Présents en fin d'année	88 439
• Production par tête	95 189
Cheptel caprin	
• Présents en fin d'année	27 903
• Production par tête	24 505
Volailles	
• Présents en fin d'année	68 003 000
• Production par tête	
○ Volailles de chair	352 874 000
○ Volailles grasses	1 198 000

Annexe 7 : La Directive nitrates et ses programmes d'action

La Directive nitrate du 12 décembre 1991 (Directive 91/676/CEE, 1991) définit les mesures et actions nécessaires à une bonne maîtrise de la fertilisation azotée et à une gestion adaptée des terres agricoles pour éviter une trop importante contamination des eaux. En effet, les impacts négatifs d'une mauvaise maîtrise sont en particulier causés par le nitrate, l'ammoniac et le protoxyde d'azote. Ces formes d'azote ont pour conséquence une dégradation de la qualité des eaux (nitrate), une augmentation de l'eutrophisation (nitrate et ammoniac), une réduction de la biodiversité en favorisant les espèces nitrophiles (nitrate et ammoniac), ainsi qu'une contribution à l'effet de serre (protoxyde d'azote) et à l'acidification des sols (ammoniac) (Parnaudeau, 2012).

Ainsi les mesures et actions de la Directive nitrate visent à limiter ces fuites d'azote à un niveau compatible avec les objectifs de restauration et de préservation, pour le paramètre nitrate, de la qualité des eaux superficielles et souterraines en zone vulnérable (Décret du 27 août 1993, 1993). Une zone vulnérable est une zone où les valeurs limites européennes de concentration en nitrate (fixées par la Directive 91/676/CEE) dans les eaux superficielles destinées à la production d'eau potable sont dépassées (> 50 mg/L) ou menacent de l'être. La totalité des territoires du bassin versant de la Vilaine est en zone vulnérable. Dans toute la zone, la Directive nitrate impose un programme d'action de réduction de la pollution des eaux par les nitrates d'origine agricole encadré par l'Etat, les Agences de l'Eau et l'ONEMA, tant que le bon état écologique n'est pas atteint du point de vue des taux de nitrate. Chaque zone vulnérable doit respecter un code de bonnes pratiques agricoles national mais adapté au contexte local (Arrêté du 22 novembre 1993). En juillet 1997, le premier programme d'action « Directive nitrate » voit le jour. Depuis, les programmes se sont succédés. C'est le quatrième, paru en septembre 2009, qui est actuellement en vigueur. Le prochain programme, soit le cinquième, sera applicable à partir du 1er juillet 2013. Depuis le début de l'année 2010, la France s'est aussi engagée dans une vaste réforme de son dispositif réglementaire « nitrates ». Cette réforme comprend un programme d'actions national qui fixera le socle réglementaire commun aux 74 départements français concernés par des zones vulnérables. Parallèlement, les programmes d'actions départementaux actuels évolueront vers des programmes d'actions régionaux qui préciseront, de manière

Annexes

proportionnée et adaptée à chaque territoire, les actions supplémentaires nécessaires à l'atteinte des objectifs de reconquête et de préservation de la qualité des eaux vis-à-vis de la pollution par les nitrates (Ministère de l'Écologie, 2011). L'ensemble de la réforme sera pleinement opérationnel mi 2013 avec l'entrée en vigueur du cinquième programme d'action. Le calendrier retenu concilie au plus juste l'exigence d'évolutions réglementaires immédiates souhaitées par la Commission européenne et les temps de concertation, d'évaluation et de participation du public, préalables et indispensables à l'élaboration et à la mise en œuvre de telles évolutions. Ainsi, le décret du 10 octobre 2011 (Décret n°2011-1257, 2011) a d'ores et déjà permis de réorganiser l'architecture du programme d'action et de créer des comités d'experts en région, appelés « groupes régionaux d'expertise nitrates ». Les principales mesures du programme d'action national sont définies par l'arrêté du 19 décembre 2011 relatif au programme d'actions national à mettre en œuvre dans les zones vulnérables afin de réduire la pollution des eaux par les nitrates d'origine agricole (Arrêté du 19 décembre 2011). Le dispositif reste à compléter en ce qui concerne le contenu des programmes d'actions régionaux. Ces programmes régionaux comporteront des actions renforcées du programme d'actions national et des actions spécifiques dans les zones où les enjeux de reconquête de la qualité des eaux sur le paramètre nitrates sont particulièrement importants, dénommées dans le décret « zones atteintes par la pollution ».

Annexe 8 : Statistiques descriptives des données historiques

	V1 (2002-2010)					V5 (1997-2010)					V8 (1997-2006)					M12 (2002-2009)				
	N	Min	Moy	Méd	Max	N	Min	Moy	Méd	Max	N	Min	Moy	Méd	Max	N	Min	Moy	Méd	Max
P2	67	0,00	5,83	3,40	33,20	89	0,00	6,57	3,40	39,80	76	0,00	5,83	3,10	34,60	91	0,00	5,34	3,00	23,80
P5	67	0,00	10,85	7,80	41,60	89	0,00	12,51	8,80	65,80	76	0,00	12,25	8,30	45,10	91	0,00	10,86	8,80	41,60
P10	67	0,00	19,02	15,60	50,80	89	0,20	21,64	18,80	85,80	76	0,00	22,10	19,60	76,10	91	0,40	20,66	18,80	68,40
P30	67	9,60	55,37	50,40	135,40	89	9,60	60,12	56,00	137,80	76	9,60	59,58	55,60	138,80	91	12,60	56,43	50,20	136,50
2HAT						27	0,01	0,04	0,05	0,07						79	0,01	0,06	0,05	0,22
TRIC	46	0,01	0,06	0,02	0,70						41	0,02	0,03	0,03	0,07	80	0,01	0,04	0,03	0,37
GLYP	43	0,04	0,14	0,07	0,73	49	0,04	0,14	0,07	0,93	37	0,07	0,20	0,15	0,86	29	0,05	0,21	0,14	1,20
ISOP	67	0,01	0,04	0,03	0,38	87	0,01	0,06	0,03	0,49	76	0,02	0,11	0,04	0,87	91	0,01	0,11	0,04	1,00
DIU						88	0,01	0,05	0,04	0,85	76	0,01	0,13	0,07	1,20	91	0,01	0,07	0,04	0,43
MEC OP						60	0,02	0,04	0,04	0,20	41	0,01	0,03	0,02	0,12	80	0,01	0,04	0,02	0,28
AMP A	43	0,07	0,24	0,10	2,50	49	0,07	0,40	0,32	1,60	37	0,07	1,15	0,96	4,50	28	0,07	1,18	0,85	4,60
AT	67	0,01	0,12	0,01	2,10	88	0,01	0,10	0,01	1,29	76	0,01	0,16	0,08	1,50	91	0,01	0,06	0,03	0,65
Atdes	46	0,01	0,02	0,01	0,07	76	0,01	0,03	0,01	0,25	76	0,01	0,05	0,04	0,30	80	0,01	0,02	0,01	0,10
NH4	60	0,02	0,08	0,05	0,40	86	0,01	0,11	0,09	0,49	61	0,01	0,31	0,21	2,53	91	0,02	0,09	0,06	0,31
NK	61	0,35	1,09	0,90	2,90	87	0,35	1,40	1,20	9,21	61	0,60	1,51	1,40	3,40	91	0,30	1,10	1,10	3,60
COD	61	3,30	6,90	6,60	12,30	87	4,20	7,30	7,30	11,00	61	3,70	7,31	7,40	11,00	91	3,10	7,51	7,50	12,00
ChIA	47	1,00	8,15	6,00	36,00	66	1,00	20,67	14,50	171,00	49	1,00	27,58	24,00	84,20					
Cond	64	190,50	290,70	282,50	478,00	87	150,00	380,40	383,00	503,00	61	302,00	437,40	426,00	677,40	80	8,50	507,30	442,00	1092,00
Q	67	0,00	0,46	0,19	3,22	89	0,79	6,90	2,68	52,40	76	0,93	8,06	3,33	52,30	91	0,02	2,76	1,03	26,90
MES	61	2,00	20,51	10,00	243,00	87	5,00	20,75	15,00	140,00	60	6,50	24,81	17,25	260,00	91	3,00	16,94	13,00	91,00
NO3	60	5,00	25,56	23,75	52,00	86	1,80	19,52	18,15	47,00	61	2,10	17,71	15,90	40,70	81	1,30	20,75	22,50	48,70
PO4	60	0,02	0,13	0,11	0,38	86	0,02	0,18	0,15	0,58	61	0,12	0,36	0,28	1,50	91	0,02	0,26	0,23	0,64

Annexes

O2D	65	4,73	9,38	9,33	14,40	86	6,62	9,64	9,30	14,30	61	5,53	9,91	9,80	14,30	91	5,24	9,66	9,40	16,30
pH	64	6,26	7,42	7,48	8,10	86	6,65	7,48	7,50	9,00	61	6,88	7,55	7,46	9,10	90	6,56	7,61	7,60	9,10
Pt	61	0,04	0,13	0,12	0,34	87	0,05	0,18	0,17	0,60	61	0,11	0,27	0,24	0,77	91	0,04	0,17	0,17	0,40
O2S	65	46,30	86,35	86,90	111,20	86	69,50	92,87	93,00	137,00	61	61,10	97,48	95,00	150,00	91	57,00	94,71	93,00	180,90
Ta	65	-2,00	12,62	13,00	27,20	87	-3,00	12,87	13,00	27,80	60	4,00	16,69	17,00	34,00	90	1,80	14,70	14,10	27,90
Te	65	3,00	11,60	11,94	21,40	87	3,80	13,86	14,40	24,00	61	5,40	15,09	15,40	26,00	91	1,30	13,86	13,80	25,00
Turbi	60	5,00	19,44	11,50	330,00	78	2,40	19,38	14,00	87,00	42	3,40	18,56	13,00	99,00	34	4,00	20,74	12,50	110,00

	V18 (1997-2010)					O19 (1997-2010)					V25 (1991-2010)				
	N	Min	Moy	Méd	Max	N	Min	Moy	Méd	Max	N	Min	Moy	Méd	Max
P2	92	0,00	7,19	2,95	65,30	102	0,00	6,31	2,30	65,30	252	0,00	6,54	2,40	65,30
P5	92	0,00	13,96	10,95	68,50	102	0,00	13,41	9,50	70,80	252	0,00	13,76	9,15	68,50
P10	92	0,00	24,23	20,45	89,60	102	0,10	24,43	19,75	101,90	252	0,00	25,54	19,15	111,40
P30	92	12,70	70,27	56,65	219,30	102	8,80	68,69	56,35	187,70	252	6,30	73,34	62,00	219,30
2HAT	49	0,07	0,67	0,52	3,40										
TRIC															
GLYP	49	0,04	0,11	0,07	0,79	46	0,04	0,12	0,07	0,57					
ISOP	92	0,01	0,05	0,03	0,28	98	0,01	0,05	0,03	0,36	250	0,02	0,07	0,05	0,68
DIU	92	0,01	0,06	0,03	1,11	98	0,01	0,03	0,01	0,16	249	0,01	0,08	0,03	1,60
MECOP	56	0,02	0,04	0,04	0,10										
AMPA						46	0,07	0,28	0,19	1,60	170	0,07	0,25	0,13	1,40
AT	92	0,01	0,10	0,01	1,22	98	0,01	0,05	0,01	0,55	250	0,01	0,13	0,02	1,50
Atdes	72	0,01	0,03	0,01	0,34	85	0,01	0,03	0,01	0,14	164	0,01	0,05	0,01	0,40
NH4	90	0,01	0,13	0,11	0,44	95	0,01	0,09	0,06	1,20	157	0,01	0,16	0,12	1,20
NK	90	0,50	1,26	1,20	6,60	90	0,14	0,87	0,80	2,99	217	0,35	1,15	1,10	3,10
COD	90	4,40	7,24	6,96	13,00	95	2,50	5,25	5,18	9,80	144	2,70	6,91	6,60	12,60
ChIA	69	0,35	26,45	21,00	100,00	74	0,35	19,20	9,50	279,00	146	1,00	24,04	17,50	176,00
Cond	90	255,00	392,40	380,50	595,00	95	187,00	305,80	285,00	641,70	232	203,00	333,40	319,00	583,70

Annexes

Q	24	2,62	37,56	25,80	137,00	102	0,57	17,30	7,40	97,30	228	3,24	84,14	43,75	614,00
MES	90	4,00	20,71	17,60	110,00	95	2,00	15,85	12,00	112,00	219	2,00	19,10	16,00	100,00
NO3	90	0,35	17,08	15,35	44,00	95	3,60	33,60	35,00	61,50	156	0,71	24,56	26,95	56,50
PO4	90	0,02	0,21	0,16	1,57	95	0,01	0,19	0,12	1,26	157	0,01	0,20	0,14	1,48
O2D	90	3,48	8,78	8,88	14,80	95	5,08	9,87	9,99	16,20					
pH	89	6,67	7,65	7,46	9,50	95	6,56	7,38	7,29	9,40	159	6,62	7,63	7,50	9,44
Pt	90	0,04	0,17	0,16	0,43	95	0,02	0,17	0,13	0,76	231	0,02	0,17	0,13	3,20
O2S	90	40,80	86,32	83,00	175,00	94	55,90	94,91	94,85	131,00	231	47,70	93,05	91,50	187,00
Ta	90	1,00	14,86	15,00	27,00	33	1,30	14,97	15,50	26,80	231	-6,00	12,67	12,70	31,00
Te	90	2,10	15,31	16,48	26,00	95	4,10	14,29	14,60	25,00	232	1,00	13,34	12,00	26,00
Turbi	76	3,00	17,75	13,65	110,00	76	0,80	10,88	8,00	76,00	200	3,00	16,57	12,00	89,00

Annexe 9 : Statistiques descriptives des données historiques : années 2002 et 2003

	2002					2003				
	N	Min	Moy	Méd	Max	N	Min	Moy	Méd	Max
P2	63	0,00	9,18	6,20	35,00	67	0,00	4,44	1,10	22,20
P5	63	0,10	17,99	18,20	59,60	67	0,00	11,58	11,40	45,10
P10	63	0,20	26,18	24,60	92,40	67	0,20	22,31	14,30	76,10
P30	63	15,10	76,44	66,00	177,90	67	9,60	56,13	58,80	174,70
HAT	-	-	-	-	-	7	0,01	0,07	0,09	0,15
AMPA	52	0,07	0,29	0,18	1,57	62	0,07	0,43	0,28	3,16
AT	63	0,01	0,14	0,05	2,10	67	0,01	0,10	0,04	1,30
Atdes	52	0,01	0,02	0,02	0,07	67	0,01	0,02	0,01	0,10
DIU	56	0,01	0,04	0,04	0,20	60	0,01	0,05	0,03	0,43
GLYP	34	0,07	0,15	0,11	0,40	39	0,07	0,20	0,13	0,93
ISOP	63	0,03	0,07	0,04	1,00	67	0,03	0,07	0,04	0,87
MECO P	20	0,04	0,04	0,04	0,10	29	0,01	0,04	0,04	0,13
TRIC	14	0,03	0,07	0,03	0,35	22	0,01	0,08	0,03	0,43
NH4	60	0,01	0,15	0,11	0,57	63	0,02	0,17	0,13	1,06
NK	56	0,50	1,28	1,16	2,45	61	0,71	1,54	1,38	9,21
COT	55	3,60	6,99	6,60	11,00	61	3,40	6,81	6,80	11,20
ChIA	40	1,40	35,43	28,50	176,00	44	0,35	31,48	24,00	120,00
Cond	49	255,00	346,70	325,00	509,00	67	242,00	411,20	389,00	948,00
Q	44	0,04	22,91	2,47	236,00	60	0,01	40,00	6,58	352,00
MES	56	7,00	24,77	21,50	73,00	61	8,00	21,95	18,00	83,00
NO3	60	0,40	20,49	22,40	46,40	63	0,50	19,73	20,00	43,40
PO4	60	0,05	0,26	0,20	1,57	63	0,01	0,25	0,24	0,80
O2D	43	5,00	9,38	9,60	14,70	43	4,50	9,88	9,80	16,20
Pt	60	0,07	0,20	0,18	0,42	65	0,04	0,19	0,18	0,57
O2S	61	54,00	97,44	100,00	137,00	66	51,00	99,47	95,00	187,00
Ta	53	-2,00	13,65	13,40	24,40	60	-6,00	14,00	14,55	31,00
Te	61	6,00	13,71	13,00	22,00	67	1,00	14,23	13,90	26,00
Turbi	44	6,70	21,82	16,00	83,00	52	4,80	14,43	12,00	40,00

Annexe 10 : Statistiques descriptives des clusters des années 2002 et 2003 (classification hiérarchique)

2002	cluster 1				cluster 2				cluster 3			
	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max
P2	0,000	2,800	0,300	11,100	3,800	9,640	12,200	15,000	6,200	8,980	8,700	15,100
P5	0,200	5,500	2,500	13,000	12,400	24,060	20,800	41,600	15,500	20,180	20,500	22,200
P10	5,200	10,780	11,800	16,700	18,800	34,180	32,000	47,100	38,100	42,680	41,200	54,800
P30	31,000	51,460	47,400	80,800	39,400	61,580	63,200	99,300	125,200	152,000	165,800	177,900
AMPA	0,071	0,131	0,071	0,370	0,071	0,225	0,225	0,380	0,071	0,078	0,071	0,100
AT	0,014	0,045	0,030	0,130	0,035	0,157	0,180	0,270	0,014	0,021	0,020	0,035
Atdes	0,014	0,020	0,014	0,030	0,014	0,017	0,017	0,020	0,014	0,018	0,014	0,030
DIU	0,014	0,023	0,014	0,050	0,035	0,037	0,035	0,040	0,014	0,019	0,014	0,035
GLYP	0,071	0,115	0,115	0,160	0,230	0,230	0,230	0,230	0,071	0,090	0,071	0,130
ISOP	0,028	0,051	0,060	0,080	0,028	0,048	0,035	0,100	0,028	0,036	0,035	0,050
MECOP									0,035	0,035	0,035	0,035
TRIC	0,028	0,028	0,028	0,028	0,070	0,070	0,070	0,070	0,028	0,028	0,028	0,028
NH4	0,040	0,083	0,060	0,150	0,021	0,088	0,080	0,200	0,100	0,136	0,140	0,160
NK	0,707	1,186	1,330	1,520	1,100	1,290	1,130	1,920	0,707	1,333	1,520	1,700
COT	5,200	6,300	6,600	7,100	4,900	6,800	7,350	7,600	6,600	8,680	8,400	10,500
ChIA	39,200	41,500	41,000	44,300	27,000	31,500	31,500	36,000	1,400	1,400	1,400	1,400
Cond	283,000	304,500	286,000	363,000	283,000	297,000	297,000	311,000	255,000	290,800	289,000	330,000
DCO	16,000	17,000	16,000	19,000	18,000	31,200	32,000	42,000	22,000	30,000	28,000	43,000
DBO	1,000	2,333	2,700	3,300	2,400	3,275	2,800	5,100	2,700	2,700	2,700	2,700
Q	0,297	1,714	1,714	3,130	0,133	0,541	0,376	1,280	1,790	46,590	33,790	117,000
MES	16,000	18,000	17,000	21,000	19,000	25,200	26,000	29,000	21,000	34,000	29,000	56,000
NO3	20,100	27,400	30,300	31,800	2,100	11,360	8,200	22,800	27,800	30,520	29,400	36,500
NO2	0,050	0,060	0,060	0,070	0,100	0,110	0,110	0,120	0,110	0,165	0,165	0,220
PO4	0,060	0,107	0,100	0,160	0,170	0,232	0,230	0,270	0,160	0,228	0,190	0,340

Annexes

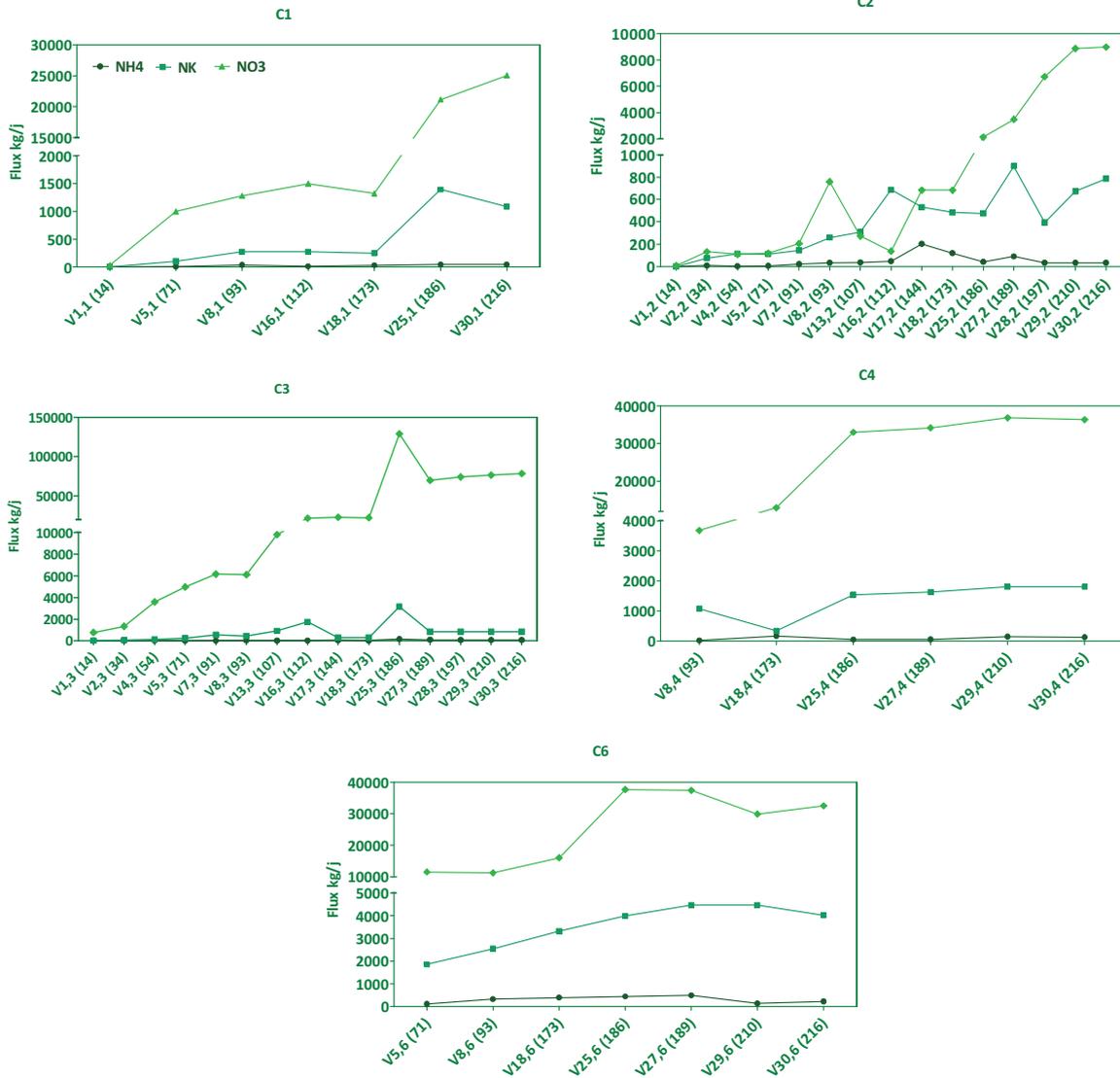
O2D	9,700	9,700	9,700	9,700	6,400	8,550	8,900	10,000	10,400	11,400	11,500	12,200
pH	7,300	7,900	7,800	8,700	7,300	7,720	7,800	8,000	7,000	7,130	7,150	7,200
Pt	0,110	0,130	0,130	0,150	0,160	0,210	0,190	0,270	0,190	0,238	0,250	0,270
O2S	100,000	105,300	104,500	112,000	80,000	94,000	95,000	102,000	91,000	99,200	101,000	102,000
Ta	8,000	9,000	8,000	11,000	13,000	17,300	17,000	21,000	-2,000	6,575	8,650	11,000
Te	10,000	13,250	11,000	21,000	14,300	17,160	16,600	19,600	7,000	8,620	9,000	10,000
Turbi	9,200	11,400	11,000	14,000	16,000	17,500	17,500	19,000	18,000	24,750	19,000	43,000

2003	cluster 1				cluster 2				cluster 3				cluster 4				cluster 5			
	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max
P2	0,000	1,260	0,000	6,300	0,000	4,580	0,900	11,400	0,000	2,360	0,500	10,200	4,800	4,800	4,800	4,800	0,800	1,580	1,100	3,800
P5	0,000	1,460	0,000	7,300	3,900	12,620	14,300	17,400	0,000	4,160	3,900	10,200	13,400	13,400	13,400	13,400	15,200	21,720	22,600	25,600
P10	2,900	13,740	2,900	52,700	4,000	12,660	14,300	17,500	1,100	7,800	6,100	15,700	63,200	63,200	63,200	63,200	40,900	50,080	52,900	52,900
P30	29,900	41,940	37,500	67,300	24,500	41,700	37,100	62,400	12,700	48,420	55,100	74,700	75,200	75,200	75,200	75,200	58,800	95,040	108,000	108,000
HAT													0,110	0,110	0,110	0,110				
AMPA	0,180	0,706	0,600	1,400	0,071	0,434	0,430	0,660	0,130	0,218	0,210	0,330	3,160	3,160	3,160	3,160	0,071	0,158	0,071	0,330
AT	0,014	0,145	0,120	0,280	0,040	0,092	0,070	0,150	0,014	0,024	0,014	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,014	0,016	0,014	0,020
Atdes	0,014	0,018	0,020	0,020	0,014	0,015	0,014	0,020	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014
DIM					0,028	0,028	0,028	0,028												
DIU	0,020	0,040	0,040	0,070	0,014	0,039	0,030	0,070	0,014	0,016	0,014	0,020	0,430	0,430	0,430	0,430	0,014	0,027	0,022	0,050
GLYP	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	0,131	0,071	0,250	0,270	0,270	0,270	0,270	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	0,095	0,090	0,130
ISOP	0,028	0,035	0,040	0,040	0,028	0,033	0,028	0,040	0,028	0,056	0,050	0,100	0,060	0,060	0,060	0,060	0,028	0,041	0,040	0,060
MECO P	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035					0,050	0,050	0,050	0,050	0,035	0,035	0,035	0,035
TRIC													0,370	0,370	0,370	0,370	0,014	0,014	0,014	0,014
NH4	0,140	0,196	0,190	0,250	0,100	0,138	0,110	0,240	0,020	0,086	0,060	0,200	0,090	0,090	0,090	0,090	0,100	0,248	0,250	0,400
NK	1,370	1,950	1,490	2,990	1,200	1,380	1,345	1,630	0,707	1,213	1,100	2,080	1,100	1,100	1,100	1,100	1,380	1,636	1,500	2,000
COT	6,200	7,200	6,800	8,600	5,700	6,300	6,500	6,500	3,400	4,900	4,000	7,100	6,700	6,700	6,700	6,700	8,100	8,740	9,000	9,200
ChIA	52,000	72,200	58,000	120,000	19,000	28,600	24,000	47,000	7,600	22,300	23,000	35,600					0,354	0,354	0,354	0,354

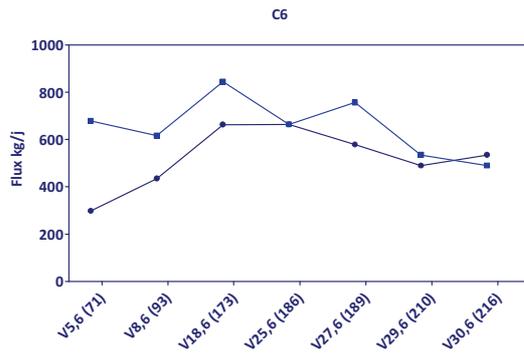
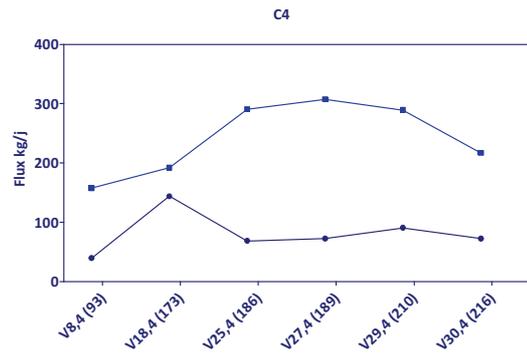
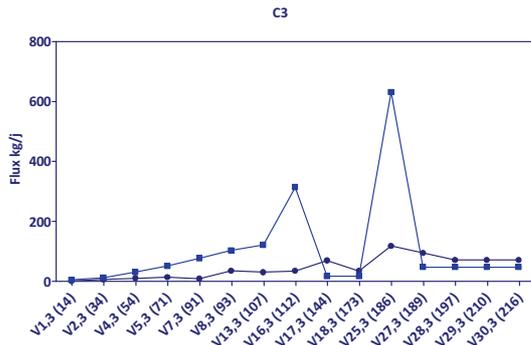
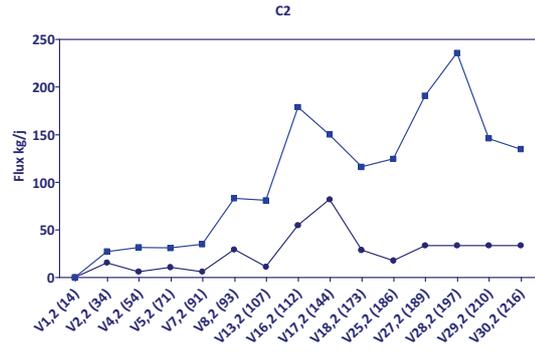
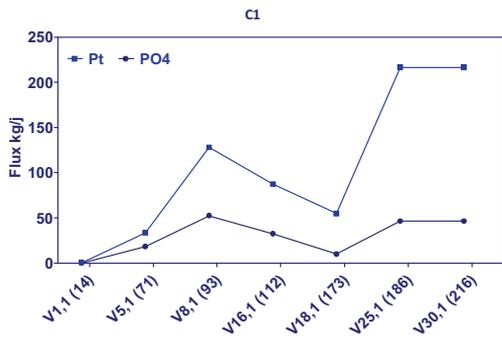
Annexes

Cond	383,00 0	422,40 0	415,00 0	484,00 0	373,00 0	451,20 0	473,00 0	478,00 0	275,00 0	311,80 0	316,00 0	347,00 0	948,00 0	948,00 0	948,00 0	948,00 0	272,00 0	319,60 0	314,00 0	381,00 0
DCO	25,000	25,330	25,000	26,000	17,000	23,750	21,500	35,000	11,000	14,800	15,000	18,000	23,000	23,000	23,000	23,000	25,000	25,600	25,000	27,000
DBO	2,700	4,840	5,500	5,700	0,800	2,660	2,400	4,900	3,000	4,333	4,200	5,800	3,600	3,600	3,600	3,600	2,200	2,200	2,200	2,200
Qjm	0,676	6,917	7,995	11,000	1,430	8,915	5,515	23,200	6,740	61,010	38,800	129,00 0	0,113	0,113	0,113	0,113	0,423	45,710	36,700	100,00 0
MES	16,000	18,670	20,000	20,000	11,000	17,500	19,000	21,000	15,000	16,800	16,000	21,000	9,000	9,000	9,000	9,000	17,000	33,400	32,000	53,000
NO3	0,500	4,840	5,000	8,800	1,400	9,980	13,200	16,400	28,900	33,300	32,500	39,700	2,900	2,900	2,900	2,900	17,000	27,880	30,200	36,500
NO2	0,010	0,138	0,180	0,220	0,040	0,154	0,200	0,230	0,090	0,110	0,090	0,160					0,090	0,190	0,190	0,300
PO4	0,070	0,150	0,180	0,200	0,080	0,246	0,240	0,440	0,014	0,113	0,120	0,200	0,360	0,360	0,360	0,360	0,210	0,322	0,330	0,450
O2D	8,700	12,450	12,450	16,200	7,800	7,967	7,900	8,200	11,100	11,100	11,100	11,100	7,500	7,500	7,500	7,500	9,800	10,530	10,500	11,300
pH	8,300	8,880	9,000	9,400	7,500	7,940	7,800	8,500	7,300	7,740	7,400	8,500	7,900	7,900	7,900	7,900	7,200	7,340	7,300	7,700
Pt	0,140	0,182	0,180	0,230	0,120	0,200	0,180	0,310	0,071	0,132	0,120	0,210	0,230	0,230	0,230	0,230	0,160	0,204	0,190	0,290
O2S	104,00 0	141,30 0	137,00 0	187,00 0	83,000	89,400	85,000	101,00 0	83,000	100,60 0	104,00 0	109,00 0	74,000	74,000	74,000	74,000	85,000	89,000	87,000	96,000
Ta	22,000	26,750	27,000	31,000	15,000	19,000	18,000	25,000	-1,000	7,500	9,000	13,000	16,000	16,000	16,000	16,000	5,000	8,250	9,000	10,000
Te	24,000	25,200	25,000	26,000	17,000	19,200	19,000	23,000	7,000	10,400	11,000	14,000	15,000	15,000	15,000	15,000	7,000	8,200	8,000	10,000
Turbi	12,000	13,000	13,000	14,000	8,800	12,500	12,500	16,200	6,600	8,800	7,500	13,000					15,000	25,500	24,500	38,000

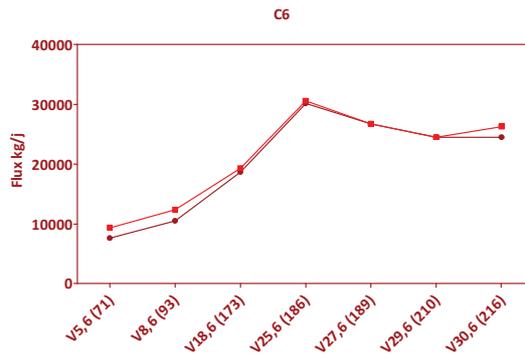
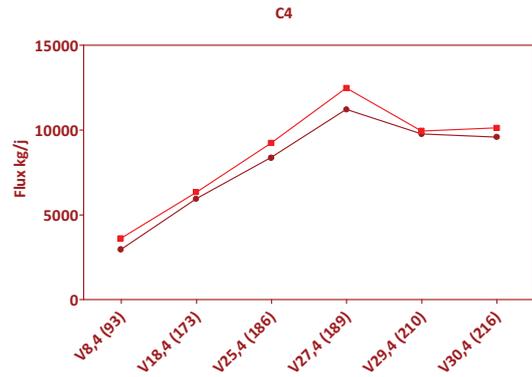
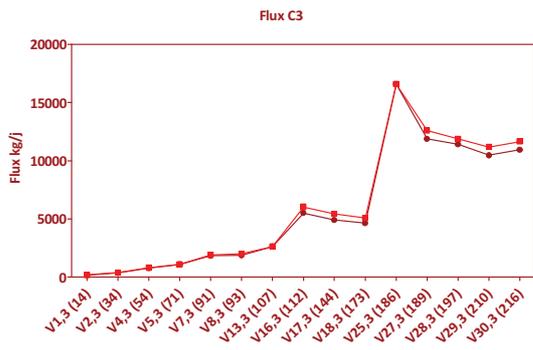
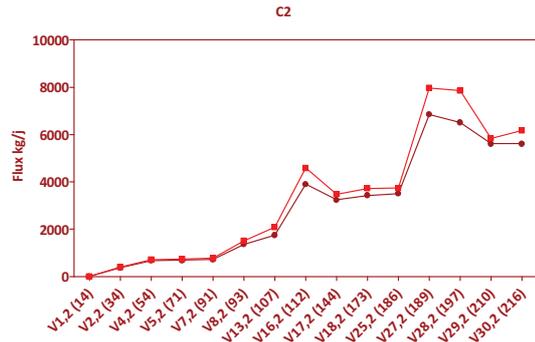
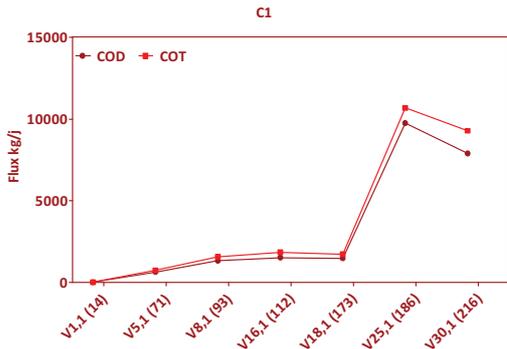
Annexe 11 : Evolution des flux de nutriments, de matière organique, de pesticides et de produits pharmaceutiques le long de la Vilaine



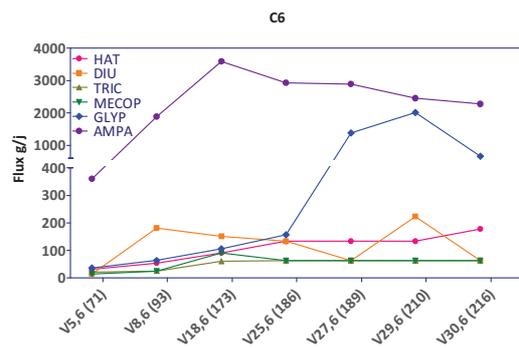
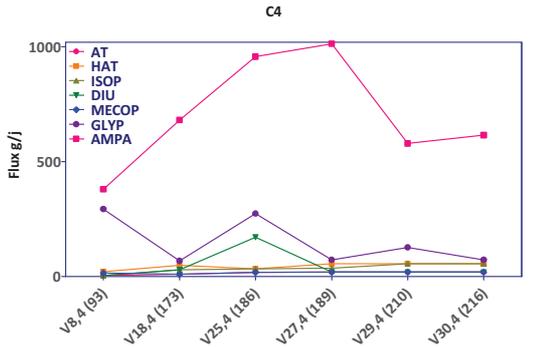
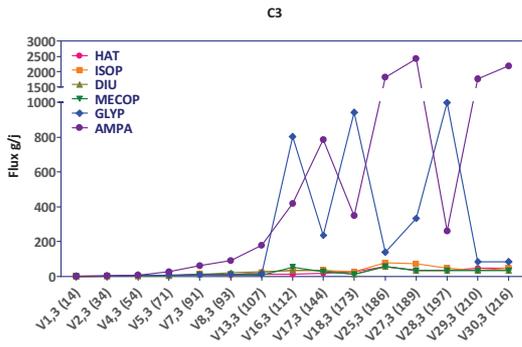
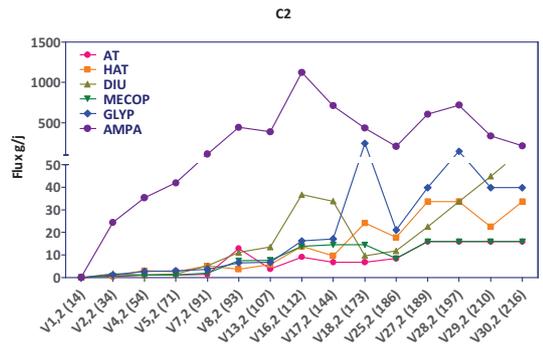
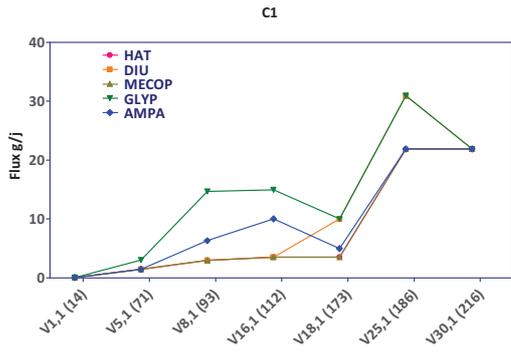
Annexes

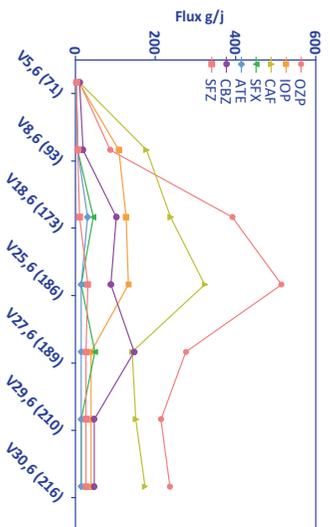
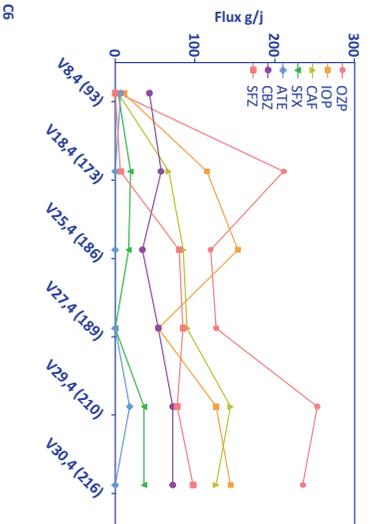
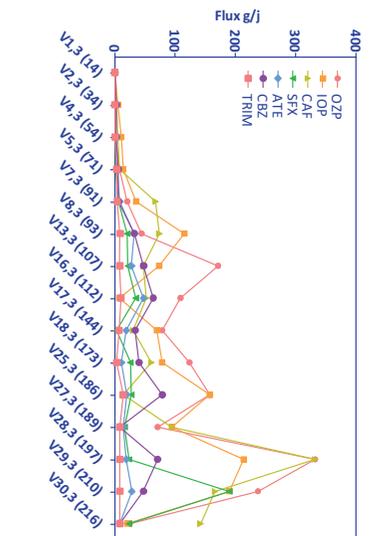
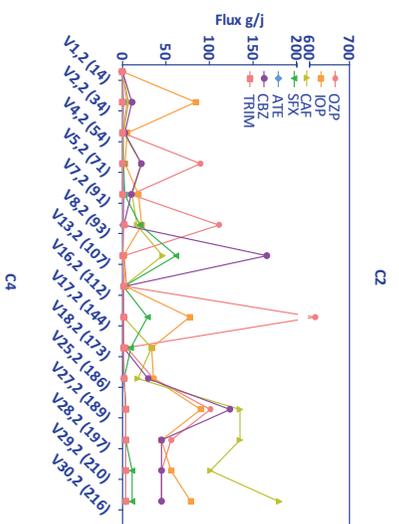
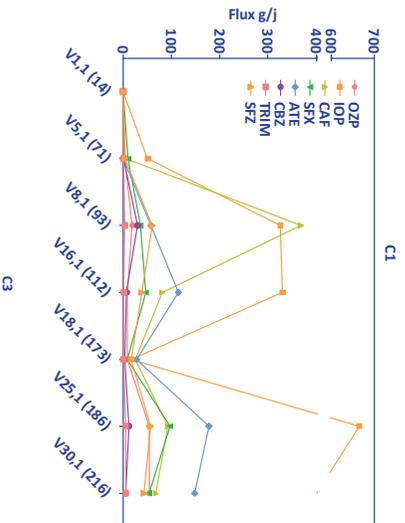


Annexes



Annexes





Annexe 12 : Statistiques descriptives des clusters des campagnes (classification hiérarchique)

C1	cluster 1				cluster 2				cluster 3				cluster 4			
	Min	Moy	Méd	Max												
Q	2,890	8,785	7,175	17,900	0,020	0,600	0,600	1,180	0,310	0,360	0,360	0,410	2,430	2,660	2,660	2,890
pH	7,500	8,013	8,125	8,300	6,900	7,000	7,000	7,100	8,200	8,475	8,475	8,750	7,400	7,650	7,650	7,900
O2D	9,500	11,450	11,800	12,700	7,600	7,950	7,950	8,300	8,900	11,750	11,750	14,600	7,000	8,200	8,200	9,400
O2S	123,300	144,100	146,500	160,000	79,100	86,350	86,350	93,600	96,500	131,800	131,800	167,000	83,800	96,150	96,150	108,500
Te	25,400	26,000	25,950	26,700	16,800	18,800	18,800	20,800	21,200	21,200	21,200	21,200	20,700	22,350	22,350	24,000
Cond	292,000	376,000	376,500	459,000	308,000	397,000	397,000	486,000	640,000	659,000	659,000	678,000	502,000	509,000	509,000	516,000
RedOx	206,000	219,300	220,000	231,000	225,000	235,000	235,000	245,000	191,000	198,300	198,300	205,600	207,000	212,000	212,000	217,000
Turbi	10,000	12,250	11,500	16,000	15,000	24,000	24,000	33,000	13,000	13,500	13,500	14,000	13,000	15,000	15,000	17,000
Ta	34,000	34,500	34,500	35,000	28,000	28,000	28,000	28,000	14,000	24,000	24,000	34,000	19,000	26,500	26,500	34,000
NH4	0,030	0,055	0,030	0,130	0,040	0,055	0,055	0,070	0,050	0,125	0,125	0,200	0,040	0,110	0,110	0,180
NK	0,700	0,850	0,850	1,000	1,000	1,250	1,250	1,500	1,100	1,250	1,250	1,400	1,100	1,200	1,200	1,300
COD	4,900	5,550	5,500	6,300	5,600	5,900	5,900	6,200	6,300	6,750	6,750	7,200	6,100	6,200	6,200	6,300
COT	5,600	6,350	6,450	6,900	6,800	7,000	7,000	7,200	7,900	8,250	8,250	8,600	7,400	7,450	7,450	7,500
ChIA	19,000	32,250	32,500	45,000	4,000	12,500	12,500	21,000	23,000	50,500	50,500	78,000	37,000	41,500	41,500	46,000
DBO	2,600	2,750	2,700	3,000	1,414	1,414	1,414	1,414	3,900	4,350	4,350	4,800	3,200	3,250	3,250	3,300
DCO	16,000	18,250	18,000	21,000	15,000	15,500	15,500	16,000	22,000	23,500	23,500	25,000	20,000	20,500	20,500	21,000
MES	8,000	9,500	9,500	11,000	14,000	15,000	15,000	16,000	9,000	12,000	12,000	15,000	10,000	13,000	13,000	16,000
NO3	5,300	14,680	14,950	23,500	9,800	15,100	15,100	20,400	2,300	6,600	6,600	10,900	6,000	6,050	6,050	6,100
NO2	0,090	0,145	0,110	0,270	0,060	0,075	0,075	0,090	0,070	0,070	0,070	0,070	0,080	0,115	0,115	0,150
PO4	0,030	0,033	0,030	0,040	0,180	0,180	0,180	0,180	0,030	0,070	0,070	0,110	0,130	0,190	0,190	0,250
Pt	0,130	0,158	0,140	0,220	0,330	0,330	0,330	0,330	0,330	0,350	0,350	0,370	0,350	0,480	0,480	0,610
HAT	0,014	0,022	0,017	0,040	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014
ISOP	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,037	0,037	0,060	0,014	0,014	0,014	0,014
DIU	0,014	0,022	0,017	0,040	0,014	0,022	0,022	0,030	0,014	0,027	0,027	0,040	0,060	0,065	0,065	0,070

Annexes

MECOP	0,014	0,016	0,014	0,020	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,030	0,035	0,035	0,040
GLYP	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,088	0,088	0,140	0,035	0,063	0,063	0,090
AMPA	0,070	0,243	0,235	0,430	0,120	0,310	0,310	0,500	0,900	1,450	1,450	2,000	1,320	1,435	1,435	1,550
OZP	0,034	0,060	0,052	0,103	0,011	0,029	0,029	0,047	0,011	0,041	0,041	0,071	0,325	1,039	1,039	1,752
IOP	0,035	0,072	0,051	0,150	0,009	0,057	0,057	0,105	0,022	0,023	0,023	0,024	0,172	0,181	0,181	0,190
CAF	0,080	0,101	0,105	0,115	0,004	0,004	0,004	0,004	0,080	0,112	0,112	0,143	0,276	0,369	0,369	0,461
SFX	0,004	0,008	0,006	0,015	0,007	0,015	0,015	0,023	0,004	0,004	0,004	0,004	0,028	0,086	0,086	0,143
ATE	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006	0,006	0,009	0,004	0,005	0,005	0,007	0,007	0,013	0,013	0,018
CBZ	0,004	0,034	0,033	0,069	0,004	0,019	0,019	0,035	0,023	0,039	0,039	0,055	0,156	0,222	0,222	0,288
TRIM	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,012	0,012	0,021	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004

C2	cluster 1				cluster 2				cluster 3				cluster 4			
	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max
Q	0,010	4,786	0,790	13,000	0,050	1,161	0,890	5,600	0,020	2,213	2,140	5,600	0,090	0,090	0,090	0,090
pH	6,600	7,673	7,520	8,680	7,500	7,892	7,845	8,320	7,600	8,200	8,460	8,830	7,830	7,830	7,830	7,830
O2D	4,100	7,712	8,100	10,440	4,510	6,800	6,540	8,460	4,370	8,034	8,070	10,110	3,420	3,420	3,420	3,420
O2S	43,900	87,450	88,300	119,900	46,900	74,040	72,400	92,500	48,300	88,460	91,500	113,100	36,400	36,400	36,400	36,400
Te	15,100	18,620	19,100	20,400	15,330	17,410	17,530	18,900	15,630	17,830	17,830	19,520	15,880	15,880	15,880	15,880
Cond	344,000	480,800	432,000	799,000	275,000	536,700	494,000	1115,000	602,000	703,700	657,000	1071,000	1507,000	1507,000	1507,000	1507,000
RedOx	191,900	249,200	234,000	449,000	141,900	215,900	199,600	463,000	154,300	181,200	182,200	206,500	204,100	204,100	204,100	204,100
Turbi	0,200	15,560	11,800	58,500	14,100	24,910	16,800	57,000	6,300	18,270	14,500	35,400	3,000	3,000	3,000	3,000
Ta	10,800	19,330	20,200	23,000	15,100	17,820	17,650	21,600	10,900	14,160	15,300	18,200	15,060	15,060	15,060	15,060
NH4	0,030	0,072	0,040	0,190	0,030	0,115	0,085	0,250	0,090	0,179	0,140	0,420	0,030	0,030	0,030	0,030
NK	0,350	0,669	0,700	0,900	1,000	1,380	1,350	2,100	1,000	1,286	1,200	1,600	3,700	3,700	3,700	3,700
COD	1,900	5,377	5,300	7,500	6,800	9,030	8,650	14,000	6,400	7,686	7,700	9,100	9,000	9,000	9,000	9,000
COT	2,000	5,823	5,700	7,900	7,400	9,650	9,400	14,700	7,000	8,686	8,300	10,800	54,200	54,200	54,200	54,200
ChIA	1,414	9,525	10,000	17,000	2,000	33,350	37,500	63,000	4,000	33,290	32,000	81,000	70,000	70,000	70,000	70,000
DBO	1,414	1,711	1,414	3,500	2,000	3,470	3,400	5,500	1,414	3,945	3,300	6,200	5,800	5,800	5,800	5,800
DCO	5,657	17,050	16,000	29,000	22,000	28,800	27,000	39,000	19,000	24,860	24,000	30,000	35,000	35,000	35,000	35,000

Annexes

MES	1,414	11,190	9,000	37,000	8,000	20,000	15,000	41,000	8,000	12,430	11,000	22,000	28,000	28,000	28,000	28,000
NO3	2,900	6,923	7,000	14,000	0,200	1,659	1,414	3,700	0,300	3,035	1,414	10,700	1,414	1,414	1,414	1,414
NO2	0,014	0,076	0,070	0,150	0,014	0,065	0,030	0,390	0,020	0,039	0,030	0,070	0,030	0,030	0,030	0,030
PO4	0,030	0,042	0,030	0,130	0,030	0,199	0,105	0,780	0,060	0,163	0,120	0,440	0,310	0,310	0,310	0,310
Pt	0,020	0,152	0,140	0,270	0,240	0,480	0,360	1,160	0,310	0,407	0,410	0,550	1,360	1,360	1,360	1,360
AT	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015	0,014	0,020	0,014	0,037	0,020	0,100	0,014	0,014	0,014	0,014
HAT	0,014	0,021	0,020	0,030	0,020	0,039	0,035	0,070	0,014	0,023	0,020	0,030	0,014	0,014	0,014	0,014
ISOP	0,014	0,016	0,014	0,040	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014
DIU	0,014	0,021	0,014	0,050	0,014	0,028	0,017	0,070	0,014	0,069	0,070	0,100	0,080	0,080	0,080	0,080
MECOP	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,019	0,014	0,040	0,020	0,034	0,030	0,050	0,040	0,040	0,040	0,040
GLYP	0,035	0,043	0,035	0,130	0,035	0,094	0,035	0,510	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035
AMPA	0,035	0,359	0,350	0,640	0,230	0,605	0,595	1,100	1,120	1,926	2,010	2,450	0,700	0,700	0,700	0,700
OZP	0,011	0,039	0,040	0,090	0,011	0,175	0,070	1,070	0,011	0,355	0,160	1,270	0,180	0,180	0,180	0,180
IOP	0,009	0,063	0,050	0,200	0,009	0,300	0,055	2,370	0,009	0,061	0,040	0,160	0,150	0,150	0,150	0,150
CAF	0,020	0,072	0,070	0,160	0,004	0,103	0,060	0,260	0,004	0,068	0,040	0,240	0,110	0,110	0,110	0,110
SFX	0,004	0,005	0,004	0,010	0,004	0,013	0,015	0,030	0,004	0,097	0,060	0,320	0,090	0,090	0,090	0,090
OFLO	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,007	0,004	0,030	0,004	0,004	0,004	0,004
ATE	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,008	0,004	0,030	0,004	0,004	0,004	0,010	0,090	0,090	0,090	0,090
COD	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
CBZ	0,004	0,032	0,020	0,110	0,004	0,099	0,055	0,310	0,004	0,417	0,160	1,270	0,170	0,170	0,170	0,170
TRIM	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
SFZ	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004

C3	cluster 1				cluster 2				cluster 3				cluster 4				cluster 5			
	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max	Min	Moy	Méd	Max
Q	1,650	20,05 0	15,40 0	45,70 0	0,300	2,826	1,620	10,10 0	1,990	1,990	1,990	1,990	2,650	5,133	2,650	10,10 0	3,430	4,240	4,240	5,050
pH	7,380	7,709	7,675	8,100	7,400	7,808	7,600	8,870	6,700	6,700	6,700	6,700	8,400	8,800	8,900	9,100	7,750	7,875	7,875	8,000
O2D	10,11 0	11,16 0	11,20 0	12,12 0	8,390	10,31 0	10,44 0	12,10 0	5,840	5,840	5,840	5,840	10,13 0	10,71 0	10,61 0	11,40 0	10,63 0	10,99 0	10,99 0	11,34 0

Annexes

O2S	96,00 0	103,4 00	101,0 00	114,0 00	79,00 0	97,72 0	99,50 0	116,0 00	55,60 0	55,60 0	55,60 0	55,60 0	98,00 0	103,7 00	103,0 00	110,0 00	103,0 00	105,5 00	105,5 00	108,0 00
Te	10,30 0	11,76 0	11,80 0	12,40 0	10,20 0	11,77 0	11,80 0	12,60 0	12,70 0	12,70 0	12,70 0	12,70 0	12,70 0	13,00 0	13,00 0	13,30 0	12,30 0	12,75 0	12,75 0	13,20 0
Cond	201,0 00	298,5 00	303,0 00	426,0 00	278,0 00	416,1 00	419,0 00	581,0 00	280,0 00	280,0 00	280,0 00	280,0 00	433,0 00	441,0 00	444,0 00	446,0 00	432,0 00	452,0 00	452,0 00	472,0 00
Turbi	0,100 0	11,10 0	10,25 0	22,50 0	6,400	14,12 0	13,30 0	25,50 0	8,000	8,000	8,000	8,000	20,00 0	23,00 0	24,00 0	25,00 0	12,00 0	12,50 0	12,50 0	13,00 0
Ta	10,40 0	12,13 0	11,80 0	15,40 0	11,00 0	13,04 0	12,80 0	15,90 0	13,90 0	13,90 0	13,90 0	13,90 0	14,80 0	15,43 0	15,20 0	16,30 0	10,70 0	10,70 0	10,70 0	10,70 0
NH4	0,030	0,039	0,040	0,050	0,020	0,090	0,050	0,520	0,090	0,090	0,090	0,090	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,080	0,080	0,130
NK	0,350	0,425	0,350	0,800	0,350	1,215	1,200	1,900	0,350	0,350	0,350	0,350	2,000	2,200	2,100	2,500	1,500	1,800	1,800	2,100
COD	1,500	3,942	4,300	5,000	4,300	5,538	5,600	6,500	15,40 0	15,40 0	15,40 0	15,40 0	5,900	6,067	6,000	6,300	6,000	6,150	6,150	6,300
COT	1,700	4,158	4,400	5,300	4,400	5,854	5,900	7,200	15,60 0	15,60 0	15,60 0	15,60 0	6,000	6,867	6,900	7,700	6,000	6,350	6,350	6,700
ChIA	1,414	12,28 0	8,000	29,00 0	4,000	26,62 0	10,00 0	91,00 0	5,000	5,000	5,000	5,000	118,0 00	151,3 00	141,0 00	195,0 00	42,00 0	49,50 0	49,50 0	57,00 0
DBO	1,414	1,676	1,414	2,400	1,414	2,456	2,200	4,000	2,500	2,500	2,500	2,500	1,414	4,238	5,100	6,200	3,500	3,650	3,650	3,800
DCO	5,657	12,89 0	14,00 0	18,00 0	14,00 0	17,85 0	19,00 0	21,00 0	41,00 0	41,00 0	41,00 0	41,00 0	24,00 0	26,67 0	27,00 0	29,00 0	20,00 0	20,50 0	20,50 0	21,00 0
MES	1,414	9,368	9,500	16,00 0	5,000	13,08 0	12,00 0	28,00 0	6,000	6,000	6,000	6,000	25,00 0	30,67 0	30,00 0	37,00 0	14,00 0	15,00 0	15,00 0	16,00 0
NO3	23,90 0	32,60 0	32,45 0	41,40 0	18,10 0	26,54 0	26,00 0	35,20 0	1,414	1,414	1,414	1,414	24,80 0	30,33 0	30,90 0	35,30 0	20,60 0	21,55 0	21,55 0	22,50 0
NO2	0,014	0,051	0,060	0,060	0,060	0,122	0,110	0,190	0,030	0,030	0,030	0,030	0,100	0,170	0,130	0,280	0,090	0,110	0,110	0,130
PO4	0,030	0,040	0,040	0,050	0,030	0,096	0,080	0,320	0,240	0,240	0,240	0,240	0,030	0,063	0,040	0,120	0,070	0,095	0,095	0,120
Pt	0,020	0,033	0,020	0,160	0,020	0,104	0,020	0,260	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,133	0,020	0,360	0,280	0,315	0,315	0,350
HAT	0,014	0,015	0,014	0,020	0,014	0,019	0,014	0,030	0,080	0,080	0,080	0,080	0,014	0,019	0,014	0,030	0,020	0,025	0,025	0,030
ISOP	0,014	0,017	0,014	0,030	0,014	0,020	0,014	0,050	0,020	0,020	0,020	0,020	0,040	0,047	0,040	0,060	0,040	0,045	0,045	0,050
DIU	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,020	0,014	0,040	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,035	0,040	0,050	0,060	0,065	0,065	0,070
MEC OP	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,024	0,014	0,110	0,014	0,014	0,014	0,014	0,020	0,060	0,060	0,100	0,014	0,027	0,027	0,040
GLYP	0,035	0,164	0,085	0,830	0,035	0,154	0,050	1,080	0,280	0,280	0,280	0,280	0,110	0,707	0,920	1,090	0,035	0,035	0,035	0,035
AMP A	0,035	0,436	0,360	1,020	0,035	0,332	0,210	0,900	0,035	0,035	0,035	0,035	0,480	0,673	0,700	0,840	0,310	0,360	0,360	0,410

Annexes

OZP	0,011	0,036	0,020	0,140	0,011	0,059	0,070	0,142	0,020	0,020	0,020	0,020	0,040	0,071	0,048	0,125	0,150	0,272	0,272	0,393
IOP	0,009	0,032	0,025	0,090	0,009	0,064	0,080	0,130	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,027	0,017	0,055	0,169	0,280	0,280	0,390
CAF	0,004	0,032	0,012	0,140	0,017	0,066	0,040	0,230	0,030	0,030	0,030	0,030	0,060	0,073	0,080	0,080	0,110	0,180	0,180	0,250
SFX	0,004	0,012	0,004	0,080	0,004	0,017	0,010	0,060	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005	0,018	0,009	0,040	0,050	0,060	0,060	0,070
ATE	0,004	0,005	0,004	0,012	0,004	0,020	0,020	0,040	0,004	0,004	0,004	0,004	0,009	0,030	0,027	0,055	0,064	0,087	0,087	0,109
CBZ	0,004	0,008	0,004	0,030	0,004	0,028	0,030	0,060	0,004	0,004	0,004	0,004	0,020	0,041	0,030	0,073	0,110	0,110	0,110	0,110
TRIM	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006	0,004	0,016	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006	0,004	0,012	0,019	0,025	0,025	0,030
SFZ	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004

C4	cluster 1				cluster 2				cluster 3				cluster 4			
	Min	Moy	Méd	Max												
Q	8,680	15,520	19,780	20,930	11,100	11,100	11,100	11,100	0,990	1,043	0,990	1,150	4,140	4,140	4,140	4,140
pH	7,900	8,125	8,005	8,500	7,700	7,700	7,700	7,700	6,950	7,457	7,500	7,920	8,000	8,000	8,000	8,000
O2D	10,050	10,910	10,850	11,800	8,500	8,500	8,500	8,500	8,500	9,277	8,830	10,500	9,850	9,850	9,850	9,850
O2S	97,000	105,900	105,500	115,000	85,000	85,000	85,000	85,000	80,000	86,670	81,000	99,000	94,000	94,000	94,000	94,000
Te	12,300	12,740	12,700	13,600	14,000	14,000	14,000	14,000	10,800	11,470	11,600	12,000	12,600	12,600	12,600	12,600
Cond	292,000	335,600	339,000	407,000	400,000	400,000	400,000	400,000	335,000	413,700	352,000	554,000	470,000	470,000	470,000	470,000
RedOx	180,000	243,800	201,500	550,000	180,000	180,000	180,000	180,000	120,000	153,700	135,000	206,000	236,000	236,000	236,000	236,000
Turbi	0,270	10,410	11,000	18,000	8,000	8,000	8,000	8,000	17,000	58,330	18,000	140,000	26,000	26,000	26,000	26,000
Ta	9,700	14,860	13,850	24,300	15,500	15,500	15,500	15,500	12,300	12,300	12,300	12,300				
NH4	0,030	0,041	0,030	0,080	0,170	0,170	0,170	0,170	0,030	0,057	0,030	0,110	0,060	0,060	0,060	0,060
NK	0,350	0,819	0,900	1,000	0,350	0,350	0,350	0,350	0,600	1,033	1,000	1,500	3,000	3,000	3,000	3,000
COD	2,300	4,513	4,500	6,200	6,200	6,200	6,200	6,200	6,500	8,800	6,600	13,300	8,300	8,300	8,300	8,300
COT	2,300	4,863	5,050	6,900	6,600	6,600	6,600	6,600	6,900	9,500	7,200	14,400	10,100	10,100	10,100	10,100
ChIA	1,410	23,550	28,000	43,000	6,000	6,000	6,000	6,000	5,000	30,000	26,000	59,000	78,000	78,000	78,000	78,000
DBO	1,410	2,441	2,850	3,700	1,410	1,410	1,410	1,410	2,200	2,800	2,900	3,300	5,400	5,400	5,400	5,400
DCO	12,000	19,130	19,500	23,000	25,000	25,000	25,000	25,000	23,000	31,000	25,000	45,000	35,000	35,000	35,000	35,000
MES	1,410	9,426	10,000	15,000	8,000	8,000	8,000	8,000	11,000	14,330	13,000	19,000	22,000	22,000	22,000	22,000
NO3	18,900	22,380	20,600	29,800	13,500	13,500	13,500	13,500	3,500	12,830	14,600	20,400	10,300	10,300	10,300	10,300

Annexes

NO2	0,010	0,070	0,075	0,110	0,180	0,180	0,180	0,180	0,030	0,093	0,090	0,160	0,120	0,120	0,120	0,120
PO4	0,030	0,038	0,040	0,050	0,150	0,150	0,150	0,150	0,070	0,107	0,080	0,170	0,110	0,110	0,110	0,110
Pt	0,040	0,134	0,145	0,170	0,200	0,200	0,200	0,200	0,260	0,273	0,280	0,280	0,440	0,440	0,440	0,440
AT	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
HAT	0,010	0,026	0,030	0,040	0,050	0,050	0,050	0,050	0,030	0,040	0,040	0,050	0,060	0,060	0,060	0,060
ISOP	0,010	0,018	0,015	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
DIU	0,010	0,021	0,010	0,100	0,030	0,030	0,030	0,030	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Dichlo	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
MECOP	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,013	0,010	0,020	0,040	0,040	0,040	0,040
GLYP	0,040	0,106	0,055	0,240	0,070	0,070	0,070	0,070	0,040	0,117	0,140	0,170	0,820	0,820	0,820	0,820
AMPA	0,040	0,408	0,450	0,610	0,710	0,710	0,710	0,710	0,040	0,260	0,160	0,580	1,060	1,060	1,060	1,060
OZP	0,010	0,066	0,060	0,140	0,220	0,220	0,220	0,220	0,020	0,047	0,050	0,070	0,010	0,010	0,010	0,010
IOP	0,010	0,041	0,030	0,090	0,120	0,120	0,120	0,120	0,010	0,010	0,010	0,010	0,030	0,030	0,030	0,030
CAF	0,000	0,043	0,050	0,080	0,070	0,070	0,070	0,070	0,020	0,030	0,030	0,040	0,010	0,010	0,010	0,010
SFX	0,000	0,006	0,000	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,010	0,010	0,010
ATE	0,000	0,001	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
CBZ	0,000	0,016	0,010	0,040	0,060	0,060	0,060	0,060	0,000	0,020	0,020	0,040	0,120	0,120	0,120	0,120
TRIM	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SFZ	0,000	0,037	0,045	0,060	0,007	0,007	0,007	0,007	0,000	0,007	0,007	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000

C6	cluster 1				cluster 2				cluster 3				cluster 4			
	Min	Moy	Méd	Max												
Q	16,400	33,930	33,850	51,550	51,550	51,550	51,550	51,550	0,254	4,319	0,804	11,900	0,804	18,900	21,000	34,900
O2D	7,860	8,510	8,360	9,590	7,300	7,300	7,300	7,300	7,640	8,380	8,570	8,930	8,230	8,390	8,230	8,710
O2S	81,100	85,570	83,000	99,800	75,200	75,200	75,200	75,200	81,400	82,730	82,900	83,900	78,500	80,330	78,700	83,800
Te	16,380	16,870	17,000	17,280	16,000	16,000	16,000	16,000	15,730	16,690	16,010	18,330	16,350	16,490	16,490	16,630
Cond	316,000	375,600	390,000	441,000	68,000	68,000	68,000	68,000	317,000	416,000	338,000	593,000	325,000	510,000	501,000	704,000
Turbi	0,000	8,571	9,000	17,000	174,000	174,000	174,000	174,000	20,000	44,000	32,000	80,000	22,000	26,000	24,000	32,000
Ta	17,700	18,900	18,700	20,500	11,000	11,000	11,000	11,000	17,300	18,230	18,100	19,300	17,700	17,970	17,900	18,300

Annexes

NH4	0,021	0,052	0,050	0,100	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,150	0,140	0,200	0,130	0,160	0,170	0,180
NK	0,500	0,857	0,900	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,300	1,533	1,500	1,800	1,100	1,367	1,400	1,600
COD	2,500	5,386	5,500	6,800	6,000	6,000	6,000	6,000	7,000	7,700	7,400	8,700	5,800	6,167	6,200	6,500
COT	2,500	5,629	5,900	6,900	6,000	6,000	6,000	6,000	7,500	8,667	9,100	9,400	6,400	6,667	6,800	6,800
ChIA	1,414	3,916	3,000	12,000	6,000	6,000	6,000	6,000	4,000	7,667	7,000	12,000	7,000	10,000	10,000	13,000
MES	1,414	7,202	6,000	14,000	10,000	10,000	10,000	10,000	15,000	32,670	18,000	65,000	17,000	21,000	19,000	27,000
NO3	6,700	9,971	8,500	15,600	8,400	8,400	8,400	8,400	1,414	7,271	9,200	11,200	5,300	5,933	6,200	6,300
PO4	0,028	0,120	0,130	0,160	0,130	0,130	0,130	0,130	0,110	0,220	0,260	0,290	0,220	0,280	0,240	0,380
Pt	0,002	0,130	0,150	0,210	0,170	0,170	0,170	0,170	0,260	0,437	0,390	0,660	0,280	0,390	0,340	0,550
HAT	0,014	0,022	0,014	0,040	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,040	0,030	0,060	0,030	0,037	0,030	0,050
DIU	0,014	0,022	0,014	0,050	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,050	0,117	0,100	0,200
TRIC	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,028	0,020	0,050	0,014	0,031	0,020	0,060
MECOP	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,019	0,014	0,030
GLYP	0,035	0,186	0,180	0,450	0,310	0,310	0,310	0,310	0,035	0,204	0,035	0,540	0,035	0,035	0,035	0,035
AMPA	0,035	0,422	0,490	0,660	0,650	0,650	0,650	0,650	0,090	0,320	0,350	0,520	0,880	1,037	1,040	1,190
OZP	0,011	0,055	0,053	0,116	0,062	0,062	0,062	0,062	0,011	0,033	0,011	0,077	0,048	0,121	0,130	0,185
IOP	0,009	0,022	0,009	0,057	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,037	0,042	0,060
CAF	0,011	0,038	0,034	0,073	0,032	0,032	0,032	0,032	0,011	0,023	0,020	0,037	0,079	0,097	0,098	0,114
SFX	0,004	0,004	0,004	0,004	0,011	0,011	0,011	0,011	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,007	0,004	0,015
ATE	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,012	0,010	0,022
CBZ	0,011	0,012	0,011	0,020	0,033	0,033	0,033	0,033	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,025	0,029	0,034
SFZ	0,004	0,034	0,007	0,189	0,006	0,006	0,006	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006

VU :

Le Directeur de Thèse
(Thomas Olivier)

VU :

Le Responsable de l'École Doctorale

Le Directeur de Laboratoire

OLIVIER THOMAS

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le

Le Président de l'Université de Rennes 1

Guy CATHELINÉAU

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,
(Nom et Prénom)

Résumé

Cette thèse porte sur la qualité de l'eau de la ressource au robinet, l'objectif final étant de proposer une méthodologie pour l'identification de situations à risque en prenant en compte les influences spatiales et temporelles à l'échelle d'un bassin versant. Le site d'étude est le bassin versant de la Vilaine localisé en Bretagne, première région agricole de France, où l'eau de surface est la principale ressource pour la production d'eau potable (à 80%). Le bassin versant de la Vilaine regroupe sur ses 10 500 km² aussi bien des zones agricoles que des zones urbaines et industrielles (principalement agroalimentaires), notamment avec Rennes.

Compte tenu de ce contexte local, la recherche des micropolluants organiques d'intérêt, pesticides et produits pharmaceutiques humains et vétérinaires, qui sont respectivement des substances réglementés et émergentes, a été menée. Ces micropolluants suscitent un intérêt particulièrement grandissant d'un point de vue environnemental mais également santé publique.

Ainsi, des zones (occupation du sol) et conditions à risque (saisons, étiages, pluies) ont été identifiées à l'aide de l'exploitation et de l'interprétation de bases de données historiques et expérimentales de qualité d'eau du bassin versant de la Vilaine.

Enfin, cette thèse se propose également de contribuer à l'amélioration et à l'adaptation des traitements existants aux produits pharmaceutiques humains en usine de production d'eau potable compte tenu de l'évolution de la réglementation et de la protection du consommateur.