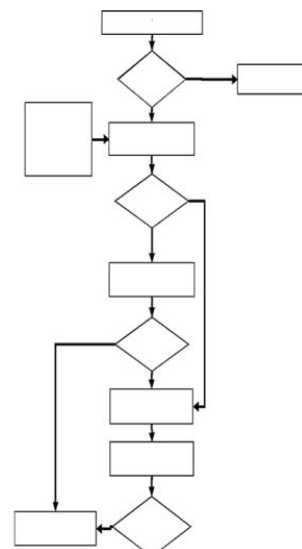
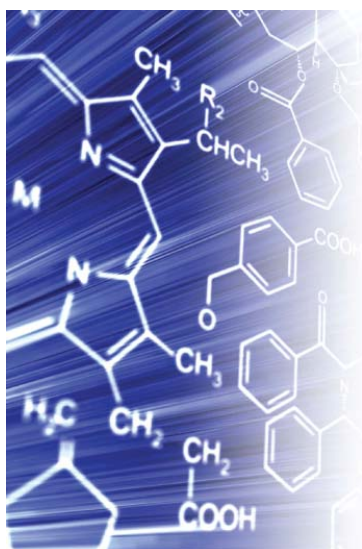


Dominique MUNARON, Clarisse HUBERT-RENARD, Serge MORTREUX, Grégory MESSIAEN, Franck LAGARDE, Valérie DEROLEZ, Nathalie TAPIE, Helene BUDZINSKI, Gwenolé LE ROUX, Anaïs GIRAUD

Mars 2017 - RST.ODE/LER-LR/17-06

# MISE EN PLACE D'UN INDICATEUR D'ÉVALUATION DU RISQUE LIÉ À LA PRÉSENCE DE PESTICIDES EN MILIEU LAGUNAIRE MEDITERRANEEN





MISE EN PLACE D'UN INDICATEUR  
D'ÉVALUATION DU RISQUE LIÉ À LA  
PRÉSENCE DE PESTICIDES EN MILIEU  
LAGUNAIRE MÉDITERRANÉEN



*Affiliation des auteurs :*

Ifremer LER-LR / UMR MARBEC Sète : Munaron D., Hubert-Renard C., Mortreux S., Messiaen G., Lagarde F., Derolez V.

Agence de l'Eau RM&C Montpellier : Giraud A., Le Roux G.

Université de Bordeaux / UMR EPOC : Budzinski H., Tapie N.



# Fiche documentaire

<b>Numéro d'identification du rapport</b> : RST.ODE/LER-LR/17-06 <b>Diffusion restreinte</b> : L'utilisation des données communiquées dans ce rapport à des fins de publication est proscrite sans l'autorisation préalable des auteurs.  <b>Auteur correspondant</b> : dominique.munaron@ifremer.fr	<b>Date de publication</b> : 20/03/2017 <b>Nombre de pages</b> : 99 p. <b>Bibliographie</b> : oui <b>Table Illustration(s)</b> : oui <b>Langue du rapport</b> : Français
<b>Titre</b> : Mise en place d'un indicateur d'évaluation du risque lié à la présence de pesticides en milieu lagunaire méditerranéen	
<b>Destinataire</b> : Agence de l'EAU RMC	Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>
<b>Résumé</b> <p>Ce travail a permis de construire et de valider un indicateur d'évaluation du risque lié à la présence de pesticides dans les lagunes méditerranéennes françaises. Cet indicateur, le Quotient de Risque (QR) s'appuie sur une stratégie de suivi globale, adaptée au contexte des lagunes, de leurs fortes dilutions et de leur dynamique complexe, tout en prenant en compte l'effet des mélanges de pesticides dans les eaux. Pour cela, la liste des pesticides à rechercher en priorité pour les lagunes, ainsi que le mode, les sites et les fréquences d'échantillonnage ont été définis et discutés au regard des résultats du suivi annuel des étangs de Thau et de l'Or, réalisé en 2015-16 par échantillonneurs intégratifs POCIS.</p> <p>90 pesticides prioritaires pour les lagunes ont été choisis grâce à la synthèse des données les plus récentes en matière de contamination (soit directement dans la lagune, soit sur les cours d'eau tributaires de lagunes), et au croisement de ces dernières avec les listes d'intérêt régional. Le mode d'échantillonnage intégratif par POCIS a été décrit et sa pertinence pour les suivis en lagune, au niveau des points DCE, confirmée. Le suivi annuel Thau/Or a permis de proposer une fréquence de suivi des pesticides hydrophiles adaptée aux lagunes, en soulignant : i) la contamination 4 à 5 fois plus importante sur l'étang de l'Or que sur Thau, caractérisée par des "cocktails" de pesticides présents toute l'année dans les eaux, qui évoluent au fil des saisons et des usages sur les bassins versants (usages phytosanitaires variés sur l'Or, et usages mixtes, phytosanitaires et biocides sur Thau), ii) les 3 périodes importantes à suivre vis-à-vis de ces différents usages de pesticides autour et dans les lagunes (mars-avril, juin-juillet et septembre-octobre), iii) l'importance de prendre en compte la pluviométrie dans le positionnement temporel des POCIS à minima au cours de la période s'étalant de mai à septembre afin d'obtenir un diagnostic plus représentatif de l'exposition réelle aux pesticides hydrophiles et du risque annuel induit pour les lagunes.</p> <p>L'indicateur de risque QR a ensuite été adapté aux lagunes, sur la base des concepts fondamentaux de la toxicité des mélanges. Le QR permet ainsi de respecter le cadre strict de la DCE en ce qui concerne la toxicité des substances individuelles mais aussi d'aller au-delà de l'évaluation classique molécule par molécule de la DCE en prenant en compte l'effet du mélange de pesticides présents dans l'eau. Une grille de diagnostic a été développée pour les lagunes et appliquée au jeu de données du suivi sur Thau et Or. Le risque est considéré comme fort, toute l'année sur l'étang de l'Or, uniquement en été sur l'étang de Thau. Si quelques substances individuelles dépassent leurs valeurs seuils, le QR apporte des éléments nouveaux en matière d'évaluation du risque, et confirme que l'effet des mélanges de pesticides doit être considéré à l'avenir comme un facteur de risque majeur pour les lagunes méditerranéennes.</p>	
<b>Mots-clés</b> Pesticides, Evaluation du risque, Echantillonneurs passifs, POCIS, lagune, Or, Thau, Méditerranée	
<b>Comment citer ce document ?</b> Munaron D., Hubert-Renard C., Mortreux S., Messiaen G., Lagarde F., Derolez V., Tapie N., Budzinski H., Le Roux G., Giraud A., 2017. Mise en place d'un indicateur d'évaluation du risque lié à la présence de pesticides en milieu lagunaire méditerranéen. Rapport Ifremer RST.ODE/LER-LR/17-06, Mars 2017. 99p.	





# Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	<b>11</b>
<b>2. Définition d'une liste de pesticides prioritaires pour les milieux lagunaires méditerranéens</b> .....	<b>15</b>
2.1. DONNEES COURS D'EAU .....	16
2.1.1. Description du jeu de données brutes.....	16
2.1.2. Résultats et synthèse .....	17
2.2. DONNEES LAGUNES .....	19
2.2.1. Description des jeux de données brutes.....	19
2.2.2. Résultats et Synthèse.....	21
2.3. CROISEMENT DES DONNEES .....	23
2.3.1. Comparaison des pesticides d'intérêt pour les cours d'eau et pour les lagunes.....	23
2.3.2. Comparaison avec les autres listes régionales.....	24
2.3.3. Définition d'une liste de pesticides prioritaire pour les lagunes.....	25
2.4. CONCLUSION .....	31
<b>3. Définition d'une stratégie de suivi temporelle des pesticides adaptée aux lagunes méditerranéennes</b> .....	<b>33</b>
3.1. MODE D'ECHANTILLONNAGE DES PESTICIDES EN LAGUNE .....	33
3.1.1. Intérêt de l'utilisation des POCIS en lagune.....	34
3.1.2. Paramètres "clés" liés à l'échantillonnage intégratif par POCIS.....	35
3.1.3. Paramètres "clés" liés à l'échantillonnage ponctuel .....	37
3.2. POSITIONNEMENT DES POINTS DE SUIVI EN LAGUNE.....	38
3.3. FREQUENCE DE SUIVI DES PESTICIDES EN LAGUNE .....	39
3.3.1. Matériels et méthodes : suivi annuel Thau & Or.....	39
3.3.2. Résultats et discussion : suivi annuel Thau et Or .....	43
3.3.3. Conclusions sur la fréquence de suivi des pesticides.....	59
3.4. CONCLUSION .....	61
<b>4. Mise en place d'un indicateur de risque lié à la présence de pesticides dans les lagunes méditerranéennes</b> .....	<b>63</b>
4.1. METHODE .....	64
4.1.1. Définition du Risque .....	64
4.1.2. Toxicité des mélanges : rappel des concepts fondamentaux.....	65
4.1.3. Choix de l'indicateur de risque pesticide pour les lagunes, le Quotient de Risque (QR).....	66
4.1.4. Données écotoxicologiques utilisées.....	69
4.2. RESULTATS & DISCUSSION.....	70
4.2.1. Etang de l'Or.....	70
4.2.2. Etang de Thau.....	72
4.2.3. Cohérence de la stratégie de prélèvement et de l'évaluation du risque annuelle .....	74
4.2.4. Construction d'une grille d'évaluation basée sur le QR .....	76
4.3. CONCLUSION .....	80
<b>5. Conclusions et perspectives</b> .....	<b>81</b>
<b>6. Références bibliographiques</b> .....	<b>85</b>
<b>7. Tables des illustrations</b> .....	<b>91</b>
7.1. LISTE DES FIGURES.....	91
7.2. LISTE DES TABLEAUX .....	92

# Sommaire

<b>8. Annexes .....</b>	<b>93</b>
8.1. LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES DE LA DCE ET LEURS NQE POUR LES EAUX MARINES ET COTIERES .....	93
8.2. LISTE DES SUBSTANCES RETROUVEES AU MOINS UNE FOIS LORS DES SUIVIS DES 13 COURS D'EAU DU RESEAU DE BASSIN ENTRE 2010 ET 2014 .....	95
8.3. LISTE DES SUBSTANCES RECHERCHEES DANS 26 LAGUNES PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF POCIS .....	96
8.4. LQ ANALYTIQUES, DONNEES DE CALIBRATION DES POCIS ET DONNEES ECOTOXICOLOGIQUES POUR LES PESTICIDES DU SUIVI THAU/OR .....	97
8.5. DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES PONCTUELLES ET DUREES D'EXPOSITION DES POCIS LORS DU SUIVI ANNUEL SUR LES ETANGS DE THAU ET DE L'OR .....	98
8.6. TWAC OBTENUES AU COURS DU SUIVI ANNUEL SUR THAU ET OR (NG/L) .....	99

## 1. Introduction

Le littoral méditerranéen français est constitué d'écosystèmes lagunaires tout à fait uniques, d'intérêt patrimonial. De part leur position d'interface entre milieux continental et marin, l'exposition de ces masses d'eau, dites "de transition", aux contaminants chimiques a été montrée à plusieurs reprises (Gonzalez et al., 2009; Munaron, 2012; Munaron et al., 2013). Les lagunes reçoivent des cocktails variés de contaminants aux origines multiples, internes (via les échanges avec les sédiments (Tixier et al., 2012; Tronczynski et al., 2008)), ou externes (via les apports par les bassins versants), et notamment des pesticides. Ces produits contribuent à perturber leur fonctionnement écologique à différents niveaux trophiques (Akcha et al., 2012; Barranger et al., 2015; Behrens et al., 2016; Fiori et al., 2013; Mottier et al., 2015; Petersen et al., 2014; Rondon et al., 2016), et constituent de ce fait, un enjeu important pour ces milieux. C'est pourquoi certains font l'objet de suivis réglementaires.

En matière de surveillance réglementaire, la Directive Cadre européenne sur l'Eau -DCE- (European Council and Parliament, 2000), impose à tous les Etats membres de maintenir ou de recouvrer un bon état des milieux aquatiques d'ici 2020. Ce bon état englobe l'état écologique et l'état chimique d'une masse d'eau (unité élémentaire de surveillance). Afin de caractériser l'état chimique de chaque masse d'eau, les concentrations de 50 substances (ou groupes de substances) toxiques prioritaires, doivent être comparées à des Normes de Qualité Environnementales (NQE)(MEDDE, 2015)\*. Cette méthodologie d'évaluation de l'état chimique, dictée par la DCE, s'impose à chaque Etat membre et pour chacune de ses masses d'eau. Elle introduit pour la première fois la notion de résultat (obtenir le bon état), constituant une avancée majeure en matière de gestion et de protection de l'environnement. Toutefois, aussi importante soit elle, cette avancée ne peut occulter le caractère encore incomplet et très fragmentaire de la méthode utilisée, qui se heurte à une triple limite, particulièrement en ce qui concerne le suivi des pesticides :

- D'une part, cette méthodologie se base sur un nombre croissant mais restreint de pesticides prioritaires (22), qui sont loin de représenter la variété des produits phytosanitaires utilisés actuellement. Des centaines de produits plus "récents", certes moins dangereux, conservent néanmoins une activité biologique quand ils sont présents dans les milieux aquatiques et peuvent ainsi provoquer des perturbations des écosystèmes alors même que les masses d'eau sont jugées en bon état chimique vis-à-vis des quelques pesticides prioritaires.

---

\* A l'heure actuelle, à l'exception des dioxines et des composés dioxine-like, l'ensemble des substances prioritaires dispose à minima, d'une NQE définie dans l'eau. Les NQE dans le biote font encore l'objet de développements et elles n'ont été définies que pour une dizaine de substances.

- D'autre part, la stratégie utilisée sur le bassin Rhône Méditerranée/Corse (RMC) pour rechercher les contaminants chimiques en milieu littoral et marin, fait appel à des matrices intégratives : biomonitoring (moules exposées 3 mois, 2 fois par plan de gestion\*), et monitoring passif (POCIS† exposés 3 semaines, 2 fois par plan de gestion). Cette stratégie est adaptée à la majorité des pesticides hydrophobes figurant sur les listes prioritaires. Elle paraît toutefois inadaptée pour évaluer l'exposition de la dizaine de pesticides prioritaires qui ne sont pas ou peu hydrophobes ainsi qu'à la majorité des pesticides utilisés actuellement, qui sont hydrophiles et ne s'accumulent pas ou très peu dans le biote. Si l'utilisation du monitoring passif améliore considérablement la représentativité des prélèvements par rapport à des prélèvements d'eau ponctuels (initialement proposés par l'Europe pour réaliser ces suivis)(Poulier et al., 2014), la fréquence d'une mesure tous les 3 ans, même placée à une période propice, paraît insuffisante pour rendre compte de la variabilité des apports. En effet, l'occurrence de ces substances dans les milieux littoraux suit un mode évènementiel, fortement site-dépendant, lié aux pics de concentration qui surviennent à la suite des principaux événements de pluie ou à la suite de leur application sur les bassins versants (Munaron et al., 2003; Schulz, 2004).

- Enfin, la DCE considère dans son diagnostic de l'état chimique, les effets des contaminants prioritaires de manière isolée les uns des autres, en comparant chacun à sa propre NQE. Or, de nos jours, la présence des mélanges de contaminants et notamment de pesticides dans les eaux est une réalité (Altenburger et al., 2015; Backhaus et al., 2003; Matthiessen et al., 1993; Vighi et al., 2003). Leurs effets combinés ont été démontrés à plusieurs reprises aussi bien dans les eaux douces (Caquet et al., 2005; Coutellec et al., 2008; Schafer et al., 2007), qu'en milieu marin (Dupraz et al., 2016; Evrard et al., 2010).

**Compte tenu de la fréquence et du nombre de pesticides recherchés, la méthodologie DCE de diagnostic de l'état chimique des masses d'eau de transition, dont l'évaluation de la toxicité ne prend pas en compte la réalité des mélanges, ne rend pas compte de manière pertinente de l'exposition des écosystèmes lagunaires aux pesticides hydrophiles.** Ces limites ne remettent pas en cause la méthodologie DCE telle qu'elle est appliquée aujourd'hui à l'échelle européenne pour évaluer un état chimique vis-à-vis des substances prioritaires, mais elles mettent en lumière le besoin d'un outil complémentaire d'évaluation du risque au niveau du bassin RMC qui permette d'aller plus loin que cette réglementation, notamment au niveau des pesticides, en prenant en compte à la

\* Un plan de gestion s'étale sur une durée de 6 ans.

† POCIS : Polar Organic Contaminant Integrative Sampler. Echantillonneur passif intégratif utilisé pour échantillonner dans l'eau des contaminants organiques hydrosolubles ou peu hydrophobes.

fois les spécificités locales en matière d'usage mais aussi les spécificités des écosystèmes lagunaires en matière d'exposition. En effet, la plupart des pesticides des listes prioritaires sont aujourd'hui interdits d'utilisation en France depuis de nombreuses années ou font déjà l'objet de sérieuses mesures de contrôle et de limitation de leur utilisation. Pour les pouvoirs publics, il y a ainsi de moins en moins de leviers d'action pour agir sur ces produits prioritaires. De plus, l'obtention du "bon état" chimique peut véhiculer un message erroné de la qualité de l'eau des lagunes par rapport aux pesticides, compliquant ainsi la tâche des gestionnaires des milieux lagunaires et pouvant inciter les politiques à considérer la protection environnementale comme non prioritaire. Si à l'échelle européenne, cette méthodologie DCE a un sens et doit naturellement se poursuivre et se développer, à une échelle locale, particulièrement **dans le cas des écosystèmes exposés de manière plus intense aux pesticides hydrophiles, comme les lagunes, il y a donc une réelle nécessité d'obtenir**, en parallèle et en complément, **un diagnostic plus proche de la réalité de terrain.**

**L'objectif de la présente étude est donc de développer une méthodologie de suivi des pesticides hydrophiles en lagune, complémentaire à celle de la DCE, sur 3 volets :**

- **en intégrant dans la stratégie analytique de dosage, toute la diversité des produits phytosanitaires utilisés sur leurs bassins versants,**
- **en utilisant une stratégie d'échantillonnage qui soit adaptée au contexte des lagunes et qui prenne mieux en compte la variabilité hydro-climatique conditionnant le transfert des pesticides,**
- **en mettant en place un indicateur d'évaluation du risque "pesticide" qui soit cohérent avec le diagnostic de l'état chimique DCE\*, tout en apportant une première évaluation des effets de mélange, sur la base d'un modèle d'additivité des concentrations.**

Afin de mettre en place cette méthodologie, trois étapes seront nécessaires. Elles constitueront les grands chapitres de ce document :

1) **Définir une liste de substances à rechercher en milieu lagunaire, qui reflète l'exposition des lagunes du bassin RMC, vis-à-vis de la problématique « phytosanitaires ».** Ce travail s'appuiera notamment sur les résultats des suivis pesticides de l'AERMC sur 13 cours d'eau tributaires des lagunes littorales entre 2010 et 2014, sur les données des campagnes DCE 2012 et 2015 en lagunes (Andral et al., 2013; Witkowski et al., 2016), sur les données du suivi annuel sur Thau et Or qui sera décrit ci-après, sur les travaux de la CERPE (Cellule d'Etude

\* Pour les substances prioritaires de la DCE qui seront également suivies avec cet indicateur, le diagnostic chimique molécule par molécule doit bien sûr être le même que pour la DCE et s'appuyer sur les NQE réglementaires.

et de Recherche sur la Pollution des Eaux par les produits phytosanitaires en Languedoc-Roussillon -L-R-) définissant une liste de substances à suivre en priorité dans les cours d'eau de L-R et sur les travaux antérieurs réalisés sur les pesticides en lagunes (AERMC, 2007; Munaron et al., 2013; Voltaire and Munaron, 2010),

2) **Définir une stratégie de suivi temporelle des pesticides adaptée aux lagunes méditerranéennes** (fréquence et période d'échantillonnage), en se basant sur les résultats acquis lors du suivi mensuel des lagunes de Thau et de l'Or, réalisé en 2015-2016, à partir d'échantillonneurs intégratifs passifs.

3) **Définir un indicateur de risque « pesticide » en lagune qui permette de rendre compte d'un état général et d'une évolution de cet état dans le temps**, en accord avec la DCE, mais en tenant compte des spécificités des lagunes en matière de contamination.

## 2. Définition d'une liste de pesticides prioritaires pour les milieux lagunaires méditerranéens

Construire une méthodologie de suivi et un indicateur d'évaluation du risque qui soient les plus réalistes possibles nécessite d'intégrer au mieux la diversité des produits phytosanitaires présents et utilisés sur les bassins versants des lagunes.

La France était en 2013, au 2<sup>e</sup> rang européen en ce qui concerne les quantités de substances actives phytosanitaires vendues sur son sol avec 66 659 tonnes (derrière l'Espagne, 69 587 tonnes, et devant l'Italie, 49 011 tonnes). En matière de quantité utilisée à l'hectare, la France se classe cependant au 9<sup>e</sup> rang européen avec 2,3 kg/ha (MEDDE and MAAF, 2015). Dans ce contexte, on estime qu'environ **500 Substances Actives (SA) sont à l'heure actuelle sur le marché** (Dubois and Kraszewski, 2016), molécules de synthèse pour la plupart. **La DCE impose de suivre 22 substances** (annexe 8.1), parmi les plus dangereuses à l'échelle européenne, mais **seulement 7 (chlorpyrifos-ethyl, isoproturon, quinoxyfène, aclonifène, bifénox, cyperméthrine et dichlorvos) sont encore autorisées pour un usage agricole en France** (MAAF, 2017). Parmi ces centaines de SA, toutes ne sont pas utilisées sur le bassin versant des milieux lagunaires. Toutes celles qui sont utilisées ne possèdent pas les propriétés physico-chimiques pour contaminer les milieux aqueux et lagunaires (vitesse de métabolisation, solubilité, affinité pour la matière organique des sols...). Enfin, celles qui sont présentes en milieu aqueux ne possèdent pas toujours les propriétés pour s'adsorber sur des échantillonneurs passifs POCIS, ou bien leur calibration fait encore défaut à l'heure actuelle.

**Parmi ces SA, un tri s'impose pour limiter le champ d'investigation aux substances les plus pertinentes en terme de risque pour les lagunes méditerranéennes, dans un contexte où l'échantillonnage passif devra être privilégié pour conserver la cohérence et la pertinence des suivis.** Pour cela, 2 sources de données complémentaires ont été collectées et seront synthétisées, comparées et agrégées en vue de définir une "liste prioritaire lagune". Il s'agit :

- des résultats des suivis pesticides de l'AERMC sur 13 cours d'eau tributaires des lagunes littorales entre 2010 et 2014. Compte tenu du relatif manque de données en ce qui concerne la contamination des lagunes par rapport à la problématique pesticides, les suivis des "réseaux de bassin" de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse constituent une importante source d'information. Le large panel des produits recherchés dans l'eau de ces différents cours d'eau littoraux, permettra d'apporter des réponses aux questions de pertinence régionale (à l'échelle du bassin RMC) et de capacités de transfert des pesticides recherchés.

- des résultats de l'étude PEPS-LAG (Munaron et al., 2013), des campagnes DCE 2012 et 2015 en lagunes (Andral et al., 2013; Witkowski et al., 2016) et du suivi annuel sur Thau et Or réalisé entre 2015 et 2016. Ces 4 campagnes ont permis

d'obtenir des données intégratives de contamination par les pesticides (via POCIS) sur une vingtaine d'écosystèmes lagunaires méditerranéens français. La DCE impose surtout la mesure des substances prioritaires, mais bien souvent, un panel plus large de pesticides a été recherché par le laboratoire prestataire (Université de bordeaux, EPOC). Ces données fourniront une information précieuse sur les substances présentes dans les lagunes au moment des suivis (généralement réalisés entre avril et juin, à l'exception du suivi annuel).

Dans le but de valider et de vérifier la cohérence de la "liste prioritaire lagune", celle-ci sera ensuite comparée : i) à la liste de 232 substances prioritaires à suivre dans les cours d'eau de L-R définie par la CERPE (Cellule d'Etude et de Recherche sur la Pollution des Eaux par les produits phytosanitaires en Languedoc-Roussillon -L-R-) en 2012 et ii) à la liste de 19 substances les plus à risque pour les lagunes issue de l'Etude : « Evaluation du Risque Phytosanitaire en lagune » (Vollaire and Munaron, 2010), s'appuyant notamment sur les résultats du DEFI Toxique mis en œuvre sur l'étang de Bages (AERMC, 2007).

## 2.1. Données cours d'eau

### 2.1.1. Description du jeu de données brutes

Ces données sont issues du réseau de bassin Rhône Méditerranée Corse et ont été acquises entre 2010 et 2014 par l'Agence de l'Eau RMC (Tableau 01). Elles concernent 16 points de prélèvement repartis sur 13 cours d'eau ou canaux littoraux, en lien hydrodynamique direct avec des lagunes sur le pourtour méditerranéen français. 15 points de prélèvement sont situés en métropole et 1 point en Corse. Jusqu'à 12 mesures par an dans l'eau brute ont été réalisées, de manière ponctuelle et indépendamment des conditions météorologiques sur ces 16 sites. Des analyses multi-résidus ont été réalisées sur ces échantillons permettant la recherche systématique de 455 à 538 pesticides (Substances Actives -SA- et métabolites).

Tableau 01 : Nombre d'échantillons d'eau ponctuels prélevés dans le cadre du réseau de bassin (AERMC) dans les cours d'eau tributaires de lagunes, entre 2010 et 2014, en vue de la recherche de pesticides.

n°	Cours d'eau - pt de prélèvement	Lagunes concernées	Nombre d'échantillons prélevés					Total	Nbr pesticides	
			2010	2011	2012	2013	2014		recherchés	retrouvés
1	AGULLA DE LA MAR - ALENYA	CANET	6	12	6	5	12	41	487	58
2	BERRE - PORTEL-DES-CORBIERES 1	NARBONNAIS	6	12	6	6	12	42	487	11
3	CANAL DE LA ROBINE - GRUISSAN	NARBONNAIS		4	4	4	4	16	479	25
4	PALLAS - LOUPIAN 2	THAU	9	3	3	8	2	25	486	35
5	LEZ - LATTES 2	PALAVASIENS	8	8	12	6	6	40	487	18
6	LEZ - PRADES-LE-LEZ 3	PALAVASIENS	12	4	4	12	4	36	459	2
7	BERANGE - CANDILLARGUES 2	OR	6	6	6	6	4	28	487	27
8	CANAL DU RHONE A SETE - MAUGUIO	OR	4	4	4	4	4	20	459	7
9	SALAISSON - MAUGUIO 2	OR	4	12	4	4	9	33	459	28
10	ARC - AIX	BERRE	12	4	4	12	4	36	487	25
11	ARC - BERRE	BERRE	8	8	12	6	6	40	487	29
12	TOULOUBRE - ST CHAMAS	BERRE			12			12	455	13
13	CADIERE - MARIIGNANE 1	BERRE		4	12	4	4	24	479	26
14	CADIERE - VITROLLES 3	BERRE	4	4	4	4	4	20	459	7
15	RAUMARTIN - MARIIGNANE	BERRE	4	4	4	4	4	20	483	23
16	BEVINCO - RUTALI	BIGUGLIA			12			12	538	1



Le principal avantage de ce jeu de données est constitué par le large panel de substances recherchées qui peut être considéré comme exhaustif. L'autre avantage majeur est constitué par la couverture spatiale (à l'échelle RMC) des cours d'eau échantillonnés ainsi que par la couverture saisonnière des prélèvements réalisés, lesquels ont été répétés plusieurs années de suite (sauf pour la Touloubre et le Bevinco), ce qui est cohérent avec les objectifs de l'étude. La seule "petite" faiblesse du jeu de données est que l'étang de Thau, qui est pourtant une des principales lagunes du littoral, n'est représenté que par un seul cours d'eau, le Pallas. Il aurait été intéressant de suivre également la Vene, qui est l'unique cours d'eau permanent à cette lagune. A l'inverse, l'étang de Berre est en quelque sorte sur-représenté par six points de suivi sur 4 cours d'eau.

### 2.1.2. Résultats et synthèse

Sur les 538 substances recherchées, 107 ont été retrouvées au moins une fois au cours du suivi (annexe 8.2). Le chlorure de choline, qui faisait partie de ces dernières, a été écarté des traitements ultérieurs car, à notre connaissance, il ne s'agit pas d'un pesticide mais d'un produit organique naturel dont une formulation est fabriquée pour entrer dans la composition d'aliments pour animaux (com. perso. DREAL). Il ne fait d'ailleurs pas partie de la liste prioritaire CERPE 2012. La fréquence de quantification des 106 pesticides a été calculée au cours de la période 2010-2014 pour chacun des 16 sites de prélèvement, à partir du moment où le produit considéré a été recherché au moins une fois sur le site considéré. Les fréquences ainsi calculées ont ensuite été moyennées par pesticide et triées (annexe 8.2).

**Cette étape permet de faire ressortir 49 substances dont la fréquence de quantification moyenne est supérieure à 1% et qui peuvent être considérées comme les plus représentatives de l'exposition des cours d'eau tributaires des lagunes aux pesticides (annexe 8.2).** Ce seuil permet d'exclure les molécules qui ne sont jamais (ou presque jamais) retrouvées tout en conservant celles qui sont les plus susceptibles d'être apportées aux lagunes, à l'échelle du bassin RMC.

Parmi les 49 substances dont la fréquence de quantification moyenne est supérieure à 1%, le glyphosate, herbicide systémique possédant jusqu'à présent un large spectre d'usages\*, et son métabolite l'AMPA sont les pesticides les plus fréquemment quantifiés. Ils sont retrouvés dans respectivement 48,5 et 54% des échantillons prélevés, de manière quasi-ubiquiste dans les cours d'eau (respectivement sur 13 et 14 points sur les 16 suivis). Sur les points où ils ont été

\* La loi de transition énergétique pour la croissance verte a interdit l'utilisation des produits phytosanitaires chimiques pour l'ensemble des structures publiques (communes, départements, régions, Etat, établissements publics) à partir du 1er janvier 2017. Elle interdit également leur vente libre dans les jardinerie à partir de cette même date (ils resteront toutefois accessibles après échanges avec un conseiller ou une borne interactive), et prévoit une interdiction totale de leur vente pour les particuliers à partir du 1er janvier 2019 (MEEM, 2017).

quantifiés au moins une fois, leur concentration moyenne (2010-2014) est de 0,16 et 1,04 µg/L respectivement. Seuls le canal du Rhône à Sète à Mauguio, le Lez à Prades-le-Lez et le Bevinco\* à Rutali n'ont jamais révélé leur présence au cours des suivis réalisés. Parmi les autres pesticides quantifiés les plus fréquemment, on retrouve les herbicides diuron (dans 10% des échantillons) et terbuthylazine (8%), ainsi que deux de leurs métabolites DCPMU (10%) et terbuthylazine hydroxy (10%). Herbicide multi-usages, le diuron a d'abord été interdit d'utilisation pour ses usages phytosanitaires agricoles comme non agricoles, en décembre 2008 (DRAAF and SRAL, 2009), puis pour ses usages en tant que biocide en avril 2010 (MEEDD, 2009). La terbuthylazine a été interdite en juin 2004 pour son usage phytosanitaire (DRAAF and SRAL, 2009) et en avril 2010 pour son usage biocide (MEEDD, 2009). Ces deux substances ont été largement utilisées en viticulture. Leur concentration moyenne est de 0,05 et 0,03 µg/L respectivement, dans les cours d'eau où elles ont été quantifiées au moins une fois. Les premières substances non herbicides qui figurent parmi les plus quantifiées dans les cours d'eau sont le fongicide tebuconazole et l'insecticide imidaclopride (dans plus de 9% des échantillons répartis sur près de la moitié des points suivis), toutes deux encore en usage (phytosanitaire) à l'heure actuelle. Leur concentration moyenne est de 0,05 et 0,04 µg/L respectivement, dans les cours d'eau où elles ont été quantifiées au moins une fois.

Parmi les 11 pesticides dont la concentration médiane 2010-2014, en un point de suivi donné, a dépassé 0,5 µg/L, seules deux substances ne font pas partie de la liste des 49 : l'isothiocyanate de méthyle (pesticide/biocide fumigant multi-usages interdit d'utilisation en France) et le méthidathion (insecticide/acaricide organophosphoré interdit d'utilisation depuis décembre 2007)(DRAAF and SRAL, 2009), lesquelles n'ont été retrouvées que sur l'Agulla de la Mar, sur le bassin versant de la lagune de Canet. Ce cours d'eau est celui sur lequel la plus grande diversité de substances a été retrouvée (58 sur les 106 retrouvées au moins une fois). Ceci est cohérent avec les résultats de l'étude PEPS-LAG en 2010, où cette lagune était apparue comme la plus contaminée par les pesticides (Munaron et al., 2013). D'autres cours d'eau semblent également particulièrement soumis à ce type de contamination : le Pallas, sur le bassin versant de l'étang de Thau, l'Arc sur celui de l'étang de Berre ou le Salaison sur celui de l'étang de l'Or, avec respectivement 35, 29 et 28 substances retrouvées.

Cette liste de 49 substances représente bien à la fois les pesticides les plus fréquemment retrouvés mais aussi ceux retrouvés aux concentrations les plus élevées sur les cours d'eau tributaires de lagunes.

Les pesticides qui disposent d'une fréquence de quantification moyenne inférieure à 1%, quant à eux, ne peuvent pas être considérés comme représentatifs de l'exposition des lagunes dans leur ensemble mais plutôt d'expositions locales, spécifiques à un bassin versant et probablement à une activité ou un usage donné.

\* Pour ce dernier cours d'eau, seul le glyphosate n'a jamais été retrouvé sur les 12 prélèvements réalisés en 2012. Son métabolite l'AMPA a été quantifié à plusieurs reprises.

En effet, on les retrouve dans 80% des cas sur un seul et unique cours d'eau, avec une fréquence de quantification qui ne dépasse jamais 14% (maximum pour l'oxadixyl). L'Agulla de la Mar (BV de la lagune de Canet), est aussi le cours d'eau où on retrouve le plus fréquemment ces molécules spécifiques, suivi de la Cadière et du Salaison.

## 2.2. Données lagunes

Les données de contamination par les pesticides dans les lagunes disponibles à l'heure actuelle, proviennent des matrices "eau" (via les échantillonneurs passifs POCIS) et "biote" (via les suivis sur les moules). Les résultats sur le biote concernent uniquement les substances hydrophobes qui figurent déjà dans la liste prioritaire DCE (annexe 8.1), et qui seront suivies quoiqu'il arrive au cours des prochaines campagnes réglementaires. Les substances potentiellement d'intérêt dans le cadre de la présente étude, souvent très hydrophiles et la plupart du temps non réglementées, sont donc à rechercher dans les différents jeux de données issus de la matrice "eau", décrits ci-dessous.

### 2.2.1. Description des jeux de données brutes

Les données disponibles de contamination par les pesticides dans l'eau des lagunes, proviennent des études ou campagnes de suivi réalisées entre 2010 et 2016, sous financement Ifremer/AERMC. Elles comprennent les données de l'étude PEPS-LAG (Munaron et al., 2013), des campagnes DCE 2012 et 2015 en lagunes (Andral et al., 2013; Witkowski et al., 2016) et celles du suivi annuel sur Thau et Or réalisé entre 2015 et 2016 (support à la présente étude et qui seront détaillées dans le prochain chapitre). Ces 4 campagnes rassemblent les données intégratives de contamination par les pesticides obtenues sur 26 écosystèmes lagunaires méditerranéens français par échantillonnage POCIS (tableau 02). Les POCIS utilisés sont systématiquement les mêmes sur l'ensemble de ces campagnes. Leur fabrication ainsi que leur traitement au laboratoire jusqu'à l'obtention des résultats finaux sont également restés similaires et seront décrits dans le prochain chapitre. Des analyses multi-résidus ont été réalisées sur ces échantillons par le laboratoire de l'Université de Bordeaux EPOC, lesquelles ont permis la recherche de 53 à 68 pesticides (SA et métabolites).

Ce jeu de données possède un triple avantage : i) être représentatif des écosystèmes ciblés, les mesures résultant d'une exposition directe de POCIS dans les lagunes, ii) être représentatif d'une exposition à l'échelle du bassin RMC, 26 lagunes réparties sur l'ensemble du littoral méditerranéen français sont concernées par ces suivis, et iii) être récent et donc représentatif des usages actuels sur ces bassins versants.

Tableau 02 : Nombre de prélèvements réalisés en lagune par échantillonnage passif (POCIS) dans le cadre de 4 campagnes de 2010 à 2016, en vue de la recherche de pesticides. (\* : données issues du suivi complémentaire 2015 du Parc Naturel Régional de la Narbonnaise).

Lagunes	Nbr d'échantillons prélevés				total	Nbr pesticides différents retrouvés lors des suivis *
	PEPSLAG 2010* (n=2)	DCE 2012* (n=1)	DCE 2015* (n=3)	Suivi Annuel Thau/Or 2015-16 (n=3)		
Canet	1		1		2	32
Leucate	2		2		4	24
La Palme	1	1	1		3	25
Bages	3	2	2		7	37
Campagnol	1		1*		2	40
Ayrolle		1	1*		2	31
Gruissan		1	1*		2	28
Vendres	1				1	15
Bagnas	1	1			2	18
Thau	3	2	2	17	24	33
Ingril			1		1	23
Vic			1		1	16
Prévost	1	1	1		3	27
Méjean	1	1	1		3	38
Or	1	2	2	16	21	36
Ponant	1				1	20
Marette	1				1	31
Vaccarès	1	1	1		3	29
La Palissade	1				1	28
Berre	1	1	1		3	29
Bolmon	1				1	30
Vaine	1				1	23
Biguglia	2	1	2		5	24
Diana	1	1			2	13
Urbino	1	1			2	23
Palu	1	1	1		3	18
<b>Durée d'immersion moy. des POCIS (jours)</b>	21,8	23,6	23,1	21,8		
<b>Nbr de pesticides recherchés</b>	53	57	60	68		

Le nombre plus restreint de substances recherchées par rapport aux suivis sur les cours d'eau, est expliqué par le caractère inadapté des prélèvements d'eau ponctuels dans les milieux littoraux et marins et par le développement récent des POCIS\* (Alvarez, 1999; Alvarez et al., 2004). Leur utilisation en milieu marin a été testée puis validée encore plus récemment (Munaron, 2012). Ces outils nécessitent d'être préalablement calibrés en laboratoire molécule par molécule avant de pouvoir envisager leur utilisation quantitative. De plus, toutes les molécules ne disposent pas des propriétés physico-chimiques pour s'adsorber sur la phase utilisée (Oasis HLB), qui est pourtant une phase disposant d'un large spectre d'affinités (Vrana et al., 2005). Cela explique pourquoi le nombre de substances suivies est encore restreint. Des développements sont en cours, à la fois pour obtenir de nouvelles données de calibrations et pour élargir le spectre de substances pouvant être recherchées par POCIS. Ils permettront d'étoffer à l'avenir la liste des substances quantifiables par POCIS, laquelle s'enrichit systématiquement de nouveaux produits depuis 2010 (tableau 02). De 53 à 68 pesticides ont ainsi été recherchés par échantillonnage passif dans les lagunes, ce qui est finalement cohérent au regard du nombre de substances retrouvées lors des suivis cours d'eau sur leur bassin versant, qui a été au maximum de 58.

\* L'intérêt de l'utilisation de la technique intégrative de prélèvement POCIS en milieu marin et lagunaire sera rappelé et détaillée au prochain chapitre (§3.1.1).

Le faible nombre de mesures réalisées sur chaque lagune, à l'exception de Thau et de l'Or qui bénéficient du suivi annuel réalisé dans le cadre de la présente étude, ne peut être considéré comme une limite du jeu de donnée, car à l'inverse, un grand nombre de lagunes ont été suivies, ce qui consolide le caractère régional (à l'échelle du bassin) de la liste de substances qui sera définie, plutôt que son caractère local.

Finalement, la principale limite qui pourrait être soulignée, concerne le déséquilibre du jeu de données en terme de représentativité saisonnière car les suivis des campagnes PEPS-LAG 2010, DCE 2012 et 2015 ont tous été réalisés pendant la période printanière, sur la base d'une seule campagne d'exposition de POCIS (tableau 02). Le suivi annuel 2015-16 réalisé sur Thau et Or apporte quant à lui, une information saisonnière plus équilibrée, obtenue à partir de poses et de relèves successives de POCIS exposés de mai 2015 à mai 2016 (tableau 02). Le printemps aura donc plus de poids que les autres saisons dans la définition de la liste prioritaire "lagune". Il s'agit de la principale période d'utilisation des produits phytosanitaires, mais ce n'est pas la seule.

## 2.2.2. Résultats et Synthèse

Sur les 68 pesticides recherchés entre 2010 et 2016 en lagune, 54 ont été retrouvés au moins une fois au cours de l'une des campagnes (annexe 8.3). Compte tenu de la principale limite de ces jeux de données, évoquée ci-dessus, et du fait que les mesures ont été réalisées directement dans les lagunes, l'ensemble des substances retrouvées au moins une fois, ont malgré tout été considérées comme pertinentes pour compléter la liste prioritaire lagune.

**Cette étape permet de faire ressortir 54 substances qui ont été retrouvées au moins une fois dans l'eau des lagunes méditerranéennes françaises au cours des suivis réalisés depuis 2010 par échantillonnage POCIS (annexe 8.3).**

### 2.2.2.1. Pesticides les plus retrouvés en lagune

Parmi ces substances, celles qui ont été retrouvées le plus souvent dans les lagunes (Freq. de quanti >75%), sont des herbicides. Deux familles chimiques sont particulièrement représentées : i) la famille des phényl-urées avec 3 substances, diuron, isoproturon et chlortoluron (retrouvées respectivement dans 98, 92,6 et 91,6% des échantillons). **Le diuron est la substance la plus fréquemment retrouvée dans les lagunes, malgré son interdiction totale, pour tous usages depuis avril 2010.** Isoproturon et chlortoluron sont interdits d'usage phytosanitaire en zone non-agricole, et d'usage en tant que biocides, mais sont encore utilisés à l'heure actuelle pour leur usage phytosanitaire en zone agricole malgré des mesures de restriction d'utilisation (DRAAF and SRAL, 2009). ii) la famille des triazines avec 7 substances actives et 3 métabolites, l'amethryne et l'hydroxy-simazine étant les plus fréquemment retrouvées pour chacun de ces deux groupes (respectivement dans 97 et 96,9% des échantillons). Toutes ces substances ont fait l'objet de mesures d'interdiction totales d'utilisation entre 2003 et 2010 (DRAAF and SRAL, 2009; MEEDD, 2009). Une de ces triazines, la

cybutryne, connue aussi sous le nom d'irgarol, est un biocide qui est retrouvé dans 92,3% des échantillons, encore en usage actuellement en France. DMSA et DMST, respectivement métabolites du dichlofluanid et tolylfluanid, deux fongicides/biocides encore en usage actuellement en France, sont également retrouvés dans près de 80% des échantillons lagunaires. Ces 3 substances viennent tracer un usage antifouling sur les coques des bateaux des lagunes qui semble largement répandu. Le métolachlor est quant à lui, le seul représentant de la famille d'herbicides des chloroacetanilides dont la fréquence de quantification en lagune dépasse 75%. Comme la plupart des triazines, il est également interdit depuis décembre 2003 pour son usage phytosanitaire. Enfin, les deux fongicides les plus fréquemment retrouvés en lagune sont le métalaxyl-m et la carbendazime (dans 96 et 86% des échantillons respectivement). Le métalaxyl-m est encore en usage. La carbendazime est interdite depuis décembre 2009 pour ses usages phytosanitaires et depuis avril 2010 pour ses usages comme biocide.

#### 2.2.2.2. Lagunes les plus contaminées par les pesticides

Si on met de côté le suivi annuel sur Thau et Or de manière à pouvoir comparer les lagunes sur la base d'un échantillonnage plus homogène, l'étang de Campagnol est la lagune où on retrouve la plus grande variété de pesticides dans les eaux (40 sur les 60 recherchés), suivi des étangs du Méjean, de Bages et de l'Or avec respectivement 38, 37 et 36 substances retrouvées (tableau 02). A l'inverse, les lagunes où on retrouve la plus faible diversité de pesticides sont les étangs de Bagnas, Palu, Vic, Vendres et Diana (avec respectivement 18, 18, 16, 15 et 13 pesticides différents retrouvés sur les 60 recherchés). Si les étangs de Vic et Vendres ont été échantillonnés lors d'une seule campagne, ce qui peut expliquer ces faibles scores, en revanche, Bagnas, Palu et Diana l'ont été à plusieurs reprises, à plusieurs années d'intervalle, ce qui consolide leur position de lagunes probablement moins exposées à la problématique pesticide *lato sensu*.

En matière de concentrations, concernant les substances hydrophiles figurant sur la liste prioritaire DCE, le diuron et l'irgarol ont déjà dépassé leur NQE, uniquement lors de la campagne de 2012. Le premier sur les étangs du Méjean et de Thau (respectivement 0,27 et 0,63 µg/L), et le second également sur l'étang de Thau (0,25 µg/L). Par ailleurs, l'hydroxy-atrazine, est le seul métabolite suivi qui a déjà dépassé la NQE de son produit parent, également en 2012 (0,70 µg/L sur l'étang du Vaccarès). Concernant les substances ne disposant pas de NQE, les plus fortes teneurs retrouvées à ce jour l'ont été, là encore, lors de la campagne DCE de 2012, sur les lagunes de : Thau (1,13 µg/L de DMSA et 0,94 µg/L de terbuthylazine), La Palme (1,11 µg/L de terbuthylazine), Bagnas (0,92 µg/L d'hydroxy-simazine), et Gruissan (0,59 µg/L de DMSA). Rappelons que l'ensemble de ces teneurs ont été acquises par échantillonnage intégratif. Il s'agit donc de mesures moyennées sur une période d'exposition d'environ 21 jours dans les lagunes. Des pics de contamination ponctuels ont probablement atteint des niveaux de concentration supérieurs, mais de manière plus restreinte dans le temps. La campagne DCE de 2012 est celle qui a enregistré les plus fortes teneurs dans les lagunes, c'est aussi celle qui a été réalisée le plus tôt, au printemps, avec



une exposition en mars/avril, alors qu'en 2010, les POCIS avaient été exposés en juin/juillet et en 2015, aux mois de mai/juin. Outre cette différence en matière d'exposition, l'explication de ces différences inter-campagnes est bien entendu à rechercher aussi dans les différences météorologiques inter-annuelles. Si les printemps de ces 3 années sont dans les normales (1986-2016) en matière de pluviométrie, en revanche, le printemps 2012 succède à l'hiver le plus sec depuis 30 ans relevé notamment aux stations météo de Sète et Mauguio (5 mm tombés en trois mois à Sète et 9 mm à Mauguio, avec notamment 0 mm en février sur ces deux stations) (données Météo-France). Les premières pluies du printemps 2012 sont donc tombées sur des sols qui n'avaient pas été lessivés depuis l'automne précédent, ce qui peut expliquer les teneurs plus élevées obtenues pour cette campagne. En effet, si l'application des pesticides est étroitement liée aux conditions climatiques, humidité et température favorisant notamment le développement des champignons ou la pousse des adventices, l'occurrence des précipitations joue un rôle majeur dans leur transfert de leur zone d'épandage (routes, terres agricoles...) vers les milieux aquatiques.

## 2.3. Croisement des données

49 et 54 pesticides (Substances Actives -SA- ou métabolites) d'intérêt sont respectivement ressortis de la synthèse des données cours d'eau 2010-2014 et de la synthèse des données lagunes 2010-2016. 16 pesticides sont présents sur les deux listes, ce qui signifie que leur fusion fait ressortir à ce stade 87 SA ou métabolites de SA d'intérêt pour les lagunes.

### 2.3.1. Comparaison des pesticides d'intérêt pour les cours d'eau et pour les lagunes

Parmi ces 87 substances, les herbicides sont les plus fréquemment retrouvés, aussi bien dans les cours d'eau tributaires de lagunes, que directement dans les lagunes. Il s'agit de la famille de pesticides la plus utilisée en France pour un usage agricole (27805 kg en 2014) (MAAF, 2016). Le diuron est la substance active la plus retrouvée. Il est classé 1<sup>er</sup> en fréquence de quantification sur les lagunes et 3<sup>e</sup>, derrière le glyphosate et l'AMPA, sur les cours d'eau tributaires de lagunes. Ceci est très cohérent dans la mesure où glyphosate et AMPA, compte tenu de leur hyper-solubilité, n'ont pas pu être recherchés avec la technique POCIS sur les lagunes. Presque 10 ans après son interdiction totale, le diuron reste encore l'un des pesticides les plus retrouvés aussi bien dans les cours d'eau tributaires d'écosystèmes lagunaires que directement dans les lagunes. D'autres pesticides conservent également cette cohérence cours d'eau/lagune en étant dans les deux cas, parmi les plus fréquemment retrouvés. On peut citer par exemple les herbicides simazine, hydroxy-simazine, terbuthylazine, DET, métolachlor, ou les fongicides propiconazole et métalaxyl-m... Cela dénote la forte rémanence et les capacités de transfert importantes de ces molécules. A l'inverse, plusieurs substances ne figurent pas parmi les plus retrouvées sur les cours d'eau alors qu'elles le sont fréquemment dans les lagunes. Parmi ces dernières, certaines sont

spécifiques d'usages lagunaires comme l'irgarol, qui est utilisée comme antifouling sur les coques des bateaux ou sur certains filets de pêche, ou le DMSA et le DMST qui sont les métabolites des antifoulings dichlofluanid et tolylfluanid. Les herbicides amethryn et isotroturon, sont retrouvés fréquemment dans les lagunes mais généralement à de très faibles teneurs (médianes < 2 et < 1 ng/L respectivement). Le différentiel observé entre cours d'eau et lagune est dans ce cas à mettre au crédit des capacités intégratives des POCIS utilisés sur les lagunes, et qui permettent de détecter des traces de contamination. Enfin, parmi les 10 substances qui sont retrouvées les plus fréquemment sur les cours d'eau, le glyphosate, l'AMPA, le mecoprop, l'hydroxy-terbuthylazine, le DNOC et la tebuconazole, n'ont pas du tout été recherchés sur les lagunes. Concernant les 3 premières, en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières, l'utilisation des POCIS actuels ne permet pas de les échantillonner. D'importants développements sont donc à prévoir pour envisager de pouvoir les rechercher de cette manière, sans garanties d'y arriver. Concernant les 3 dernières, la recherche est possible avec les POCIS actuels moyennant une calibration préalable au laboratoire. D'ailleurs, pour la tebuconazole, cette calibration a été réalisée récemment (com. pers. EPOC). La seule substance qui figure parmi les 10 pesticides retrouvés le plus fréquemment sur les cours d'eau et qui est très peu retrouvée dans les lagunes est l'imidaclopride. Cet insecticide, appartenant à la famille chimique des néonicotinoïdes, est très hydrosoluble et fortement lessivable. Il dispose d'une forte capacité de transfert vers les milieux aqueux, et d'une rémanence dans l'eau élevée (demi-vie de l'ordre d'un an) sauf lorsqu'il est sujet à de la photolyse aqueuse qui peut réduire sa demi-vie à moins de 6 jours (INERIS, 2017). C'est sans doute pour cette raison qu'on le retrouve moins fréquemment en lagune, lors des suivis printaniers où sa photolyse peut alors être importante. Certaines formulations de cet insecticide ont été interdites d'utilisation pour des usages particuliers depuis juin 2004 ("Gaucho" pour le traitement des semences de céréales et "Confidor" pour son utilisation sur pommiers, poiriers et melons)(DRAAF and SRAL, 2009) mais ces données environnementales suggèrent qu'il reste encore largement utilisé pour d'autres types d'usages, sur le bassin versant des lagunes.

### 2.3.2. Comparaison avec les autres listes régionales

En 2010, l'étude : « Evaluation du Risque Phytosanitaire en lagune » (Vollaire and Munaron, 2010) s'est appuyée sur les résultats du DEFI Toxique mis en œuvre sur l'étang de Bages (AERMC, 2007), les listes MARPOL et CERPE 2007 et quelques résultats d'analyses réalisées sur le BV de l'étang de l'Or (source SYMBO) pour définir 19 substances sur lesquelles une évaluation de risque a été réalisée. La méthodologie européenne d'évaluation du risque décrite dans le TGD (Technical Guidance Document)(European Commission, 2003) a été appliquée à ces 19 pesticides dans un contexte lagunaire, à l'échelle des BV de l'étang de l'Or et de Bages. Parmi ces pesticides, glyphosate, carbendazime, mecoprop, 2.4MCPA et terbuthylazine, ont été considérés comme les substances les plus à risque pour ces deux écosystèmes lagunaires, avec des facteurs de risque



(PEC/PNEC\*) compris entre 1,25 et 9. Ces substances font bien partie de la liste des 87 SA d'intérêt pour les lagunes, même si 3 d'entre elles n'y ont jamais été recherchées (glyphosate, mecocrop, 2.4MCPA, §2.3.1). Sur les 19 molécules de l'étude, toutes font partie des 87 sauf la procymidone, le chlorpyriphos-ethyl et le lindane. Ces 2 dernières font partie de la liste prioritaire DCE et les 3 font également partie de la liste CERPE 2012 (cf ci-dessous). Lindane et chlorpyriphos-ethyl sont des insecticides qui ne sont pas excessivement hydrophobes, si bien que même s'ils sont recherchés dans le biote dans le cadre de la DCE, les rechercher dans l'eau pourrait apporter une information complémentaire utile en matière d'évaluation du risque. Le lindane n'avait pas pu faire l'objet du calcul du facteur de risque en 2010 en raison d'un manque de données d'apports récentes. Pourtant, cela ne signifie pas qu'on ne le retrouve plus dans les écosystèmes, car même interdit depuis 1998, sa rémanence environnementale reste forte. C'est d'ailleurs une des 6 molécules (avec le chlorpyriphos-ethyl et la procymidone) qu'on retrouve en milieu urbain et viticole, sur les 85 recherchées lors d'un suivi de l'air réalisé dans l'Hérault en 2006 (AIR\_L-R, 2007). Le chlorpyriphos-ethyl, insecticide encore en usage à l'heure actuelle, est utilisé principalement pour la lutte contre la cicadelle vectrice de la maladie de la flavescence dorée en viticulture, mais également en arboriculture car il est d'un large spectre. La procymidone est un fongicide interdit depuis décembre 2008 en usage phytosanitaire. Aussi, rajouter ces trois substances à la liste des 87 semble tout à fait pertinent. La liste des 87 devient donc la liste des 90 SA d'intérêt pour les lagunes.

En 2012, la CERPE (Cellule d'Etude et de Recherche sur la Pollution des Eaux par les produits phytosanitaires en Languedoc-Roussillon) constituée d'un groupe d'experts régionaux sur la question, a mis à jour une listes indicative de 232 pesticides à suivre prioritairement dans les cours d'eau de la région. 73 pesticides parmi la liste d'intérêt pour les lagunes font également partie de la liste CERPE (figure 01). Après discussions avec l'un des experts de cette cellule, il ne semble pas qu'il y ait d'incohérence majeure entre la liste des 90 et les principales substances retrouvées de manière plus générale sur les cours d'eau en Languedoc-Roussillon (com. pers. DREAL).

**La liste des 90 SA d'intérêt pour les lagunes, est donc en accord avec les substances jugées à risque pour les lagunes issues de l'étude : « Evaluation du Risque Phytosanitaire en lagune » de 2010 et avec la liste CERPE 2012.**

### 2.3.3. Définition d'une liste de pesticides prioritaire pour les lagunes

En traitant les données de contamination par les pesticides acquises ces dernières années sur des cours d'eau en lien hydrodynamique avec des lagunes (données AERMC du réseau de bassin) et directement dans les lagunes (données des

\* PEC : Predicted Environmental Concentration. PNEC : Predicted Non Effect Concentration. Dans le cadre d'une évaluation de risque, un rapport  $PEC/PNEC > 1$  indique un risque pour les écosystèmes.

campagnes DCE notamment), puis en comparant ces résultats aux listes prioritaires régionales disponibles (liste "cours d'eau régionaux" de la CERPE 2012, et liste issue de l'étude "évaluation du risque phyto en lagune" de 2010), une liste de 90 pesticides (comprenant SA et métabolites), prioritaires pour les lagunes a été définie (tableaux 03 & 04).

Tableau 03 : Liste des 90 pesticides prioritaires pour les lagunes définie dans la présente étude (1<sup>ère</sup> moitié).

	Nom de la Substance Active	Usage(s)	Mode d'échantillonnage
1	1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée (DCPMU)	Métabolite d'herbicide	POCIS
2	2,4 DichloroPhénylUrée (DPU)	Métabolite d'herbicide	POCIS
3	2-4 D	Herbicide	Ponctuel
4	2-4 MCPA	Herbicide	Ponctuel
5	2,6 Dichlorobenzamide (metab. Diclobenyl)	Métabolite d'herbicide	POCIS (à développer)
6	Acetochlor	Herbicide	POCIS
7	Acetochlor ESA	Métabolite d'herbicide	POCIS
8	Acetochlor OA	Métabolite d'herbicide	POCIS
9	Aclonifen	Herbicide	POCIS (à développer)
10	Alachlor	Herbicide	POCIS
11	Ametryn	Herbicide	POCIS
12	Aminotriazole	Herbicide	Ponctuel
13	AMPA	Métabolite d'herbicide	Ponctuel
14	Antraquinone	Fongicide/Biocide	POCIS (à développer)
15	Atrazine	Herbicide	POCIS
16	Atrazine 2 hydroxy (HA)	Métabolite d'herbicide	POCIS
17	Atrazine déisopropyl (DIA)	Métabolite d'herbicide	POCIS
18	Atrazine déséthyl (DEA)	Métabolite d'herbicide	POCIS
19	Atrazine desethyl deisopropyl (DEDIA)	Métabolite d'herbicide	Ponctuel
20	Azoxystrobine	Fongicide	POCIS
21	Bentazone	Herbicide	POCIS
22	Boscalid	Fongicide	POCIS
23	Carbendazime	Fongicide/Biocide	POCIS
24	Carbétamide	Herbicide	POCIS
25	Carbofuran	Insecticide	POCIS
26	Chlorpyrifos éthyl	Insecticide/Biocide	POCIS
27	Chlorsulfuron	Herbicide	POCIS
28	Chlortoluron	Herbicide/Biocide	POCIS
29	Cyanazine	Herbicide	POCIS
30	Diazinon	Insecticide	POCIS
31	Dicamba	Herbicide	Ponctuel
32	Dichlorprop	Herbicide	Ponctuel
33	Dichlorvos (DDVP)	Insecticide	POCIS
34	Diflufénicanil	Herbicide	POCIS
35	Dimétachlore	Herbicide	POCIS
36	Diméthoate	Insecticide	POCIS
37	Diméthomorphe	Fongicide	POCIS
38	Diuron	Herbicide/Biocide	POCIS
39	DMSA (metab. Dichlofluand)	Métabolite de biocide	POCIS
40	DMST (metab. Tolyfluand)	Métabolite de biocide	POCIS
41	DNOC	Herbicide/Insecticide	POCIS (à développer)
42	Fipronil	Insecticide	POCIS
43	Flazasulfuron	Herbicide	POCIS
44	Flonicamid	Insecticide	Ponctuel
45	fluazifop-p-butyl	Herbicide	POCIS

**Cette liste a pour vocation de servir de base aux futurs suivis qui seront réalisés sur les lagunes méditerranéennes françaises. Elle reflète en effet leur exposition vis-à-vis des pesticides hydrophiles et pourra donc venir compléter les suivis DCE de substances prioritaires sur ces milieux.**

Tableau 04 : Liste des 90 pesticides prioritaires pour les lagunes définie dans la présente étude (2<sup>e</sup> moitié).

	Nom de la Substance Active	Usage(s)	Mode d'échantillonnage
46	Flusilazole	Fongicide	POCIS
47	Formaldehyde (Formol)	Fongicide	Ponctuel
48	Foséthyl aluminium	Fongicide	Ponctuel
49	Fosthiazate	Nematicide	POCIS
50	Glyphosate	Herbicide	Ponctuel
51	Hexazinone	Herbicide	POCIS
52	Imazalil	Fongicide	POCIS
53	Imidaclopride	Insecticide	POCIS
54	Iprodione	Fongicide	POCIS
55	Irgarol (= Cybutryne)	Biocide	POCIS
56	Isoproturon	Herbicide/biocide	POCIS
57	Isoxaben	Herbicide	POCIS (à développer)
58	Lindane (HCH gamma)	Insecticide	POCIS (à développer)
59	Linuron	Herbicide	POCIS
60	Mécoprop (MCP)	Herbicide	Ponctuel
61	Métalaxyl M (= Méfenoxam)	Fongicide	POCIS
62	Métazachlore	Herbicide	POCIS
63	metolachlor ESA	Métabolite d'herbicide	POCIS
64	metolachlor OA	Métabolite d'herbicide	POCIS
65	Métolachlore	Herbicide	POCIS
66	Métoxuron	Herbicide	POCIS
67	Monuron	Herbicide	POCIS (à développer)
68	Nicosulfuron	Herbicide	POCIS
69	Norflurazon	Herbicide	POCIS
70	Norflurazon desméthyl	Métabolite d'herbicide	POCIS (à développer)
71	Oxadiazon	Herbicide	Ponctuel
72	Pencycuron	Fongicide	Ponctuel
73	Piperonil butoxide	Insecticide	POCIS (à développer)
74	Procymidone	Fongicide	POCIS (à développer)
75	Prométryne	Herbicide/Biocide	POCIS
76	Propachlor	Herbicide	POCIS
77	Propazine	Herbicide	POCIS
78	Propiconazole	Fongicide/Biocide	POCIS
79	Propyzamide	Herbicide	POCIS
80	Prosulfuron	Herbicide	POCIS
81	Pymétrozine	Insecticide	POCIS
82	Simazine	Herbicide	POCIS
83	Simazine hydroxy	Métabolite d'herbicide	POCIS
84	Tébuconazole	Fongicide	POCIS
85	Terbuthylazine	Herbicide/Biocide	POCIS
86	Terbuthylazine déséthyl (DET)	Métabolite d'herbicide	POCIS
87	Terbuthylazine hydroxy	Métabolite d'herbicide	POCIS (à développer)
88	Terbutryne	Herbicide	POCIS
89	Thiaméthoxam	Insecticide	POCIS
90	Trichlopyr	Herbicide	Ponctuel

Le découpage de cette liste par jeu de données d'origine (figure 01), met en lumière la complémentarité de ces différentes sources de données. Cette complémentarité permet de gommer les faiblesses de chaque jeu de données, consolidant ainsi la liste proposée. Par exemple, le nombre réduit de substances suivies et la contribution plus importante de l'échantillonnage printanier mis en évidence lors des suivis DCE en lagunes, sont compensés par le large panel de substances suivies à toutes les saisons sur les cours d'eau (hydro-dynamiquement liés à des lagunes). Inversement, le mode d'échantillonnage ponctuel et le déséquilibre en matière de nombre de cours d'eau suivi par lagune, soulignés pour le suivi cours d'eau, est compensé par l'échantillonnage intégratif d'un large panel de lagunes lors du suivi DCE. De plus, les listes prioritaires régionales viennent confirmer la pertinence des substances choisies dans le contexte des lagunes méditerranéennes françaises, tout en permettant de rajouter un focus sur certaines qui n'avaient pas été mises en évidence autrement.

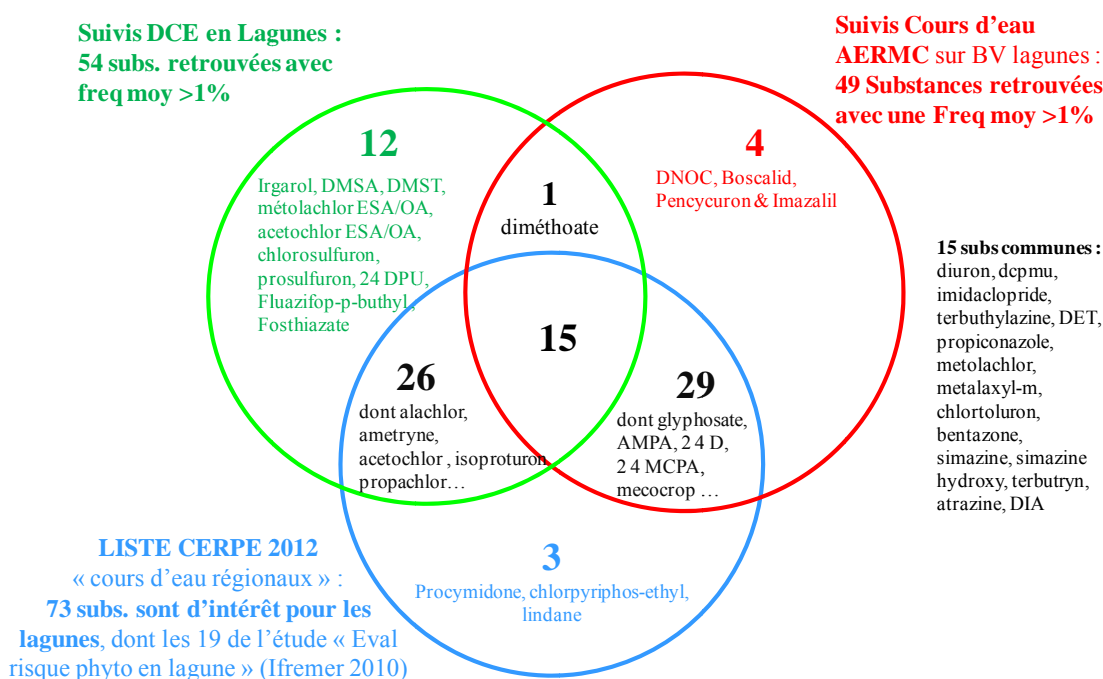


Figure 01 : Répartition des 90 pesticides de la liste prioritaire lagunes en fonction de leur jeu de données d'origine.

### 2.3.3.1. Liste prioritaire lagune et usages

Si on considère maintenant cette liste par grands types d'usages (figure 02). Celle-ci est composée de près de la moitié de SA herbicides (47%), et de manière plus générale, de 65% de SA herbicides lorsqu'on intègre aussi leurs métabolites. Les SA fongicides et insecticides sont ensuite les classes de pesticides les plus représentées avec respectivement 17 et 14%. Cette répartition, issue des spécificités des bassins versants des lagunes du bassin RMC, est toutefois très cohérente avec les NODU (Nombres de Dose par Unité de surface en milliers

d'hectare) utilisés en France en 2014 pour les usages phytosanitaires (MAAF, 2016) : où 45% de ces NODU étaient liées à des traitements herbicides, 33% à des traitements fongicides, 11% à des traitements insecticides, 4% à des substances de croissance et 7% à tous les autres types de pesticides (nématocides, rodenticides, molluscicides...). Par ailleurs, les biocides et leurs métabolites comptent pour seulement 3% des produits de la liste, mais lorsqu'une substance a un usage mixte (par exemple 5 substances sont herbicide & biocide), seul l'usage "a priori" principal a été comptabilisé, ce qui a souvent tendance à diminuer la part des biocides pour lesquels peu de données sont disponibles. Si tous les produits avec un usage mixte avaient été comptabilisés comme des biocides, alors la part des biocides et de leurs métabolites serait de 11% dans la liste. L'usage biocide est donc également bien présent dans la liste des produits retenus. Cette spécificité de la liste "lagune" tient au fait que des usages "antifouling", présents et passés, doivent être considérés dans ces milieux où l'activité nautique (professionnelle et de plaisance) peut être importante.

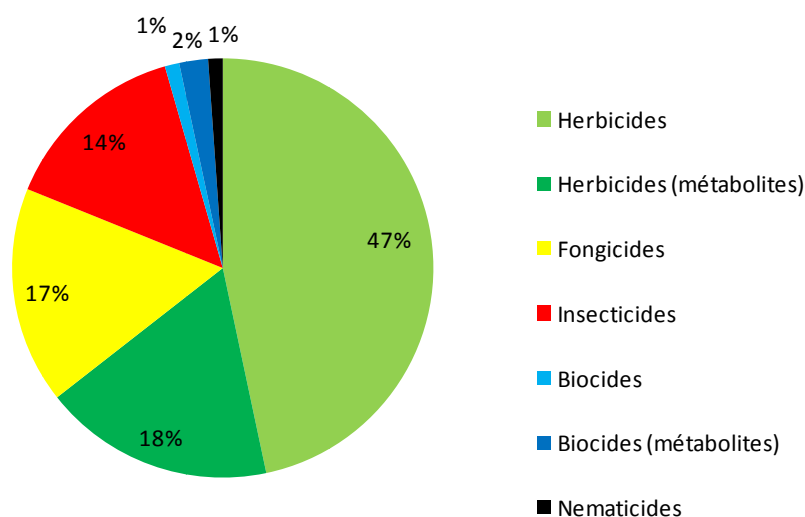


Figure 02 : Répartition des 90 pesticides de la liste prioritaire lagunes en fonction de leur type d'usage.

### 2.3.3.2. Liste prioritaire lagune et substances DCE

11 pesticides de la liste prioritaire lagunes font partie des 22 pesticides que compte la liste DCE, et à ce titre, ils disposent d'une NQE dans l'eau. Parmi ces SA,alachlor, atrazine, diuron, isoproturon, simazine et dichlorvos correspondent aux substances les plus hydrophiles de la liste DCE, avec des coefficients de partage octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) < 3. De ce fait, ces substances sont à rechercher uniquement dans l'eau. Les autres SA, aclonifen, chlorpyriphos-ethyl, cybutryne, lindane et terbutryne, disposent de  $\log K_{ow}$  intermédiaires, compris entre 3.65 et 4,7, marquant un comportement mixte dans l'environnement et faisant d'elles des contaminants potentiellement présents à la fois dans l'eau, les sédiments ou le

biote. Les 11 autres pesticides de la liste DCE, qui ne font pas partie de la liste prioritaire lagune, sont soit des substances au comportement mixte comme le chlorfenvinphos, l'endosulfan, le quinoxyfen ou le bifénox, soit des substances très hydrophobes ( $\log K_{ow} > 5$ ), comme les insecticides de la famille des cyclodienes, le DDT et ses métabolites, l'HCB, la trifluraline, la cyperméthrine, le dicofol et l'heptachlore. Celles-ci se concentrent préférentiellement dans le biote, c'est pourquoi leur recherche dans le cadre de la DCE se fait par l'intermédiaire du biomonitoring. Ce travail vise à définir une méthode de suivi des pesticides présents dans les lagunes, complémentaire à la DCE, sur la base de la recherche dans la colonne d'eau d'une liste de substances pertinentes pour ces écosystèmes côtiers méditerranéens. Dans ce contexte, 11 substances prioritaires DCE ont été jugées pertinentes. Elles seront suivies au même titre que les autres SA de la "liste prioritaire lagune", dans la colonne d'eau. Les autres substances prioritaires DCE, qui malgré tout peuvent être pertinentes mais pas dosables dans l'eau ou qui ne sont tout simplement pas pertinentes dans ce contexte, feront l'objet d'une surveillance dans le biote dans le cadre des suivis réglementaires DCE.

### 2.3.3.3. Liste prioritaire lagune et mode d'échantillonnage

Dans la mesure du possible, le mode d'échantillonnage intégratif devra être privilégié en lagune. Toutefois en raison de leurs propriétés physico-chimiques variées, et du développement récent des outils intégratifs, ce mode d'échantillonnage n'est pas systématiquement possible. Les tableaux 03 et 04 synthétisent les possibilités actuelles d'échantillonnage intégratives de chaque molécule, notamment via POCIS (com. pers. EPOC). 64 pesticides peuvent d'ores et déjà faire l'objet d'une recherche par échantillonnage passif POCIS (notés "POCIS" dans la colonne : mode d'échantillonnage). Ces substances disposent en effet de données de calibration disponibles. 11 SA, compte tenu de leur propriétés, semblent échantillonnables avec les POCIS actuels, sans garantie, et moyennant des développements en laboratoire qui peuvent être importants (notés "POCIS à développer"), enfin 15 molécules ne semblent pas échantillonnables avec les POCIS actuels\*, voire pas du tout avec des POCIS pour 2 d'entre elles (fosethyl aluminium et formaldéhyde), il sera nécessaire de les rechercher directement dans l'eau (notées "ponctuel").

Dans l'immédiat et en attendant de futurs développements, la recherche des 90 SA de la liste de pesticides prioritaires en lagune pourra donc être réalisée via POCIS pour 64 d'entre elles et via échantillonnage d'eau ponctuel pour les 26 autres. Compte tenu des coûts élevés des analyses chimiques, si jamais des choix doivent être faits dans la liste prioritaire lagune, nous préconiserions de conserver à minima une short-list de 69 substances composée des 64 pesticides d'ores et déjà calibrés (ou en passe de l'être) pour une recherche directe via POCIS, ainsi que le glyphosate, l'AMPA et trois pesticides acides (24D, 24MCPA, mecocrop) en analyse ponctuelle. En effet, ces derniers figurent parmi les 20 SA les plus

\* La DEDIA, atrazine desethyl-deisopropyl, a été labellisée "ponctuel" en raison d'un manque de données pour évaluer son échantillonnabilité ( $\log K_{ow}$  notamment).

retrouvées sur les cours d'eau du réseau de bassin (glyphosate et AMPA étant les plus fréquemment quantifiés) (§2.1.2), de plus, glyphosate, mecoprop et 24MCPA ont été jugés les plus à risque pour les lagunes selon l'étude : "Evaluation du risque phytosanitaire en lagune (§2.3.2), et malgré cela, aucun n'a été recherché jusqu'à présent en lagune. Si on écarte les pesticides recherchés par POCIS, ce sont sans doute les substances qui ont le plus de chance d'être retrouvées dans les lagunes à partir d'un échantillonnage ponctuel.

La liste complète des 90 SA prioritaires en lagune, et a fortiori sa short-list constituent des listes indicatives qu'il sera pertinent de rechercher a minima dans les eaux des lagunes. L'intérêt sera de les maintenir dans les futures études et suivis afin de constituer un socle commun de comparaison interannuel de la contamination de ces écosystèmes par les pesticides. Mais ces listes ne sont en aucun cas figées. Elles doivent au contraire pouvoir s'enrichir au fil du temps, par exemple au fil de l'amélioration des techniques d'échantillonnage, de l'évolution des pratiques, ou éventuellement de l'évolution de la réglementation.

## 2.4. Conclusion

**Une liste de 90 pesticides prioritaires pour les lagunes a été définie dans ce chapitre, comprenant SA et leurs métabolites. Elle a pour vocation de servir de base aux futurs suivis qui seront réalisés sur les lagunes méditerranéennes françaises. Elle reflète en effet leur exposition vis-à-vis des pesticides hydrophiles, grâce à la synthèse des données les plus récentes en matière de contamination (soit directement en lagune, soit sur les cours d'eau tributaires de lagunes), et au croisement de ces dernières avec les listes d'intérêt régional (CERPE 2012, Ifremer 2010). Cette "liste prioritaire lagune" constitue donc la première étape vers le développement d'une méthodologie générique de suivi des pesticides hydrophiles en lagune, qui sera basée sur un indicateur de risque pesticide, complémentaire à l'approche DCE, mais plus réaliste que les diagnostics actuels. La prochaine étape consiste donc à définir la stratégie d'échantillonnage la plus adaptée pour ces 90 substances, dans le contexte des lagunes méditerranéennes françaises.**





### 3. Définition d'une stratégie de suivi temporelle des pesticides adaptée aux lagunes méditerranéennes

La pertinence de l'indicateur de risque qui sera développé (chap. 4), dépend étroitement de la représentativité de la stratégie de suivi mise en œuvre, c'est-à-dire de sa capacité à refléter l'exposition réelle (ou la plus réaliste possible) des milieux lagunaires aux pesticides et son évolution dans le temps. Quatre facteurs sont essentiels dès lors qu'on souhaite rendre compte d'une exposition réaliste des lagunes aux pesticides : le panel des substances suivies (chap. 2), le mode d'échantillonnage, le positionnement géographique des points et la fréquence d'échantillonnage.

Au-delà de la liste de pesticides prioritaires pour les lagunes méditerranéennes françaises définie au premier chapitre, le mode d'échantillonnage choisi pour ces substances est excessivement important. En effet, de ce dernier découlera le choix du positionnement géographique des points de suivi et leur fréquence d'échantillonnage. En lagune, le mode d'échantillonnage privilégié pour les contaminants chimiques hydrophiles et notamment les pesticides a déjà fait l'objet de développements, qui ont mené à l'utilisation d'échantillonneurs passifs intégratifs (POCIS) au cours d'études ponctuelles (Gonzalez et al., 2012, 2014; Munaron, 2012; Munaron et al., 2013) et de campagnes de surveillance réglementaires dans le cadre de la DCE (Andral et al., 2013; Andral and Sargian, 2010; Witkowski et al., 2016). Ce mode d'échantillonnage a ainsi montré sa pertinence en lagune, dans le cadre de campagnes et d'études globalement à visées réglementaires. Aussi dans la première partie, ce choix sera discuté au regard de son adaptation au contexte particulier de cette étude. Les points sensibles à maîtriser seront également rappelés. La deuxième partie reviendra ensuite sur le positionnement des points de suivi. Ce dernier fera l'objet d'une discussion au regard du mode d'échantillonnage et des derniers résultats acquis. Enfin, dans la troisième partie, la fréquence de suivi sera étudiée sur la base des résultats acquis en 2015-2016 lors du suivi mensuel des lagunes de Thau et de l'Or, réalisé à partir d'échantillonneurs intégratifs passifs.

#### 3.1. Mode d'échantillonnage des pesticides en lagune

La liste de pesticides prioritaires pour les lagunes méditerranéennes françaises définie au premier chapitre, comprend un panel de 90 substances aux propriétés physico-chimiques très différentes. De ce fait, toutes ces substances ne peuvent être suivies par un échantillonnage intégratif, et certaines nécessiteront la réalisation d'un prélèvement d'eau ponctuel pour être recherchées dans les lagunes. La méthodologie d'utilisation des échantillonneurs POCIS sera brièvement rappelée et les points sensibles de ces deux modes d'échantillonnage (intégratif et ponctuels) soulignés, de manière à construire une stratégie de suivi

adaptée aux objectifs de l'étude et donc reproductible sur les lagunes et comparable, dans le temps et dans l'espace.

### 3.1.1. Intérêt de l'utilisation des POCIS en lagune

Au fil des années, les Echantillonneurs Passifs (EP) se sont imposés comme des alternatives pertinentes aux prélèvements d'eau ponctuels, notamment pour le suivi de contaminants organiques hydrophiles en milieu marin côtier (grâce aux POCIS -Polar Organic Chemical Integrative Sampler-). Ceux-ci ont été mis au point par les chercheurs de l'USGS au début des années 2000 (Petty et al., 2002; Petty et al., 2004). Aujourd'hui, ils font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance de différents pays : aux Etats-Unis (notamment par différentes agences fédérales : USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service) (Van Metre et al., 2017); au Royaume-Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides), ou en France (pour les suivis DCE sur le littoral Méditerranéen) (Andral et al., 2013; Andral and Sargian, 2010; Witkowski et al., 2016). Conçus au départ, pour l'échantillonnage intégratif dans l'eau des composés organiques hydrophiles, il apparaît aujourd'hui qu'un panel beaucoup plus large de substances organiques faiblement hydrophobes peuvent également être échantillonnées avec ces outils (C Harman et al., 2008; Christopher Harman et al., 2008; Morin et al., 2013). Les pesticides hydrophiles ont été parmi les premiers contaminants calibrés avec ces outils (Alvarez et al., 2004) et aujourd'hui, le nombre des substances qui disposent de données de calibration ne cesse de s'étoffer (Belles et al., 2014; Morin et al., 2013). Parmi les 90 substances de la liste prioritaire lagune, 62 disposent d'ores et déjà de données de calibration et une dizaine pourraient prochainement ou d'ici quelques années les acquérir. Cela fait donc des POCIS, des outils cohérents pour la recherche simultanée de la majorité des composés figurant sur la liste proposée.

Jusqu'à environ 30 jours d'exposition dans l'eau, les POCIS accumulent de manière intégrative et passive les contaminants chimiques pour lesquels ils possèdent une affinité. Ils mesurent ainsi la concentration moyenne du milieu, pendant leur période d'exposition (ou TWAC : Time Weighted Average Concentration). Cette mesure intégrée dans le temps a pour conséquence de lisser les pics de contamination. Ce qui pourrait poser un problème dans le cadre d'un suivi sur les cours d'eau, constitue un avantage dans les milieux lagunaires. Par définition, ces milieux sont très confinés et les contaminants dissous y sont piégés quelques temps. Leurs teneurs sont généralement faibles et lissées par les effets conjoints de la dilution, du mélange induit par la dynamique générale des masses d'eau et de la dégradation biotique et abiotique des contaminants. Aussi, les POCIS rendent compte de cette réalité, où les organismes lagunaires sont exposés bien plus longtemps à des niveaux moyens ou traces qu'à des pics de contamination. Ils accumulent de manière intégrative ces contaminants dissous à l'état de traces dans l'eau des lagunes, jusqu'à atteindre des concentrations qui soient facilement quantifiables en laboratoire. Ils permettent ainsi souvent de

pallier aux principales difficultés liées aux prélèvements d'eau ponctuels en lagune (quantité de contaminant à doser extrêmement faible dans un volume d'eau prélevé aussi limité que quelques litres, forts effets de matrice qui souvent ne permettent pas d'atteindre des limites de quantification suffisantes, difficultés pour utiliser et conserver du matériel de prélèvement propre sur une embarcation, question de représentativité...) (Gonzalez et al., 2009). **Pour l'ensemble de ces raisons (capacité intégrative, fiabilité, simplicité d'utilisation, large spectre de substances potentiellement échantillonnables et d'ores et déjà calibrées §2.3.3, utilisation actuelle dans les réseaux de surveillance en lagune...), les POCIS constituent un choix pertinent en vue du développement d'une stratégie de suivi des pesticides hydrophiles en lagunes.**

Compte tenu de ces multiples avantages, l'utilisation des POCIS devra être privilégiée pour le suivi des pesticides en lagune, dans la mesure où ces derniers ont fait l'objet d'une calibration préalable (tableaux 03 et 04). Pour les autres, le recours à des prélèvements d'eau ponctuels restera nécessaire, malgré les limites évoquées ci-dessus. Des développements seront à envisager pour tester leur échantillonnabilité avec le système POCIS.

### 3.1.2. Paramètres "clés" liés à l'échantillonnage intégratif par POCIS

Dans l'optique de réaliser un suivi reproductible dans le temps et l'espace (sur plusieurs lagunes), qui permette une comparaison interannuelle de l'indicateur de risque qui sera développé, les protocoles d'utilisation des POCIS, autant que ceux liés à la réalisation des prélèvements d'eau ponctuels doivent être préalablement fixés. Sans revenir sur le mode de fonctionnement, de calibration, de calcul et de correction des résultats des POCIS, qui ont été décrits en détail précédemment (Belles et al., 2014; Mazzella et al., 2010, 2007; Munaron et al., 2013), les paramètres clés de fabrication, d'exposition in-situ, de calibration et d'analyse des POCIS seront néanmoins rappelés.

#### 3.1.2.1. Fabrication & exposition des POCIS

Plusieurs formats de POCIS existent sur le marché, que ce soit en terme de taille, de types de phase adsorbante et de membrane microporeuse utilisées. Il est donc nécessaire de définir le modèle à utiliser pour les futurs suivis. Le modèle "pharmaceutique" standard est celui qui a été le plus fréquemment utilisé jusqu'à présent dans le cadre des suivis DCE et études sur les lagunes. C'est aussi le modèle le plus utilisé dans la littérature, en raison notamment de sa robustesse et de son affinité pour un large spectre de contaminants, y compris bien sûr les pesticides hydrophiles (Bartelt-Hunt et al., 2011; Belles et al., 2014; Charlestra et al., 2012; Fauvelle et al., 2012; Ibrahim et al., 2013a, 2013b; Lissalde et al., 2014; Morin et al., 2013; Poulier et al., 2014). Il n'y a donc aucune raison de changer de format de POCIS. Chaque POCIS "pharmaceutique" contient environ 200 mg de phase solide adsorbante (phase Oasis HLB : copolymère de divinylbenzène et n-pyrrolidone) emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi perméables en polyéthèresulfone (PES). Les membranes sont maintenues par deux disques en

acier inoxydable serrés en trois points par des vis (figure 03). Le diamètre d'exposition est de  $54 \pm 0.5$  mm, la surface totale d'échange avec le milieu est de  $45.8 \pm 1$  cm<sup>2</sup>, le rapport entre la surface d'échange et la masse de phase adsorbante est de l'ordre de 230 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Les POCIS utilisés peuvent provenir du commerce ou être fabriqués au laboratoire, dans les deux cas, l'étalon interne de contrôle utilisé comme PRC (Composé de Référence de Performance) sera le composé deutéré DIA-d5.

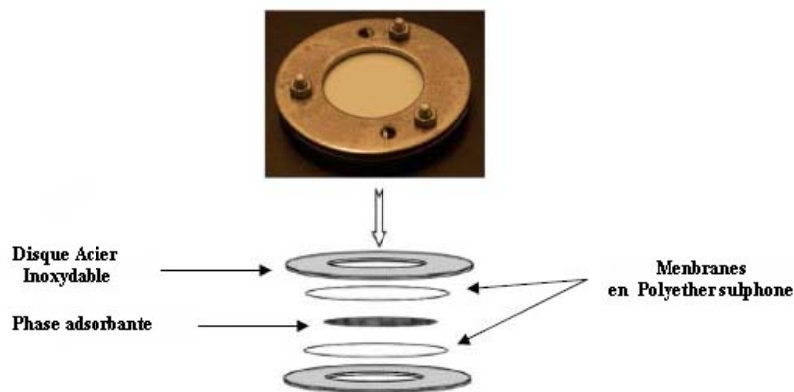


Figure 03 : Photographie et schéma éclaté d'un POCIS.

Afin de pouvoir inter-comparer les suivis qui seront réalisés, il est préférable que les caractéristiques techniques des POCIS utilisés n'évoluent pas, et restent celles qui ont été définies ci-dessus. Mais si jamais une évolution de ces dernières devait se produire, une étape d'exposition simultanée des anciens modèles et des nouveaux sera indispensable pour évaluer les possibles écarts en termes de réponse entre les deux outils.

Le suivi des lagunes avec les POCIS devra être réalisé en réplicats, l'idéal étant d'utiliser des triplicats. Ils permettent en effet de contrôler la répétabilité des expositions et des mesures, et sont indispensables dans l'optique de comparer ces mesures à des seuils (Poulier et al., 2014). La période d'exposition des POCIS la plus adaptée vis-à-vis de l'ensemble des produits recherchés, dans un contexte lagunaire où les teneurs sont généralement faibles, est de l'ordre de 21 jours  $\pm$  7 jours (Mazzella et al., 2007; Munaron, 2012). Cette période de 3 semaines constitue le meilleur compromis entre durée suffisante d'accumulation pour permettre d'obtenir des niveaux aisément quantifiables au laboratoire tout en restant dans la période d'accumulation intégrative de l'outil (Miège et al., 2012), et durée minimale d'exposition pour éviter les problèmes majeurs de fouling sur les outils.

### 3.1.2.2. Calibration des POCIS

Les POCIS nécessitent d'être préalablement calibrés en laboratoire ou in-situ molécule par molécule avant de pouvoir envisager une analyse semi-quantitative. En matière de calibration, les données utilisées pour les pesticides hydrophiles

proviennent du laboratoire partenaire EPOC à Bordeaux (Belles, 2012; Desgranges, 2015). Les taux d'échantillonnage ( $R_s$ ) et les constantes de désorption du PRC ( $k_e$ ) évaluées au laboratoire sont les données de calibration indispensables pour envisager une analyse semi-quantitative et calculer la concentration moyenne pendant la période d'exposition des POCIS (TWAC). Une comparaison interannuelle ou inter-lagune de l'indicateur de risque pesticide nécessitera donc d'utiliser le même jeu de données de calibration (annexe 8.4).

### 3.1.2.3. Analyse des POCIS

L'analyse des pesticides sur les extraits de POCIS est généralement réalisée par GC-MS et HPLC-MS<sup>2</sup> (chromatographie gazeuse ou liquide haute performance, couplée à un ou plusieurs spectromètres de masse en tandem). Les protocoles d'extraction/élution et d'analyse développés par le laboratoire EPOC et utilisés notamment lors des campagnes de surveillance DCE, ont été détaillés précédemment (Belles et al., 2014; Munaron et al., 2013) et ne seront pas repris ici. Toutefois, trois étapes sont importantes dans le traitement de chaque POCIS exposé car elles conditionnent aussi le calcul de la TWAC et méritent d'être rappelées. Il s'agit de la détermination de : i) la concentration en PRC (ou masse de PRC ( $M_{prc0}$ ) contenue dans la phase adsorbante dopée à  $t_0$  au laboratoire (non exposée), ii) la concentration en PRC (ou masse de PRC,  $M_{prc}$ ) et la concentration en pesticides après exposition ( $M_{pest}$ ), et iii) la masse de phase adsorbante récupérée après exposition ( $M_{ads}$ ). Les calculs réalisés pour obtenir les résultats ont également été décrits en détails précédemment (Belles et al., 2014; Munaron et al., 2013) et ne seront pas repris ici. Les différentes masses ou concentrations critiques décrites ci-dessus permettent en effet de calculer le  $k_{e-in-situ}$  du PRC pour chaque POCIS exposé. Ce  $k_{e-in-situ}$  permet de corriger les  $R_s$  obtenus au laboratoire par rapport à la dynamique réelle de terrain (laquelle entraîne une désorption plus ou moins importante du PRC de la phase adsorbante, par rapport à la calibration de laboratoire), et ces nouveaux  $R_s$  corrigés permettent enfin de déterminer les TWAC pour chaque pesticide grâce à la durée d'exposition et la concentration en pesticide retrouvée dans le POCIS ( $M_{pest}$ ). Tout laboratoire de chimie analytique, utilisant un type d'appareillage similaire, ou équivalent, voire plus performant, et disposant de procédures de contrôle des étapes d'extraction et d'élution par étalon interne, est susceptible de réaliser ce travail, et d'obtenir l'ensemble de ces paramètres, dans la mesure où il atteint les Limites de Quantification (LQ) analytiques proposées en annexe 8.4 et fournies par le laboratoire EPOC. Comme pour les données de calibration, ces LQ peuvent bien sûr évoluer. Dans ce cas, il sera nécessaire que les années ou les lagunes qui seront comparées, le soient à partir de valeurs similaires de calibration/LQ.

### 3.1.3. Paramètres "clés" liés à l'échantillonnage ponctuel

Compte tenu des difficultés inhérentes à l'échantillonnage ponctuel en vue d'une analyse de pesticide dans les lagunes, évoquées précédemment, l'ensemble de la méthodologie liée à la mise en œuvre de ce mode d'échantillonnage reste à

l'appréciation du laboratoire qui sera choisi. Les prélèvements d'eau seront réalisés lors de la pose et/ou de la relève des échantillonneurs, mais les flacons utilisés, volumes prélevés, conservation des échantillons, appareillage et méthodes utilisées restent du ressort du laboratoire dans la mesure où : i) les contaminations des échantillons sont évitées, ii) les contrôles de l'efficacité des extractions/élutions sont réalisés par étalonnage interne, iii) les capacités techniques du laboratoire répondent aux exigences de justesse d'un essai inter-laboratoire international récent, ainsi qu'aux exigences en matière de LQ proposées en annexe 8.4. De la même manière que pour la liste des substances suivies, ou les données de calibration/LQ des POCIS, ces LQ peuvent évoluer. Dans ce cas, il sera nécessaire que les années ou les lagunes qui seront comparées deux à deux, le soient à partir de valeurs de LQ qui soient similaires.

### 3.2. Positionnement des points de suivi en lagune

Jusqu'à présent, les points de suivi en lagune, dans le cadre des campagnes de surveillance ont été positionnés "à dire d'expert". Leur nombre est généralement de 1 ou 2 (tableau 02), en fonction de la superficie de la lagune et de sa morphologie qui peut "isoler" hydro-dynamiquement certains sous-bassins (ex : la lagune de Bages-Sigean). Leur positionnement est généralement central par rapport aux lagunes ou sous-bassins de lagunes qu'ils sont sensés représenter, afin d'être positionnés dans le champ médian des apports de contaminants. Le champ médian est défini comme étant « *la zone où les concentrations des contaminants ne sont plus imputables à un rejet identifié, mais résultent de l'effet moyen de l'ensemble des apports affectant la zone* ». Il dépend de la circulation des masses d'eau dans la lagune (elle même gouvernée par le vent et contrainte par la bathymétrie et la topographie de la lagune), de la localisation des exutoires sur le pourtour de la lagune et des flux de contaminants apportés par chacun d'eux et de la persistance environnementale des contaminants. Pour des contaminants hydrophiles avec des demi-vies de l'ordre de 10 à plus de 200 jours, comme c'est le cas des pesticides choisis dans cette étude (INERIS, 2017), l'intérêt de l'utilisation des POCIS est évident. Positionnés judicieusement dans la masse d'eau, ils pourront accumuler pendant une vingtaine de jours les contaminants apportés par les différents exutoires et qui se seront mélangés et dilués dans la masse d'eau, donnant ainsi une vision moyenne de la contamination. Le positionnement "judicieux" des POCIS dans les masses d'eau lagunaires nécessiterait toutefois d'être approfondi, les points centraux des bassins (ou sous-bassins) n'appartiennent pas forcément au champ médian des principales sources de contaminants. Cette démonstration est toutefois difficile à réaliser car elle nécessite de connaître les apports aux lagunes, ce qui est difficile aujourd'hui encore. Guillou (2016) a proposé une première approche de la notion de "champ médian qualitatif" basée sur l'utilisation du modèle hydro-dynamique «MARS 3D» appliqué à la lagune de Thau. Ce "champ médian qualitatif" pourrait être défini comme étant la zone dans laquelle les contaminants apportés par tous les



exutoires peuvent être détectés par échantillonnage passif (avec une accumulation maximale), indépendamment des concentrations dans les exutoires. Le déplacement d'un des deux points de suivi sur cette lagune a été proposé (l'autre étant bien placé), pour améliorer sa représentativité vis-à-vis des exutoires situés à l'ouest et sa complémentarité avec le premier point, dans le cadre d'un échantillonnage passif par POCIS de pesticides hydrophiles (Guillou, 2016). Il s'agit du point 09A situé dans la zone de Marseillan qui a d'ailleurs fait l'objet du suivi annuel décrit ci-dessous. En l'absence de validation terrain de ces travaux et d'une extension de ces derniers à l'ensemble des lagunes, et **compte tenu que le mode d'échantillonnage intégratif sera privilégié, le positionnement actuel des sites d'échantillonnage sur les lagunes sera conservé** (Witkowski et al., 2016), **afin d'assurer a minima une comparabilité des suivis avec ceux des campagnes DCE. Les prélèvements d'eau ponctuels seront réalisés également au niveau de ces points centraux malgré leur représentativité temporelle plus limitée.**

### 3.3. Fréquence de suivi des pesticides en lagune

Après avoir défini une liste de pesticides prioritaires pour les lagunes (chap. 2), et privilégié le mode d'échantillonnage intégratif de ces derniers (§3.1), au niveau des points de suivi DCE (§3.2), la fréquence de suivi constitue le dernier facteur à déterminer en vue de finaliser une stratégie de suivi temporelle des pesticides adaptée aux lagunes méditerranéennes. Cette stratégie servira de base à la mise en place d'un indicateur de risque générique lié à la présence de pesticides dans les lagunes (chap. 4). Aussi, la fréquence de suivi des pesticides hydrophiles qui doit être définie, doit permettre de rendre compte de la variabilité annuelle de l'exposition des lagunes à ces contaminants. Celle-ci dépend de la pluviométrie, de l'humidité et des différentes activités présentes sur les bassins versants ou directement sur les lagunes. Pour obtenir une image représentative de ces facteurs, et ainsi définir une fréquence de suivi des pesticides en lagune adaptée à notre objectif, deux écosystèmes ont été étudiés sur une période d'un an : les étangs de Thau et de l'Or. Ces lagunes ont été choisies en raison de l'ensemble de leurs contrastes (confinement/ouverture à la mer, activités sur les bassins versants, usages de pesticides...), de manière à obtenir des conclusions génériques, transposables à l'ensemble des lagunes méditerranéennes. Les résultats de ce suivi sont présentés ci-dessous.

#### 3.3.1. Matériels et méthodes : suivi annuel Thau & Or

##### 3.3.1.1. Sites d'étude

Les étangs de Thau et de l'Or sont des écosystèmes lagunaires nanotidaux, situés sur le littoral méditerranéen français (dans l'Hérault, Occitanie) (figure 04). Ces lagunes sont soumises à de fortes variations annuelles de température et de

salinité. Ces dernières sont dues au climat méditerranéen et à ses évènements pluvieux qui peuvent parfois être violents et se transformer en épisodes cévenols.

### 3.3.1.1..1 L'étang de Thau

L'étang de Thau est une lagune eu-haline bien marinisée. Sa salinité moyenne au point 09A au cours du suivi 2015-2016 était de 38,5. S'étendant sur 7500 ha, sa profondeur moyenne est de 4,5 m, sa profondeur maximale de 10 m (excepté au niveau de la source de la Vise, située - 30 m environ, au fond d'un accident géologique formant un puits étroit dans le substrat calcaire). Son volume total a été évalué à environ 300 millions de m<sup>3</sup> (Fiandrino et al., 2012). Les échanges d'eau entre cette lagune et la mer Méditerranée se font par deux connexions, les canaux du port de Sète à l'est (90% des échanges avec la mer) et le grau de Pisse-Saumes à l'ouest. L'étang de Thau est le plus important site conchylicole du littoral méditerranéen français. La pêche professionnelle et amateur y est également pratiquée. Le site étant le point de jonction du canal du midi et du canal du Rhône à Sète, le passage de bateaux de plaisance est fréquent, particulièrement en période estivale. Son bassin versant, d'une superficie de 430 km<sup>2</sup>, est drainé par une dizaine de cours d'eau (SMBT and ENVILYS, 2013). A l'exception de la Vène, seul cours d'eau permanent qui se jette dans la crique de l'Angle, à l'extrême nord de la lagune, tous les autres tributaires fonctionnent selon un régime méditerranéen intermittent. L'occupation des sols est dominée par des surfaces agricoles et naturelles, les surfaces urbanisées représentant environ 11% de la surface totale du bassin versant (SMBT and ENVILYS, 2013). L'essentiel de l'activité agricole est tournée vers la viticulture qui représente près de 75% de la Surface Agricole Utile (SAU) du bassin versant (figure 05) (SMBT and ENVILYS, 2013). En 2015, selon la DCE, l'étang de Thau a été dans un état écologique qualifié de bon (physico-chimie) à moyen (macrophytes) et dans un état chimique mauvais en raison du dépassement du 4-*ter*-octylphénol dans le biote (Witkowski et al., 2016).

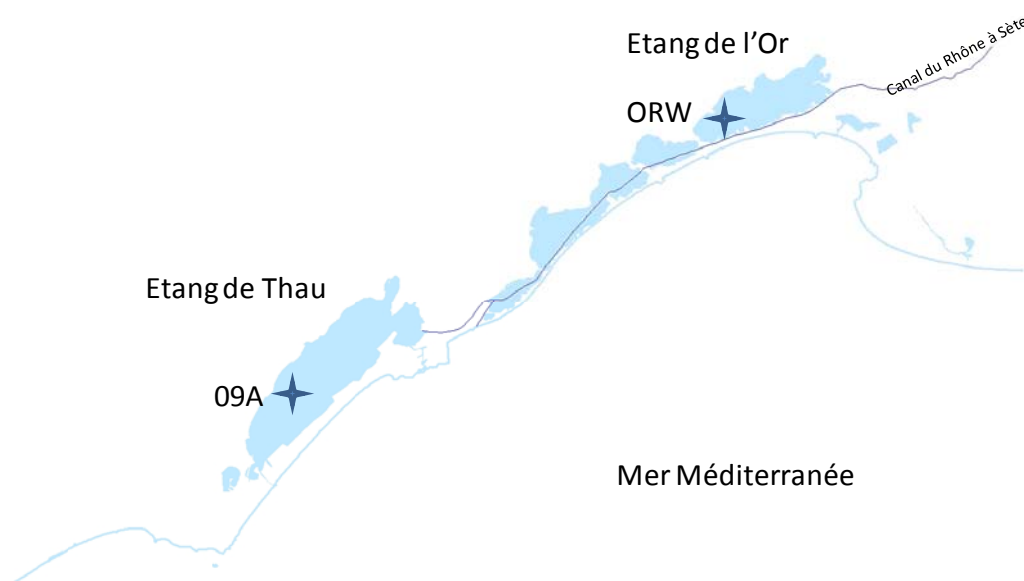


Figure 04 : Localisation des sites d'étude sur le littoral méditerranéen français.



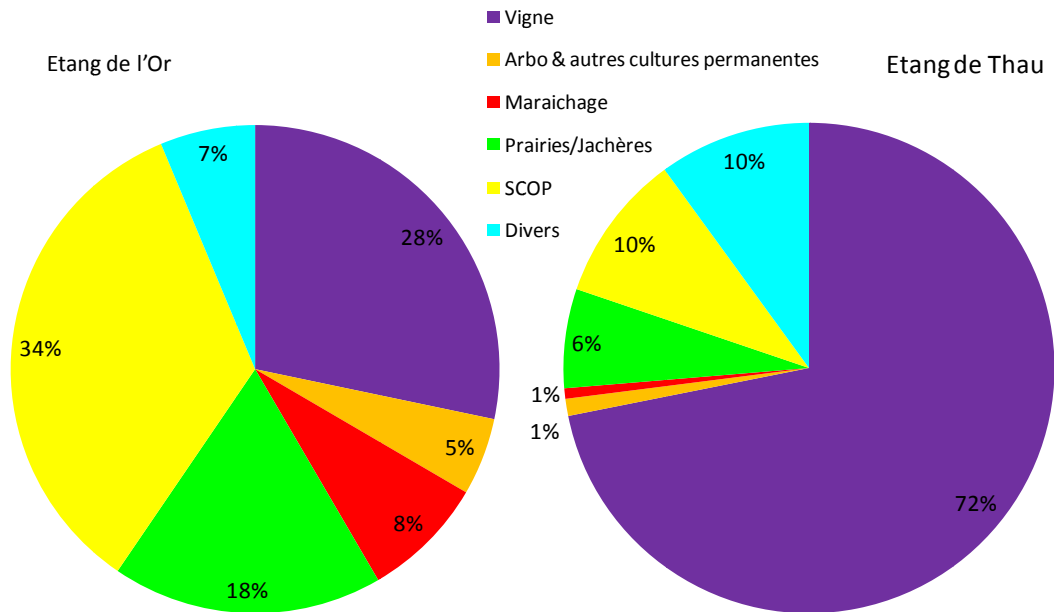


Figure 05 : Occupation des sols agricoles sur les bassins versants des étangs de l'Or et de Thau (source : RGA 2010).

### 3.3.1.1..2 L'étang de l'Or

L'étang de l'Or est une lagune méso-haline bien plus confinée que l'étang de Thau. Par conséquent, sa salinité moyenne annuelle est plus faible. Par exemple, au cours du suivi 2015-2016 réalisé au point ORW, celle-ci était de 17,5. Sa superficie est d'environ 3300 ha, sa profondeur moyenne 0,8 m et sa profondeur maximale d'environ 1,5 m. Son volume total a été évalué à environ 40 millions de m<sup>3</sup> (Fiandrino et al., 2012). Cette lagune communique avec la mer par une unique connexion, située à l'extrême sud de la lagune, via le grau et le port de Carnon. Le canal du Rhône à Sète, situé au sud de la lagune sur le lido, longe celle-ci sur toute sa longueur et communique avec elle par de nombreuses passes (figure 04). L'écoulement résiduel du canal entraîne les eaux du Rhône, du Vidourle, du Vistre et du canal de Lunel vers le sud-ouest, c'est pourquoi, lorsque ces eaux arrivent à proximité de l'étang de l'Or, elles sont fortement dessalées. Son bassin versant, d'une superficie de 410 km<sup>2</sup>, est drainé par neuf cours d'eau, tous fonctionnant selon un régime méditerranéen intermittent (SYMBO and SAFEGE, 2011). Les principaux apports des cours d'eau sont toutefois situés à l'est de la lagune, où le canal de Lunel (drainant d'importantes surfaces agricoles irriguées) communique également directement avec l'étang. L'ensemble de ces échanges ou de ces apports, font de l'étang de l'Or un écosystème hydro-dynamiquement complexe et sur lequel un gradient de salinité est-ouest est observé toute l'année. L'occupation des sols sur son bassin versant est dominée par des surfaces agricoles et naturelles, les surfaces urbanisées représentant 14% de la surface totale (SYMBO, 2014). L'activité agricole est particulièrement variée. Les surfaces en céréales et oléo-

protéagineux (SCOP) représentent 38% de la SAU, suivies de la vigne (28%) et du maraîchage+arboriculture (13%)(figure 05 (SYMBO, 2014). A l'inverse de l'étang de Thau, le nautisme est peu important sur l'étang de l'Or, l'activité conchylicole est absente mais la pêche, essentiellement professionnelle, est pratiquée. La lagune est en effet une des principales nourriceries naturelles du littoral, enregistrant notamment les plus forts taux de croissance observés pour les juvéniles de dorades du Golfe du Lion (Escalas et al., 2015; Isnard et al., 2015). En 2015, l'étang de l'Or a été considéré comme en mauvais état écologique, mais en bon état chimique selon la DCE (Witkowski et al., 2016).

### 3.3.1.2. Plan expérimental

Ces deux lagunes ont fait l'objet d'un suivi pendant un an, de mai 2015 à mai 2016, sur un site chacun. Sur Thau, c'est le point 09A qui a été choisi. Il s'agit d'un point "historique" servant à plusieurs réseaux de surveillance de la contamination chimique dont la DCE, le ROCCH et le RINBIO\*, et situé dans la zone conchylicole de Marseillan, sur la table conchylicole d'Ifremer (N43°22.748', E003°34.265'). Sa profondeur est de 2,5 m. Sur l'Or, le suivi s'est porté sur le point ORW, situé dans la partie ouest de la lagune (N43°34.421', E004°00.057'), qui est aussi un point suivi dans le cadre de plusieurs réseaux de surveillance (DCE, OBSLAG†), d'une profondeur de 1 m.

Au cours de cette période, des échantillonneurs POCIS monophasiques de type "pharmaceutique", dopés avec de la DIA-d5 (comme PRC), et préparés par le laboratoire EPOC de Bordeaux, ont été immergés en triplicats au niveau de chaque site, en vue de la recherche de pesticides hydrophiles. Les POCIS ont été placés à mi-profondeur, de manière à ce qu'ils ne soient jamais en contact avec les sédiments. Le mode opératoire détaillé utilisé pour la mise en place et le retrait des POCIS sur le terrain a été décrit précédemment par Munaron et al., 2013 et ne sera pas repris ici. Chaque triplicat a été exposé pendant environ 3 semaines (annexe 8.6). Le renouvellement des triplicats a été réalisé par poses et relèves successives de manière à obtenir un suivi continu pendant environ un an. Cela s'est traduit par 17 expositions de triplicats sur l'étang de Thau et 16 sur l'étang de l'Or (le matériel n'ayant pas été retrouvé lors de la dernière exposition). Les dates de pose, de relève, et les données physico-chimiques (température, salinité) mesurées ponctuellement lors de chaque sortie sur le terrain sont présentées en annexe 8.6. En plus de ces mesures, des prélèvements d'eau ont été réalisés à mi-

\* ROCCH : Réseau d'Observation de la Contamination CHimique du littoral français. Ce réseau suit les tendances de la contamination chimique dans les coquillages en élevage et dans les sédiments côtiers sur l'ensemble du littoral français métropolitain. Concernant les coquillages, il dispose d'un volet sanitaire et environnemental.

RINBIO : Réseau INtégrateurs BIOlogiques, utilisé dans le cadre des campagnes de suivi DCE, pour évaluer les niveaux de contamination chimique des masses d'eau méditerranéennes, vis-à-vis de contaminants hydrophobes et bio-accumulables, à partir de poches de moules transplantées.

† OBSLAG : l'OBServatoire des LAGunes, réalise un diagnostic de l'eutrophisation des masses d'eau lagunaires de transition, sur le littoral méditerranéen français.

profondeur lors de chaque sortie, pour la mesure des Matières En Suspension (MES) dans l'eau et de la turbidité, selon les méthodes en cours au laboratoire (Aminot and Kerouel, 2004).

Sur chaque site, une sonde STPS a également été immergée pendant la durée de l'étude. Elle a permis la mesure haute fréquence (toutes les 15 et 20 minutes, respectivement sur l'étang de Thau et de l'Or), de la température, de la salinité et de la pression (hauteur d'eau), dans l'eau. La sonde STPS placée sur l'étang de l'Or ne disposant pas de chlorateur, permettant de limiter le fouling, une sortie supplémentaire a été réalisée entre les poses et relèves de POCIS pour la nettoyer, ce qui n'a pas empêché à quatre reprises au cours du suivi, d'invalider une partie des données.

Les données de pluviométrie historiques et journalières utilisées proviennent des stations météorologiques de Sète (sémaphore) et de Mauguio-Fréjorgues (aéroport Montpellier-Méditerranée) (source Météo-France).

### 3.3.1.3. Pesticides recherchés, analyse

Les pesticides recherchés par échantillonnage passif POCIS dans le cadre de ce suivi annuel sont au nombre de 68 et sont listés en annexe 8.3. Il est important de préciser que ce suivi a été réalisé avant la définition de la "liste de pesticides prioritaires pour les lagunes" (chap. 2), c'est pourquoi l'ensemble des produits qui y figurent n'ont pas tous été recherchés dans ce suivi. Il manque notamment tous les pesticides orientés vers un échantillonnage ponctuel, ainsi que ceux qui demandent encore des développements avant de pouvoir être utilisés par échantillonnage intégratif. Tous les autres figurent sur la liste des composés recherchés lors de ce suivi annuel. Les POCIS ont été analysés par le laboratoire partenaire, EPOC (UMR 5805 CNRS-Université de Bordeaux I), selon les protocoles décrits précédemment (§3.1.2).

## 3.3.2. Résultats et discussion : suivi annuel Thau et Or

Le transfert des pesticides utilisés comme produits phytosanitaires sur les bassins versants des lagunes est fortement lié aux usages saisonniers de ces derniers, au niveau de saturation en eau des sols et à la pluviométrie (Dubois and Kraszewski, 2016; Voltz and Louchart, 2001). L'usage biocide des pesticides sur les lagunes (antifouling notamment) et leurs bassins versants comporte aussi une forte saisonnalité. Mieux connaître le contexte hydro-climatique des lagunes permettra de mieux expliquer l'exposition de ces dernières aux pesticides et donc d'ajuster de la meilleure manière qui soit la fréquence de prélèvement pour obtenir une stratégie de suivi générique et pertinente pour ces écosystèmes.

### 3.3.2.1. Pluviométrie

Le printemps 2015 (cumuls mars-avril-mai) a été dans les normales de saison en terme de pluviométrie sur l'étang de l'Or (figure 06). Les excédents de pluie des mois de mars et d'avril, étant compensés par un déficit en mai de près de 30 mm par rapport aux normales. L'été 2015 (cumuls juin-juillet-août) constitue avec 327

mm de précipitations, l'été le plus humide depuis 30 ans à la station de Mauguio-Fréjorgues. De forts contrastes sont néanmoins à souligner, car les 50 mm de plus que les normales au mois de juin, sont dus à une seule journée de pluie le 12 juin (79 mm) et les presque 200 mm de plus que la normale du mois d'août sont liés à plusieurs événements (13 et 31 août), dont un orage cévenol qui a vu tomber 169 mm d'eau le 23 août 2015. **L'année hydrologique 2014-2015 constitue la 2<sup>e</sup> année la plus humide enregistrée à la station de Mauguio-Fréjorgues depuis 30 ans.**

Ensuite, l'automne 2015 (cumuls sept-oct-nov), puis l'hiver 2015-16 (cumuls dec-jan-fev) ont été globalement plus secs qu'à l'accoutumée, mais sans être exceptionnels (seul le mois de février a été plus arrosé que la normale). Le printemps 2016 a ensuite été dans les normales de saison au niveau de la pluviométrie. L'année hydrologique 2015-2016 est en 7<sup>e</sup> position des années les plus sèches à la station de Mauguio-Fréjorgues, depuis 30 ans.

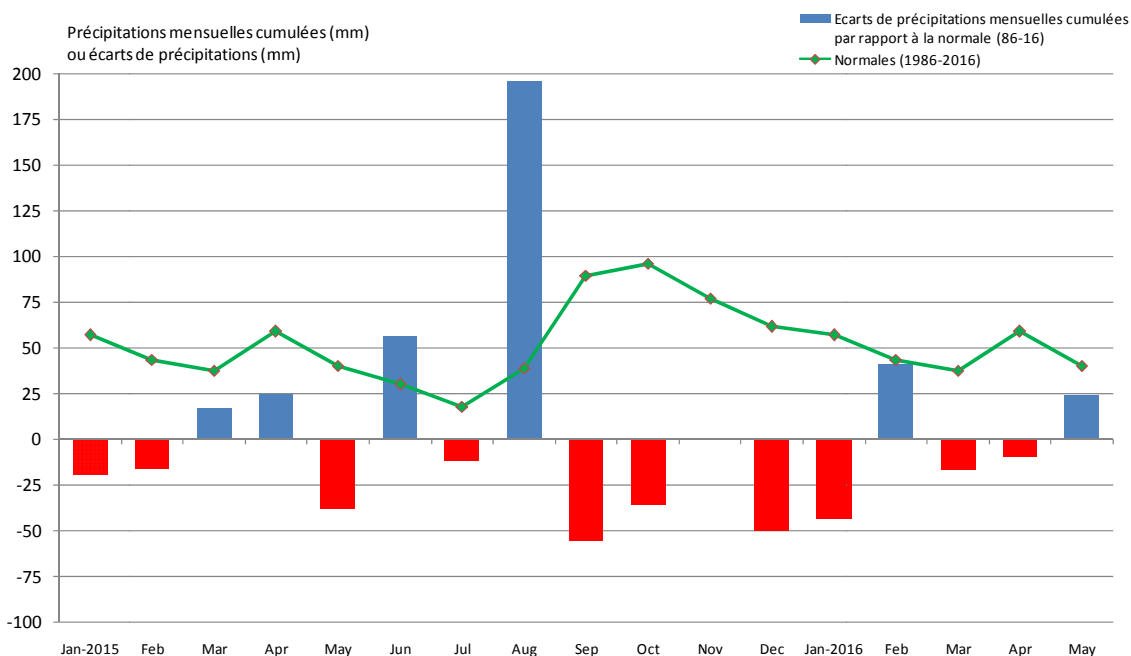


Figure 06 : Ecarts de précipitations mensuelles cumulées à la normale, à la station météo de Mauguio-Fréjorgues (Etang de l'Or) en 2015-2016\*.

L'évolution pluviométrique au cours du suivi annuel sur l'étang de Thau est très similaire à celle de l'Or, malgré un déficit général de précipitations plus marqué (figure 07). Cela se traduit par un printemps 2015 qui a été plus sec que les normales sur l'étang de Thau, sans être toutefois exceptionnel. L'été 2015 a été plus humide que les normales sur l'étang de Thau, mais à l'inverse de l'Or, il est seulement en 5<sup>e</sup> position des étés les plus humides avec 117 mm tombés en 3

\* Les histogrammes bleus représentent des mois où la pluie sur l'étang de l'Or a été excédentaire par rapport aux normales, et les histogrammes rouges des mois où la pluie a été déficitaire par rapport aux normales. La courbe verte représente la valeur de la pluviométrie mensuelle cumulée normale (1986-2016).

mois. Les orages des 8, 13 et 31 août ont apporté autant de précipitations que sur l'étang de l'Or. En revanche, l'orage cévenol du 23 août, survenu sur l'étang de l'Or, n'a quasiment pas touché Thau, avec seulement 4 mm d'eau tombés ce jour là à Sète. Par conséquent, l'année hydrologique 2014-2015 est proche d'une année normale en terme de pluviométrie à la station de Sète.

Ensuite, l'automne 2015 (cumuls sept-oct-nov) a été particulièrement sec. C'est l'automne le plus sec depuis 30 ans à Sète, avec seulement 46 mm d'eau tombés en 3 mois, concentrés surtout sur 2 événements, du 3 au 6 octobre (11 mm) et du 2 au 5 novembre (19 mm). L'hiver 2015-2016 puis le printemps 2016 ont été également plus secs qu'à l'accoutumée à Sète, mais sans être exceptionnels pour autant. **L'année hydrologique 2015-2016 constitue la 3<sup>e</sup> année la plus sèche enregistrée à la station de Sète depuis 30 ans.**

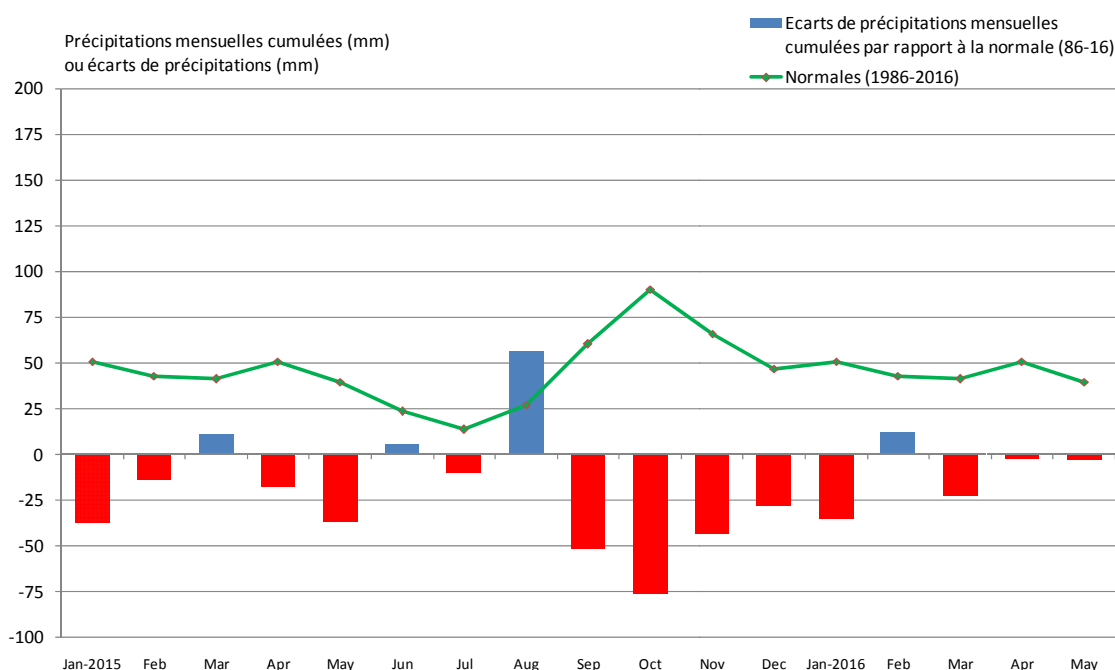


Figure 07 : Ecarts de précipitations mensuelles cumulées à la normale, à la station météo de Sète (Etang de Thau) en 2015-2016\*.

### 3.3.2.2. Teneurs en pesticides

#### 3.3.2.2.1 Etang de l'Or

Sur les 68 pesticides recherchés, 37 ont été retrouvés au moins une fois au cours du suivi annuel au point ORW. Aucun des pesticides recherchés qui disposent d'une NQE, ne la dépasse.

\* Les histogrammes bleus représentent les mois où la pluie sur l'étang de Thau et son BV a été excédentaire par rapport aux normales, et les histogrammes rouges les mois où la pluie a été déficitaire par rapport aux normales. La courbe verte représente la valeur de la pluviométrie mensuelle cumulée normale (1986-2016).

### 3.3.2.2..1.1 Empreinte de contamination par familles de pesticides

L'empreinte de contamination\* par les pesticides de l'étang de l'Or, classée par grandes familles de pesticides (figure 08), est presque exclusivement composée d'herbicides (70%) et de fongicides (27%). Les biocides y sont peu représentés (3%) et les insecticides et autres pesticides encore moins (0.01%). **Cette empreinte reflète les activités présentes sur son bassin versant**, l'activité agricole notamment (figure 05), même si ce n'est pas la seule contributrice (apports urbains...). En effet, la vigne et les grandes cultures céréalières (qui recouvrent chacun environ 1/3 de la SAU), sont des activités qui utilisent beaucoup de fongicides et d'herbicides, alors que le maraîchage et l'arboriculture également très présentes sur son bassin-versant (1/3 de la SAU à elles deux) apportent essentiellement des herbicides. L'usage phytosanitaire des pesticides est majoritaire sur cette lagune.

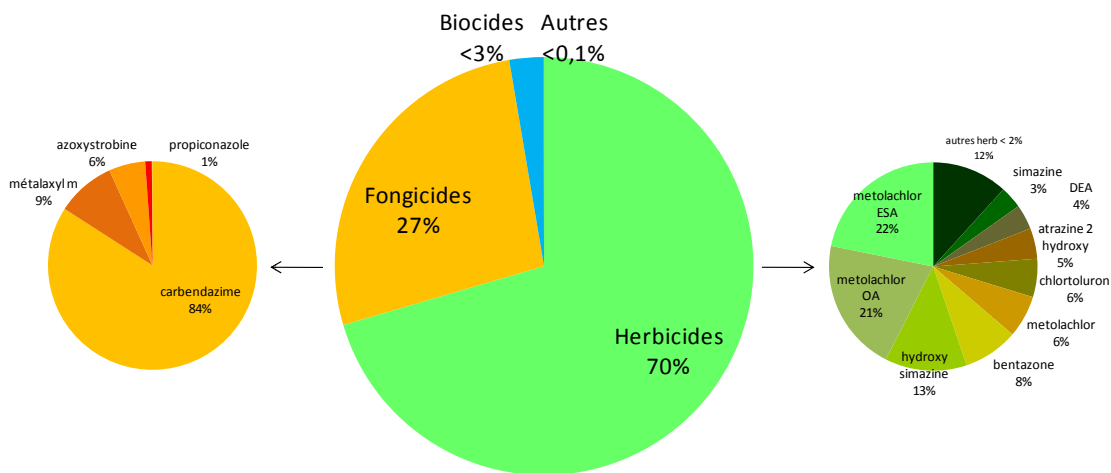


Figure 08 : Part des différentes familles de pesticides retrouvés sur l'étang de l'Or lors du suivi annuel 2015-16 et proportions relatives des substances actives par famille (en concentrations cumulées).

### 3.3.2.2..1.1 Empreinte de contamination par SA

Les pesticides qui contribuent le plus (> 2%) à l'empreinte de contamination de l'étang de l'Or dans le cadre de ce suivi 2015-16 (figure 08), sont par ordre décroissant : la carbendazime (22.7%), les métabolites du métolachlor ESA et OA (chacun pour environ 15%), l'hydroxy-simazine (9%), la bentazone (6%), le metolachlor (4.6%), le chlortoluron (4.2%), l'atrazine 2 hydroxy (3.4%), la DEA (2.7%), le métalaxyl-m (2,5%) et la simazine (2.4%). Ce sont aussi les pesticides qui ont montré les concentrations les plus fortes ( $TWAC_{max}$ ) au cours du suivi. **Ces derniers sont retrouvés toute l'année mais la plupart montrent une nette**

\* L'empreinte de contamination d'un pesticide est définie ici comme sa concentration cumulée sur l'ensemble du suivi (ng/L). C'est un indicateur d'exposition qui intègre à la fois la fréquence et le niveau (teneur) de détection.

**saisonnalité des concentrations.** La bentazone (herbicide multi-usages utilisé sur céréales, vignes et maraîchage) et l'hydroxy-simazine (métabolite de la simazine, herbicide fortement employé "autrefois" sur la vigne) sont retrouvés de manière plus concentrée en été (TWAC<sub>max</sub> de 28 et 31 ng/L respectivement). La carbendazime, fongicide sur vignes et céréales et biocide, interdit pour tous usages depuis avril 2010, est retrouvée de juin à octobre 2015 avec les teneurs les plus fortes du suivi (entre 33 et 59 ng/L). Le métolachlor et ses métabolites sont également retrouvés toute l'année, mais avec les plus fortes teneurs en automne et en hiver (TWAC<sub>max</sub> de 17, 26 et 41 ng/L respectivement pour la SA et ses métabolites OA et ESA). Cet herbicide interdit depuis décembre 2003 était utilisé principalement sur les céréales (blé, maïs). Enfin le chlortoluron montre lui aussi une nette saisonnalité avec des teneurs plus élevées en hiver (TWAC<sub>max</sub> de 13 ng/L), qui correspondent à sa principale période d'utilisation phytosanitaire sur le blé (son usage biocide est interdit depuis 2010). Le flazasulfuron (herbicide autorisé sur vignes, oliviers et voiries) et le fosthiazate (nématocide autorisé sur les cultures de pommes de terre), sont les seuls pesticides à être retrouvés uniquement au printemps, à des teneurs inférieures à 6.5 ng/L. C'est pourquoi ils contribuent peu à l'empreinte globale de contamination de la lagune au cours de ce suivi.

#### 3.3.2.2..1.1 *Empreinte de contamination par période d'exposition des POCIS*

Les concentrations en pesticides (TWAC) cumulées par périodes d'exposition des POCIS, mesurées au cours du suivi 2015-2016 sur l'étang de l'Or, se situent dans la gamme 53-141 ng/L (figure 10). La fin du printemps, à partir du 18 juin 2015, voit la plus importante augmentation de la teneur cumulée en pesticide d'une exposition à l'autre de POCIS, sur la période du suivi (+ 70 ng/L jusqu'à un maximum de 141 ng/L). Cette augmentation pourrait être liée à la pluie du mois de juin qui se produit d'ailleurs après un mois de mai très sec sur le bassin versant. 79 mm d'eau sont en effet tombés le 12 juin, soit six jours seulement avant l'exposition de POCIS du 18 juin, qui enregistre cette nette augmentation (figure 12). Cela montre qu'il existe un lien fort entre pluie printanière et usages printaniers récents de produits phytosanitaires sur le bassin versant (d'origine agricole ou urbaine), qui provoque un transfert massif des pesticides épandus vers la lagune, laquelle d'ailleurs se dessale nettement (passant de 15 à 13 de salinité), ce qui confirme bien l'impact de la pluie sur la lagune à cette période en particulier. Le décalage temporel entre la pluie (12 juin) et la hausse des teneurs qui intervient lors de l'exposition de POCIS suivante (18 juin au 09 juillet) pourrait être expliqué par le temps de transfert des eaux du bassin versant vers la lagune et/ou par l'effet de lissage des concentrations par les POCIS. Cela sera explicité ci-après au §3.3.2.3.

Cette exposition de POCIS marque le début d'une période, pendant tout l'été et jusqu'en octobre, où les teneurs cumulées sont les plus fortes, fluctuant dans la gamme 116-141 ng/L. Cette période est surtout caractérisée par la présence forte de carbendazime, de bentazone, d'azoxystrobine, et d'hydroxy-simazine en plus du métolachlor et de ses métabolites (lesquels sont présents toute l'année). Les teneurs cumulées élevées se maintiennent d'abord pendant presque 2 mois, en



pleine période estivale, pendant laquelle pourtant presque aucune pluie ne tombe (cf §3.3.2.3). La salinité de la lagune passe alors de 13 à 24 en quelques semaines, avant d'être impactée de manière très violente par l'épisode cévenol qui survient à la fin du mois d'août (elle passe de 24 à 18 en quelques jours) (figure 12). A l'inverse des pluies modérées de printemps, cet apport violent semble plutôt avoir un effet de dilution des teneurs dans la lagune, qui diminuent modérément. Mais c'est probablement un des épisodes majeurs d'apports de pesticides à la lagune en terme de flux, même si une grande quantité de ces eaux sera évacuée à terme vers le canal ou la mer. Les teneurs remontent ensuite alors que des pluies modérées surviennent en septembre, au moment de la deuxième période d'usage important de produits phytosanitaires sur le bassin versant (Vollaire and Munaron, 2010). Ces teneurs diminuent ensuite nettement à partir du 21 octobre, malgré quelques pluies à ce moment là, jusqu'à atteindre leur plus bas niveau lors de l'exposition du 17 novembre au 08 décembre (53 ng/L). Elles restent à un niveau bas, dans la gamme 53-76 ng/L jusqu'au 17 février 2016. Il s'agit d'une période particulièrement sèche sur le bassin versant, après l'été. A partir des premières pluies plus soutenues de février, on observe une augmentation progressive des teneurs, pour atteindre à la fin du mois de mars 2016, un niveau proche du niveau estival précédent (exposition du 30 mars au 20 avril). Toutefois, ce ne sont pas les mêmes substances qui contribuent à cette exposition hivernale. Le métolachlor et ses métabolites contribuent cette fois majoritairement aux teneurs cumulées. Ils sont accompagnés du chlortoluron, du métalaxyl-m, et de la carbendazime (avec toutefois des teneurs plus faibles). Des substances caractéristiques d'usages sur des céréales d'hiver (métolachlor, chlortoluron), ou sur la vigne et les pois, en fin d'hiver/début printemps (fongicides). **En conclusion, il existe un lien fort entre usages récents de produits phytosanitaires sur les bassins versants et occurrence des pluies, qui permet généralement un transfert plus ou moins rapide et plus ou moins direct (cf §3.3.2.3) des pesticides du bassin versant vers la lagune. La fréquence d'échantillonnage choisie dans le cadre de cette stratégie de suivi devra tenir compte de cette caractéristique importante liée au caractère hydrophile des pesticides suivis.**

#### 3.3.2.2..1 Etang de Thau

Sur les 68 pesticides recherchés, 28 ont été retrouvés au moins une fois au cours du suivi annuel au point 09A. Aucun des pesticides recherchés qui disposent d'une NQE, ne la dépasse.

##### 3.3.2.2..1.1 Empreinte de contamination par familles de pesticides

Malgré un nombre de substances retrouvées plus faible que sur l'étang de l'Or, l'empreinte de contamination par les pesticides de l'étang de Thau, classée par grandes familles de produits (figure 09), est plus diversifiée. Elle est composée d'herbicides (53%), de fongicides (28%) et de biocides (19%). **L'empreinte de contamination de l'étang de Thau reflète les activités présentes sur son bassin versant, à la fois celles qui utilisent des pesticides pour un usage phytosanitaire (agriculture, usages urbains), mais aussi celles qui utilisent des**



**pesticides pour un usage biocide (notamment antifouling), directement dans la lagune.** Au niveau de l'usage phytosanitaire, la viticulture (qui occupe près de 75% de la SAU sur ce BV) (figure 05) apparaît comme la principale source de fongicides et d'herbicides à la lagune (même si ce n'est pas la seule). La part des fongicides par rapport aux herbicides sur l'étang de Thau (proche de 1/2) augmente par rapport à l'étang de l'Or (2/5<sup>e</sup>), ce qui souligne à la fois l'importance de la viticulture et la moindre contribution du maraîchage et de l'arboriculture sur ce bassin versant (ces dernières occupent en effet 6 fois moins de surfaces que sur le bassin versant de l'étang de l'Or, avec seulement 2% de la SAU).

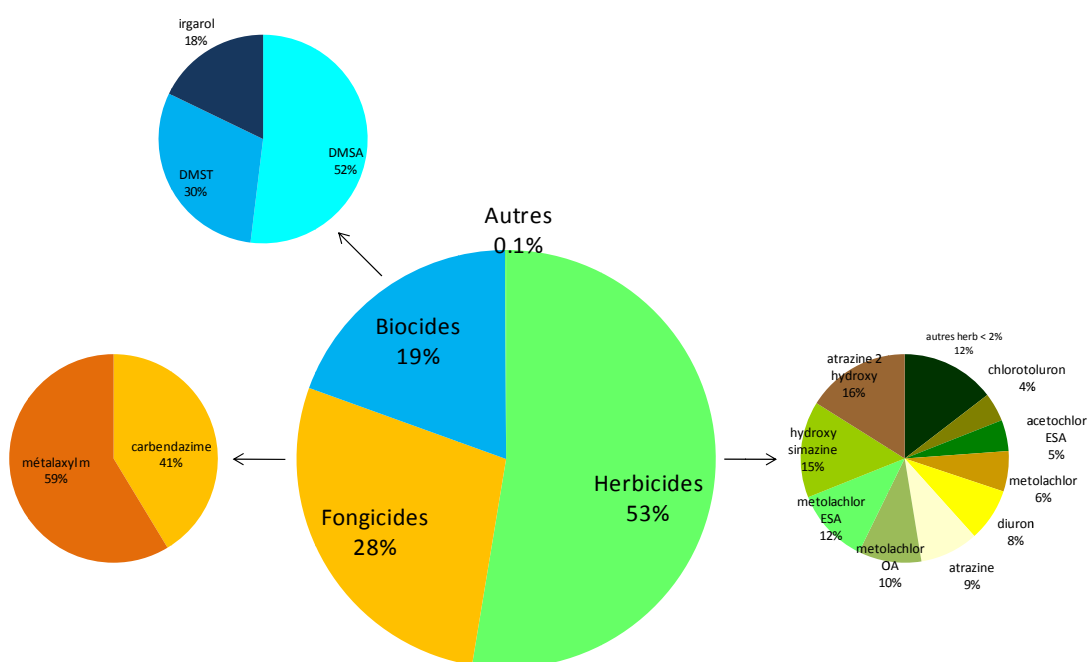


Figure 09 : Part des différentes familles de pesticides retrouvés sur l'étang de Thau lors du suivi annuel 2015-16 et proportions relatives des substances actives par famille (en concentrations cumulées).

#### 3.3.2.2..1.1 Empreinte de contamination par SA

Les pesticides qui contribuent le plus (> 2%) à l'empreinte de contamination de l'étang de Thau dans le cadre de ce suivi 2015-16 sont, par ordre décroissant (figure 09) : le métalaxyl-m (16.4%), la carbendazime (11.5%), le DMSA (10.1%), l'atrazine2hydroxy (8.5%), l'hydroxy-simazine (8%), les métabolites du métolachlor ESA et OA (6 et 5% respectivement), le DMST (5,8%), l'atrazine (5%), le diuron (4.3%), l'irgarol (3,4%), le métolachlor (3.3%), l'acétochlor (2.5%) et le chlortoluron (2.4%). Deux fongicides et un biocide arrivent dans le palmarès des 3 pesticides contribuant le plus à l'empreinte de contamination de l'étang de Thau au cours de ce suivi, ce qui souligne bien la prédominance de la vigne sur son BV et la présence de l'activité nautique sur la lagune.

La plupart de ces produits sont retrouvés toute l'année, mais **certains montrent une nette saisonnalité des concentrations en fonction de leurs usages**. L'acetochlor, le diuron, l'hexazinone, le DMSA, le DMST, l'irgarol, le métalaxyl-m, sont retrouvés de manière plus concentrée en été. Ces 3 premières substances sont interdites d'usage en France depuis respectivement 2013, 2010 et 2007, alors que les 4 suivantes sont actuellement autorisées en usage phytosanitaire (métalaxyl-m) ou en usage biocide comme antifoulings (irgarol, et dichlofluanid et tolylfluanid qui sont les produits parents respectifs du DMSA et DMST). Ces 3 biocides sont retrouvés également au printemps, à l'automne avec des niveaux plus faibles et en hiver uniquement à l'état de traces dans l'eau. Le métalaxyl-m, fongicide multi-usages (maraîchage, horticulture, SCOP, vignes...) obtient la  $TWAC_{max}$  la plus élevée mesurée sur Thau pendant ce suivi annuel (10ng/L), au cours de l'exposition du 30 juillet au 17 août 2015. On le retrouve aussi à l'automne, avec l'hydroxy-simazine et le métazachlor. Ce dernier possède d'ailleurs la particularité de n'être retrouvé qu'à cette période, à des niveaux traces (< 1 ng/L). Il contribue peu à l'empreinte globale de contamination de la lagune. C'est un herbicide autorisé sur les cultures de choux, plantes aromatiques, tournesols et crucifères... Comme sur l'étang de l'Or, l'hiver est surtout caractérisé par la présence du métolachlor et de ses métabolites, dont les teneurs sont alors maximales ( $TWAC_{max}$  de 4 ng/L pour le métolachlor ESA). Il n'y a pas de substances spécifiques du printemps sur l'étang de Thau au cours de ce suivi, l'exposition à cette époque étant composée par un panel de substances présentes de manière plus concentrées au cours d'une ou de plusieurs autres saisons. Cette "anomalie" est probablement une conséquence de la faible pluviométrie enregistrée au cours des deux printemps successifs 2015 et 2016 qui ont été suivis à la station de Sète.

#### 3.3.2.2.1.1 *Empreinte de contamination par période d'exposition des POCIS*

Les concentrations en pesticides (TWAC) cumulées par périodes d'exposition des POCIS, au cours du suivi 2015-2016 sur l'étang de Thau, se situent dans la gamme 11-38 ng/L (figure 11). C'est 4 à 5 fois moins que sur l'étang de l'Or. La concentration cumulée au point 09A est relativement stable toute l'année, dans la gamme 11-21 ng/L, sauf lors de l'exposition du 30 juillet au 17 août où elle atteint son niveau maximal (38 ng/L). Ceci est probablement en lien avec les événements pluvieux du début du mois d'août, consécutifs à une longue période de sécheresse (1,5 mois) (figure 13). Au printemps et en été, on retrouve les mêmes schémas de transfert que décrits précédemment, plus ou moins décalés dans le temps par rapport à l'étang de l'Or, mais moins intenses compte tenu que les pluies ont été plus faibles sur le bassin versant de Thau. La pluie du 15 juin par exemple (25 mm), qui se produit en période d'usage de produits phytosanitaires et après un mois sans pluie sur le bassin versant, enregistre comme sur l'Or, une augmentation des teneurs cumulées. Cette augmentation est plus modérée (+ 5 ng/L), ce qui est cohérent avec les teneurs retrouvées toute l'année aux points 09A et ORW.

**Malgré cette relative stabilité du niveau d'exposition tout au long du suivi au point 09A sur Thau, le lien entre pluie et usages de pesticides du bassin**

**versant vers la lagune est également prégnant.** Il est peut-être moins accentué du fait de la part plus importante de biocides dans cette lagune (relativement aux autres familles de pesticides) par rapport à l'étang de l'Or. En effet, leur présence dans les eaux est moins corrélée aux événements pluvieux. Malgré cela, **le panel de substances qui contribue à l'exposition sur Thau, évolue au fil des saisons et des usages, passant d'une dominance de biocides/fongicides au printemps, à un relatif équilibre biocides/fongicides/herbicides en été et à l'automne, puis à une dominance d'herbicides souvent différents des précédents en hiver. La fréquence d'échantillonnage choisie dans le cadre de cette stratégie de suivi devra tenir compte de ces caractéristiques liées à la fois au caractère hydrophile des pesticides suivis mais aussi à des usages très spécifiques de certains pesticides dans les lagunes (comme biocides antifoulings notamment).**

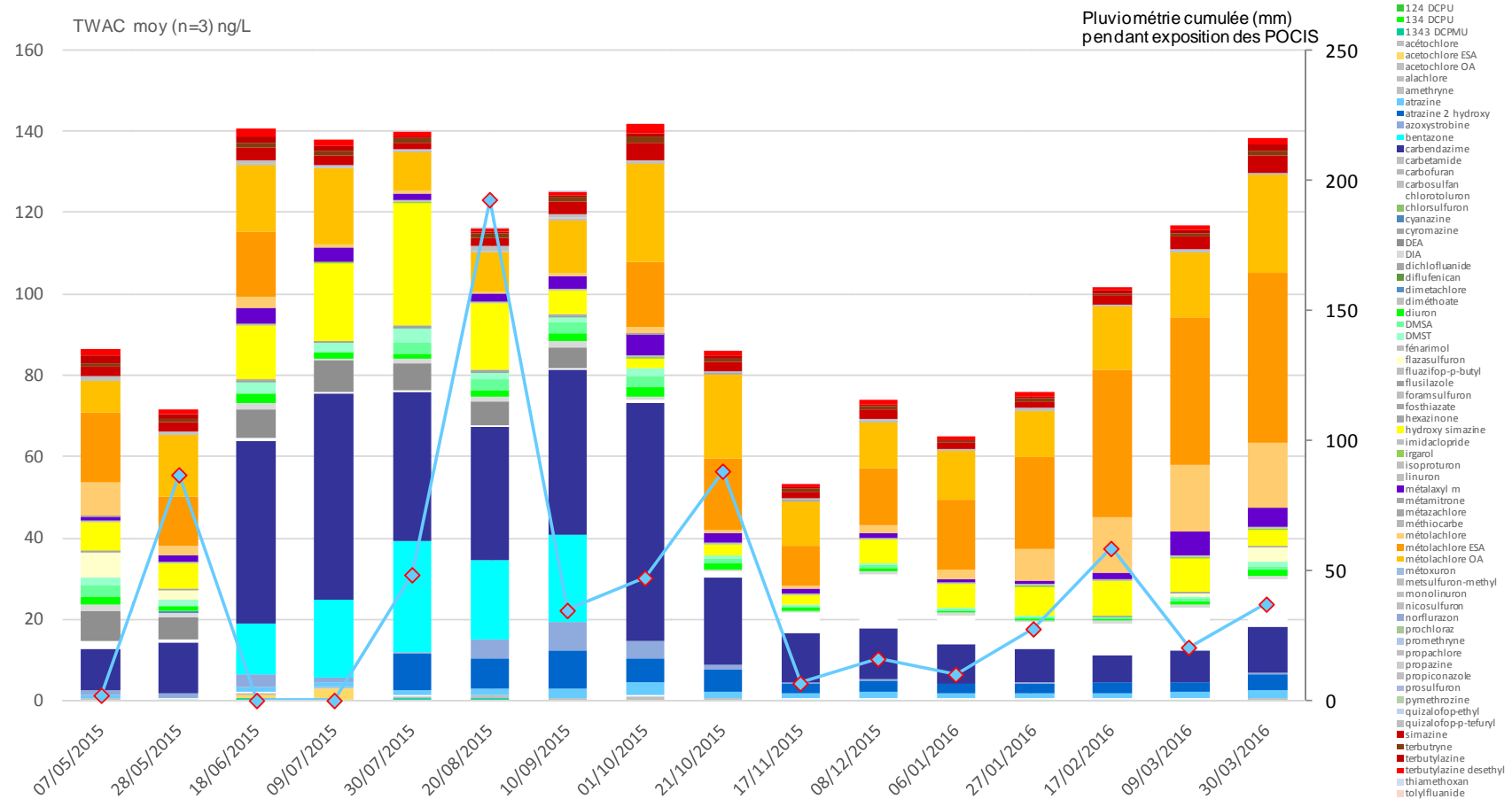


Figure 10 : Teneurs moyennes cumulées en pesticides (TWAC) au point ORW sur l'étang de l'Or, au cours du suivi annuel 2015-16\*.

\* Sous chaque histogramme figure la date de pose des POCIS concernés (n=3), leur relève a systématiquement été effectuée à la date suivante (la dernière relève a eu lieu le 20/04/2016). Les points bleus représentent la pluviométrie cumulée pendant chaque période d'exposition des POCIS.

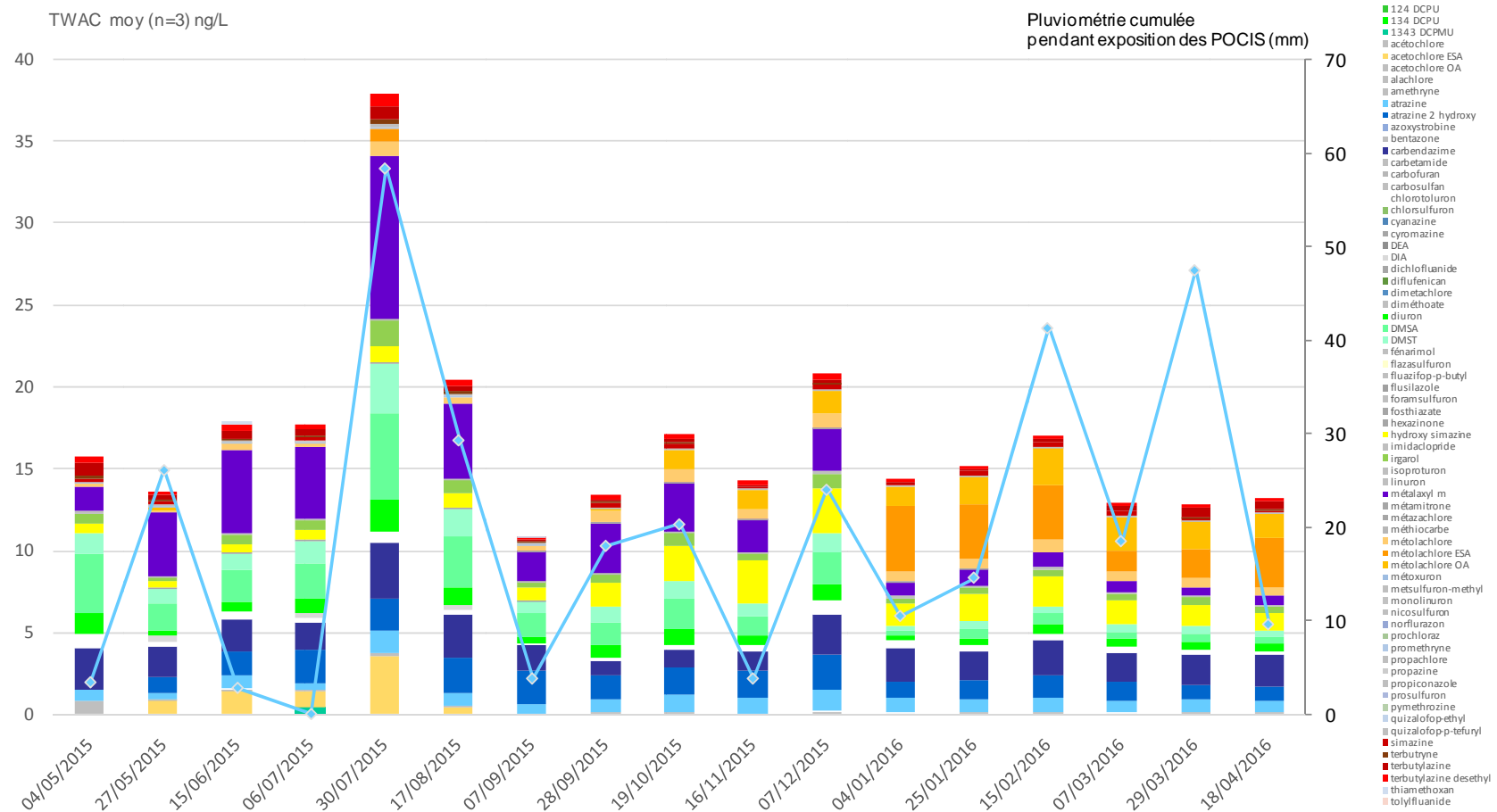


Figure 11 : Teneurs moyennes cumulées en pesticides (TWAC) au point 09A sur l'étang de Thau, au cours du suivi annuel 2015-16\*.

\* Sous chaque histogramme figure la date de pose des POCIS concernés (n=3), leur relève a systématiquement été effectuée à la date suivante (la dernière relève a eu lieu le 09/05/2016). Les points bleus représentent la pluviométrie cumulée pendant chaque période d'exposition des POCIS.

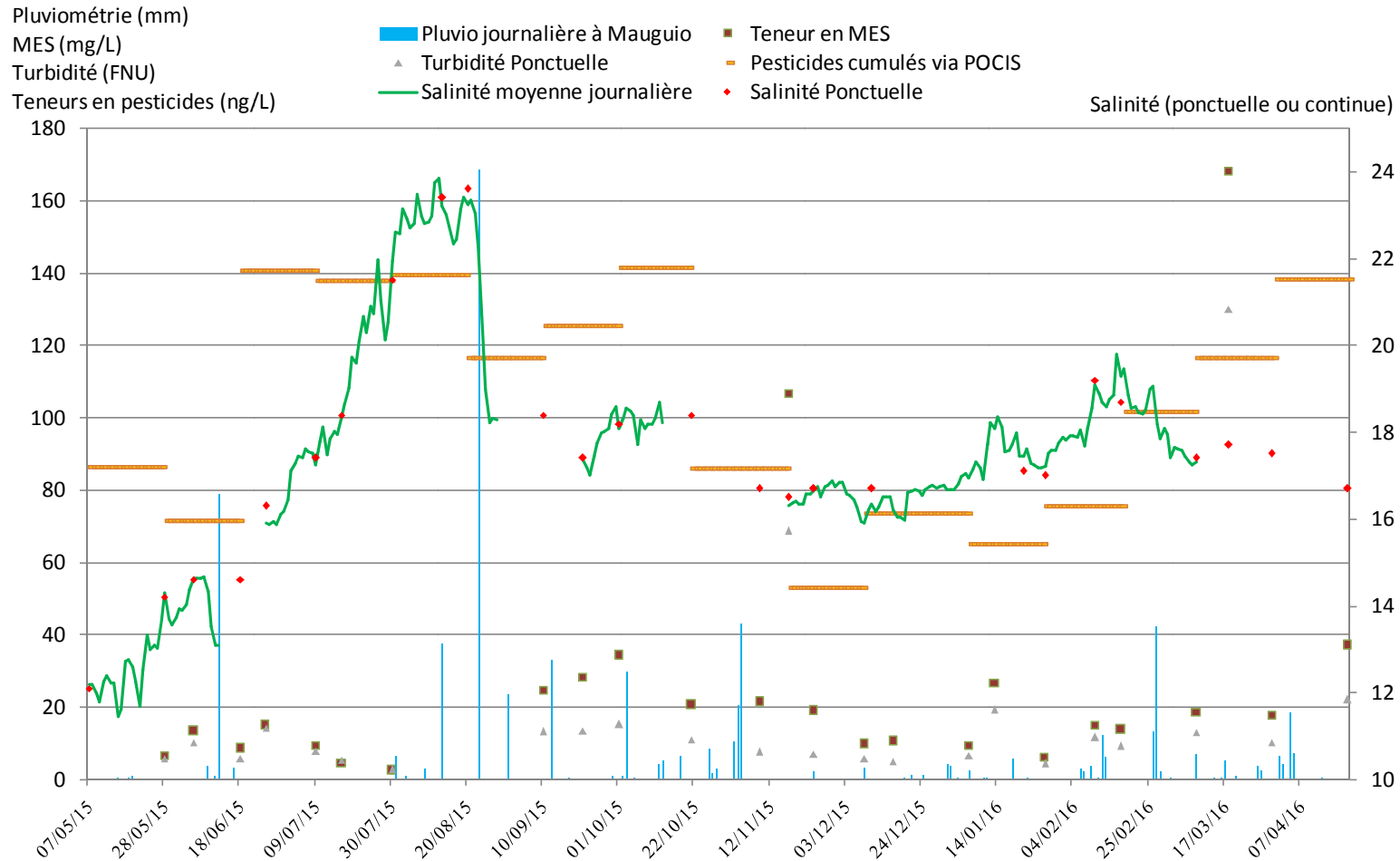


Figure 12 : Mesures ponctuelles, haute fréquence et intégratives (TWAC pesticides) réalisées au point ORW sur l'étang de l'Or, lors du suivi annuel 2015-16.

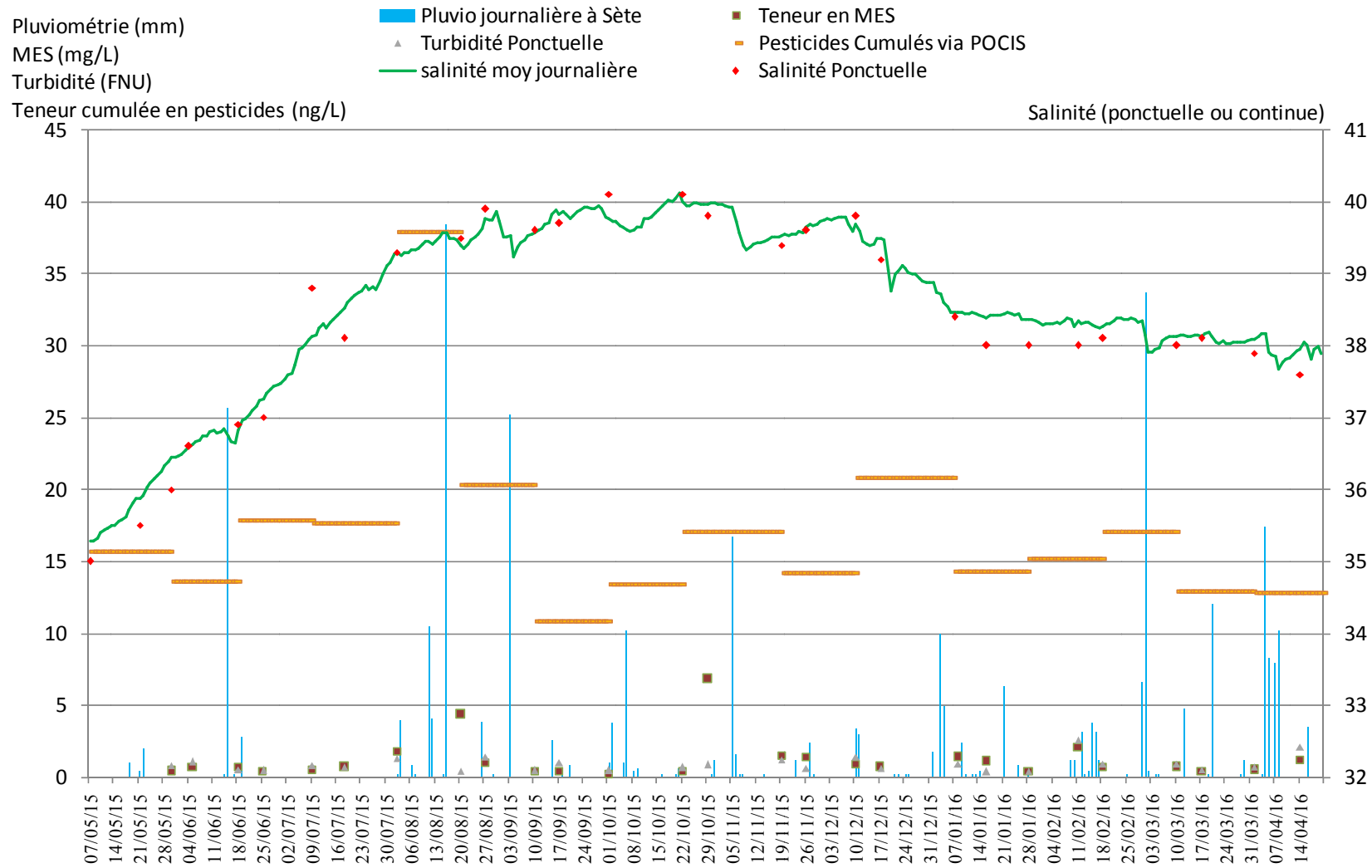


Figure 13 : Mesures ponctuelles, haute fréquence et intégratives (TWAC pesticides) réalisées au point 09A sur l'étang de Thau, lors du suivi annuel 2015-16.

### 3.3.2.1. Liens pluviométrie/transfert/concentrations en pesticides dans les lagunes

Comme indiqué précédemment, on peut s'attendre à ce que le transfert vers les lagunes des pesticides utilisés comme biocides antifoulings, soit peu voire pas du tout lié aux précipitations mais uniquement à une effet saisonnier lié à l'accroissement de l'activité nautique et à la vitesse de diffusion de ces produits des coques des bateaux vers la colonne d'eau. Si la saisonnalité liée aux usages (agricoles et non agricoles) sur les bassins versants est également un important déterminant du transfert des pesticides utilisés comme produits phytosanitaires vers les lagunes (cf § précédents), en revanche, à l'inverse des biocides, la pluviométrie est aussi un paramètre important qui conditionne leur transfert (cf § précédents). Les données pluviométriques peuvent donc nous permettre de mieux appréhender, qualitativement, le fonctionnement de ces deux bassins versants aux caractéristiques contrastées, et leurs dynamiques propres en matière de transfert de pesticides, particulièrement en ce qui concerne les produits phytosanitaires.

Tableau 05 : Coefficients de détermination ( $r^2$ ) des modèles linéaires d'ajustement des données appliqués à différentes périodes de cumul de la pluviométrie par rapport aux périodes d'exposition des POCIS, en fonction des concentrations cumulées en herbicides et fongicides retrouvées sur les étangs de Thau et de l'Or.

Pluvio cumulée (mm) vs TWAC cumulees (Herb+Fong) (ng/L)		Thau	Or
Cumul Pluvio à partir de :	Durée de cumul (semaines)	$r^2$	$r^2$
Pose des POCIS	3	<b>0,392</b>	0,002
1 semaine avant la pose des POCIS	3	0,038	0,1
2 semaines avant la pose des POCIS	3	0,056	0,046
1 semaine avant la pose des POCIS	4	0,251	0,028
2 semaines avant la pose des POCIS	4	0,001	0,021
2 semaines avant la pose des POCIS	5	0,111	0,005
5 semaines avant la pose des POCIS	8	0,01	0,079
8 semaines avant la pose des POCIS	11	0,012	<b>0,135</b>
12 semaines avant la pose des POCIS	15	0,059	0,004

Lorsqu'on met en relation les données de cumuls pluviométriques sur différentes périodes (allant uniquement des 3 semaines d'exposition des POCIS, jusqu'à 3 mois avant l'exposition des POCIS), et les teneurs cumulées de tous les herbicides et fongicides (usage phytosanitaire uniquement) retrouvés dans la lagune (TWAC<sub>cumulées</sub>), on s'aperçoit en effet d'une différence fondamentale entre ces deux hydro-systèmes (tableau 05). Pour l'étang de Thau, les meilleures relations linéaires entre pluies et teneurs en produits phytosanitaires sont obtenues lorsqu'on intègre uniquement les cumuls pluviométriques pendant la période d'exposition des POCIS ( $r^2 = 0,392$ ), ou bien les cumuls pendant la période d'exposition des POCIS en rajoutant la semaine précédent cette exposition ( $r^2 = 0,251$ ), alors que pour l'étang de l'Or, les meilleures relations sont obtenues i) lorsqu'on intègre la pluie tombée pendant trois semaines, décalées d'une semaine avant l'exposition



des POCIS ( $r^2 = 0,1$ ), ii) ou lorsqu'on intègre la période d'exposition des POCIS ainsi que les pluies tombées pendant les 8 semaines précédentes ( $r^2 = 0,135$ ).

Cela indique que **le bassin versant de l'étang de Thau peut être considéré comme réactif aux pluies. Lorsqu'elles tombent, elles entraînent fréquemment une hausse simultanée des teneurs en produits phytosanitaires (PP) dans la lagune, qui est enregistrée directement dans les POCIS exposés.** Plusieurs exemples de ce type de lessivage des sols suite à des pluies entraînant un transfert "rapide" par les eaux superficielles, sont explicités au § précédent. Celui qui a le plus d'effet sur ces relations, est lié aux pluies des 31 juillet, 8 et 13 août 2015 (respectivement 4, 14 et 38 mm), qui sont survenues après 1,5 mois sans aucune précipitation en pleine période d'usage de PP sur le bassin versant, et qui ont entraîné les TWAC les plus élevées sur cette lagune au cours du suivi. Cela souligne une fois de plus **l'importance des premières pluies "conséquentes" après des périodes sèches au cours de la période d'avril à août**, principale période d'usage de produits phytosanitaires sur ces bassins versants.

**Le bassin versant de l'étang de l'Or est en revanche moins réactif, et possède un comportement "mixte", mis en évidence par le double décalage temporel des meilleures relations pluies/teneurs dans la lagune. La première ( $r^2 = 0,1$ ) reflète le transfert rapide sur ce bassin versant des PP par lessivage des sols et arrivées par les eaux superficielles.** Ce transfert semble néanmoins plus long que sur Thau car l'intégration des pluies doit démarrer une semaine avant l'exposition des POCIS. Comme les surfaces de BV sont presque équivalentes, l'explication réside sans doute dans une meilleure capacité de transfert du réseau hydrologique du BV de Thau par rapport à celui de l'Or (pas de cours d'eau permanent sur l'Or à l'inverse de Thau, et présence de beaucoup plus de zones humides périphériques sur l'Or, qui peuvent jouer le rôle de zones tampons et freiner les écoulements superficiels...). **La deuxième relation observée sur l'Or, qui est aussi la plus forte ( $r^2 = 0,135$ ), reflète cette fois un transfert à une échelle de temps plus longue, superficiel ou souterrain, probablement indirect.** Celui-ci peut être lié à : i) l'importante complexité hydro-dynamique de l'étang en lien avec les canaux environnants et les grands cours d'eau (Vistre, Vidourle) qui peuvent apporter des eaux de manière décalée dans le temps, notamment via le canal du Rhône à Sète, ou alors, ii) aux apports potentiels par les eaux souterraines de la nappe continue du villafranchien.

Cet effet de transfert indirect sur l'Or peut être illustré par les teneurs cumulées élevées qui se maintiennent pendant 2 mois en été dans la lagune entre le 18 juin et le 20 août 2015 (figures 10 et 12), alors que presque aucune pluie ne tombe pendant cette période sur le bassin versant. La métabolisation naturelle des PP (demi-vies entre 10 et 200 jours) (INERIS, 2017), aurait du faire diminuer les teneurs après 2 mois d'exposition *in-situ*, si aucun apport supplémentaire ne s'était produit pendant cette période. Mais des dessalures dans les mesures haute fréquence de salinité (figure 12) indiquent que malgré l'absence de pluies, des apports d'eaux douces se sont produits pendant cette période. Ils pourraient provenir : i) des pluies ailleurs sur le bassin versant de l'étang de l'Or mais non

enregistrées à la station de Mauguio-Fréjorgues, ou plus vraisemblablement ii) d'apports indirects à cette lagune (et non corrélés aux pluies), tels que les apports de canaux drainant des zones agricoles irriguées (Lunel, Lansargue, canalette du Languedoc...), des apports en provenance d'autres BV (Vistre ou Vidourle via le canal du Rhône à Sète) ou encore des apports souterrains en provenance du bassin versant de l'étang de l'Or.

Bien sûr, ces relations (sur Thau comme sur l'Or) ne sont pas extrêmement fortes, ce qui signifie que le transfert des pesticides est complexe, et ne peut pas être complètement expliqué par une relation pluie/teneur, qui n'est d'ailleurs sans doute pas linéaire. D'autres déterminants sont à rechercher par exemple : i) l'effet de la simultanéité d'une pluie avec les usages (la même pluie qui tombe en période d'usage récent de PP sur le BV ou hors période d'usage n'aura pas les mêmes conséquences en matière de transfert), ii) l'effet de la saturation en eau des sols (la même pluie se produisant après une période de forte sécheresse ou après une période très humide n'aura pas le même effet en matière de transfert)\* (Dubois and Kraszewski, 2016; Voltz and Louchart, 2001), ou iii) l'effet de la métabolisation possible des pesticides au cours de leur transfert. Ce dernier effet est probablement plus important dans le cas des transferts indirects (plus longs) à la lagune, compte tenu des temps de demi-vies des PP considérés (entre 10 et 200 jours). Aussi simplistes qu'elles soient, ces relations linéaires pluie/teneur ont le mérite de permettre d'avancer dans la compréhension des mécanismes de transfert de PP à l'échelle des bassins versants lagunaires. Les conclusions tirées restent bien sûr partielles et mériteraient d'être consolidées par l'acquisition de données complémentaires.

### 3.3.2.2. Liens MES/turbidité/concentrations en pesticides dans les lagunes

Les teneurs en MES et la turbidité des eaux au cours du suivi ont été 20 fois plus importantes sur l'étang de l'Or que sur l'étang de Thau (avec des moyennes respectives de 26 mg/L et 17 FNU pour le premier et 1.2 mg/L et 1 FNU pour le second). Cela traduit à la fois, la profondeur plus importante sur l'étang de Thau ainsi que sa meilleure qualité trophique. Aucune relation n'a été mise en évidence concernant les liens MES/turbidité et teneurs en pesticides cumulées dans le cadre de ce suivi. La majorité des SA considérées ayant un caractère hydrophile, leur affinité pour les MES est relativement limitée. De plus, la comparaison de mesures ponctuelles de MES et de turbidité avec des mesures intégrées de contamination dans les POCIS complique la mise en évidence de possibles liens. Ces derniers sont sans doute plus à rechercher en ciblant les substances les plus apolaires et en se focalisant sur des événements de fortes remises en suspension liés aux vents ou sur des événements climatiques orageux pouvant non seulement apporter des MES en provenance du BV mais aussi remettre en suspension les sédiments fins des lagunes les moins profondes. Ces investigations n'ont pas pu

\* Pour illustrer ces deux premiers points, le  $r^2$  de la relation linéaire entre les pluies tombées pendant les 3 semaines d'exposition des POCIS sur Thau et les teneurs dans la lagune passe à 0,638 si on ne considère que la période de mai à septembre.

être réalisées dans le cadre du présent travail, le plan d'expérience mis en œuvre n'étant tout simplement pas adapté pour répondre à ces questions. Mais il est clair que l'occurrence d'événements particuliers enregistrés sur l'étang de l'Or, les 17 novembre 2015 et 18 mars 2016, (avec des teneurs en MES dépassant respectivement 100 et 160 mg/L) (figure 12), associés aux résultats obtenus précédemment concernant la présence ponctuelle de certains insecticides organochlorés dans les eaux des lagunes (Munaron et al., 2013), est un sujet préoccupant qui pourrait constituer un sujet de recherche intéressant, à l'avenir.

### 3.3.3. Conclusions sur la fréquence de suivi des pesticides

Les pesticides utilisés comme biocides antifoulings sont libérés préférentiellement dans les eaux des lagunes de juin à septembre, au moment où l'activité de nautisme (professionnelle et touristique) est maximale. Il sera donc nécessaire de prélever dans cette fenêtre temporelle pour rendre compte de ce type d'exposition tout à fait spécifique aux lagunes.

Si le cas des biocides antifoulings est relativement simple, il n'en est rien de celui des pesticides utilisés comme produits phytosanitaires sur les bassins versants. Définir une fréquence de suivi de ces pesticides hydrophiles est complexe car leur transfert dépend d'une part des pluies (dont le caractère est aléatoire d'une année sur l'autre) mais aussi des usages (Schulz, 2004). Même si les usages de produits phytosanitaires sur les bassins versants lagunaires se concentrent préférentiellement en janvier, de mars à juin et en septembre (Vollaire and Munaron, 2010), toutes les saisons sont susceptibles d'apporter des pesticides aux lagunes, car leur transfert dépend aussi de l'occurrence des premières pluies après les épandages (entre autre, cf § précédent). De ce fait, il peut y avoir un décalage entre les usages et la contamination enregistrée dans la lagune ceci en fonction du caractère aléatoire de la météo et des caractéristiques propres aux bassins versants (capacité de transfert hydrologique, niveau de saturation en eau des sols, présence de zones humides périphériques, lien avec les eaux souterraines...), ce qui complique la définition de périodes de suivi génériques. **Afin d'obtenir une exposition qui soit réaliste, la fréquence de suivi des produits phytosanitaires en lagune ne peut donc être ni décorrélée des usages sur les bassins versants, ni complètement décorrélée de l'occurrence des pluies.**

Pour tenir compte des usages et obtenir une exposition qui soit qualitativement représentative des cocktails de produits phytosanitaires présents dans les lagunes, les périodes mars-avril (caractéristiques des usages hivernaux sur céréales, pois et vignes et de début printemps sur vignes et arboriculture), juin/début juillet (caractéristique de l'ensemble des traitements de printemps et principale période d'épandage, agricole ou non, sur les bassins versants) et septembre/début octobre (caractéristique des traitements de fin d'été et de début d'automne) devront prioritairement être suivies par POCIS. Mais cela n'étant pas suffisant, deux propositions peuvent être avancées pour améliorer cette stratégie de suivi des pesticides en lagune :

Scenario 1) positionner des POCIS lors des 3 périodes décrites ci-dessus, en les exposant après que des pluies conséquentes soient survenues sur les bassins versants ; Grâce à l'utilisation des POCIS, et compte tenu des résultats obtenus sur le suivi annuel sur Thau et Or, il n'est pas nécessaire d'être particulièrement réactif après les pluies, mais à minima de les placer la semaine qui suit pour tenir compte à minima, de l'effet de lessivage rapide de chaque bassin versant. Cette solution a pour avantage de tenir compte de l'effet de la pluviométrie lors de toutes les périodes de suivi, elle permet d'envisager une meilleure représentativité de l'exposition des lagunes aux pesticides, mais elle a peut-être un inconvénient : elle est susceptible de maximiser l'image de l'exposition générale qui en sera déduite, si tant est que chaque période de suivi ait été réalisée au moment de pluies (ce qui ne sera pas forcément la cas) et si tant est que chaque lagune suivie possède un BV réactif aux pluies (ce qui ne sera pas non plus toujours le cas).

Scenario 2) réaliser le suivi des 3 périodes définies ci-dessus avec des POCIS sans tenir compte de l'occurrence des pluies mais conserver un 4<sup>e</sup> échantillon pour la période s'étendant de mai à aout. Ce dernier ne sera exposé que si des pluies conséquentes (plus de 25 mm) surviennent à cette période (car autant sur l'Or, en juin 2015, que sur Thau en aout 2015, ce type de pluie modérée mais survenant à la bonne période, après un ou deux mois de sécheresse printanière ou estivale, a entraîné systématiquement une exposition quantitativement maximale dans ces lagunes). L'avantage de cette solution est qu'elle permet de tenir compte de la pluviométrie au moment le plus critique pour les lagunes, sans alourdir les autres suivis qui seront déconnectés de cet effet météo et permettront de donner une vision de l'exposition annuelle aux pesticides plus réaliste. L'inconvénient de cette solution est la mise en œuvre de 4 périodes de suivi sur les lagunes qui peut être assez contraignante d'un point de vue opérationnel et financier.

### 3.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de définir une stratégie de suivi générique, représentative de l'exposition annuelle des lagunes aux pesticides hydrophiles (autant qualitativement que quantitativement).

Les modes et les sites d'échantillonnages ont d'abord fait l'objet d'une validation. Compte tenu de leurs capacités intégratives, les POCIS placés sur les points de suivi DCE, constituent un choix pertinent dans le contexte lagunaire. Ils seront donc utilisés en triplicats, pour suivre les substances de la "liste prioritaire lagune" qui disposent de données de calibration. Ils seront complétés par des prélèvements d'eau ponctuels pour la recherche de substances incontournables comme le glyphosate par exemple. Leurs caractéristiques ainsi que leurs méthodes de traitement et d'analyse ont été décrites ce qui assurera la comparabilité des données d'une année à l'autre, si jamais certains paramètres importants (LQ, R<sub>s</sub>...) devaient évoluer.

Le suivi annuel réalisé en 2015-16 a ensuite montré que les teneurs en pesticides sont 4 à 5 fois plus importantes sur l'étang de l'Or que sur Thau. Les deux lagunes sont soumises à la présence de "cocktails" de pesticides dans leurs eaux toute l'année, qui évoluent qualitativement au fil des saisons et des usages sur leur bassin versant. L'empreinte de contamination de l'étang de l'Or se caractérise par la présence d'herbicides et de fongicides dans les eaux, provenant d'usages phytosanitaires. Alors que sur Thau, on retrouve également ce type de substances, mais la part des pesticides provenant d'un usage biocide (antifoulings) est nettement plus élevée.

Ce suivi annuel a également permis de finaliser la fréquence de suivi des pesticides hydrophiles en lagune en soulignant : i) les 3 périodes importantes à suivre vis-à-vis des différents usages de pesticides autour et dans les lagunes (mars-avril, juin-juillet et septembre-octobre), ii) l'importance de prendre en compte la pluviométrie dans le positionnement temporel des POCIS a minima au cours de la période s'étalant de mai à septembre (selon les deux options décrites au § précédent), ceci afin de cibler une exposition maximale. La prochaine étape consiste maintenant à définir, sur la base de cette stratégie, un indicateur d'évaluation du risque adapté au contexte des lagunes méditerranéennes françaises et notamment aux mélanges de pesticides.



## 4. Mise en place d'un indicateur de risque lié à la présence de pesticides dans les lagunes méditerranéennes

Les lagunes méditerranéennes françaises ont déjà fait l'objet de 4 campagnes de surveillance DCE dont 3 pour caractériser l'état chimique en 2009, 2012 et 2015 (Andral and Sargian, 2010; Andral et al., 2013; Witkowski et al., 2016). Sur les 31 masses d'eau de transition suivies en 2015, seules 8 lagunes sont considérées en mauvais état chimique, à chaque fois à cause d'un seul et même contaminant, l'alkylphenol : 4-ter-octylphénol, analysé dans le biote. Ces conclusions, qui pourraient laisser penser que l'état chimique des lagunes est peu préoccupant, nécessitent d'être consolidées et confirmées par un diagnostic chimique plus exhaustif, notamment au regard de l'ensemble des pesticides présents dans ces milieux lagunaires, dont la plupart ne font pas partie des listes prioritaires et n'ont donc pas fait l'objet d'un diagnostic approprié. La DCE, dans sa manière de rendre compte de l'état chimique des masses d'eau vis-à-vis des substances prioritaires, tient compte de cette notion de dangerosité intrinsèque des contaminants par l'intermédiaire des Normes de Qualité Environnementales (NQE), qui protègent à la fois l'environnement et l'Homme, mais en revanche, elle ne tient pas compte de la possibilité d'effets liés au mélange de ces contaminants. Pourtant, le monitoring récent des masses d'eau côtières et de transition, réalisé à partir d'échantillonneurs intégratifs (Munaron et al., 2013, 2012), fournit désormais la preuve incontestable que les organismes sont exposés à des cocktails complexes de contaminants dans leur environnement, plutôt qu'à des contaminants isolés. De plus, les recherches récentes en matière d'écotoxicologie montrent que les mélanges multiples de pesticides peuvent entraîner d'importants effets cumulés alors même que chacun est présent à des teneurs individuelles qui sont en-deçà des teneurs provoquant un effet (Carvalho et al., 2014; Deneer, 2000; Faust et al., 2001; Holmstrup et al., 2010; Knauert et al., 2008).

L'objectif de ce chapitre est de définir un indicateur de risque lié à la présence de mélanges de pesticides en lagune qui permette de rendre compte d'un état général plus conforme à la réalité de terrain (et d'une évolution de cet état dans le temps), en tenant compte des spécificités des lagunes en matière de contamination. Dans un deuxième temps, cet indicateur sera testé sur le jeu de données complet issu du suivi annuel sur les lagunes de Thau et Or en 2015-16, et sa cohérence sera discutée au regard notamment de la stratégie de suivi des pesticides en lagune développée au chapitre précédent.



## 4.1. Méthode

### 4.1.1. Définition du Risque

Comme décrit dans le TGD (European Commission, 2003), **le risque est le croisement de l'exposition et de la dangerosité des contaminants.**

La stratégie de suivi des pesticides en lagune (chap. 2 & 3), permet de caractériser leur exposition, c'est-à-dire le fait qu'ils soient présents à des niveaux de concentration plus ou moins importants dans les lagunes et à certaines périodes plus qu'à d'autres (en fonction des usages et de la météo notamment). Ces suivis permettent de caractériser la "Predicted Environmental Concentration" (PEC), ou concentration environnementale prédite ou mesurée. **En aucun cas, la caractérisation de l'exposition des lagunes ne permet de rendre compte de la dangerosité des substances présentes dans les eaux et encore moins de la dangerosité des mélanges de substances.** Autrement dit, les expositions quantitativement maximales observées sur les lagunes ne sont pas nécessairement celles qui seront les plus à risque pour ces écosystèmes. Car le risque dépend aussi de la dangerosité intrinsèque de chaque composant du mélange et de la dangerosité du mélange lui-même. A l'inverse, les expositions au cours desquelles les teneurs cumulées ont été parmi les plus faibles peuvent être les plus à risque pour les écosystèmes si par exemple un des constituants du mélange est particulièrement dangereux, même à faible concentration, ou si le mélange lui-même est dangereux. D'où l'intérêt d'avoir aussi une vision qualitative des mélanges de substances présents dans les écosystèmes tout au long de l'année. **C'est pourquoi la stratégie de suivi des pesticides proposée au chapitre précédent ne s'intéresse pas seulement aux périodes d'exposition quantitativement maximales, mais elle s'attache aussi à décrire la complexité qualitative des mélanges de produits présents tout au long de l'année,** de manière à être en cohérence avec les différents usages sur les bassins versants et avec les cocktails présents dans les lagunes.

La dangerosité des contaminants est généralement évaluée de manière individuelle, par des tests écotoxicologiques standardisés, réalisés sur des espèces appartenant aux principaux niveaux trophiques (producteurs primaires, invertébrés et poissons). Ces informations sont condensées en une "Predicted Non effect Concentration" (PNEC) ou une Norme de Qualité Environnementale (NQE) pour l'écosystème considéré, en appliquant un facteur d'extrapolation ou facteur de sécurité (FS) à la réponse la plus sensible (représentant le niveau trophique le plus sensible). Ce FS permet de prendre en compte la variabilité inter et intra-laboratoire, la variabilité en matière de sensibilité au sein de l'espèce considérée, mais aussi au sein des niveaux trophiques non évalués, les extrapolations court terme/long terme, laboratoire/terrain, et milieu doux/salé lors de la réalisation du biotest. On estime en effet qu'en protégeant le niveau trophique le plus sensible, tous les autres organismes seront protégés de la même manière et que protéger la structure de l'écosystème protégera aussi ses fonctions. Le rapport PEC/PNEC est l'indicateur couramment utilisé pour évaluer le niveau de risque d'une substance



individuelle pour l'écosystème considéré. Celui-ci ne rend pas compte de la réalité des mélanges de contaminants présents dans les lagunes. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers les concepts fondamentaux de la toxicité des mélanges pour obtenir un indicateur plus pertinent dans le contexte de notre étude.

#### 4.1.2. Toxicité des mélanges : rappel des concepts fondamentaux

Deux modèles toxicologiques sont utilisés pour décrire les effets de mélanges : l'action indépendante (AI ou addition des réponses) et l'addition des concentrations (AC). Ces deux modèles simples font l'hypothèse de l'absence d'interaction entre les substances du mélange. Ces concepts ne prétendent pas décrire avec précision la réalité biologique fine de la toxicité des mélanges mais ils sont reconnus pour donner une image fidèle de ses conséquences générales pour les organismes (Altenburger et al., 2013; Backhaus and Faust, 2012; Barriuso et al., 2015; Belden et al., 2007; Cedergreen, 2014; Kamo and Yokomizo, 2015), laquelle est largement utilisée afin d'établir des préconisations en matière de gestion et fournir des priorisations pertinentes pour les chercheurs et les pouvoirs publics.

##### 4.1.2.1..1 Addition des concentrations

Le concept d'Addition des Concentration (AC), appelé parfois addition des doses ou encore additivité de Loewe (Loewe and Muischnek, 1926), indique que pour un mélange de n composés :

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{CE_{x_i}} = 1 \quad (1)$$

où  $C_i$  est la concentration du  $i^{\text{ème}}$  composé dans le mélange lorsque celui-ci obtient  $x\%$  d'effet total sur un organisme donné et  $CE_{x_i}$  est la concentration de cette même substance qui provoque  $x\%$  d'effet sur ce même organisme, si elle appliquée de manière individuelle. Chaque fraction ( $C_i/CE_{x_i}$ ) est appelée "unité toxique" et représente la concentration de chaque constituant du mélange pondérée par l'intensité de son effet individuel. Si la somme de l'ensemble des unités toxiques du mélange est égale à 1, lorsque la concentration du mélange provoque  $x\%$  d'effet, alors le mélange se comporte selon le concept d'addition des concentrations. C'est-à-dire que chaque constituant du mélange peut être échangé par un autre sans changer la toxicité totale du mélange. C'est pourquoi il est admis que **ce concept d'AC décrit préférentiellement le comportement des composés possédant les mêmes modes d'action, les mêmes récepteurs cibles**, et qui n'induisent aucune interaction à un quelconque niveau physiologique, écotoxicologique ou physico-chimique.

#### 4.1.2.1..2 Action Indépendante

Le concept d'Action Indépendante (AI) aussi appelé addition des réponses ou encore Indépendance de Bliss (Bliss, 1939), fait l'hypothèse que chaque composant du mélange affecte différents niveaux de l'organisme exposé (tissus, cellules, récepteurs moléculaires...) de manière indépendante les uns des autres. Ce qui peut être traduit au niveau mathématique par la relation :

$$E(C_{\text{mix}}) = E(C_1 + \dots + C_n) = \prod_{i=1}^n E(C_i) \quad (2)$$

où  $E(C_{\text{mix}})$  est l'effet total du mélange (taux de mortalité, de croissance, inhibition de la photosynthèse, de la reproduction...), pour un mélange de  $n$  composés à la concentration totale  $C_{\text{mix}}$ . Et  $E(C_i)$  représente l'effet du produit  $i$  lorsqu'il est appliqué individuellement à la concentration  $C_i$  qui correspond aussi à la concentration du composé dans le mélange. **L'AI des composés d'un mélange est interprétée comme l'occurrence d'effets provenant de composés ayant des mécanismes d'actions différents sur le même organisme.** Pour calculer cet effet de mélange par AI, il est donc nécessaire de disposer des données d'effet pour l'ensemble des constituants du mélange pris individuellement ( $E(C_i)$ ), mais aussi pour le mélange complet  $E(C_{\text{mix}})$ , ce qui constitue une importante masse de données écotoxicologiques à réunir pour un organisme donné, qui est souvent assez difficile à obtenir, notamment dans des contextes particuliers (milieu marin par exemple) et compte tenu de l'ensemble des mélanges possibles à tester.

### 4.1.3. Choix de l'indicateur de risque pesticide pour les lagunes, le Quotient de Risque (QR)

#### 4.1.3.1. Un indicateur basé sur l'Addition des Concentrations

Dans l'environnement, les mélanges de contaminants se repartissent rarement par modes d'action. Ces mélanges ne sont jamais complètement constitués de substances ayant des modes d'action similaires et jamais non plus de substances aux modes d'action tous dissemblables. L'Addition des Concentrations (AC) et l'Action Indépendante (AI) peuvent donc être considérés comme des concepts fondamentaux liés, représentant les deux cas extrêmes de la toxicité des mélanges non-interactifs, et fournissant une fenêtre de prédiction à l'intérieur de laquelle la toxicité des mélanges réels doit théoriquement se trouver. Mais il a été montré à plusieurs reprises lors d'étude écotoxicologiques, que l'AC prédisait toujours soit une toxicité du mélange plus forte que l'AI, soit des toxicités à minima identiques (Backhaus and Faust, 2012; Faust et al., 2001; Kortenkamp et al., 2009). De plus, dans une review des expériences de toxicité de mélanges de pesticides vis-à-vis des organismes aquatiques, Belden et al. (2007) ont montré que l'AC fournissait des prédictions très réalistes, comprises dans 88% des cas dans une gamme  $\times 0.5$ - $\times 2$  par rapport aux observations réelles, indépendamment du fait que les mélanges considérés comportaient des pesticides aux modes d'action similaires ou

différents. Aussi, **le concept d'AC permet une évaluation pertinente** (Cedergreen, 2014; Kamo and Yokomizo, 2015), **ou à défaut conservative ("pire cas possible"), de l'effet des mélanges de contaminants dans l'environnement. C'est pourquoi nous nous sommes basés sur lui pour construire l'indicateur de risque pesticide en lagune.**

#### 4.1.3.2. Le Quotient de Risque, indicateur de risque global

L'adaptation stricte de l'AC demande toutefois d'importants moyens pour générer des données écotoxicologiques lorsqu'elles sont manquantes, c'est pourquoi elle a été jusqu'à présent utilisée surtout en milieu aqueux continental, où les données sont plus nombreuses (Bundschuh et al., 2014; Faust et al., 2001; Knauert et al., 2008), et très peu en milieu marin (Claessens et al., 2015). Confrontés à ce même problème pour les lagunes, une adaptation a été nécessaire par rapport au concept initial de l'AC. Les NQE, tout comme les PNEC, sont des valeurs-seuils définies sur la base de la plus faible valeur de toxicité liée à l'organisme le plus sensible et assortis ou non de facteurs de sécurité (FS)(cf §4.1.1). Aussi, lorsqu'elles existent, **les NQE ou les PNEC ont été utilisées pour remplacer les CE50 (espèces dépendantes), et ainsi donner un caractère plus global à l'indicateur de risque pesticide pour les lagunes qui peut donc prendre la forme du Quotient de Risque (QR) suivant, dérivé de l'équation (1) :**

$$QR = \sum_{i=1}^n \frac{PECi}{NQEi \text{ ou } PNECi} \quad (3)$$

Selon cette approche, si  $QR < 1$ , aucun des  $n$  constituants du mélange ne dépasse sa propre PNEC ou NQE et l'effet du mélange n'est pas de nature à porter atteinte aux espèces du milieu considéré. Si  $QR > 1$ , alors soit un des constituants du mélange dépasse sa PNEC ou sa NQE (il est donc susceptible d'entraîner un effet pour a minima une des espèces de l'écosystème considéré, ce qui est en accord avec l'évaluation classique de la DCE à l'heure actuelle), soit aucun des constituants ne dépasse sa PNEC ou sa NQE mais c'est l'effet du mélange (selon le concept de l'AC) qui est de nature à porter atteinte aux espèces de l'écosystème. **Cet indicateur permet ainsi d'aller au-delà de l'évaluation classique molécule par molécule de la DCE en prenant également en compte l'effet du mélange de pesticides présent dans l'eau.**

#### 4.1.3.3. Un indicateur, des hypothèses nécessaires

Bien que l'équation (3) ressemble fortement à la (1), elle est conceptuellement différente de l'AC dans la mesure où les PNEC utilisées sont basées sur différentes espèces pouvant appartenir à différents niveaux trophiques. Cela signifie que le QR résulte de la somme des toxicités de différentes espèces, ce qui constitue a priori une adaptation forte de nature à invalider le concept même d'unité toxique de l'AC, basé sur des données de toxicité individuelle des contaminants ( $CE_x$ ) évaluées pour la même espèce. Plusieurs études ont suivi l'AC

"à la lettre" pour évaluer la toxicité d'un mélange de contaminants et l'ont ensuite comparée à l'approche QR (Backhaus and Faust, 2012; Vighi et al., 2003; Vighi and Calamari, 1996). Ces études ont montré que **l'approche QR est toujours plus forte, plus conservatrice que l'approche AC stricte. Mais les deux approches donnent des résultats similaires dès lors que les mélanges de contaminants testés possèdent des profils de toxicité semblables, c'est-à-dire qu'ils sont plus toxiques pour un niveau trophique en particulier par rapport aux autres, ce qui est le cas des pesticides retrouvés dans les lagunes.** En effet, 85% des pesticides de la "liste prioritaire lagune" sont des herbicides, des fongicides et des biocides ayant pour cible des végétaux (figure 02), et ce pourcentage atteint 99% lorsqu'on considère les produits retrouvés sur les étangs de Thau et de l'Or lors du suivi annuel 2015-16. De plus, les auteurs ont souligné la difficulté pour obtenir les  $CE_x$  de tous les contaminants et pour tous les niveaux trophiques, et conclut que dans la majorité des cas où ces données ne sont pas toutes disponibles pour tous les constituants d'un mélange, le calcul du QR constitue une solution pertinente pour évaluer le risque lié aux mélanges de polluants dans les eaux. Typiquement, le milieu littoral et marin est dans ce cas de figure, caractérisé par un manque de données écotoxicologiques qui souvent, ne permet pas de mettre en œuvre le concept d'AC strictement via le calcul des sommes des unités toxiques par niveaux trophiques distincts (Villa et al., 2003). **L'indicateur QR a donc aussi l'énorme avantage de pouvoir être appliqué immédiatement sur les lagunes, sans nouvelles acquisitions de données écotoxicologiques coûteuses, en utilisant les données disponibles actuellement. Il devra être dans un premier temps considéré comme conservatif vis-à-vis de la qualité des milieux lagunaires, c'est-à-dire qu'il aura probablement tendance à surestimer l'effet des mélanges environnementaux. Mais il permettra à la fois de prioriser i) les actions de gestion sur les écosystèmes les plus impactés et ii) les actions de recherche écotoxicologiques à mener sur les substances les plus impactantes.** En effet, préciser la toxicité des pesticides vis-à-vis d'espèces spécifiques des milieux lagunaires est un moyen de diminuer les FS utilisés pour la détermination des PNEC et des NQE, et donc d'améliorer les futures évaluations de risque. Dans un deuxième temps, si le  $QR > 1$ , ce qui indique un effet potentiel pour les lagunes, il pourra être intéressant d'aller plus loin, en mettant en œuvre deux étapes d'évaluation du risque plus poussées (Altenburger et al., 2013; Backhaus and Faust, 2012) : la première nécessitera les données de la littérature scientifique pour le calcul des sommes des unités toxiques par niveaux trophiques pour i) vérifier si le QR est véritablement trop conservatif ou pas et ii) vérifier ensuite quels niveaux trophiques peuvent être touchés en particulier. La deuxième étape consistera à prendre en considération également l'AI ainsi que les interactions possibles, pour les niveaux trophiques potentiellement les plus impactés, mais elle demandera assurément de nouvelles études écotoxicologiques. Dans le cadre de ce travail, seule la mise en place de l'indicateur QR a été réalisée en première approche d'évaluation du risque pesticides pour les écosystèmes lagunaires méditerranéens.

#### 4.1.4. Données écotoxicologiques utilisées

Les données écotoxicologiques qui ont servi au calcul de l'indicateur QR sont listées en annexe 8.4. Les NQE, lorsqu'elles existent, ont été privilégiées (European Council and Parliament, 2000). Comme peu de pesticides en disposent, les PNEC définies par l'INERIS ont ensuite été utilisées en priorité (INERIS, 2017). Malgré ce complément, de nombreux pesticides suivis ne disposaient toujours pas de données d'évaluation des risques, c'est pourquoi, la base AGRITOX a été consultée dans un troisième temps (ANSES, 2017) comme source de PNEC. Enfin, d'autres évaluations de risque ont dû être consultées pour compléter ces données concernant le métolachlor (Vollaire and Munaron, 2010) et les biocides tolylfluanid et dichlofluanid (European Commission, 2009, 2006). Dans le cas des métabolites de SA, qui disposent rarement de données écotoxicologiques, et en l'absence de celles-ci, les valeurs de PNEC ou de NQE des produits parents ont été utilisées à la place.

A la suite de cette revue bibliographique, 12 pesticides sur les 68 recherchés dans le cadre du suivi annuel sur les étangs de Thau et de l'Or n'ont pas obtenu de PNEC. Ces substances ne pourront pas être utilisées dans le cadre de la présente évaluation du risque en lagune avec l'indicateur QR, mais pourront l'intégrer à l'avenir si jamais des PNEC peuvent être évaluées sur la base de nouvelles données écotoxicologiques. Au regard des données récoltées, il apparaît clairement que ce sont les espèces d'eau douce qui sont majoritaires dans les tests écotoxicologiques. L'absence de résultats écotoxicologiques sur des espèces d'eaux marines a été constatée fréquemment dans les bases de données consultées.

Conceptuellement, le QR est un indicateur conservatif, pouvant parfois surestimer l'effet réel, mais en pratique, si on ne considère pas toutes les substances pouvant se trouver dans le milieu (soit parcequ' on ne les y a pas recherchées soit parcequ'on ne dispose pas d'informations écotoxicologiques à leur sujet), cet indicateur produira une réponse à minima par rapport à l'information disponible. Aussi, **tant que l'ensemble des pesticides figurant sur la "liste prioritaire lagune" n'est pas recherché et ne dispose pas de données écotoxicologiques permettant l'évaluation d'une PNEC, on peut estimer que le QR sera un indicateur de risque "à minima"** (c'est le cas pour le suivi annuel sur Thau et Or où seulement 62 pesticides sur les 90 de la liste seront pris en compte dans le calcul du QR). Backhaus et Faust (2012) proposent même que les substances hydrophobes qui ont été détectées dans le biote, mais pas dans l'eau, sur le même site, soient rajoutées dans les évaluations de risque, sur la base de la valeur de leur LQ. Les auteurs expliquent que **les évaluations sont d'autant plus réalistes que le maximum de substances est pris en compte simultanément**. Certains pesticides hydrophobes de la DCE ont été écartés de la "liste prioritaire lagune" (§2.3.3.2). Ils pourraient en effet être réintégrés pour obtenir un calcul de QR plus précis dans l'absolu. Toutefois, compte tenu que les mesures dans le biote sont réalisées dans le cadre de la DCE, une fois tous les 3 ans, la valeur d'unité toxique (dans ce cas équivalente à LQ/NQE) à rajouter pour tenir compte de la présence potentielle de ces substances dans les eaux serait la même pour toutes les

expositions de POCIS du suivi annuel sur Thau et Or. Cela ne changerait donc rien aux tendances et à la stratégie à adopter pour évaluer au mieux le risque à l'échelle annuelle, c'est pourquoi cela n'a pas été réalisé dans l'immédiat, dans le cadre de cette étude.

## 4.2. Résultats & Discussion

L'ensemble des rapports PEC/PNEC ou PEC/NQE ont été calculés pour toutes les substances retrouvées dans les lagunes au cours du suivi annuel sur les étangs de l'Or et de Thau en 2015-16 et disposant de données écotoxicologiques, afin de construire l'indicateur QR.

### 4.2.1. Etang de l'Or

Le QR sur l'étang de l'Or est dans la gamme [1,2 - 4,1] (figure 14). **Il existe donc un risque (QR > 1) lié à la présence de pesticides dans les eaux de l'étang de l'Or, tout au long de l'année 2015-16.** Ce risque est minimal entre août 2015 et janvier 2016, c'est-à-dire à l'automne et au début de l'hiver, bien que certaines expositions de POCIS montrent des pics de QR au cours de cette période. **Le risque est maximal en mai 2015 et avril 2016, c'est-à-dire au printemps, au moment de la principale période d'usage des produits phytosanitaires sur le bassin versant.** Sur les 62 pesticides recherchés, 31 contribuent au QR mais seuls 14 y contribuent significativement (+ de 1% du QR total) lors du suivi sur l'étang de l'Or. Cela illustre bien la capacité de cet indicateur d'évaluation du risque, à faire émerger les priorités en matière de contamination par les pesticides.

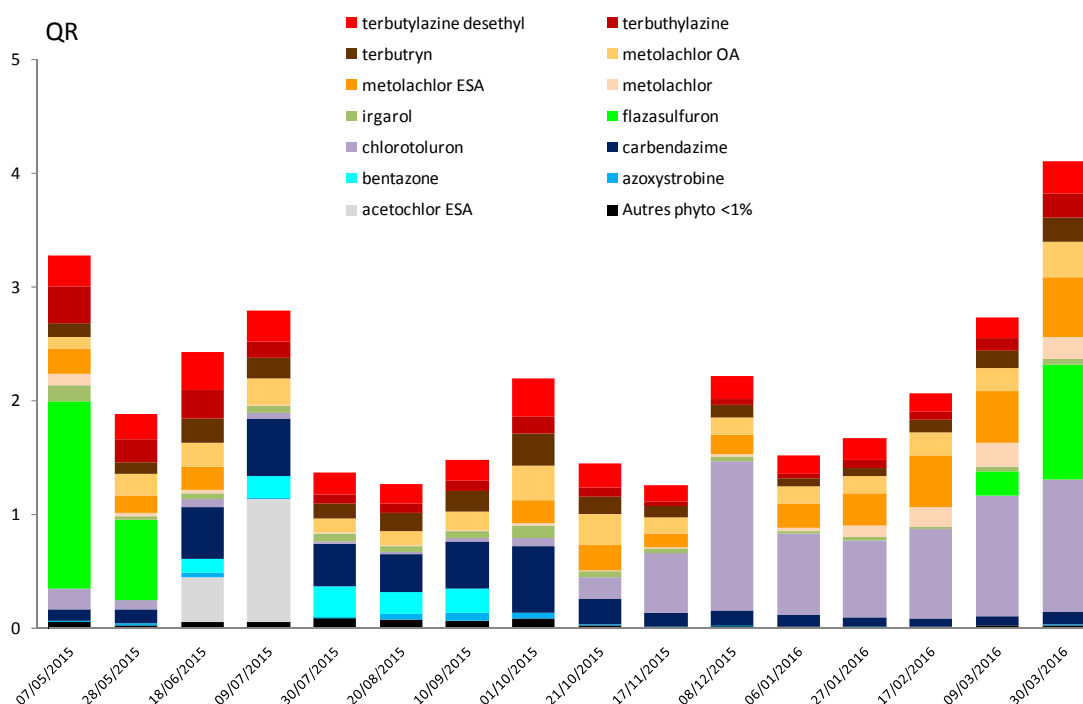


Figure 14 : Quotient de Risque (QR) par période d'exposition des POCIS au cours du suivi annuel 2015-16 sur l'étang de l'Or.



Si le QR est  $> 1$  toute l'année, ce ne sont pas toujours les mêmes substances qui en sont la cause. A 6 reprises lors du suivi, une SA a dépassé sa propre PNEC et a entraîné au moins de manière individuelle un risque potentiel pour l'écosystème : il s'agit de l'acétochlor ESA en juillet 2015, du chlortoluron en décembre 2015 et mars et avril 2016, et du flzasulfuron en mai 2015 et avril 2016. Le reste du temps, ce sont bien les mélanges de ces 14 substances qui sont à l'origine du risque de toxicité observé pour l'écosystème. **Ce risque n'aurait pas pu être mis en évidence avec une comparaison classique à des valeurs seuils (comme le propose actuellement la DCE avec les NQE).** Ces mélanges montrent une nette saisonnalité qui est à relier à la succession des usages sur le bassin versant (cf §3.3.1 et 3.3.2). La figure 15 permet une représentation des successions de SA qui contribuent au QR de l'étang de l'Or au cours du suivi.

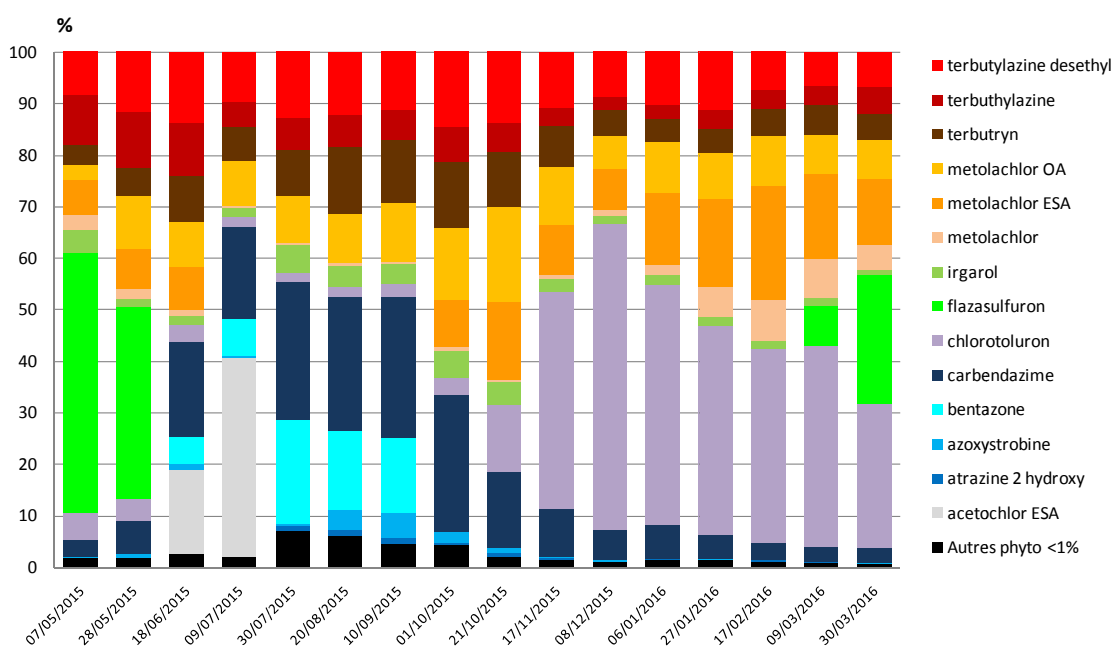


Figure 15 : Part de chaque SA dans le Quotient de Risque (QR) par période d'exposition des POCIS au cours du suivi annuel 2015-16 sur l'étang de l'Or.

Toute l'année on retrouve 3 herbicides et leur métabolites, la terbuthylazine (et son métabolite la DET), la terbutryn et le métolachlor (et ses 2 métabolites ESA et OA), qui contribuent ensemble à environ 50% au QR sur l'étang de l'Or. Tous sont interdits d'utilisation, les 2 premiers étaient plutôt utilisés sur vignes, le dernier sur céréales. Ils sont accompagnés au printemps (d'avril à juin) par le flzasulfuron qui est dominant en terme de risque (herbicide autorisé sur vignes, agrumes et oliviers et en usages non agricoles, pour le désherbage des parcs, cimetières, voiries, jardins publics et particuliers...), puis en été (juin à septembre) par l'acétochlor, la bentazone, ainsi que la carbendazime et dans une moindre mesure l'azoxystrobine, l'atrazine 2 hydroxy et l'irgarol. L'acétochlor ESA (métabolite d'herbicide autorisé sur le maïs) contribue majoritairement au risque en début d'été, alors que la bentazone (herbicide autorisé en multi-usages céréales et maraichage) et le fongicide carbendazime (interdit) le remplacent complètement en fin d'été. Enfin, à l'automne et jusqu'à la fin de l'hiver, le chlortoluron est la SA

herbicide (autorisée sur céréales) qui contribue le plus au QR, lequel est dans l'absolu, dans sa période de plus faible niveau. Compte tenu des risques pour la lagune mis en évidence par la présence de plusieurs substances interdites, et considérant leur retrait d'utilisation depuis de nombreuses années (2010 pour la terbuthylazine et la carbendazime, 2003 pour le métolachlor), leurs demi-vies maximales d'un 1 an dans les eaux, et leurs concentrations dans la lagune qui varient encore de manière saisonnière, des usages illicites de ces pesticides sur le bassin versant doivent être envisagés.

#### 4.2.2. Etang de Thau

Le QR sur l'étang de Thau est dans la gamme [0,2 - 2,5] (figure 16). Il ne dépasse 1 qu'à deux reprises au cours du suivi, du 15 juin au 6 juillet 2015 (QR = 1.1) et du 30 juillet au 17 août 2015 (QR = 2.5). Cela signifie qu'il existe un risque pour l'écosystème lié à la présence de pesticides dans ses eaux, essentiellement focalisé sur la période printemps-été sur cette lagune. En effet, en automne et en hiver le QR est systématiquement inférieur à 0,6.

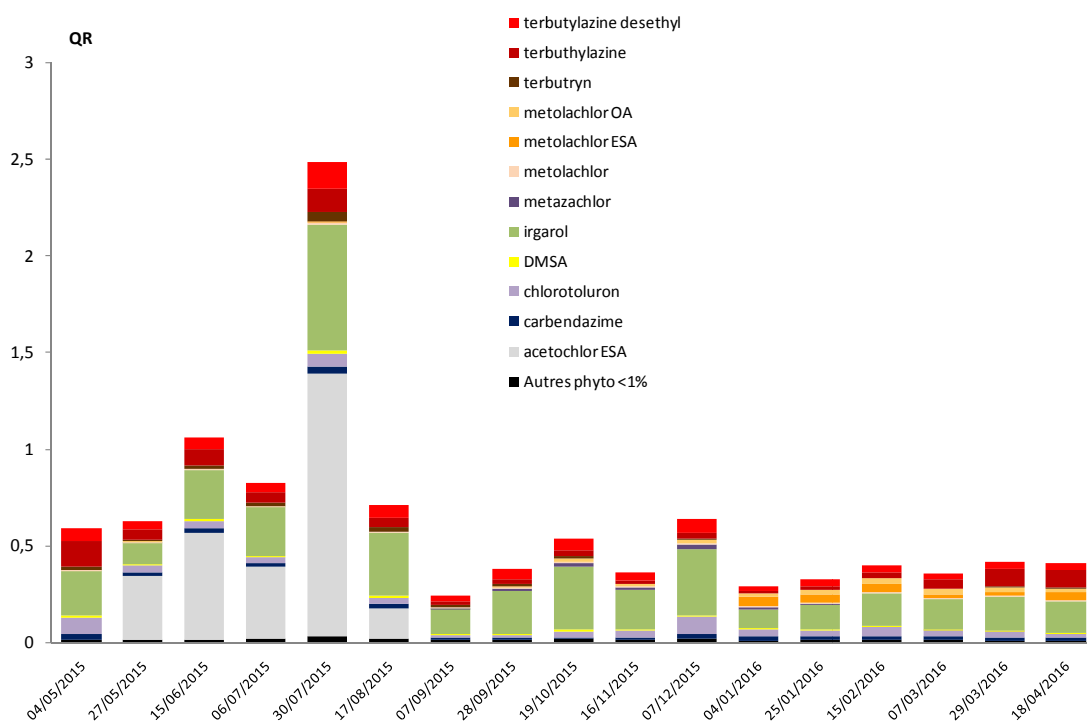


Figure 16 : Quotient de Risque (QR) par période d'exposition des POCIS au cours du suivi annuel 2015-16 sur l'étang de Thau.

Sur les 62 pesticides recherchés, 23 contribuent au QR, dont 12 de manière significative (+ de 1% du QR total) lors du suivi sur Thau au point 09A. Là encore, cela illustre la capacité de cet indicateur à faire émerger les priorités en matière de contamination par les pesticides sur les lagunes. Parmi les substances qui contribuent au risque de manière significative, le DMSA et le métazachlor sont spécifiques de Thau par rapport à l'Or, et inversement, l'atrazine-2-hydroxy, l'azoxystrobine et la bentazone n'apparaissent pas significativement sur Thau. Cela



semble cohérent avec le fait que ces dernières substances sont utilisées surtout sur les céréales, plus représentées sur le BV de l'Or que sur celui de Thau. De même, la part de biocides retrouvés sur Thau est plus importante que sur l'Or, ce qui explique que certains d'entre eux, irgarol et DMSA, soient dans les substances contribuant le plus au risque pesticide sur cette lagune.

Seul l'acétochlor ESA a dépassé sa propre PNEC en aout 2015, et a entraîné également de manière individuelle un risque potentiel pour l'écosystème de l'étang de Thau. En revanche, en juin, c'est bien l'effet du mélange de pesticides qui est à l'origine du risque de toxicité observé. Comme sur l'étang de l'Or, le QR des mélanges montre une saisonnalité qui est à relier à la succession des usages sur le bassin versant (figure 17). Terbutylazine, DET et terbutryn sont comme sur l'Or présents toute l'année dans les eaux et contribuent de ce fait significativement au QR de cette lagune, en moyenne autour de 20%. L'irgarol est le pesticide qui contribue dans l'absolu le plus au QR sur l'étang de Thau toute l'année. Le risque lié à la présence de ce biocide dans les eaux souligne l'importance de l'usage antifouling sur cette lagune. C'est également le seul pesticide qui a été jugé à risque pour les organismes marins lors d'une étude autour de fermes d'aquaculture marine en Espagne (Muñoz et al., 2010). L'acétochlor ESA (métabolite d'herbicide autorisé sur le maïs) contribue majoritairement au risque au printemps et pendant tout l'été, alors que le métazachlor, le métolachlor et ses métabolites, le chlortoluron et la carbendazime contribuent au QR uniquement à partir de l'automne et de l'hiver, c'est-à-dire à la période où le QR est au plus bas sur l'étang de Thau, soulignant la moindre importance de la culture des céréales sur le BV de cette lagune.

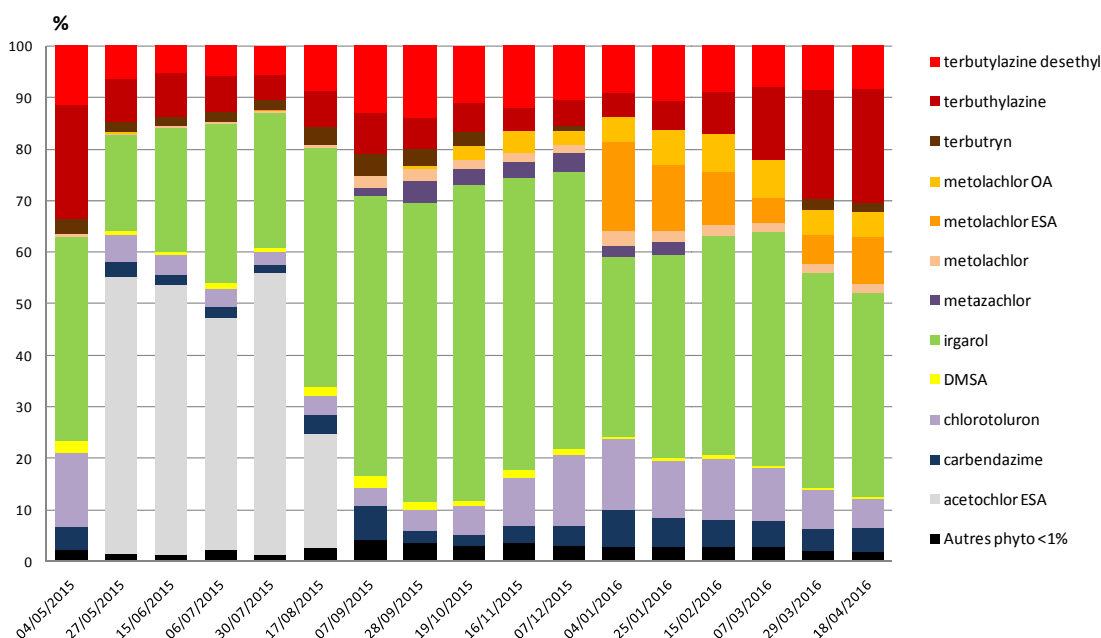


Figure 17 : Part de chaque SA dans le Quotient de Risque (QR) par période d'exposition des POCIS au cours du suivi annuel 2015-16 sur l'étang de Thau.

### 4.2.3. Cohérence de la stratégie de prélèvement et de l'évaluation du risque annuelle

Une analyse en composante principale réalisée à partir du logiciel R, en utilisant les données des rapports PEC/PNEC pour chaque pesticide obtenus sur l'ensemble du suivi annuel 2015-16 sur les étang de Thau et Or, confirme la pertinence des deux scénarii de suivi proposés (§3.3.3), pour rendre compte des risques induits par la variété des pesticides présents dans les eaux des lagunes, à l'échelle d'une année (figure 18).

L'axe 1 de l'ACP est construit par des variables bien corrélées, qui tirent cet axe vers la droite du cercle des corrélations. Ces variables sont : i) le risque lié à la présence de pesticides, préférentiellement utilisés sur les vignes (herbicides diuron/terbuthylazine/DET/hydroxy-simazine...), mais pas uniquement (fongicides carbendazime...) et ii) la pluviométrie (notamment les cumuls pendant la période d'exposition des POCIS). De fortes corrélations existent entre le risque lié à la présence de ces pesticides et la pluie, principalement au printemps : en effet, les barycentres des dates de poses printanières des POCIS sont préférentiellement situés à droite de l'ACP (figure 18). Cela confirme donc l'importance de suivre la période printanière et de déclencher la pose des échantillonneurs au moment (ou juste après) des pluies sur les BV.

L'axe 2 de l'ACP est construit autour de variables anti-corrélées. Cet axe est tiré vers le haut par le risque lié aux pesticides chlortoluron, isoproturon, métolachlor ESA et métolachlor : produits phytosanitaires utilisés sur les céréales d'hiver. Ce qui est confirmé par le fait que les barycentres des dates hivernales de pose des POCIS sont préférentiellement situées en haut de l'ACP. A l'inverse, cet axe est expliqué vers le bas par le risque lié aux biocides DMSA et irgarol, qui sont utilisés dans les peintures antifouling et qui sont retrouvés dans les eaux des lagunes préférentiellement en été. Les barycentres des mois d'été sont en effet situés au bas de l'ACP (figure 18). L'axe 2 est donc explicatif d'une saisonnalité du risque, liée à la présence de cocktails de substances très différentes dans les eaux en lien avec des usages différents des pesticides (phytosanitaires ou biocides). Les variables explicatives situées sur l'axe 2, sont indépendantes des variables explicatives de l'axe 1, et notamment de la pluviométrie pendant la période d'exposition des POCIS. Ajuster les prélèvements intégratifs à la pluviométrie en hiver, ne semble finalement pas pertinent. Ce qui pourrait être expliqué par le fait que cette période de l'année est généralement toujours une période plus humide facilitant le transfert des produits phytosanitaires du bassin versant vers la lagune, qu'il y ait des pluies ou non pendant l'exposition des POCIS. Cela confirme aussi que le risque lié à la présence de biocides est indépendant de la pluviométrie (hypothèse émise au §3.3.2.1).

**Cette ACP démontre le fort contraste saisonnier qui existe dans le risque pesticide sur les lagunes, lequel n'est pas du tout composé des mêmes molécules en hiver, en été et au printemps, et confirme l'intérêt d'aller le caractériser aux 3 périodes proposées pour avoir une vision globale. Seule la**

période printemps-été (de mai à septembre) montre une réelle corrélation entre la pluviométrie pendant l'exposition des POCIS et le risque pour certaines substances (plutôt d'origine phytosanitaire viticole).

Enfin, cette ACP démontre également que le risque lié à la présence de pesticides phytosanitaires est à la fois plus important et plus variable sur l'étang de l'Or que sur l'étang de Thau, en effet le nuage de points de l'étang de l'Or (points noirs) est plus large et il est à la fois situé plus haut et plus à droite de l'ACP (figure 18). A l'inverse le nuage de points sur Thau (points rouges) est plus compact, il présente donc moins de variabilité dans le risque. De plus, ce nuage est situé plus vers le bas et à gauche, dans la zone de risque liée à la présence de pesticides biocides dans les eaux, marquant véritablement l'impact des activités nautiques et des anti-fouling sur cette lagune.

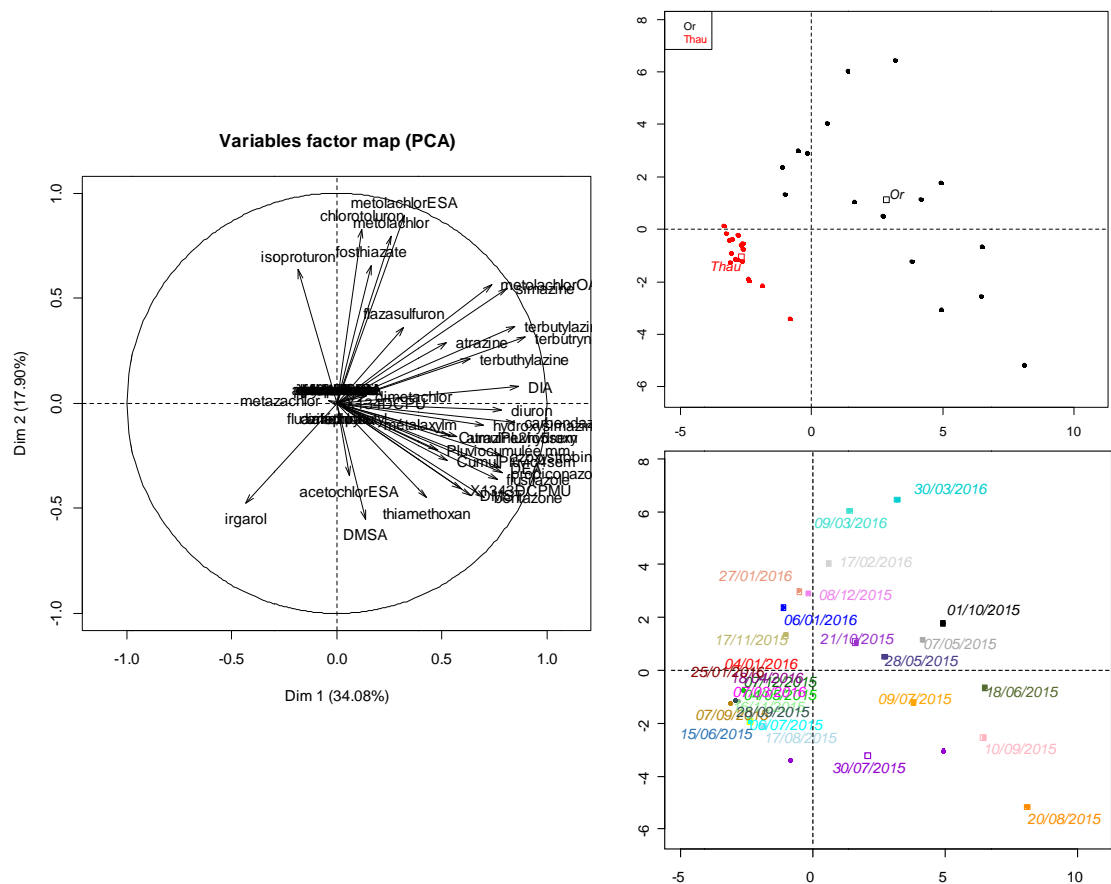


Figure 18 : Analyse en Composante Principale des unités toxiques (PEC/PNEC) de chaque pesticide ( $n = 3$ ) au cours du suivi annuel 2015-16 sur les étangs de Thau et de l'Or. A gauche, cercle des corrélations entre les variables actives. A droite, représentation des barycentres des lagunes (haut) et des dates de pose des POCIS (bas). Les axes 1 et 2 expliquent respectivement 34.08 et 17.9%.

## 4.2.4. Construction d'une grille d'évaluation basée sur le QR

### 4.2.4.1. Grille d'évaluation du risque pesticide

Sur la base des données de QR issues des suivis annuels sur les étangs de Thau et de l'Or en 2015-2016, une grille de diagnostic du risque pesticide en lagune est proposée (tableau 06).

Tableau 06 : Grille de diagnostic du risque pesticide en lagune développée sur la base de l'indicateur de risque QR

Classes de Risque Pesticide	QR	Nbr de subs dont le (PEC/PNEC) > 1
Faible	< 0,5	aucune
Modéré	entre 0,5 et 1	aucune
Fort (effet du mélange)	>1	aucune
Fort (effet du mélange + effet(s) individuel(s))	>1	1 ou +

Nous avons distingué dans la palette de couleurs le risque induit par le mélange seul et celui induit par une substance individuelle en plus du mélange. En effet, le risque induit par le mélange étant basé sur le concept d'AC, il considère l'absence d'interactions avec d'autres contaminants ou avec le milieu comme un postulat de départ. Ces interactions sont possibles (Dupraz et al., 2016; Holmstrup et al., 2010; Wang et al., 2011), elles pourraient amplifier (effet synergique) ou diminuer le risque (effet antagoniste). Mais en l'absence de données concrètes, spécifiques aux milieux lagunaires et aux cocktails de substances étudiées, lorsque le QR > 1, et qu'un risque "fort" est attendu pour les lagunes, nous avons placé le risque individuel, s'il est attendu, comme potentiellement plus impactant que le risque du mélange. Cette grille peut ensuite être réappliquée au jeu de données (tableau 07), elle permet d'avoir une vision synthétique du risque pesticide tout au long du suivi annuel, et également de savoir si ce risque est induit par la toxicité individuelle de certaines substances ou bien par l'effet du mélange de pesticides. L'indicateur QR moyen annuel étant le plus protecteur, c'est celui qui sera choisi pour la comparaison avec le risque obtenu sur la base de la stratégie de suivi des pesticides proposée au chapitre précédent et appliquée au suivi annuel 2015-2016.

### 4.2.4.2. Cohérence avec la stratégie de suivi proposée

L'objectif est ici de vérifier si le diagnostic de risque pesticide obtenu lorsqu'on utilise la stratégie de suivi basée sur 3 (scénario 1) ou 4 (scénario 2) expositions intégratives annuelles, comme proposée précédemment, est bien représentatif du diagnostic obtenu à l'échelle annuelle pour ces deux lagunes (tableau 07).

**Les deux scénarii proposent d'exposer des POCIS au cours des périodes suivantes, mars-avril, juin-début juillet et septembre-début octobre, afin de rendre compte de la variété des risques "pesticides" à l'échelle d'une année hydrologique sur les lagunes, liés aux successions des différents usages**

phytosanitaires sur leurs bassins versants et biocides dans les lagunes. Le scénario 1) propose que ces suivis soient dans la mesure du possible positionnés après des épisodes pluvieux, le scénario 2) propose que ces suivis soient réalisés indépendamment des pluies mais qu'un suivi supplémentaire soit rajouté entre mai et septembre qui sera réalisé après des pluies importantes, si elles surviennent.

Tableau 07 : Application de la grille de diagnostic du risque pesticide en lagune au jeu de données du suivi annuel des étangs de Thau et de l'Or en 2015-16\*

Période n°	Date de pose des POCIS	OR (ORW)		THAU (09A)	
		QR	nbr valeurs de (PEC/PNEC) > 1	QR	nbr valeurs de (PEC/PNEC) > 1
1	07/05/2015	3,27	1	0,59	0
2	28/05/2015	1,89	0	0,62	0
3	18/06/2015	2,43	0	1,06	0
4	09/07/2015	2,79	1	0,83	0
5	30/07/2015	1,37	0	2,48	1
6	20/08/2015	1,27	0	0,71	0
7	10/09/2015	1,48	0	0,24	0
8	01/10/2015	2,20	0	0,38	0
9	21/10/2015	1,45	0	0,53	0
10	17/11/2015	1,26	0	0,36	0
11	08/12/2015	2,22	1	0,64	0
12	06/01/2016	1,52	0	0,29	0
13	27/01/2016	1,67	0	0,32	0
14	17/02/2016	2,07	0	0,40	0
15	09/03/2016	2,73	1	0,35	0
16	30/03/2016	4,11	2	0,41	0
17	18/04/2016			0,41	0
	<b>QR moyen annuel</b>	<b>2,11</b>	<b>6</b>	<b>0,62</b>	<b>1</b>
	<b>QR median annuel</b>	<b>1,98</b>		<b>0,41</b>	

Chacun des deux scénarii a donc fait l'objet du calcul d'un  $QR_{moyen}$  sur la base des données du suivi annuel sur Thau et Or (tableau 08), en utilisant les résultats de QR disponibles (tableau 07) pour chacune des périodes de suivi définies par ces scénarii. Concernant le scénario 1, les QR utilisés pour ce calcul ont été choisis sur la base de la pluviométrie. Une pluie d'au moins 25 mm tombée en un jour ou cumulée sur une semaine a été considérée comme élément potentiellement déclencheur du prélèvement POCIS sur les 2 bassins versants et le QR associé à la période de suivi en cours ou suivante (à une semaine près) a donc été utilisé. Concernant le scénario 2, un sous-scénario minimum et un sous-scénario maximum, ont été évalués en choisissant respectivement les valeurs de QR systématiquement minimales ou maximales obtenues au cours de chacune des

\* Les dates de pose des POCIS sont celles de l'étang de l'Or, elles peuvent varier de quelques jours avec les expositions sur Thau

périodes de suivi indépendantes de la pluie, sur chacune des deux lagunes. Le QR dépendant de la pluie de mai à août, a été choisi sur les mêmes critères que pour le scénario 1, en suivant un autre évènement pluvieux sur cette période, si jamais un premier avait déjà été suivi de manière aléatoire. Ces  $QR_{moyen}$  pour chacun des deux scénarii testés et chacune des deux lagunes (tableau 08), peuvent être comparés au  $QR_{moyen}$  annuel obtenu sur les deux lagunes en prenant la totalité des données du suivi annuel. Le choix du  $QR_{moyen}$  annuel comme élément de comparaison a été pris sur une base plutôt conservative, dans un souci de protection des milieux considérés.

Tableau 08 : Application de la grille de diagnostic du risque pesticide en lagune au jeu de données du suivi annuel 2015-16 sur les étangs de Thau et de l'Or en utilisant les scénarii proposés dans le cadre de la stratégie de suivi des pesticides en lagune proposée dans ce rapport.

n° scénario	Périodes utilisées pour le calcul du QR :	OR (ORW)		THAU (09A)	
		QR moyen	nbr valeurs de (PEC/PNEC) > 1	QR moyen	nbr valeurs de (PEC/PNEC) > 1
1	3, 6 et 15 (Or et Thau)	2,14	1	0,71	0
2 (min)	2, 3, 7 et 15 (Or et Thau)	2,13	1	0,57	0
2 (max)	3, 4, 8 et 16 (Or) et 3, 5, 6 et 16 (Thau)	2,88	3	1,17	1

Il apparaît que les deux scénarii rendent compte de manière pertinente du risque pesticide global en lagune (à l'échelle d'une année). **La prise en compte des pluies dans le déclenchement du suivi, au cours des périodes importantes en matière d'exposition, permet de compenser le nombre "réduit" d'échantillons prélevés dans le cadre de la stratégie de suivi en lagune proposée. Celle-ci permet de fournir une évaluation du risque pesticide pour les lagunes, globalement représentative de celle obtenue avec un suivi intégratif continu, comme cela a été le cas sur les étangs de Thau et de l'Or en 2015-16. Cela vient donc valider les choix de stratégie de prélèvement des pesticides en lagune fait précédemment.** Dans le détail, le scénario 1 donne les résultats les plus proches du  $QR_{moyen}$  annuel. Les QR obtenus restant dans la même classe que ces derniers. Le scénario 2 a tendance à surestimer les QR et entraîne même un changement de classe de risque sur Thau. Toutefois en matière de risque vis-à-vis des substances individuelles, le scénario 2 a plus de chances de mieux le prendre en compte (jusqu'à 3/6 substances potentiellement prises en compte sur l'Or et jusqu'à 1/1 sur Thau) compte tenu de son avantage numérique en terme de nombre d'échantillons utilisés. De même, il a plus de chances d'échantillonner les périodes de  $QR_{max}$  sur les deux lagunes, alors que le scénario 1 les a ratées, autant sur l'Or (période 16), que sur Thau (période 5). Cela ne signifie pas que ce sera toujours le cas. L'avantage du scénario 1 est qu'il donne une représentation plus fidèle du risque global à l'échelle annuelle, avec un minimum de logistique (3 expositions de POCIS annuelles) et donc un budget plus réduit. L'avantage du scénario 2 est qu'il donne une représentation acceptable du risque global à l'échelle annuelle, tout en ayant plus de chances de caractériser aussi le risque maximal et le risque individuel, grâce à ses 4 expositions de POCIS par an. **Le**

**choix entre ces deux scénarii de stratégies de prélèvement, tous deux pertinents pour rendre compte du risque pesticide global en lagune, doit donc être fait autant sur des critères liés aux objectifs généraux des études qui seront menées (par exemple, est-il souhaitable d'échantillonner les périodes de  $QR_{max}$  ?) que sur des critères financiers et opérationnels. De ce point de vue là, et compte tenu du coût élevé des analyses environnementales de pesticides, le scénario 1 semble le plus équilibré dans son ratio coût/bénéfice.**

#### 4.2.4.3. Procédure générale de calcul du QR en lagune

Le QR ayant été validé comme indicateur global du risque pesticide en lagune, à l'échelle d'une année hydrologique, son utilisation doit être cadrée afin de rendre comparables les futures données acquises. Pour cela un rappel de la procédure de calcul et de traitement des données est proposé ci-dessous, qui intervient une fois les expositions et les analyses réalisées :

- i) calcul des rapports PEC/PNEC ou PEC/NQE pour chaque échantillon et pour chaque substance individuelle de la "liste prioritaire lagune" retrouvée dans les suivis in-situ\* (à l'aide des teneurs mesurées par POCIS ou à défaut via des mesures ponctuelles dans l'eau, des NQE de la DCE, des données d'évaluation de risque définies dans les bases de données de l'INERIS, et de l'ANSES, et éventuellement des données écotoxicologiques de la littérature) (cf §4.1.4),
- ii) calcul du QR pour chaque période d'exposition des POCIS ( $n = 3$ ), au cours de l'année hydrologique choisie, selon l'équation (3),
- iii) calcul de la moyenne des 3 ou 4 QR obtenus (selon le scénario privilégié en matière de prélèvements) : obtention du  $QR_{moyen\ annuel}$  pour chaque lagune ou sous-bassin de lagune (si plusieurs points ont été suivis dans la même lagune),
- iv) diagnostic du risque pesticide annuel à l'aide du  $QR_{moyen\ annuel}$  et de la grille d'évaluation proposée ci-dessus, pour chaque lagune ou sous-bassin de lagune.
- v) suivi de l'évolution du  $QR_{moyen\ annuel}$  par couple d'années hydrologiques, en s'assurant d'un champs constant de substances considérées et de performances analytiques et de calibration des POCIS similaires entre les deux années considérées. Possibilité de calcul d'un coefficient d'évolution relative, rapport des  $QR_{moyen\ annuel}$  des deux années comparées.

\* cf possibilité d'y rajouter les LQ/NQE des substances apolaires de la DCE non présentes dans la liste prioritaire lagune mais échantillonnées et retrouvées dans le biote au cours des suivis DCE selon la méthodologie proposée au §4.1.4



### 4.3. Conclusion

Ce chapitre a permis de définir un indicateur de risque lié à la présence de pesticides dans les lagunes méditerranéennes françaises. Celui-ci a été développé sur la base des concepts fondamentaux de la toxicité des mélanges, en se basant sur l'addition des concentrations, mais en l'adaptant de manière à obtenir un indicateur plus générique pour les lagunes, le Quotient de Risque (QR). Le QR permet ainsi d'aller au-delà de l'évaluation classique molécule par molécule de la DCE en prenant également en compte l'effet du mélange de pesticides présents dans l'eau, tout en respectant le cadre strict de la DCE en ce qui concerne les substances individuelles.

Cet indicateur a ensuite été appliqué aux données du suivi annuel sur Thau et Or et une grille de diagnostic a été développée pour les lagunes. Le risque est considéré comme fort, toute l'année sur l'étang de l'Or, et uniquement en été sur l'étang de Thau. Si quelques substances individuelles dépassent leurs valeurs seuils, l'effet des mélanges de pesticides est souvent un facteur de risque majeur pour les lagunes. De plus, la forte saisonnalité du risque pesticide qui a été démontrée, liée à la saisonnalité des usages sur les bassins versants, confirme l'intérêt de prendre en compte les trois périodes (hiver, printemps et été) dans l'échantillonnage des lagunes, pour avoir une vision globale du risque à l'échelle annuelle sur ces écosystèmes.

Les deux scénarii proposés en matière de prélèvement sont tous deux représentatifs du risque annuel obtenu sur les lagunes de Thau et Or en 2015-16. La prise en compte des pluies dans le déclenchement des prélèvements, au cours de la période la plus importante en matière d'exposition (de mai à septembre), permet de compenser le nombre "réduit" d'échantillons prélevés dans le cadre de la stratégie de suivi proposée. La comparaison des QR annuel et des deux scénarii a permis de valider la stratégie de prélèvement des pesticides en lagune construite au chapitre précédent. Le choix du meilleur scénario de prélèvement parmi les deux proposés devra être réalisé au regard des objectifs des futurs suivis, mais compte tenu du coût élevé des analyses environnementales de pesticides, le scénario 1 semble à l'heure actuelle, le plus équilibré au niveau coût/bénéfice.



## 5. Conclusions et perspectives

Ce travail a permis de mettre en place un indicateur d'évaluation du risque pesticide pour les lagunes, complémentaire à l'approche DCE, mais plus réaliste que les diagnostics actuels, notamment sur la question de l'effet des mélanges de pesticides dans les eaux, et s'appuyant sur une stratégie de suivie des lagunes adaptée à leur contexte hydro-climatique (régime méditerranéen, dynamique complexe, dilutions), morphologique (confinement), et en matière d'usages sur les bassins versants (phytosanitaires variés et biocides antifouling). Ce travail s'est scindé en trois étapes :

1) Une liste de 90 pesticides prioritaires pour les lagunes a d'abord été définie dans le premier chapitre, comprenant SA, essentiellement polaires et moyennement polaires, et leurs métabolites. Cette liste a été construite à partir de la synthèse des données les plus récentes en matière de contamination (soit directement en lagune, soit sur les cours d'eau tributaires de lagunes), et au croisement de ces dernières avec les listes d'intérêt régional (CERPE 2012, Ifremer 2010). Elle a pour vocation de servir de base aux futurs suivis qui seront réalisés sur les lagunes, en venant compléter le panel de substances prioritaires de la DCE et le diagnostic DCE, par la prise en compte de la variété des SA pesticides présentes dans les eaux mais aussi de leurs possibles effets de mélange.

2) Le second chapitre a permis de définir une stratégie de suivi générique, représentative de l'exposition annuelle des lagunes aux pesticides hydrophiles. Compte tenu de leurs capacités intégratives, les POCIS placés sur les points de suivi DCE, ont été validés dans le contexte lagunaire, pour le suivi des substances de la "liste prioritaire lagune" qui disposent de données de calibration. Pour les autres, le recours aux prélèvements d'eau ponctuels est proposé notamment pour les substances "incontournables" comme le glyphosate et l'AMPA, qui n'ont jamais été dosées en lagune jusqu'à présent. Le suivi annuel réalisé en 2015-16 a ensuite montré que les teneurs en pesticides sont 4 à 5 fois plus importantes sur l'étang de l'Or que sur Thau. Les deux lagunes sont soumises à la présence de "cocktails" de pesticides dans leurs eaux toute l'année. Ces mélanges évoluent qualitativement et quantitativement au fil des saisons et des usages sur les bassins versants. L'empreinte de contamination de l'étang de l'Or se caractérise par la présence d'herbicides et de fongicides dans les eaux, provenant d'usages phytosanitaires. Alors que sur Thau, on retrouve également ce type de substances mais la part des pesticides provenant d'un usage biocide (antifouling) est nettement plus élevée. Ce suivi annuel a également permis de finaliser la fréquence de suivi des pesticides hydrophiles en lagune en soulignant : i) les 3 périodes importantes à suivre vis-à-vis des différents usages de pesticides autour et dans les lagunes (mars-avril, juin-juillet et septembre-octobre), ii) l'importance de prendre en compte la pluviométrie dans le positionnement temporel des POCIS

a minima au cours de la principale période d'usage de PP sur les bassins versants, s'étalant de mai à septembre (selon deux options décrites au § 3.3.3).

3) L'indicateur de risque a été défini au troisième chapitre en s'appuyant sur la liste prioritaire lagune et la stratégie de suivi. Il se base sur les concepts fondamentaux de la toxicité des mélanges, notamment l'addition des concentrations, mais en l'adaptant de manière à obtenir un indicateur plus générique pour les lagunes, le Quotient de Risque (QR). Le QR permet ainsi, tout en respectant le cadre strict de la DCE en ce qui concerne les substances individuelles, d'aller au-delà de l'évaluation classique molécule par molécule de la DCE en prenant en compte l'effet du mélange de pesticides hydrophiles présents dans l'eau. Cet indicateur a été appliqué aux données du suivi annuel sur Thau et Or et une grille de diagnostic a été développée pour les lagunes. Le risque est considéré comme fort, toute l'année sur l'étang de l'Or, uniquement en été sur l'étang de Thau. Si quelques substances individuelles dépassent leurs valeurs seuils, l'effet des mélanges de pesticides est souvent un facteur de risque majeur pour ces écosystèmes, ce qui souligne la nécessité de le prendre systématiquement en considération à l'avenir dans l'évaluation des risques pour les lagunes. La stratégie de suivi proposée confère à cet indicateur un caractère moyen annuel, validé par la comparaison du QR obtenu sur les 2 lagunes au cours du suivi annuel et des QR des deux scénarii de prélèvement testés. Le choix du meilleur scénario devra néanmoins être réalisé au regard des objectifs des futurs suivis.

Construit pour permettre de pallier aux principales faiblesses qui sont couramment relevées concernant les indicateurs environnementaux, à savoir, leur utilisation dans un contexte inapproprié, et leur incapacité à être transférés aux décideurs pour orienter les politiques publiques (Babut et al., 2013), le QR constitue donc un indicateur de risque pesticides adapté aux milieux lagunaires, qui permettra de prioriser aussi bien les actions de gestion sur les écosystèmes les plus impactés que les actions de recherche écotoxicologiques à mener sur les substances les plus impactantes.

En ce qui concerne les actions de gestion, cette méthodologie pourrait permettre à l'avenir de redonner du pouvoir d'agir aux politiques publiques en leur apportant de nouveaux leviers d'action, leur permettant de faire plus facilement le lien entre contamination des lagunes et sources sur les bassins versants. Les perspectives en terme d'études, de ce point de vue là, sont de pouvoir étendre l'application de l'outil au maximum d'écosystèmes lagunaires, sur plusieurs années de suivi consécutives, afin de consolider le diagnostic réalisé. Confirmer la pertinence du positionnement des points de suivi dans les lagunes, semble également important, notamment pour celles disposant de modèles hydrodynamiques disponibles.

Au niveau des actions de recherche, plusieurs pistes d'investigations pourraient être envisagées pour améliorer à l'avenir, la représentativité de l'indicateur :

i) poursuivre les calibrations permettant d'élargir la gamme des substances suivies par échantillonnage intégratif POCIS (à l'intérieur de la "liste prioritaire lagune", et au-delà), et tester des systèmes intégratifs nouveaux, en vue de

l'échantillonnage de substances d'intérêt pour les lagunes (Glyphosate, AMPA, mecoprop, 24D...),

ii) préciser les apports potentiels de pesticides via des sources internes, notamment par le suivi en continu de la turbidité au fond des lagunes, en parallèle à des mesures de contamination, lors d'évènements climatiques particuliers (crues, orages, vents forts...) afin de comprendre les déterminants et les cinétiques des échanges de substances apolaires, voire polaires à l'interface eau/sédiments. A terme cela permettra de compléter, s'il y a lieu, la liste de pesticides à suivre dans les lagunes et préciser le risque pour ces dernières,

iii) améliorer l'indicateur de déclenchement des prélèvements par POCIS (basé uniquement sur la pluviométrie), en intégrant à la fois la pluviométrie et le niveau de saturation en eau des sols ou la durée de sécheresse entre deux épisodes de pluies... notamment pour la période de mai à septembre, la plus critique au niveau des usages et de leur transfert potentiel,

iv) appliquer le concept d'additivité des concentrations de manière stricte (si les données le permettent). Cela pourrait permettre de préciser les niveaux trophiques les plus impactés par les pesticides en lagune. Il serait ensuite intéressant de confronter ces données d'évaluation du risque à des tests écotoxicologiques effectués directement sur des espèces "lagunaires" provenant des niveaux trophiques jugés les plus à risque, par exemple en les exposant à des extraits de POCIS préalablement exposés dans les lagunes.

v) poursuivre le développement de tests de toxicité standardisés sur ces espèces en particulier, en utilisant des taxons "lagunaires", afin d'enrichir les bases de données écotoxicologiques.

vi) déterminer les possibles effets interactifs de SA présentes en mélanges dans les milieux lagunaires, et comprendre comment ils peuvent affecter les évaluations du risque pour ces milieux.



## 6. Références bibliographiques

- AERMC, 2007. Etude de connaissance de la micropollution dans le cadre du DEFI “ Toxiques” du complexe lagunaire du Narbonnais. Rapp. SIEE ME050655/PBE 113p.
- AIR\_L-R, 2007. Mesure de pesticides dans l’Hérault en 2006 [WWW Document]. <http://www.air-lr.org>.
- Akcha, F., Spagnol, C., Rouxel, J., 2012. Genotoxicity of diuron and glyphosate in oyster spermatozoa and embryos. *Aquat. Toxicol.* 106–107, 104–13. doi:10.1016/j.aquatox.2011.10.018
- Altenburger, R., Ait-Aissa, S., Antczak, P., Backhaus, T., Barceló, D., Seiler, T.-B., Brion, F., Busch, W., Chipman, K., de Alda, M.L., de Aragão Umbuzeiro, G., Escher, B.I., Falciani, F., Faust, M., Focks, A., Hilscherova, K., Hollender, J., Hollert, H., Jäger, F., Jahnke, A., Kortenkamp, A., Krauss, M., Lemkine, G.F., Munthe, J., Neumann, S., Schymanski, E.L., Scrimshaw, M., Segner, H., Slobodnik, J., Smedes, F., Kughathas, S., Teodorovic, I., Tindall, A.J., Tollefsen, K.E., Walz, K.-H., Williams, T.D., Van den Brink, P.J., van Gils, J., Vrana, B., Zhang, X., Brack, W., 2015. Future water quality monitoring - Adapting tools to deal with mixtures of pollutants in water resource management. *Sci. Total Environ.* 512–513C, 540–551. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.12.057
- Altenburger, R., Backhaus, T., Boedeker, W., Faust, M., Scholze, M., 2013. Simplifying complexity: Mixture toxicity assessment in the last 20 years. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 1685–1687. doi:10.1002/etc.2294
- Alvarez, D.A., 1999. Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. PhD Thesis. University of Missouri, Columbia, USA.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640–1648.
- Aminot, A., Kerouel, R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses. Méthodes d’analyse en milieu Mar. 336p.
- Andral, B., Derolez, V., Sargian, P., 2013. Réseaux de Surveillance DCE. Campagne 2012, District “Rhône & côtiers méditerranéens.” Rapp. Ifremer RST.ODE/UL/LER-PAC/27 132p.
- Andral, B., Sargian, P., 2010. Directive Cadre Eau. District « Rhône et côtiers méditerranéens ». Contrôle de surveillance/opérationnel. Campagne DCE 2009., Rapport Ifremer RST.DOP/LER-PAC/10-19.
- ANSES, 2017. AGRITOX - Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques [WWW Document]. <http://www.agritox.anses.fr/php/fiches.php>.
- Babut, M., Arts, G.H., Barra Caracciolo, A., Carluer, N., Domange, N., Friberg, N., Gouy, V., Grung, M., Lagadic, L., Martin-Laurent, F., Mazzella, N., Pesce, S., Real, B., Reichenberger, S., Roex, E.W.M., Romijn, K., R?ttele, M., Stenr??d, M., Tournebize, J., Vernier, F., Vindimian, E., 2013. Pesticide risk assessment and management in a globally changing world-report from a European interdisciplinary workshop. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 8298–8312. doi:10.1007/s11356-013-2004-3
- Backhaus, T., Altenburger, R., Arrhenius, A., Blanck, H., Faust, M., Finizio, A., Gramatica, P., Grote, M., Junghans, M., Meyer, W., 2003. The BEAM-project: prediction and assessment of mixture toxicities in the aquatic environment. *Cont. Shelf Res.* 23, 1757–1769.
- Backhaus, T., Faust, M., 2012. Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: a conceptual framework. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2564–2573. doi:10.1021/es2034125
- Barranger, A., Benabdelmouna, A., Dégremont, L., Burgeot, T., Akcha, F., 2015. Parental exposure to environmental concentrations of diuron leads to aneuploidy in embryos of the Pacific oyster, as evidenced by fluorescent in situ hybridization. *Aquat. Toxicol.* 159, 36–43.

doi:10.1016/j.aquatox.2014.11.011

- Barriuso, E., Carpentier, A., Charbonnier, E., Soubelet, H., 2015. Évaluation des Risques liés aux pesticides pour les Écosystèmes aquatiques. Recommandations issues du programme de Recherche “Pesticides.” MEDDE / Le Point sur 18, 6p.
- Bartelt-Hunt, S.L., Snow, D.D., Damon-Powell, T., Brown, D.L., Prasai, G., Schwarz, M., Kolok, A.S., 2011. Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1412–20. doi:10.1002/etc.514
- Behrens, D., Rouxel, J., Burgeot, T., Akcha, F., 2016. Comparative embryotoxicity and genotoxicity of the herbicide diuron and its metabolites in early life stages of *Crassostrea gigas*: Implication of reactive oxygen species production. *Aquat. Toxicol.* 175, 249–259. doi:10.1016/j.aquatox.2016.04.003
- Belden, J.B., Gilliom, R.J., Lydy, M.J., 2007. How well can we predict the toxicity of pesticide mixtures to aquatic life? *Integr. Environ. Assess. Manag.* 3, 364–372. doi:10.1897/1551-3793(2007)3
- Belles, A., 2012. Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. PhD Thesis, Univ. Bordeaux, Fr. 470.
- Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., 2014. Development of the performance reference compound approach for the calibration of “polar organic chemical integrative sampler” (POCIS). *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 1131–40. doi:10.1007/s00216-013-7297-z
- Bliss, C., 1939. The toxicity of poisons applied jointly. *Ann. Appl. Biol.* 26, 585–615.
- Bundschuh, M., Goedkoop, W., Kreuger, J., 2014. Evaluation of pesticide monitoring strategies in agricultural streams based on the toxic-unit concept - Experiences from long-term measurements. *Sci. Total Environ.* 484, 84–91.
- Caquet, T., Deydier-Stephan, L., Lacroix, G., Le Rouzic, B., Lescher-Moutoué, F., 2005. Effects of fomesafen, alone and in combination with an adjuvant, on plankton communities in freshwater outdoor pond mesocosms. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1116–1124. doi:10.1897/04-228r.1
- Carvalho, R.N., Arukwe, A., Ait-Aissa, S., Bado-Nilles, A., Balzamo, S., Baun, A., Belkin, S., Blaha, L., Brion, F., Conti, D., Creusot, N., Essig, Y., Ferrero, V.E. V., Flander-Putrle, V.V., Furhacker, M., Grillari-Voglauer, R., Hogstrand, C., Jonas, A., Kharlyngdoh, J.B., Loos, R., Lundebye, A.K., Modig, C., Olsson, P.E., Pillai, S., Polak, N., Potalivo, M., Sanchez, W., Schifferli, A., Schirmer, K., Sforzini, S., Sturzenbaum, S.R., Softeland, L., Turk, V., Viarengo, A., Werner, I., Yagur-Kroll, S.S., Zoukova, R., Lettieri, T., 2014. Mixtures of chemical pollutants at European legislation safety concentrations: How safe are they? *Toxicol. Sci.* 141, 218–233. doi:10.1093/toxsci/kfu118
- Cedergreen, N., 2014. Quantifying synergy: A systematic review of mixture toxicity studies within environmental toxicology. *PLoS One* 9. doi:10.1371/journal.pone.0096580
- Charlestra, L., Amirbahman, A., Courtemanch, D.L., Alvarez, D.A., Patterson, H., 2012. Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environ. Pollut.* 169, 98–104. doi:10.1016/j.envpol.2012.05.001
- Claessens, M., Monteyne, E., Wille, K., Vanhaecke, L., Roose, P., Janssen, C.R., 2015. Passive sampling reversed: Coupling passive field sampling with passive lab dosing to assess the ecotoxicity of mixtures present in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* doi:10.1016/j.marpolbul.2015.02.028
- Coutellec, M.A., Delous, G., Cravedi, J.P., Lagadic, L., 2008. Effects of the mixture of diquat and a nonylphenol polyethoxylate adjuvant on fecundity and progeny early performances of the pond snail *Lymnaea stagnalis* in laboratory bioassays and microcosms. *Chemosphere* 73, 326–336. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.05.068
- Deneer, J.W., 2000. Toxicity of mixtures of pesticides in aquatic systems. *Pest Manag. Sci.* 56, 516–520. doi:10.1002/(SICI)1526-4998(200006)56:6
- Desgranges, N., 2015. Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'évaluation de la

- contamination en pesticides des eaux de bassins versants languedociens. PhD Thesis, Univ. Bordeaux, Fr. 362p.
- DRAAF, SRAL, 2009. Communiqué de la DRAAF-SRAL : interdictions et restrictions d'emploi de certains produits phytopharmaceutiques [WWW Document]. [http://www.fredon-corse.com/files/1/763,retraits\\_2009-02-07.pdf](http://www.fredon-corse.com/files/1/763,retraits_2009-02-07.pdf).
- Dubois, A., Kraszewski, M., 2016. Pesticides dans les cours d'eau : légère baisse de 2008 à 2013. Rapp. du Commis. Général au Dev. Durable, Serv. l'observation des Stat. 4p.
- Dupraz, V., Coquillé, N., Ménard, D., Sussarellu, R., Haugarreau, L., Stachowski-Haberkorn, S., 2016. Microalgal sensitivity varies between a diuron-resistant strain and two wild strains when exposed to diuron and irgarol, alone and in mixtures. *Chemosphere* 151, 241–252. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.02.073
- Escalas, A., Ferraton, F., Paillon, C., Vidy, G., Carcaillet, F., Salen-Picard, C., Le Loc'h, F., Richard, P., Darnaude, A.M., 2015. Spatial variations in dietary organic matter sources modulate the size and condition of fish juveniles in temperate lagoon nursery sites. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 152, 78–90. doi:10.1016/j.ecss.2014.11.021
- European Commission, 2009. Assessment report : Tolyfluanid Product-type 8 (wood preservatives). EC Rep. 56p.
- European Commission, 2006. Assessment report : Dichlofluanid, Product-type 8. EC Rep. 63p.
- European Commission, 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment. ECB-JRC Rep. EUR 20418E, 112p.
- European Council and Parliament, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of the 23rd October 2000 establishing a framework for the Community action in the field of water policy. *J. Off. des communautés Eur.* 73.
- Evrard, E., Marchand, J., Theron, M., Pichavant-Rafini, K., Durand, G., Quiniou, L., Laroche, J., 2010. Impacts of mixtures of herbicides on molecular and physiological responses of the European flounder *Platichthys flesus*. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 152, 321–31. doi:10.1016/j.cbpc.2010.05.009
- Faust, M., Altenburger, R., Backhaus, T., Blanck, H., Boedeker, W., Gramatica, P., Hamer, V., Scholze, M., Vighi, M., Grimme, L.H., 2001. Predicting the joint algal toxicity of multi-component s-triazine mixtures at low-effect concentrations of individual toxicants. *Aquat. Toxicol.* 56, 13–32.
- Fauvelle, V., Mazzella, N., Delmas, F., Madarassou, K., Eon, M., Budzinski, H., 2012. Use of Mixed-Mode Ion Exchange Sorbent for the Passive Sampling of Organic Acids by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Environ. Sci. Technol.* 46, 13344–13353.
- Fiandrino, A., Giraud, A., Robin, S., Pinatel, C., 2012. Validation d'une méthode d'estimation des volumes d'eau échangés entre la mer et les lagunes et définition d'indicateurs hydrodynamiques associés. Rapp. Ifremer, Conv. n°2010/0034 Octobre 20, 96p.
- Fiori, E., Mazzotti, M., Guerrini, F., Pistocchi, R., 2013. Combined effects of the herbicide terbuthylazine and temperature on different flagellates from the Northern Adriatic Sea. *Aquat. Toxicol.* 128–129, 79–90. doi:10.1016/j.aquatox.2012.12.001
- Gonzalez, J.-L., Budzinski, H., Tapie, N., Munaron, D., 2009. Projet PEPS Méditerranée (Pré-étude : Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique). Rapp. Ifremer RST/DOP/DOP-DCN-BE/09-08 90p.
- Gonzalez, J.-L., Munaron, D., Podeur, C., Tapie, N., Budzinski, H., Maruszczak, N., Montero, N., Belzunce-Segarra, M.J., 2012. Contribution au développement et à l'amélioration des techniques d'échantillonnage passif (DGT et POCIS). Rapp. Aquaref 2011 61p.
- Gonzalez, J.L., Foan, L., Togola, A., Uher, E., Guyomarch, J., Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., 2014. Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation DGT, POCIS, SBSE, SPMD) : substances DCE et pharmaceutiques. Rapp. Ifremer/AQUAREF 48p.



- Guillou, T., 2016. Cartographie du champ médian de contaminants chimiques à l'aide d'un modèle hydrodynamique. Application aux contaminants organiques hydrophiles sur la lagune de Thau. Rapp. stage Master2 Sci. l'Eau, spécialité Contam. Eau, Santé, Univ. Montpellier 39p.
- Harman, C., Boyum, O., Erik Tollefsen, K., Thomas, K., Grung, M., 2008. Uptake of some selected aquatic pollutants in semipermeable membrane devices (SPMDs) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *J. Environ. Monit.* 10, 239–247.
- Harman, C., Tollefsen, K.-E., Bøyum, O., Thomas, K., Grung, M., 2008. Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 72, 1510–1516.
- Holmstrup, M., Bindesbøl, A.M., Oostingh, G.J., Duschl, A., Scheil, V., Köhler, H.R., Loureiro, S., Soares, A.M.V.M., Ferreira, A.L.G., Kienle, C., Gerhardt, A., Laskowski, R., Kramarz, P.E., Bayley, M., Svendsen, C., Spurgeon, D.J., 2010. Interactions between effects of environmental chemicals and natural stressors: A review. *Sci. Total Environ.* 408, 3746–3762. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.10.067
- Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013a. In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* 116, 495–500.
- Ibrahim, I., Togola, A., Gonzalez, C., 2013b. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 3679–3687.
- INERIS, 2017. Portail des Substances chimiques [WWW Document]. <http://www.ineris.fr/substances/fr/>.
- Isnard, E., Tournois, J., McKenzie, D.J., Ferraton, F., Bodin, N., Aliaume, C., Darnaude, A.M., 2015. Getting a Good Start in Life? A Comparative Analysis of the Quality of Lagoons as Juvenile Habitats for the Gilthead Seabream *Sparus aurata* in the Gulf of Lions. *Estuaries and Coasts* 38, 1937–1950. doi:10.1007/s12237-014-9939-6
- Kamo, M., Yokomizo, H., 2015. Explanation of non-additive effects in mixtures of similar mode of action chemicals. *Toxicology* 335, 20–26. doi:10.1016/j.tox.2015.06.008
- Knauert, S., Escher, B., Singer, H., Hollender, J., Knauer, K., 2008. Mixture toxicity of three photosystem II inhibitors (atrazine, isotroturon, and diuron) toward photosynthesis of freshwater phytoplankton studied in outdoor mesocosms. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6424–6430. doi:10.1021/es072037q
- Kortenkamp, A., Backhaus, T., Faust, M., 2009. State of the Art Report on Mixture Toxicity. Report to the EU Commission 1–391. doi:http://ec.europa.eu/environment/chemicals/pdf/
- Lissalde, S., Mazzella, N., Mazellier, P., 2014. Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: impacts of field exposure conditions. *Sci. Total Environ.* 488–489, 188–96. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.069
- Loewe, S., Muischnek, H., 1926. Effect of combinations: mathematical basis of the problem. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 114, 313–326.
- MAAF, 2017. E-PHY, Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages, des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France [WWW Document]. <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>.
- MAAF, 2016. Note de suivi 2015 (plan Ecophyto 2). Tendances du recours aux produits phytosanitaires de 2009 à 2014 36p.
- Matthiessen, P., Thain, J.E., Law, R.J., Fileman, T.W., 1993. Attempts to assess the environmental hazard posed by complex mixtures of organic chemicals in UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 26, 90–95.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J. Chromatogr. A* 1154, 42–51.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., Huckins, J.N., 2010. Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for



- Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1713–1719.
- MEDDE, 2015. Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'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. J. Off. la Repub. Française 28 aout 20, 95p.
- MEDDE, MAAF, 2015. Plan Ecophyto II. Rapp. des ministères Charg. l'Environnement l'Agriculture.
- MEEDD, 2009. Avis aux producteurs, importateurs et distributeurs de substances actives et de produits biocides et autres responsables de la mise sur le marché de produits biocides concernant l'interdiction de mise sur le marché de certains produits biocides. J. Off. la Repub. Française 6 novembre, 20p.
- MEEM, 2017. Communiqué de Presse : Mise en œuvre de la loi de transition énergétique pour la croissance verte : lancement de la campagne « zéro phyto » en 2017 [WWW Document]. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/mise-en-oeuvre-loi-transition-energetique-croissance-verte-lancement-campagne-zero-phyto-en-2017>.
- Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J.-L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., 2012. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *Trac-Trends Anal. Chem.* 36, 128–143. doi:10.1016/j.trac.2012.01.009
- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olive, C., Coquery, M., Miegge, C., 2013. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using “pharmaceutical” POCIS. *Talanta* 109, 61–73.
- Mottier, A., Séguin, A., Devos, A., Pabic, C. Le, Voiseux, C., Lebel, J.M., Serpentine, A., Fievet, B., Costil, K., 2015. Effects of subchronic exposure to glyphosate in juvenile oysters (*Crassostrea gigas*): From molecular to individual levels. *Mar. Pollut. Bull.* 95, 665–677. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.10.026
- Munaron, D., 2012. Calibration d'échantillonneurs passifs (POCIS) pour le suivi des contaminants hydrophiles de l'annexe X de la DCE. Rapp. Ifremer RST/LER-LR/12-01 76p.
- Munaron, D., Hubert, M., Gonzalez, J.-L., Tapie, N., Budzinski, H., Guyomarch, J., Andral, B., 2013. PEPS LAG : Projet Echantillonneurs passifs pour la surveillance de la contamination chimique des lagunes Méditerranéennes. Rapp. Ifremer RST/LER-LR 13-01 79p.
- Munaron, D., Scribe, P., Dubernet, J.F., Kantin, R., Van Houtte, A., Fillon, A., Bacher, C., 2003. Estimation of Herbicide Inputs in a Sensitive Area on the Atlantic Coast : Marennes-Oleron Bay (France), in: XII Symposium Pesticide Chemistry. Piacenza, pp. 717–726.
- Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., Andral, B., Gonzalez, J.-L., 2012. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 114, 82–92. doi:10.1016/j.ecss.2011.09.009
- Muñoz, I., Martínez Bueno, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Environmental and human health risk assessment of organic micro-pollutants occurring in a Spanish marine fish farm. *Environ. Pollut.* 158, 1809–1816. doi:10.1016/j.envpol.2009.11.006
- Petersen, K., Heiaas, H.H., Tollefsen, K.E., 2014. Combined effects of pharmaceuticals, personal care products, biocides and organic contaminants on the growth of *Skeletonema pseudocostatum*. *Aquat. Toxicol.* 150, 45–54. doi:10.1016/j.aquatox.2014.02.013
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Delmas, F., Gery, K., Moreira, A., Guibaud, G., Mazzella, N., 2014. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. *Sci. Total Environ.* 497–498, 282–292. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.001
- Rondon, R., Akcha, F., Alonso, P., Menard, D., Rouxel, J., Montagnani, C., Mitta, G., Cosseau, C.,

- Grunau, C., 2016. Transcriptional changes in *Crassostrea gigas* oyster spat following a parental exposure to the herbicide diuron. *Aquat. Toxicol.* 175, 47–55. doi:10.1016/j.aquatox.2016.03.007
- Schafer, R.B., Caquet, T., Siimes, K., Mueller, R., Lagadic, L., Liess, M., Schaffer, R.B., Caquet, T., Siimes, K., Mueller, R., Lagadic, L., Liess, M., 2007. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Sci. Total Environ.* 382, 272–285. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.04.040
- Schulz, R., 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. *J. Environ. Qual.* 33, 419–448. doi:10.2134/jeq2004.0419
- SMBT, ENVILYS, 2013. Diagnostic des risques de transfert de produits phytosanitaires sur le bassin versant de l'étang de Thau. Rapp. diagnostic, ENVILYS 127p.
- SYMBO, 2014. Projet agro-environnemental et climatique du Bassin de l'Or. Années 2015-16-17. Rapp. Proj. 174p.
- SYMBO, SAFEGE, 2011. Diagnostic concerté et partagé du bassin versant de l'étang de l'Or. Etat des lieux. Rapp. SAFEGE S11MEN001, 226p.
- Tixier, C., Fiandrino, A., Thouvenin, B., Schmidt, S., Tronczynski, J., 2012. Modélisation du comportement des contaminants organiques hydrophobes dans la lagune de Thau. Rapp. Ifremer-AERMC Contrat n°2008-0715 54p.
- Tronczynski, J., Tixier, C., Leaute, F., 2008. Contaminants organiques persistants dans les sédiments de l'étang de Thau : bilan, historique et comportement. Rapp. Ifremer R.INT.DOPL/BE\_LBCO/Nantes/08 - 04 104p.
- Van Metre, P.C., Alvarez, D.A., Mahler, B.J., Nowell, L., Sandstrom, M., Moran, P., 2017. Complex mixtures of Pesticides in Midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers. *Environ. Pollut.* 220, 431–440. doi:10.1016/j.envpol.2016.09.085
- Vighi, M., Altenburger, R., Arrhenius, A., Backhaus, T., Bodeker, W., Blanck, H., Consolaro, F., Faust, M., Finizio, A., Froehner, K., 2003. Water quality objectives for mixtures of toxic chemicals: problems and perspectives. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 54, 139–150.
- Vighi, M., Calamari, D., 1996. Quality Objectives for Aquatic Life : the Problem of Mixture of Chemical Substances. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 2, 412–418.
- Villa, S., Finizio, A., Vighi, M., 2003. Pesticide risk assessment in a lagoon ecosystem. Part II : Effect assessment and risk characterisation. *Environ. Technol. Chem.* 22, 936–942.
- Vollaire, Y., Munaron, D., 2010. Evaluation du risque lié à la présence de produits phytosanitaires dans les milieux lagunaires. Rapp. AQUARID-Ifremer D10-001 73p.
- Voltz, M., Louchart, X., 2001. Les facteurs-clés de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface. *Ingénieries EAT n° spécial*, 45–54.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends Anal. Chem.* 24, 845–868.
- Wang, H., Li, Y., Huang, H., Xu, X., Wang, Y., 2011. Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides using the *Strongylocentrotus intermedius* sea urchin embryo test. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 692–703. doi:10.1002/etc.440
- Witkowski, F., Andral, B., Derolez, V., Tomasino, C., 2016. Campagne de surveillance 2015 (DCE et DCSMM) en Méditerranée française. Districts «Rhône et côtiers méditerranéens» et «Corse». Rapp. Ifremer RST.ODE/UL/LER-PAC/16-06 221p.

## 7. Tables des illustrations

### 7.1. Liste des Figures

Figure 01 : Répartition des 90 pesticides de la liste prioritaire lagunes en fonction de leur jeu de données d'origine.....	28
Figure 02 : Répartition des 90 pesticides de la liste prioritaire lagunes en fonction de leur type d'usage..	29
Figure 03 : Photographie et schéma éclaté d'un POCIS.....	36
Figure 04 : Localisation des sites d'étude sur le littoral méditerranéen français.....	40
Figure 05 : Occupation des sols agricoles sur les bassins versants des étangs de l'Or et de Thau (source : RGA 2010).....	41
Figure 06 : Ecarts de précipitations mensuelles cumulées à la normale, à la station météo de Mauguio-Fréjorgues (Etang de l'Or) en 2015-2016.....	44
Figure 07 : Ecarts de précipitations mensuelles cumulées à la normale, à la station météo de Sète (Etang de Thau) en 2015-2016.....	45
Figure 08 : Part des différentes familles de pesticides retrouvés sur l'étang de l'Or lors du suivi annuel 2015-16 et proportions relatives des substances actives par famille (en concentrations cumulées).....	46
Figure 09 : Part des différentes familles de pesticides retrouvés sur l'étang de Thau lors du suivi annuel 2015-16 et proportions relatives des substances actives par famille (en concentrations cumulées).....	49
Figure 10 : Teneurs moyennes cumulées en pesticides (TWAC) au point ORW sur l'étang de l'Or, au cours du suivi annuel 2015-16.....	52
Figure 11 : Teneurs moyennes cumulées en pesticides (TWAC) au point 09A sur l'étang de Thau, au cours du suivi annuel 2015-16.....	53
Figure 12 : Mesures ponctuelles, haute fréquence et intégratives (TWAC pesticides) réalisées au point ORW sur l'étang de l'Or, lors du suivi annuel 2015-16.....	54
Figure 13 : Mesures ponctuelles, haute fréquence et intégratives (TWAC pesticides) réalisées au point 09A sur l'étang de Thau, lors du suivi annuel 2015-16.....	55
Figure 14 : Quotient de Risque (QR) par période d'exposition des POCIS au cours du suivi annuel 2015-16 sur l'étang de l'Or.....	70
Figure 15 : Part de chaque SA dans le Quotient de Risque (QR) par période d'exposition des POCIS au cours du suivi annuel 2015-16 sur l'étang de l'Or.....	71
Figure 16 : Quotient de Risque (QR) par période d'exposition des POCIS au cours du suivi annuel 2015-16 sur l'étang de Thau.....	72
Figure 17 : Part de chaque SA dans le Quotient de Risque (QR) par période d'exposition des POCIS au cours du suivi annuel 2015-16 sur l'étang de Thau.....	73
Figure 18 : Analyse en Composante Principale des unités toxiques (PEC/PNEC) de chaque pesticide (n = 3) au cours du suivi annuel 2015-16 sur les étangs de Thau et de l'Or. A gauche, cercle des corrélations entre les variables actives. A droite, représentation des barycentres des lagunes (haut) et des dates de pose des POCIS (bas). Les axes 1 et 2 expliquent respectivement 34.08 et 17.9%.....	75

## 7.2. Liste des Tableaux

Tableau 01 : Nombre d'échantillons d'eau ponctuels prélevés dans le cadre du réseau de bassin (AERMC) dans les cours d'eau tributaires de lagunes, entre 2010 et 2014, en vue de la recherche de pesticides.....	16
Tableau 02 : Nombre de prélèvements réalisés en lagune par échantillonnage passif (POCIS) dans le cadre de 4 campagnes de 2010 à 2016, en vue de la recherche de pesticides. (* : données issues du suivi complémentaire 2015 du Parc Naturel Régional de la Narbonnaise).....	20
Tableau 03 : Liste des 90 pesticides prioritaires pour les lagunes définie dans la présente étude (1 <sup>ère</sup> moitié).....	26
Tableau 04 : Liste des 90 pesticides prioritaires pour les lagunes définie dans la présente étude (2 <sup>e</sup> moitié).....	27
Tableau 05 : Coefficients de détermination ( $r^2$ ) des modèles linéaires d'ajustement des données appliqués à différentes périodes de cumul de la pluviométrie par rapport aux périodes d'exposition des POCIS, en fonction des concentrations cumulées en herbicides et fongicides retrouvées sur les étangs de Thau et de l'Or.....	56
Tableau 06 : Grille de diagnostic du risque pesticide en lagune développée sur la base de l'indicateur de risque QR.....	76
Tableau 07 : Application de la grille de diagnostic du risque pesticide en lagune au jeu de données du suivi annuel des étangs de Thau et de l'Or en 2015-16.....	77
Tableau 08 : Application de la grille de diagnostic du risque pesticide en lagune au jeu de données du suivi annuel 2015-16 sur les étangs de Thau et de l'Or en utilisant les scénarii proposés dans le cadre de la stratégie de suivi des pesticides en lagune proposée dans ce rapport.....	78

## 8. Annexes

### 8.1. Liste des substances prioritaires de la DCE et leurs NQE pour les eaux marines et côtières

Liste des polluants concernés et Normes de Qualité Environnementales (NQE) correspondantes en vigueur à partir du 22 décembre 2015 (MEDDE, 2015).

Pour les substances numérotées de 34 à 45, les NQE prennent effet à compter du 22 décembre 2018.

	Nom de la substance prioritaire	NQE-MA <sup>2</sup> (2) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	NQE-CMA <sup>3</sup> (4) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	NQE biote ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )
1	Alachlore	0,3	0,7	
2	Anthracène	0,1	0,1	
3	Atrazine	0,6	2,0	
4	Benzène	8	50	
5	Diphényléthers bromés (5)		0.014	0.0085
6	Cadmium et ses composés (suivant classes de dureté de l'eau) (6)	0,2	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	
6 bis	Tétrachlorure de carbone (7)	12	sans objet	
7	Chloroalcanes C10-13 (8)	0,4	1,4	
8	Chlorfenvinphos	0,1	0,3	
9	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	0,03	0,1	
9 bis	Pesticides cyclodiènes : aldrine, dieldrine, endrine, isodrine (7)	$\Sigma = 0,005$	sans objet	
9 ter	DDT total (7), (9)	0,025	sans objet	
	para-para-DDT (7)	0,01	sans objet	
10	1,2-dichloroéthane	10	sans objet	
11	Dichlorométhane	20	sans objet	
12	Di(2-ethyl-hexyle)-phtalate (DEHP)	1,3	sans objet	
13	Diuron	0,2	1,8	
14	Endosulfan	0,0005	0,004	
15	Fluoranthène	0,0063	0,12	30
16	Hexachlorobenzène		0,05	10
17	Hexachlorobutadiène		0,6	55
18	Hexachlorocyclohexane	0,002	0,02	
19	Isoproturon	0,3	1	
20	Plomb et ses composés	1,3	14	
21	Mercure et ses composés		0,07	20
22	Naphtalène	2	130	
23	Nickel et ses composés	8,6	34	
24	Nonylphénols (4-nonylphénol)	0,3	2,0	
25	Octylphénols (4-(1,1',3,3'-tétraméthyl-butyl)-phénol)	0,01	sans objet	
26	Pentachlorobenzène	0,0007	sans objet	
27	Pentachlorophénol	0,4	1	
28	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (11)	sans objet	sans objet	
	Benzo(a)pyrène	$1,7 \times 10^{-4}$	0,027	5
	Benzo(b)fluoranthène	(cf. 11)	0,017	(cf. 11)
	Benzo(k)fluoranthène	(cf. 11)	0,017	(cf. 11)
	Benzo(g,h,i)perylène	(cf. 11)	$8,2 \times 10^{-4}$	(cf. 11)
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	(cf. 11)	sans objet	(cf. 11)
29	Simazine	1	4	
29 bis	Tétrachloroéthylène (7)	10	sans objet	
29 ter	Trichloroéthylène (7)	10	sans objet	
30	Composés du tributylétain (tributylétain-cation)	0,0002	0,0015	
31	Trichlorobenzène	0,4	sans objet	
32	Trichlorométhane	2,5	sans objet	
33	Trifluraline	0,03	sans objet	
34	Dicofol	$3,2 \times 10^{-5}$	sans objet (10)	33



35	Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (per fluorooctanesulfonate PFOS)	$1,3 \times 10^{-4}$	7,2	9,1
36	Quinoxylène	0,015	0,54	
37	Dioxines et composés de type dioxine (15)		sans objet	Somme de PCDD+PCDF+ PCB-TD 0,0065 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ TEQ (14)
38	Aclonifène	0,012	0,012	
39	Bifénox	0,0012	0,004	
40	Cybutryne	0,0025	0,016	
41	Cyperméthrine	$8 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-5}$	
42	Dichlorvos	$6 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$	
43	Hexabromocyclododécane (HBCDD) (16)	0,0008	0,05	167
44	Heptachlore et époxyde d'heptachlore	$1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-3}$
45	Terbutryne	0,0065	0,034	

- (1) CAS : Chemical Abstracts Service.
- (2) Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA). Sauf indication contraire, il s'applique à la concentration totale de tous les isomères.
- (3) Les eaux de surface intérieures comprennent les rivières et les lacs et les masses d'eau artificielles ou fortement modifiées qui y sont reliées.
- (4) Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en concentration maximale admissible (NQE-CMA). Lorsque les NQE-CMA sont indiquées comme étant « sans objet », les valeurs retenues pour les NQE-MA sont considérées comme assurant une protection contre les pics de pollution à court terme dans les rejets continus, dans la mesure où elles sont nettement inférieures à celles définies sur la base de la toxicité aiguë.
- (5) Pour le groupe de substances prioritaires dénommé « Diphényléthers bromés » (n° 5), les NQE renvoient à la somme des concentrations des congénères portant les numéros 28, 47, 99, 100, 153 et 154.
- (6) Pour le cadmium et ses composés (n° 6), les valeurs retenues pour les NQE varient en fonction de la dureté de l'eau telle que définie suivant les cinq classes suivantes : classe 1 : < 40 mg CaCO<sub>3</sub>/l ; classe 2 : 40 à < 50 mg CaCO<sub>3</sub>/l ; classe 3 : 50 à < 100 mg CaCO<sub>3</sub>/l ; classe 4 : 100 à < 200 mg CaCO<sub>3</sub>/l et classe 5 : ≥ 200 mg CaCO<sub>3</sub>/l.
- (7) Cette substance n'est pas une substance prioritaire mais un des autres polluants pour lesquels les NQE sont identiques à celles définies dans la législation qui s'appliquait avant le 13 janvier 2009.
- (8) Aucun paramètre indicatif n'est prévu pour ce groupe de substances. Le ou les paramètres indicatifs doivent être déterminés par la méthode d'analyse.
- (9) Le DDT total comprend la somme des isomères suivants : 1,1,1-trichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthane (n° CAS : 50-29-3 ; n° UE : 200-024-3) ; 1,1,1-trichloro-2 (o-chlorophényl)-2-(p-chlorophényl)éthane (n° CAS : 789-02-6 ; n° UE : 212-332-5) ; 1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthylène (n° CAS : 72-55-9 ; n° UE : 200-784-6) ; et 1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthane (n° CAS : 72-54-8 ; n° UE : 200-783-0).
- (10) Les informations disponibles ne sont pas suffisantes pour établir une NQE-CMA pour ces substances.
- (11) Pour le groupe de substances prioritaires dénommé « hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) » (n° 28), la NQE pour le biote et la NQE-MA dans l'eau correspondante se rapportent à la concentration de benzo(a)pyrène, sur la toxicité duquel elles sont fondées. Le benzo(a)pyrène peut être considéré comme un marqueur des autres HAP et, donc, seul le benzo(a)pyrène doit faire l'objet d'une surveillance aux fins de la comparaison avec la NQE pour le biote ou la NQE-MA dans l'eau correspondante.
- (12) Sauf indication contraire, la NQE pour le biote se rapporte aux poissons. En lieu et place, un autre taxon de biote, ou une autre matrice, peut faire l'objet de la surveillance pour autant que la NQE appliquée assure un niveau de protection équivalent. Pour les substances n° 15 (fluoranthène) et 28 (HAP), la NQE pour le biote se rapporte aux crustacés et mollusques. Aux fins de l'évaluation de l'état chimique, la surveillance du fluoranthène et des HAP chez les poissons n'est pas appropriée. Pour la substance n° 37 (dioxines et composés de type dioxine), la NQE pour le biote se rapporte aux poissons, crustacés et mollusques, en conformité avec l'annexe, section 5.3, du règlement (UE) n° 1259/2011 de la Commission du 2 décembre 2011 modifiant le règlement (CE) n° 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux de type dioxine des denrées alimentaires (JOUE L 320 du 3.12.2011, p. 18).
- (13) Ces NQE se rapportent aux concentrations biodisponibles des substances.
- (14) PCDD : dibenzo-p-dioxines polychlorées ; PCDF : dibenzofurannes polychlorés ; PCB-TD : biphenyles polychlorés de type dioxine ; TEQ : équivalents toxiques conformément aux facteurs d'équivalence toxique 2005 de l'Organisation mondiale de la santé.
- (15) Se rapporte aux composés suivants : sept dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD) : 2,3,7,8-T4CDD (n° CAS 1746-01-6), 1,2,3,7,8-P5CDD (n° CAS 40321-76-4), 1,2,3,4,7,8-H6CDD (n° CAS 39227-28-6), 1,2,3,6,7,8-H6CDD (n° CAS 57653-85-7), 1,2,3,7,8,9-H6CDD (n° CAS 19408-74-3), 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD (n° CAS 35822-46-9), 1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD (n° CAS 3268-87-9) ; dix dibenzofurannes polychlorés (PCDF) : 2,3,7,8-T4CDF (CAS 51207-31-9), 1,2,3,7,8-P5CDF (CAS 57117-41-6), 2,3,4,7,8-P5CDF (CAS 57117-31-4), 1,2,3,4,7,8-H6CDF (CAS 70648-26-9), 1,2,3,6,7,8-H6CDF (CAS 57117-44-9), 1,2,3,7,8,9-H6CDF (CAS 72918- 21-9), 2,3,4,6,7,8-H6CDF (CAS 60851-34-5), 1,2,3,4,6,7,8-H7CDF (CAS 67562-39-4), 1,2,3,4,7,8,9-H7CDF (CAS 55673-89-7), 1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF (CAS 39001-02-0) douze biphenyles polychlorés de type dioxine (PCB-TD) : 3,3',4,4'-T4CB (PCB 77, n° CAS 32598-13-3), 3,3',4',5'-T4CB (PCB 81, n° CAS 70362-50-4), 2,3,3',4,4'-P5CB (PCB 105, n° CAS 32598-14-4), 2,3,4,4',5'-P5CB (PCB 114, n° CAS 74472-37-0), 2,3',4,4',5'-P5CB (PCB 118, n° CAS 31508-00-6), 2,3',4,4',5'-P5CB (PCB 123, n° CAS 65510-44-3), 3,3',4,4',5'-P5CB (PCB 126, n° CAS 57465-28-8), 2,3,3',4,4',5'-H6CB (PCB 156, n° CAS 38380-08-4), 2,3,3',4,4',5'-H6CB (PCB 157, n° CAS 69782-90-7), 2,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 167, n° CAS 52663-72-6), 3,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 169, n° CAS 32774-16-6), 2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (PCB 189, n° CAS 39635-31-9).
- (16) Se rapporte à l' $\alpha$ -hexabromocyclododécane (n° CAS : 134237-50-6), au  $\beta$ -Hexabromocyclododécane (n° CAS 134237-51-7) et au  $\gamma$ - hexabromocyclododécane (n° CAS 134237-52-8).

## 8.2. Liste des substances retrouvées au moins une fois lors des suivis des 13 cours d'eau du réseau de bassin entre 2010 et 2014

Echantillonnage réalisé par prélèvements d'eau ponctuels

	Pesticides (SA et métabolites)	Freq. Quanti. Moy. (2010-2014) %	Nbr de cours d'eau où la SA a été retrouvée au moins 1 fois (max 16)		Pesticides (SA et métabolites)	Freq. Quanti. Moy. (2010-2014) %	Nbr de cours d'eau où la SA a été retrouvée au moins 1 fois (max 16)
1	AMPA	53,98	14	54	Endosulfan sulfate	0,83	2
2	Glyphosate	48,50	13	55	Fénitrothion	0,82	3
3	Diuron	30,67	13	56	Myclobutanil	0,80	2
4	Terbuthylazine hydroxy	10,73	4	57	Clomazone	0,78	1
5	DCPMU	10,05	12	58	Diflufenicanyl	0,78	2
6	Tébuconazole	9,54	7	59	Propamocarb	0,76	2
7	Imidaclopride	9,11	5	60	Metrafenone	0,69	1
8	Terbuthylazine	8,31	7	61	Diméthachlore	0,63	1
9	DNOC	8,29	9	62	Bénalaxyl	0,61	1
10	Mécoprop	7,91	9	63	Cyprodinil	0,61	1
11	Flonicamid	7,84	4	64	Fluroxypyr	0,56	2
12	Propiconazole	6,88	4	65	Flazasulfuron	0,52	1
13	Aminotriazole	6,50	5	66	Oryzalin	0,52	1
14	2 4 D	5,57	9	67	Fluométuron	0,46	1
15	Foséthyl aluminium	5,52	4	68	Atrazine 2 hydroxy HA	0,39	1
16	Fipronil	4,31	8	69	Spiroxamine	0,39	1
17	Simazine hydroxy	4,21	2	70	Bromacil	0,39	1
18	2 4 MCPA	3,92	9	71	Flurtamone	0,39	1
19	Métalaxyl-m	3,91	7	72	Tétrachlorobenzène	0,39	1
20	Métolachlore	3,79	8	73	Métazachlore	0,39	1
21	Propyzamide	3,78	7	74	Triadiménil	0,36	1
22	Terbuthylazine déséthyl DET	3,60	4	75	Dichlorophène	0,35	1
23	Dichlorvos	3,45	5	76	Méthabenzthiazuron	0,33	2
24	Chlortoluron	3,39	8	77	Fludioxonil	0,30	1
25	Atrazine deséthyl deisopropyl	3,13	1	78	DDE	0,30	1
26	Bentazone	3,05	3	79	DDT	0,30	2
27	Formaldéhyde	2,81	3	80	Nicosulfuron	0,26	1
28	Piperonil butoxide	2,76	7	81	Endrine	0,26	1
29	Simazine	2,59	3	82	Malathion	0,26	1
30	Boscalid	2,50	3	83	Diméthénamide	0,26	1
31	Dichlorprop	2,49	6	84	Cycloxydime	0,25	1
32	Antraquinone	2,41	6	85	Carbendazime	0,22	1
33	2 6 Dichlorobenzamide	2,38	6	86	Azoxystrobine	0,22	1
34	Trichlopyr	2,33	7	87	Carbétamide	0,22	1
35	Diméthoate	2,19	3	88	Penconazole	0,22	1
36	Diméthomorphe	1,82	3	89	Métaldéhyde	0,22	1
37	Pencycuron	1,78	2	90	Glufosinate	0,20	1
38	Isoxaben	1,74	2	91	Dinosèbe	0,19	1
39	Diazinon	1,70	4	92	Fenhexamid	0,19	1
40	Terbutryne	1,56	6	93	Oxyfluorène	0,19	1
41	Atrazine désisopropyl DIA	1,50	4	94	Endosulfan alpha	0,19	1
42	Norflurazon desméthyl	1,46	3	95	Tétraconazole	0,18	1
43	Oxadiazon	1,43	4	96	Méthomyl	0,18	1
44	Iprodione	1,37	1	97	Pirimicarbe	0,18	1
45	Atrazine	1,28	2	98	Kresoxim méthyl	0,17	1
46	Dicamba	1,19	3	99	Tébufénozide	0,17	1
47	Monuron	1,17	1	100	Isothiocyanate de methyle	0,17	1
48	Aclonifen	1,05	4	101	Isoproturon	0,16	1
49	Imazalil	1,04	1	102	Méthidathion	0,15	1
50	Oxadixyl	0,91	1	103	Lénacile	0,15	1
51	Pyriméthanyl	0,91	1	104	Dieldrine	0,15	1
52	Linuron	0,89	2	105	Métribuzine	0,15	1
53	HCH gamma	0,85	3	106	Pymétrozine	0,15	1

### 8.3. Liste des substances recherchées dans 26 lagunes par échantillonnage passif POCIS

	Freq. de Quanti. des pesticides en lagune par POCIS (%)	PEPSLAG 2010	DCE 2012	DCE 2015	Suivi Annuel Thau/Or 2015-16	Freq. Quanti. Moy. (%)
1	diuron	100	100	92	100	98,0
2	amethryne	100	100	88	100	97,0
3	hydroxysimazine	93	94	100	100	96,9
4	métalaxyl-m / méfénoxam			92	100	96,0
5	terbuthylazine	100	83	100	100	95,8
6	simazine	100	94	96	88	94,7
7	isoproturon	83	94	96	97	92,6
8	metolachlor	83	94	92	100	92,3
9	lirgarol / cybutryne	93	100	76	100	92,3
10	chlorotoluron	90	89	88	100	91,6
11	atrazine	97	83	80	97	89,2
12	terbuthryne	97	72	96	85	87,5
13	carbendazime	100	56	88	100	85,9
14	terbutylazine desethyl	100	39	100	100	84,7
15	DMSA - dimethylphenylsulfamide	97	78	64	91	82,4
16	promethryne	83	89	72	71	78,6
17	DMST - dimethyltolylsulfamide	90	50	72	100	77,9
18	atrazine 2 hydroxy	100	89	28	85	75,5
19	hexazinone	90	39	56	41	56,4
20	azoxystrobine	90	33	52	41	54,0
21	propiconazole	76	61	44	26	51,9
22	metolachlor OA	52	28	40	82	50,5
23	flusilazole	79	67	32	21	49,6
24	metazachlor	17	83	52	29	45,5
25	DIA	55	0	64	59	44,5
26	metolachlor ESA	59	39	8	59	41,1
27	1343 dcpmu	86	17	24	21	36,9
28	DEA	93	0	8	24	31,2
29	propachlor		0	0	85	28,4
30	flazasulfuron	21	22	52	15	27,4
31	124 dcpu	100	0	0	0	25,0
32	alachlor	0	100	0	0	25,0
33	acetochlor ESA	55	6	12	21	23,3
34	carbetamide	52	17	0	0	17,1
35	norflurazon			12	21	16,3
36	propazine	14	33	4	12	15,7
37	fosthiazate				15	14,7
38	linuron	59	0	0	0	14,7
39	thiamethoxan	10	17	16	12	13,7
40	acetochlor	34	17	0	0	12,8
41	cyanazine	45	0	0	0	11,2
42	diflufenicanil	24	11	8	0	10,8
43	dimetachlor	3	0	24	6	8,3
44	imidacloprid	17	0	12	0	7,3
45	bentazone	10	0	4	15	7,3
46	chlorsulfuron	28	0	0	0	6,9
47	prosulfuron	7	17	0	0	5,9
48	acetochlor OA	3	17	0	0	5,0
49	pymethrozine	3	0	8	0	2,9
50	diméthoate			4	0	2,0
51	fluazifop-p-butyl	7	0	0	0	1,7
52	metoxuron	7	0	0	0	1,7
53	carbofuran	3	0	0	0	0,9
54	nicosulfuron	3	0	0	0	0,9
55	134 dcpu	0	0	0	0	0,0
56	carbosulfan		0	0	0	0,0
57	cyromazine	0	0	0	0	0,0
58	dichlofluanid				0	0,0
59	fénarimol				0	0,0
60	foramsulfuron				0	0,0
61	Metamitrone				0	0,0
62	methiocarb	0	0	0	0	0,0
63	metsulfuron-méthyl	0	0	0	0	0,0
64	monolinuron				0	0,0
65	prochloraz				0	0,0
66	quizalofop-ethyl		0	0	0	0,0
67	quizalofop-p-téfuryl		0	0	0	0,0
68	tolyfluanid				0	0,0

0 = substance recherchée mais non quantifiée, case vide = substance non recherchée



## 8.4. LQ analytiques, données de calibration des POCIS et données écotoxicologiques pour les pesticides du suivi Thu/Or

Pesticides	Données POCIS, Source : Labo EPOC			Données Ecotox.		
	LQ analytique (ng.g-1)	Rs labo (mL/j)	Ke labo	NQE ou PNEC eaux marines (ng/L)	Références	Commentaires (FS = facteur de sécurité ou d'extrapolation)
124 DCPU	3,2	0,05	0,05	200	cf diuron	
134 DCPU	15,3	0,12	0,05	200	cf diuron	
1343 DCPMU	3,5	0,19	0,05	200	cf diuron	
acétochlore	1,8	0,36	0,05	2,6	INERIS	PNEC chronique avec FS 100 / NOEC algue marine (non définie)
acétochlore ESA	1,5	0,04	0,05	2,6	cf acetochlor	
acétochlore OA	15,5	0,09	0,05	2,6	cf acetochlor	
alachlore	20,5	0,34	0,05	300	DCE	NQE basée sur tox. aigue sur algue d'eau douce (non définie) (INERIS)
améthryne	0,2	0,09	0,05			Pas de données
atrazine	1,3	0,17	0,05	600	DCE	NQE basée sur tox. sur algue marine (non définie) (INERIS)
atrazine 2 hydroxy	0,3	0,10	0,05	600	cf atrazine	
azoxystrobine	1,0	0,09	0,05	95	INERIS	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC invertébré marin <i>Mysidopsis bahia</i>
bentazone	42,3	0,07	0,03	100	INERIS	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC algue d'eau douce (non définie)
carbendazime	0,4	0,06	0,05	100	INERIS	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC invertébré eau douce <i>Daphnia magna</i>
carbétamide	0,3	0,09	0,05	100000	AGRITOX-ANSES	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC invertébré eau douce <i>Daphnia magna</i>
carbofuran	0,1	0,02	0,05			Pas de données
carbosulfan	0,5	nd	nd			Pas de données
chlortoluron	0,3	0,11	0,05	10	INERIS	PNEC chronique avec FS 100 / NOEC poisson eau douce <i>Oncorhynchus mykiss</i>
chlorsulfuron	2,7	0,07	0,05	1200	AGRITOX-ANSES	EC50 algue (non définie), rajout FS 1000 pour évaluer PNEC, selon TGD
cyanazine	0,2	0,06	0,05			Pas de données
cyromazine	4,6	0,06	0,03	2500	AGRITOX-ANSES	PNEC chronique avec FS 10 / invertébré eau douce <i>Chironomus riparius</i>
DEA	0,4	0,02	0,05	600	cf atrazine	
DIA	1,3	0,10	0,05	600	cf atrazine	
dichlofluanide	2,5	nd	nd	265	European Com. Report, 2006	NOEC invertébré <i>Daphnia magna</i> / rajout FS 10 pour évaluer PNEC, selon TGD
diffufenican	0,4	nd	nd	10	INERIS	PNEC chronique avec FS 100 / NOEC algue d'eau douce (non définie)
dimetachlore	0,5	0,40	0,05	6580	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 10 / EC50 plante eau douce <i>Lemna gibba</i>
diméthoate	0,1	0,16	0,24	2400	AGRITOX-ANSES	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC invertébré eau douce <i>Daphnia magna</i>
diuron	1,4	0,16	0,05	200	DCE	NQE basée sur NOEC algue eau douce (non définie) (INERIS)
DMSA	0,2	0,06	0,05	265	cf dichlofluanid	
DMST	0,1	0,12	0,05	265	cf tolylfuanid	
fenarimol	1,2	0,42	0,04			Pas de données
flazasulfuron	0,5	0,13	0,05	4	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 10 / EC50 plante eau douce <i>Lemna gibba</i>
fluzafop-p-butyl	0,0	nd	nd	2400	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 100 / EC50 invertébré marin <i>Crasostrea virginica</i>
flusilazole	0,4	0,37	0,05	300	INERIS	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC poisson eau douce (non défini)
foramsulfuron	1,2	nd	nd	65	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 10 / EC50 plante eau douce <i>Lemna gibba</i>
fosthiazate	0,0	0,36	0,04	1200	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 100 / EC50 invertébré eau douce <i>Daphnia magna</i>
hexazinone	0,1	0,15	0,05			Pas de données
hydroxy simazine	0,4	0,11	0,05	1000	cf simazine	
imidacloprid	0,7	0,08	0,05	100	INERIS	PNEC chronique avec FS 10 / invertébré eau douce <i>Chironomus riparius</i>
irgarol	0,1	0,18	0,05	2,5	DCE	Pas d'info
isoproturon	0,0	0,08	0,05	300	DCE	NQE basée sur NOEC algue eau douce (non définie), avec FS 10 (INERIS)
linuron	6,2	0,17	0,05	100	INERIS	PNEC chronique avec FS 10 / algue eau douce (non définie)
metaxyl m	0,2	0,23	0,04	20000	INERIS	PNEC chronique avec FS 50 / invertébré eau douce (non définie)
metamitron	1,7	nd	nd	373000	AGRITOX-ANSES	PNEC chronique avec FS 3 / zooplancton (non défini)
metazachlor	0,1	0,29	0,05	2	INERIS	PNEC chronique avec FS 100 / algue d'eau douce (non définie)
methiocarb	0,1	0,10	0,05	10	AGRITOX-ANSES	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC invertébré eau douce <i>Daphnia magna</i>
metolachlor	0,3	0,22	0,05	80	Voltaire and Munaron, 2010	PNEC aigue avec FS 1000 / EC50 algue d'eau douce <i>Selenastrum capricornutum</i>
metolachlor ESA	3,8	0,08	0,05	80	cf metolachlor	
metolachlor OA	2,1	0,10	0,05	80	cf metolachlor	
metoxuron	0,1	0,07	0,05			Pas de données
metsulfuron-methyl	0,4	0,09	0,05	36	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 10 / EC50 plante eau douce <i>Lemna gibba</i>
monolinuron	0,2	nd	nd			Pas de données
nicosulfuron	1,8	0,06	0,05	170	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 10 / EC50 plante eau douce <i>Lemna gibba</i>
norflurazon	0,1	0,41	0,04			Pas de données
prochloraz	0,1	0,07	0,04	2220	AGRITOX-ANSES	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC invertébré eau douce <i>Daphnia magna</i>
promethryn	0,1	0,19	0,05			Pas de données
propachlor	0,4	0,14	0,05			Pas de données
propazine	0,3	0,11	0,05			Pas de données
propiconazole	0,5	0,31	0,05	300	INERIS	PNEC chronique avec FS 50 / NOEC algue eau douce <i>Scenedesmus subspicatus</i>
prosulfuron	0,5	0,14	0,05	126	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 10 / EC50 plante eau douce <i>Lemna gibba</i>
pymethrozine	0,9	0,08	0,05	2500	AGRITOX-ANSES	PNEC chronique avec FS 10 / NOEC invertébré eau douce <i>Daphnia magna</i>
quizalofop-ethyl	0,2	nd	nd	2100	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 10 / EC50 algue d'eau douce <i>Selenastrum capricornutum</i>
quizalofop-p-terfuryl	0,3	nd	nd	2300	AGRITOX-ANSES	PNEC aigue avec FS 100 / EC50 poisson <i>Lepomis macrochirus</i>
simazine	0,7	0,06	0,05	1000	DCE	NQE basée sur NOEC algue eau douce (non définie), avec FS 5 (INERIS)
terbutryn	0,9	0,16	0,05	6,5	DCE	Pas d'info
terbuthylazine	1,2	0,18	0,05	6	INERIS	PNEC chronique avec FS 100 / NOEC algue eau douce <i>Selenastrum capricornutum</i>
terbuthylazine desethyl	1,3	0,19	0,05	6	cf terbuthylazine	
thiamethoxan	0,6	0,10	0,05	1000	AGRITOX-ANSES	PNEC chronique avec FS 10 / invertébré eau douce <i>Chironomus riparius</i>
tolylfuanid	0,5	nd	nd	265	European Com. Report, 2009	NOEC invertébré <i>Daphnia magna</i> / rajout FS 10 pour évaluer PNEC, selon TGD

nd : non déterminé

## 8.5. Données physico-chimiques ponctuelles et durées d'exposition des POCIS lors du suivi annuel sur les étangs de Thau et de l'Or

Lagune	Code échantillon	Type EP	POSE	Température	Salinité	RELEVÉ	Température	Salinité	Durée d'expo jours
Or Ouest	ORW	POCIS	07/05/2015	19,8	12,1	28/05/2015	19,9	14,3	21,00
Or Ouest	ORW	POCIS	28/05/2015	19,9	14,3	18/06/2015	23,3	14,6	21,02
Or Ouest	ORW	POCIS	18/06/2015	23,3	14,6	09/07/2015	24,7	17,4	20,97
Or Ouest	ORW	POCIS	09/07/2015	24,7	17,4	30/07/2015	23,8	21,5	20,96
Or Ouest	ORW	POCIS	30/07/2015	23,8	21,5	20/08/2015	23,3	23,6	21,02
Or Ouest	ORW	POCIS	20/08/2015	23,3	23,6	10/09/2015	20,6	18,4	20,97
Or Ouest	ORW	POCIS	10/09/2015	20,6	18,4	01/10/2015	17	18,2	21,00
Or Ouest	ORW	POCIS	01/10/2015	17	18,2	21/10/2015	12,8	18,4	20,07
Or Ouest	ORW	POCIS	21/10/2015	12,8	18,4	17/11/2015	13,9	16,5	26,95
Or Ouest	ORW	POCIS	17/11/2015	13,9	16,5	08/12/2015	11,1	26,5	20,98
Or Ouest	ORW	POCIS	08/12/2015	11,1	26,5	06/01/2016	8,8	28	29,01
Or Ouest	ORW	POCIS	06/01/2016	8,8	28	27/01/2016	8,2	17	20,96
Or Ouest	ORW	POCIS	27/01/2016	8,2	17	17/02/2016	7,4	18,7	21,02
Or Ouest	ORW	POCIS	17/02/2016	7,4	18,7	09/03/2016	7,9	17,4	20,99
Or Ouest	ORW	POCIS	09/03/2016	8	17,5	30/03/2016	14,8	17,5	20,99
Or Ouest	ORW	POCIS	30/03/2016	14,8	17,5	20/04/2016	16	16,7	21,01
Or Ouest	ORW	POCIS	20/04/2016	16	16,7	12/05/2016			perdus
Thau Sud	09A	POCIS	04/05/2015	18,6	35	27/05/2015	18,2	36	23,05
Thau Sud	09A	POCIS	27/05/2015	18,2	36	15/06/2015	24,4	36,9	18,93
Thau Sud	09A	POCIS	15/06/2015	24,4	36,9	06/07/2015	26,7	38,8	21,08
Thau Sud	09A	POCIS	06/07/2015	26,7	38,8	30/07/2015	24,7	39,3	23,89
Thau Sud	09A	POCIS	30/07/2015	24,7	39,3	17/08/2015	23,2	39,5	18,04
Thau Sud	09A	POCIS	17/08/2015	23,2	39,5	07/09/2015	21,5	39,6	21,02
Thau Sud	09A	POCIS	07/09/2015	21,5	39,6	28/09/2015	19,2	40,1	20,93
Thau Sud	09A	POCIS	28/09/2015	19,2	40,1	19/10/2015	14,6	40,1	21,01
Thau Sud	09A	POCIS	19/10/2015	14,6	40,1	16/11/2015	15	39,4	27,98
Thau Sud	09A	POCIS	16/11/2015	15	39,4	07/12/2015	10	39,8	21,08
Thau Sud	09A	POCIS	07/12/2015	10	39,8	04/01/2016	11,5	38,4	27,97
Thau Sud	09A	POCIS	04/01/2016	11,5	38,4	25/01/2016	7,9	38	20,94
Thau Sud	09A	POCIS	25/01/2016	7,9	38	15/02/2016	9,8	38,1	21,06
Thau Sud	09A	POCIS	15/02/2016	9,8	38,1	07/03/2016	9,1	38	21,00
Thau Sud	09A	POCIS	07/03/2016	9,1	38	29/03/2016	12,2	37,9	22,01
Thau Sud	09A	POCIS	29/03/2016	12,2	37,9	18/04/2016	16,7	37,8	19,97
Thau Sud	09A	POCIS	18/04/2016	16,7	37,8	09/05/2016	17,1	38,3	20,99

## 8.6. TWAC obtenues au cours du suivi annuel sur Thau et Or (ng/L)

Seuls les pesticides ayant été quantifiés au moins une fois au cours du suivi sont présentés. (0,0 = inférieur aux limites de quantification du laboratoire)

Lagune	Site	n	Date Pose POCIS	1343 DCPMU	acetochlor ESA	amethryn	atrazine	atrazine 2 hydroxy	azoxystrobine	bentazone	carbendazime	chlorotoluron	DEA	DIA	dimétochlor	diuron	DMSA	DVMT	flazasulfuron	flusilazole	fostiazate	hexazinone	hydroxy simazine	ligarol	isoproturon	métalaxyl m	metazachlor	metolachlor	metolachlor ESA	metolachlor OA	norflurazon	prométhryn	propachlor	propazine	propiconazole	simazine	terbutryn	terbuthylazine	DET	thiamethoxan	Conc. cumulées	
Or	ORW	3	07/05/2015	0,3	0,0	0,3	0,8	0,0	1,0	0,0	10,2	1,8	7,5	1,7	0,0	2,0	2,4	2,0	6,6	0,1	0,0	0,1	7,0	0,4	0,1	1,2	0,0	8,3	17,2	8,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,7	2,3	0,8	1,9	1,6	0,0	86	
Or	ORW	3	28/05/2015	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	1,3	0,0	12,4	0,8	5,4	1,3	0,1	1,3	0,0	1,6	2,8	0,0	0,0	0,1	6,2	0,1	0,0	1,6	0,0	2,7	12,0	15,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,4	2,4	0,6	1,2	1,3	0,0	71	
Or	ORW	3	18/06/2015	0,4	1,0	0,4	1,1	0,0	3,3	12,6	44,9	0,8	7,0	1,6	0,0	2,3	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0	0,2	13,7	0,1	0,0	3,9	0,0	2,4	16,1	16,9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,6	3,0	1,4	1,5	2,0	0,0	141	
Or	ORW	3	09/07/2015	0,0	2,8	0,5	1,1	0,0	1,2	19,0	50,6	0,5	7,6	0,4	0,0	1,6	0,0	2,9	0,0	0,0	0,0	0,1	19,4	0,1	0,0	3,2	0,0	0,8	0,0	19,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,5	2,6	1,2	0,8	1,6	0,0	138	
Or	ORW	3	30/07/2015	0,5	0,0	0,5	1,4	8,7	0,5	27,6	36,6	0,2	6,6	1,1	0,0	1,0	3,1	3,8	0,0	0,1	0,0	0,2	30,6	0,2	0,0	1,8	0,0	0,7	0,0	9,8	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	1,9	0,8	0,5	1,1	0,0	140	
Or	ORW	3	20/08/2015	0,7	0,0	0,5	1,4	7,7	4,6	19,4	32,9	0,3	6,0	1,0	0,0	1,5	2,9	1,9	0,0	0,1	0,0	0,2	16,7	0,1	0,0	2,0	0,0	0,6	0,0	9,8	0,0	0,1	0,1	0,0	1,2	1,9	1,1	0,5	1,0	0,4	116	
Or	ORW	3	10/09/2015	0,0	0,0	0,5	2,1	9,7	7,0	21,5	40,3	0,4	5,1	1,7	0,0	1,7	2,9	1,6	0,0	0,1	0,0	0,2	6,1	0,1	0,1	3,1	0,0	0,6	0,0	13,4	0,0	0,1	0,1	0,1	1,0	2,8	1,2	0,5	1,1	0,2	125	
Or	ORW	3	01/10/2015	0,0	0,0	1,0	3,2	6,0	4,2	0,0	58,6	0,7	0,0	0,8	0,0	2,3	2,6	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	0,3	0,2	5,5	0,1	1,4	16,1	24,5	0,0	0,2	0,1	0,0	0,2	4,1	1,8	0,9	2,0	0,0	141	
Or	ORW	3	21/10/2015	0,0	0,0	0,5	1,6	5,2	1,3	0,0	21,4	1,9	0,0	0,3	0,0	1,3	1,2	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	0,0	0,2	2,5	0,0	0,6	17,6	21,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	2,3	1,0	0,5	1,2	0,0	86	
Or	ORW	3	17/11/2015	0,0	0,0	0,3	1,2	2,7	0,2	0,0	11,9	5,3	0,0	0,1	0,0	0,9	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	0,1	0,1	1,3	0,0	0,7	9,6	11,6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1,8	0,6	0,3	0,8	0,0	53	
Or	ORW	3	08/12/2015	0,0	0,0	0,4	1,7	2,6	0,3	0,0	12,8	13,2	0,0	0,6	0,0	0,9	0,6	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	0,1	0,1	1,3	0,0	2,0	13,7	11,9	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	2,6	0,7	0,3	1,2	0,0	74	
Or	ORW	3	06/01/2016	0,0	0,0	0,2	1,3	2,3	0,0	0,0	10,0	7,1	0,0	0,4	0,0	0,5	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	0,1	0,2	0,8	0,0	2,3	17,3	12,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1,8	0,4	0,2	1,0	0,0	65	
Or	ORW	3	27/01/2016	0,0	0,0	0,3	1,4	2,4	0,0	0,0	8,2	6,8	0,0	0,5	0,0	0,6	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	7,3	0,1	0,2	0,7	0,0	7,8	22,7	11,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1,9	0,5	0,4	1,2	0,0	76	
Or	ORW	3	17/02/2016	0,0	0,0	0,3	1,3	2,6	0,0	0,0	6,9	7,8	0,0	0,5	0,0	0,7	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	8,7	0,1	0,1	1,4	0,0	13,6	36,4	16,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	2,0	0,7	0,4	1,0	0,0	101	
Or	ORW	3	09/03/2016	0,0	0,0	0,4	1,4	2,4	0,0	0,0	7,9	10,6	0,0	0,6	0,0	1,0	0,5	0,6	0,9	0,0	0,1	0,0	8,7	0,1	0,2	5,8	0,0	16,7	36,0	16,6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	3,1	1,0	0,6	1,1	0,0	117	
Or	ORW	3	30/03/2016	0,0	0,0	0,6	1,8	4,0	0,3	0,0	11,5	11,5	0,0	0,7	0,0	1,6	0,8	1,2	4,1	0,0	0,0	0,0	4,3	0,1	0,2	4,7	0,0	15,8	41,8	24,6	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	4,1	1,4	1,3	1,7	0,0	138	
Thau	9A	1	04/05/2015	0,0	0,0	0,8	0,6	0,0	0,0	0,0	2,6	0,8	0,0	0,0	0,0	1,3	3,6	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,2	1,5	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16
Thau	9A	3	27/05/2015	0,0	0,9	0,0	0,3	1,0	0,0	0,0	1,8	0,3	0,0	0,4	0,0	0,3	1,6	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,3	0,1	3,9	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,3	0,2	0,0	14
Thau	9A	3	15/06/2015	0,0	1,4	0,1	0,8	1,5	0,0	0,0	2,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,6	1,9	1,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,6	0,0	5,1	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,3	0,2	18	
Thau	9A	3	06/07/2015	0,4	1,0	0,1	0,4	2,0	0,0	0,0	1,7	0,3	0,0	0,2	0,0	0,9	2,2	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0	4,5	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,3	0,3	0,0	18	
Thau	9A	3	30/07/2015	0,0	3,5	0,2	1,3	2,0	0,0	0,0	3,4	0,7	0,0	0,0	0,0	1,9	5,3	3,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,0	1,6	0,0	9,9	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,3	0,7	0,8	0,0	38	
Thau	9A	3	17/08/2015	0,0	0,4	0,1	0,7	2,2	0,0	0,0	2,6	0,3	0,0	0,3	0,0	1,0	3,2	1,7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,9	0,8	0,0	4,5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,4	0,0	20	
Thau	9A	3	07/09/2015	0,0	0,0	0,0	0,6	2,0	0,0	0,0	1,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,4	1,5	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,3	0,0	1,9	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	11
Thau	9A	3	28/09/2015	0,0	0,0	0,1	0,8	1,4	0,0	0,0	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,7	1,4	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,5	0,0	3,0	0,0	0,7	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,3	0,0	13	
Thau	9A	3	19/10/2015	0,0	0,0	0,1	1,1	1,7	0,0	0,0	1,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,9	1,8	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	0,8	0,0	3,0	0,0	0,8	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,2	0,4	0,0	17	
Thau	9A	3	16/11/2015	0,0	0,0	0,0	0,9	1,7	0,0	0,0	1,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	1,2	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	0,5	0,0	2,0	0,0	0,6	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,3	0,0	14	
Thau	9A	3	07/12/2015	0,0	0,0	0,2	1,3	2,1	0,0	0,0	2,5	0,9	0,0	0,0	0,0	1,0	2,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	0,9	0,2	2,6	0,0	0,8	0,0	1,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0	0,2	0,4	0,0	21	
Thau	9A	3	04/01/2016	0,0	0,0	0,1	0,9	1,0	0,0	0,0	2,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,3	0,2	0,9	0,0	0,7	4,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,2	0,0	14	
Thau	9A	3	25/01/2016	0,0	0,0	0,1	0,8	1,1	0,0	0,0	1,8	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,6	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,3	0,1	1,1	0,0	0,6	3,3	1,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,2	0,0	15	
Thau	9A	3	15/02/2016	0,0	0,0	0,1	0,9	1,4	0,0	0,0	2,1	0,5	0,0	0,0	0,0	0,5	0,7	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,4	0,2	0,9	0,0	0,7	3,3	2,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,2	0,2	0,0	17	
Thau	9A	3	07/03/2016	0,0	0,0	0,1	0,7	1,1	0,0	0,0	1,8	0,4	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,4	0,1	0,7	0,0	0,5	1,4	2,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	13
Thau	9A	3	29/03/2016	0,0	0,0	0,1	0,8	0,9	0,0	0,0	1,8	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	0,6	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,4	0,1	0,6	0,0	0,6	1,8	1,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,5	0,2	0,0	13	
Thau	9A	3	18/04/2016	0,0	0,0	0,1	0,7	0,9	0,0	0,0	1,9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,4	0,1	0,6	0,0	0,5	3,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,5	0,2	0,0	13	