



HAL
open science

Contribution relative des flux de contaminants particulaires et dissous dans le Gier

Aymeric Dabrin, Hugo Delile, Baptiste Mathon, Marie Bretier, Lysiane Dherret, Amandine Daval, Ghislaine Grisot, Cecile Miege, Marina Coquery

► **To cite this version:**

Aymeric Dabrin, Hugo Delile, Baptiste Mathon, Marie Bretier, Lysiane Dherret, et al.. Contribution relative des flux de contaminants particulaires et dissous dans le Gier. [Rapport de recherche] INRAE. 2021. hal-03293153

HAL Id: hal-03293153

<https://hal.science/hal-03293153v1>

Submitted on 20 Jul 2021

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

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



Observatoire
Sédiments
du Rhône

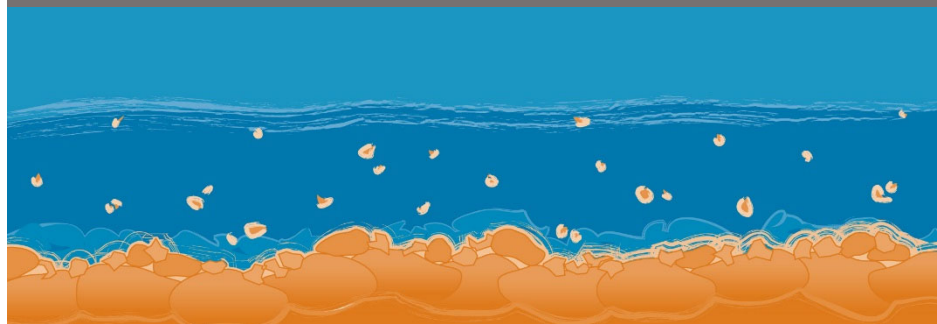
Contribution relative des flux de contaminants particulaires et dissous dans le Gier

OSR5 2018-2020

Rapport final



Plan ~ ~
Rhône



Contribution relative des flux de contaminants particulaires et dissous dans le Gier

Rapport final – Version du 15 juin 2021

Axe C	Approfondissement des connaissances pour établir le diagnostic de l'état fonctionnel du Rhône
Action C3	Partition et flux des contaminants dans les phases dissoutes et particulaires à l'échelle annuelle : contrôle des événements hydrologiques, des périodes d'étiage et du gradient salin
Sous-Action C3.1	Evaluation de la contribution relative des flux de contaminants associés aux particules (MES) et dans le dissous sur une station contaminée

Personnes impliquées	Equipe de recherche
Aymeric Dabrin Hugo Delile Baptiste Mathon Marie Bretier Lysiane Dherret Amandine Daval Ghislaine Grisot Cécile Miège Marina Coquery	Laboratoire de chimie des milieux Aquatiques, UR RiverLy, INRAE, Lyon-Villeurbanne

Pour citer ce document :

Dabrin A., Delile H., Mathon B., Bretier M., Dherret L., Daval A., Grisot G., Miège C. Coquery M. (2021). *Contribution relative des flux de contaminants particulaires et dissous dans le Gier*. Rapport Final. Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), 5^{ème} Programme d'Actions, 34 p.

Résumé

L'originalité de cette action était de proposer des bilans de flux de contaminants (métaux, produits pharmaceutiques, hormones, pesticides) à partir de prélèvements intégratifs de la fraction particulaire (piège à particules) et de la fraction dissoute (échantillonneurs intégratifs passifs de type DGT pour les métaux et de type POCIS pour les contaminants organiques). Cette approche a été mise en application sur le Gier sur une période d'un an (avril 2017-avril 2018). L'obtention des données de concentrations en contaminants, intégrées dans le temps, dans les fractions dissoutes et particulaires a permis de proposer un bilan robuste des flux pour un large panel de contaminants à l'échelle d'une année sur ce site, à proximité de la confluence avec le Rhône.

Nous avons ainsi montré que les flux annuels de mercure (Hg) étaient de l'ordre de 326 à 356 g/an, et que ces flux s'expliquaient principalement par la fraction particulaire (69 à 75%). Pour l'arsenic (As), les flux annuels sont bien plus élevés (240 à 260 kg/an), et en revanche, ces flux sont transportés principalement dans la fraction dissoute (80 à 82%). A titre d'exemple, nous avons montré que les flux de pesticides comme l'atrazine ou le diuron étaient principalement sous forme dissous (99%). L'analyse d'autres substances comme des médicaments ou hormones, a aussi montré que les contributions des flux étaient principalement sous forme dissoute (e.g. 92%, paracétamol), particulaire (e.g. 99% progestérone) ou équilibrées entre ces deux fractions (e.g. cortisone).

Ces résultats montrent qu'à l'échelle du Gier, les flux annuels de certains contaminants peuvent être tout aussi élevés, voire plus, dans la fraction dissoute que dans la fraction particulaire. Ces résultats ne doivent pas être généralisés puisque ce suivi original s'est déroulé en grande partie sur l'année 2017, année la plus sèche pour le Gier ces dix dernières années. Ces travaux suggèrent toutefois qu'il serait intéressant de déployer ce type d'approche sur d'autres affluents majeurs du Rhône. Ils permettent également de donner des premières indications sur les contaminants les plus pertinents à suivre dans la fraction dissoute de certains grands affluents du Rhône ou à l'aval du bassin.

Mots-clés

OSR ; Rhône ; Micropolluants ; Gier ; partition ; métaux ; produits pharmaceutiques ; hormones ; pesticides ; matières en suspension ; flux

1. INTRODUCTION	4
2. METHODOLOGIE	5
2.1. Echantillonnage des MES.....	5
2.2. Echantillonnage des contaminants dans la phase dissoute	5
2.3. Extraction et analyse des contaminants	9
2.3.1 Extraction et analyse des contaminants dans les MES	9
2.3.2 Conditionnement, extraction et purification des échantillons d'eau.....	9
2.3.4 Analyse des contaminants dans les échantillons dissous et les extraits d'échantillonneurs passifs	11
3. RESULTATS	12
3.1. Dynamique des concentrations particulières en éléments traces métalliques dans le Gier pendant une année : exemple du mercure et de l'arsenic	12
3.2. Dynamique des concentrations en contaminants organiques particulières dans le Gier pendant une année	13
3.3. Dynamique des concentrations en contaminants dissous dans le Gier pendant une année	14
3.4. Contributions relatives des flux dissous et particulières des contaminants	19
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	25
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26
6. ANNEXES	28

1. INTRODUCTION

Depuis la mise en place de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) en 2010, les équipes de recherche ont développé un réseau d'observation remarquable, permettant une estimation robuste des flux de matières en suspension (MES) et des contaminants associés sur le Rhône et ses principaux affluents. Pour cela, plusieurs outils ont été testés, calibrés et déployés *in situ* pour (i) enregistrer en continu la charge de matières en suspension au moyen de sondes turbidimétriques et (ii) pour collecter une masse suffisante de MES toutes les 2/4 semaines de façon ponctuelle (centrifugeuses de terrain) ou de façon intégrative (piège à particules). C'est cette capacité à collecter une quantité suffisante de MES, qui a permis de réaliser un nombre important d'analyses sur chaque échantillon, comme la concentration en carbone organique particulaire (COP), la granulométrie, et les concentrations en contaminants réglementés ou d'intérêts à l'échelle du Rhône comme les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les radionucléides, le mercure et les autres métaux ou éléments trace métalliques (ETM) (Le Bescond et al., 2018). Désormais, l'estimation des flux de ces contaminants particuliers pour les affluents du Rhône permet de calculer des bilans annuels et saisonniers à l'exutoire du bassin du Rhône à Arles (Poulier et al., 2019, Delile et al., 2020). Ces bilans permettent ainsi de proposer des scénarios sur les phénomènes de resuspension le long du Rhône et sur la dynamique spatiotemporelle des flux et des sources de contaminants particuliers à l'échelle de l'année ou de la saison.

Or, dans un cours d'eau, la concentration d'un contaminant associé aux particules résulte d'un équilibre avec la concentration de ce même contaminant dans la fraction dissoute (fraction dont la limite est arbitrairement fixée à $<0,45 \mu\text{m}$). Ainsi, les contaminants sont transportés associés aux particules, et également dans la fraction dissoute. Pour évaluer ces flux de contaminants dissous de façon aussi robuste que ceux évalués dans la fraction particulaire, il convient d'obtenir un suivi intégré dans le temps des concentrations en contaminants dans cette fraction dissoute. Dans le cadre du Réseau de Surveillance Prospective (RSP), dispositif visant à faire évoluer la surveillance des milieux aquatiques (pilote par le Ministère de l'Environnement, l'Office Française de la Biodiversité - OFB et les Agences de l'Eau), le laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques (AQUAREF) a effectué une campagne intensive (2017-2018) de surveillance des contaminants dans la fraction dissoute (Mathon et al., 2021). Cette campagne avait pour but d'effectuer, entre autre, un suivi temporel d'un an sur 3 rivières pour démontrer l'intérêt d'utiliser des échantillonneurs passifs intégratifs (EIP) pour mieux évaluer la qualité chimique des cours d'eau. Une des trois rivières suivies dans le cadre de cette action était le Gier, un des affluents du Rhône, dont la contamination des MES est suivie dans le cadre du réseau de l'OSR et documentée (Thollet et al. 2018, Thollet 2021). Ce suivi intensif des contaminants dans la fraction dissoute pendant un an sur le Gier effectué en parallèle du suivi de l'OSR dans les MES représentait donc une très belle opportunité pour proposer un bilan de la contribution des flux en contaminants particuliers et dissous à l'échelle du Gier.

L'objectif majeur de cette action était de montrer, à l'échelle d'un petit affluent du Rhône, quelle était la contribution relative des fractions particulaire (MES) et dissoute au flux total pour une sélection de contaminants prioritaires et émergents. Pour réaliser cela, nous avons ciblé les contaminants qui avaient été suivis dans le cadre de l'action du RSP, à savoir les métaux (y compris mercure), les pesticides, les hormones et les produits pharmaceutiques, et nous avons complété les données sur les contaminants particuliers suivis dans l'OSR par des analyses complémentaires (produits pharmaceutiques, pesticides et hormones) dans les MES du Gier.

2. METHODOLOGIE

2.1. Echantillonnage des MES

Sur le site du Gier, les échantillons de MES ont été collectés tous les mois après déploiement d'un piège à particules en rive droite du cours d'eau au niveau de la commune de Givors (station du Gier à Givors, cf. Le Bescond et al., 2018). Après la période de déploiement écoulée, les MES ont été récupérées dans un flacon en verre ambré préalablement décontaminé. Un sous-échantillonnage a été réalisé pour la mesure de la granulométrie, puis l'échantillon de MES a été congelé. Les MES ont ensuite été lyophilisées, broyées, et stockées dans un flacon en verre ambré à l'abri de la lumière avant leur analyse. Les 14 échantillons de MES collectés sur la période de suivi intensif (9 mai 2017 - 8 juin 2018) correspondent aux dates indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Dates de déploiement et de retrait du piège à particules pour la collecte des MES sur le Gier pour la période étudiée.

Date de début d'échantillonnage	Date de fin d'échantillonnage
11-avr.-17	9-mai-17
9-mai-17	7-juin-17
7-juin-17	5-juil.-17
5-juil.-17	2-août-17
2-août-17	30-août-17
30-août-17	27-sept.-17
27-sept.-17	25-oct.-17
25-oct.-17	22-nov.-17
22-nov.-17	20-déc.-17
20-déc.-17	17-janv.-18
17-janv.-18	14-févr.-18
14-févr.-18	14-mars-18
14-mars-18	13-avr.-18
13-avr.-18	14-mai-18
14-mai-18	8-juin-18

2.2. Echantillonnage des contaminants dans la phase dissoute

2.2.1 Echantillonnage ponctuel des contaminants

Sur la période du suivi annuel (9 mai 2017 - 8 juin 2018), les échantillons ponctuels dissous ont été échantillonnés tous les 15 jours sur le site du Gier. Chacun des prélèvements consistait à échantillonner 500 mL d'eau dans un flacon en téflon pour l'analyse du mercure dissous, 500 mL d'eau dans un flacon en polyéthylène (PET) pour l'analyse des métaux dissous et deux bouteilles de 1L en verre brun

borosilicaté pour l'analyse des produits pharmaceutiques, pesticides et des hormones dissoutes. Avant prélèvement, chaque flacon ou bouteille est rincé trois fois avec l'eau du site. Les échantillons prélevés sont maintenus à 4°C pendant le transport et jusqu'à leur prise en charge au laboratoire.

2.2.2 Echantillonnage intégratif passif des contaminants dans la fraction dissoute

Le principe de l'échantillonnage passif des contaminants dans la fraction dissoute consiste à déployer dans la colonne d'eau un dispositif, en général de petite taille (<10 cm), qui va accumuler au cours du temps les contaminants d'intérêts sur une phase réceptrice adsorbante. Le piégeage des contaminants dans ces outils s'effectue sans avoir besoin de système de pompage ou de quelconque apport d'électricité, puisque le piégeage est conditionné par la diffusion chimique passive jusqu'à l'atteinte d'un équilibre entre le milieu et l'outil. La quantité de contaminant fixée par l'outil sera d'autant plus importante que sa concentration dans le milieu est importante. En connaissant les paramètres contrôlant le piégeage des contaminants comme la période de déploiement, la surface des outils ou les constantes régissant leur cinétique d'accumulation, il est alors possible d'obtenir une concentration de l'espèce d'intérêt moyennée de la période de déploiement de l'outil, généralement comprise entre quelques jours à trois semaines.

Pour échantillonner de la sorte les différents contaminants dans la phase dissoute, deux principaux outils d'échantillonnage intégratifs passifs ont été utilisés, à savoir la Diffusive Gradient in Thin films (DGT®) pour les métaux (Cd, Ni, Pb, Zn, Cr, Cu, As, et Hg) et le Polar Organic Compound Integrative Sampler (POCIS) pour les contaminants organiques (produits pharmaceutiques, pesticides et hormones).

Les DGT ont été achetés chez DGT® Research (Angleterre, <http://www.dgtresearch.com/>), fournisseur de ces échantillonneurs. Cet outil a été développé dans les années 90 par Zhang et Davison, (1995), et est basé sur la diffusion moléculaire des espèces métalliques au travers un gel diffusif et leur piégeage sur une résine, spécifique des métaux ciblés (de type Chelex® pour les métaux cationiques comme le cuivre, de type ferrihydrite pour le piégeage des métaux présent sous formes anioniques comme l'arsenic ou présentant une fonction thiol pour le piégeage du mercure). La diffusion des espèces est régie par la première loi diffusion de Fick qui dépend de l'épaisseur du gel de diffusion, la température du milieu, le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée (dépendant et corrigé de la température du milieu) et la concentration de l'espèce dans le milieu. Après 15 jours de déploiement (dans le cas de cette étude) et dosage des métaux présents dans la phase réceptrice, il est alors possible de revenir à la concentration moyennée sur les 15 jours d'exposition. Il est toutefois nécessaire de préciser que l'utilisation de cet outil ne permet que la diffusion des espèces métalliques sous formes d'ions libres ou de petits complexes inorganiques ou organiques susceptibles de diffuser à travers le gel diffusif (porosité de ~5 nm). La concentration obtenue par la DGT est alors une valeur qui reflète la concentration dissoute dite « labile » de l'élément considéré. Cette labilité est en général très dépendante de l'élément considéré et de son affinité pour la matière organique dissoute par exemple. Pour ce suivi annuel sur le site du Gier, 3 types de DGT ont été utilisées :

- DGT de type Chelex® pour le piégeage des métaux tels que Cd, Ni, Pb, Zn, Cr, Cu ;
- DGT de type ferrihydrite pour l'As ;
- DGT de type 3-Mercaptopropyl pour le Hg.

A chaque période d'exposition, un triplicat de chaque type de DGT a été déployé (Figure 1). Une sonde de température a permis son enregistrement en continu pour correction du coefficient de diffusion adapté à chaque métal.



Figure 1 : DGT fixé sur son support en PVC et système de déploiement utilisé pour déployer les différents types de DGT.

Les POCIS (Polar Organic Compound Integrative Sampler, Figure 2), ont été mis en œuvre pour les pesticides polaires, résidus pharmaceutiques et hormones (Morin et al. 2013). Le fournisseur de ces échantillonneurs est Exposmeter (Suède, <http://www.exposmeter.com/products/passive-samplers-for-water>). Le schéma d'accumulation d'une molécule dans un POCIS suit 3 phases : un régime « intégratif » où l'outil est considéré comme un « puit sans fond » car les molécules s'adsorbent et s'accumulent en fonction du temps sans désorption notable d'un point de vue macroscopique, un régime « curvilinéaire » et un régime « stationnaire » ou « équilibre » qui correspond à un équilibre thermodynamique des molécules entre le milieu aquatique et la phase réceptrice du POCIS. Cette accumulation suit une cinétique du premier ordre et est donc supposée proportionnelle à sa concentration dans l'eau. Dans cette étude, sont mis en œuvre des POCIS de type pharmaceutiques avec une phase HLB, de format rond avec 45cm² de surface. Le système d'exposition des POCIS se compose d'un canister en inox aussi fourni par Exposmeter. Il est présenté dans la Figure 2.



Figure 2 : Triplicat de POCIS installés dans leur canister avant déploiement dans la rivière du Gier.

A chaque déploiement (Figure 3), les DGT et les POCIS ont été installés et fixés selon un transect transversal de la rivière intégrant ses deux rives et sa section médiane, et immergés dans 30 premiers cm de la colonne d'eau. Des systèmes de bouées permettaient de suivre l'évolution de la hauteur d'eau en fonction de l'hydrologie de la rivière.



Figure 3 : Systèmes de déploiement équipés de DGT et POCIS avant leur déploiement dans la rivière du Gier.

2.2.3 Synthèse des échantillons dissous prélevés sur la période

Sur la période étudiée (24/05/2017 au 14/05/2018), 26 échantillons ponctuels d'eau ont été prélevés tous les 15 jours pour l'analyse des métaux, du mercure et des contaminants organiques (Tableau 2). Sur cette même période, 25 déploiements d'échantillonneurs intégratifs passifs (DGT et POCIS) ont été effectués pendant 14 jours. Le tableau 2 récapitule les dates pour chaque types échantillons.

Tableau 2 : Dates de prélèvements des échantillons ponctuels dissous et de déploiement des échantillonneurs intégratifs passifs sur la période du 24/05/2017 au 14/05/2018 sur le Gier.

	Dates des prélèvements ponctuels dissous		Dates de déploiement des EIP	Dates de retrait des EIP
Gier 1	24/05/2017	T1	24/05/2017	07/06/2017
Gier 2	07/06/2017	T2	07/06/2017	21/06/2017
Gier 3	21/06/2017	T3	21/06/2017	05/07/2017
Gier 4	05/07/2017	T4	05/07/2017	19/07/2017
Gier 5	19/07/2017	T5	19/07/2017	02/08/2017
Gier 6	02/08/2017	T6	02/08/2017	16/08/2017
Gier 7	16/08/2017	T7	06/08/2017	30/08/2017
Gier 8	30/08/2017	T8	30/08/2017	13/09/2017
Gier 9	13/09/2017	T9	13/09/2017	27/09/2017
Gier 10	27/09/2017	T10	27/09/2017	11/10/2017
Gier 11	11/10/2017	T11	11/10/2017	25/10/2017
Gier 12	25/10/2017	T12	25/10/2017	08/11/2017
Gier 13	08/11/2017	T13	08/11/2017	22/11/2017
Gier 14	22/11/2017	T14	22/11/2017	06/12/2017
Gier 15	06/12/2017	T15	06/12/2017	19/12/2017
Gier 16	19/12/2017	T16	19/12/2017	03/01/2018
Gier 17	03/01/2018	T17	03/01/2018	17/01/2018
Gier 18	17/01/2018	T18	17/01/2018	31/01/2018
Gier 19	31/01/2018	T19	31/01/2018	14/02/2018
Gier 20	14/02/2018	T20	14/02/2018	28/02/2018
Gier 21	28/02/2018	T21	28/02/2018	14/03/2018
Gier 22	14/03/2018	T22	14/03/2018	28/03/2018
Gier 23	28/03/2018	T23	28/03/2018	13/04/2018
Gier 24	13/04/2018	T24	13/04/2018	25/04/2018
Gier 25	25/04/2018	T25	25/04/2018	14/05/2018
Gier 26	14/05/2018			

2.3. Extraction et analyse des contaminants

2.3.1 Extraction et analyse des contaminants dans les MES

La majeure partie des analyses de MES a été réalisée dans le cadre du réseau de surveillance de l'OSR (métaux et mercure). Le détail de ces analyses et des performances des méthodes est consultable dans le rapport du suivi du réseau (Le Bescond et al., 2018). L'extraction des métaux (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et As) consiste en la minéralisation des MES par une attaque tri-acide (HNO_3 , HCl et HF) suivie par une analyse par ICP-MS selon les méthodes NF ISO 14869-3 (AFNOR, 2017), NF EN ISO 17294-2 (AFNOR, 2016). L'analyse du Hg dans les MES est réalisée par spectrométrie d'absorption atomique selon la méthode EPA 7473 (EPA, 2007).

Les analyses de contaminants organiques obtenus dans la fraction dissoute (en utilisant les échantillonneurs passifs de type POCIS ou dans les échantillons ponctuels) ont été réalisées dans le cadre du programme RSP (financement AFB, Mathon et al., 2021). Des analyses complémentaires de ces mêmes contaminants organiques et sur la même période ont été réalisées sur les MES prélevées dans le Gier. Ces analyses concernaient 20 hormones diéthylstilbestrol, bêta-estradiol, alpha-estradiol, 17-alpha-éthinyloestradiol, diénestrol, estrone, estriol, androstènedione, épitestostérone, testostérone, androstérone, norethindrone, levonorgestrel, progestérone, médroxyprogestérone, cortisone, cortisol, drospirénone, megestrol acétate, dexaméthasone ; et de contaminants multi-urbains regroupant des pesticides et des pharmaceutiques (antibiotiques, bêtabloquants, anti-inflammatoires, etc.) : metformine, paracétamol, dichloroaniline, métronidazole, théophylline, atrazine, déséthyl atrazine, desisopropyl atrazine, simazine, isoproturon, DCPMU, diméthoate, naproxène, diuron, carbamazépine, pirimicarbe, salbutamol, carbamazépine époxyde, sulfaméthoxazole, kétoprofène, lamotrigine, imidaclopride, propranolol, cyclophosphamide, aténolol, métoprolol, nordiazépam, sotalol, amitriptyline, venlafaxine, acide niflumique, diazépam, ozaxépam, triméthoprime, diclofénac, acétylsulfaméthoxazole, norfluoxétine, alprazolam, fluoxétine, acide fénofibrique, acébutolol, fénofibrate, bezafibrate, amisulpride, céliprolol, flécainide, clindamicyne, irbesartan, érythromycine, clarithromycine, azithromycine, mécoprop, gemfibrozil, furosémide.

Pour l'analyse des contaminants organiques, les échantillons ont été préalablement extraits par technique QuEChERS¹ puis purifiés par d-SPE puis congelés (-18°C) avant leur analyse selon la méthode décrite dans la partie 2.3.4. Le synoptique des méthodes d'extraction et de purification sont disponibles en annexes (Annexes 5 et 6).

2.3.2 Conditionnement, extraction et purification des échantillons d'eau

Les échantillons d'eau destinés à l'analyse des métaux (sauf Hg) ont été filtrés sous hotte à flux laminaire pour limiter les risques de contamination de l'échantillon. Environ 50 mL de l'échantillon ont été filtrés à l'aide d'un filtre PVDF (0,45 μm) sur une unité de filtration en polypropylène (PP) préalablement lavé à l'acide nitrique. L'échantillon filtré a été conditionné par l'ajout d'acide nitrique Suprapur à 0,5% v/v et placé à 4°C avant analyse.

¹ Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe

Les échantillons destinés à l'analyse du mercure dissous ont été filtrés sous hotte à flux laminaire (~500 mL) via l'utilisation de filtres téflon® 0,45 µm. Les échantillons filtrés ont été acidifiés avec de l'acide chlorhydrique Suprapur à 0,5% v/v et conditionnés dans des bouteilles en téflon à 4 °C avant leur analyse.

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

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

L'extraction des hormones est réalisée à partir de 250 mL des échantillons d'eau filtrée. Après conditionnement des cartouches OASIS HLB (Waters, 6 mL, 500 mg), l'échantillon est percolé à un débit de 15 mL/min. Après une étape de rinçage avec un mélange acétate d'éthyle/méthanol (75/25, v/v), les cartouches sont séchées sous azote, puis éluées avec 6 mL d'un mélange acétate d'éthyle/méthanol (75/25, v/v). Les extraits obtenus sont évaporés à sec sous azote puis repris dans 1 mL d'un mélange heptane/dichlorométhane (50/50 v/v). Une étape de purification est ensuite réalisée sur cartouche Florisil® (1g, 6 mL), Les cartouche sont d'abord activées avec 5 mL d'un mélange heptane/dichlorométhane (50/50, v/v). Les extraits sont ensuite ajoutés sur les cartouches et élués à l'aide de 6 mL d'un mélange acétone/heptane (75/25 v/v) puis par 5 mL de méthanol. L'extrait obtenu après la purification est évaporé à sec sous flux d'azote puis repris avec 200 µL d'un mélange eau/méthanol (65/35, v/v) puis congelés (-18°C) avant leur analyse.

2.3.3 Extraction des contaminants piégés par les échantillonneurs intégratifs passifs

Les 3 types de DGT ont été démontées en salle blanche sous hotte à flux laminaire pour récupérer les résines réceptrices. Chacune des résines est placée dans un tube en polypropylène (PP) de 5 mL. Les résines des DGT 3-mercaptopropyl destinées au piégeage du mercure ne subissent aucun traitement et sont directement mises de côté à 4°C avant leur analyse. Les résines des DGT Chelex et Ferrihydrites subissent une extraction d'au moins 24 heures dans un volume de 2,5 mL d'une solution 1M d'acide nitrique Suprapur.

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

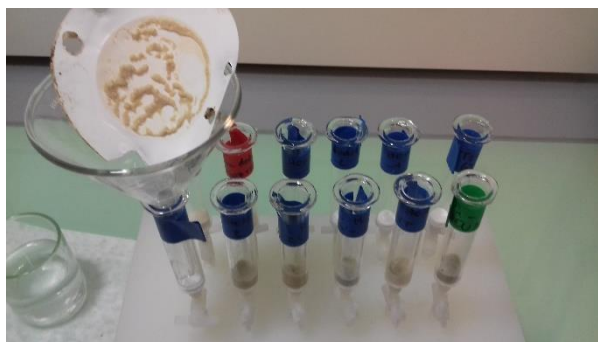


Figure 4 : Récupération de la phase HLB à l'aide d'un manifold avec les cartouches en verre

2.3.4 Analyse des contaminants dans les échantillons dissous et les extraits d'échantillonneurs passifs

L'analyse des métaux (Cd, Ni, Pb, Zn, Ni, Cr, Cu et As) dans les échantillons ponctuels dissous ainsi que dans les éluats des résines DGT a été réalisée par ICP-MS (X séries II, Thermo Electron) selon la méthode NF EN ISO 17294 (AFNOR, 2016). Leur concentration est déterminée après calibration externe avec une correction de la dérive de l'appareil par l'utilisation d'étalons internes. Les limites de quantification dans les échantillons ponctuels dissous et dans l'eau via les DGT, en prenant en compte la durée de déploiement, l'épaisseur du gel et une température de 25°C, sont données en annexe (Annexe 2).

L'analyse du mercure dans les échantillons ponctuels dissous a été réalisée par spectrométrie de fluorescence atomique (Mercur, Analytikjena) selon la méthode US-EPA Standard Method 1631 (EPA, 2002). La limite de quantification de cette méthode est de 0,25 ng/L.

La quantité de mercure piégée dans les résines des DGT 3-mercaptopropyl a été directement déterminée en analysant la résine de la DGT par spectrométrie d'absorption atomique (AAS, Direct Mercury Analyser, DMA80, Milestone) (EPA, 2007). La limite de quantification prenant en compte l'épaisseur du gel, les 14 jours de déploiement, une température moyenne de 25°C est de 0,04 ng/L de mercure dissous.

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

Les traceurs deutérés, ajoutés avant la SPE, ont permis de vérifier la robustesse du protocole analytique et de détecter d'éventuels effets de matrice. Les concentrations mesurées ont été systématiquement corrigées par rapport au rendement d'extraction de ces composés deutérés. Dans chaque série d'extraction/analyse : un blanc d'extraction a été réalisé. Il permet de vérifier l'absence de contamination pendant tout le processus d'extraction/analyse.

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

Ces protocoles analytiques ont permis d'obtenir des concentrations en micropolluants robustes, avec de faibles limites de quantification (Annexes 3 et 4).

3. RESULTATS

Les analyses de métaux (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb et Hg) et des contaminants organiques ont été réalisées dans tous les échantillons prélevés sur la période de MES, ponctuels dissous et dans les échantillonneurs intégratifs passifs. Dans ce rapport final, nous proposons de présenter quelques exemples typiques des divers comportements que nous avons retrouvé pour les métaux et les contaminants organiques, ainsi qu'une synthèse globale pour tous les contaminants.

3.1. Dynamique des concentrations particulières en éléments traces métalliques dans le Gier pendant une année : exemple du mercure et de l'arsenic

Les concentrations en Hg et en As particulaire présentent de faibles fluctuations (facteur ~ 2) sur la période annuelle étudiée dans le Gier. Ainsi, sur la période étudiée, les concentrations ont varié de 0,22 à 0,55 mg/kg pour le mercure et de 38,4 à 82,3 mg/kg pour l'arsenic (Figure 5). Pour l'arsenic, les concentrations particulières sont plus faibles en conditions de forts débits (deuxième partie de l'année) qu'en période de faibles débits (première partie de l'année), suggérant un apport de particules terrigènes moins enrichies en arsenic lors des périodes de forts débits/crués. Ceci n'est pas observé pour les concentrations en Hg particulaire, suggérant que ces concentrations sont moins contrôlées par le débit, mais probablement par d'autres facteurs encore non considérés à ce jour.

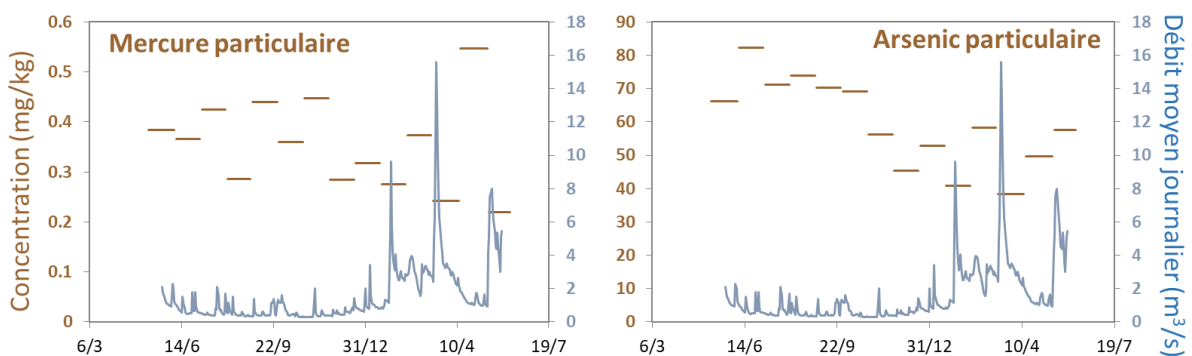


Figure 5 : Concentrations en mercure et en arsenic dans les MES collectées par piège à particules sur le site du Gier du 09/05/2017 au 07/06/2018. La courbe bleue représente les débits liquides moyens journaliers dans le Gier (La courbe des concentrations en MES au cours du temps est disponible en annexe 3).

3.2. Dynamique des concentrations en contaminants organiques particuliers dans le Gier pendant une année

Contrairement aux éléments traces métalliques, les contaminants organiques analysés dans les MES du Gier n'ont pas été quantifiés (<LQ) dans tous les échantillons. Ainsi, nous avons fait le choix de traiter par la suite, et notamment pour le calcul des flux particuliers, les substances qui avaient été quantifiées dans au moins 50% des échantillons. Ainsi, seulement 30% des hormones (6 sur 20), et près de 60% des pesticides et produits pharmaceutiques (34 sur 57) ont été quantifiés dans au moins 50% des MES du Gier sur la période étudiée (Tableau 1).

Tableau 3 : Fréquence de quantification des hormones, produits pharmaceutiques et pesticides dans les MES prélevés dans le Gier du 09/05/2017 au 07/06/2018. Les substances surlignées en vert ont été quantifiées dans au moins 50% des échantillons.

Famille	Substance	FQ
Hormones	Megestrol acetate	57%
	Epitestosterone	86%
	Estrone	93%
	17-alpha-ethinylestradiol	0%
	Alpha-estradiol	29%
	Androsterone	0%
	Beta-estradiol	0%
	Cortisol	7%
	Cortisone	29%
	Dexaméthasone	0%
	Dienestrol	0%
	Diethylstilbestrol	0%
	Drospirenone	7%
	Estriol	7%
	Levonorgestrel	0%
	Medroxyprogesterone	0%
	Norethindrone	0%
	Androstenedione	100%
	Progesterone	100%
	Testosterone	100%

Famille	Substance	FQ
Pharmaceutiques/pesticides	Amisulpride	100%
	Amitriptyline	100%
	Atrazine	100%
	Celiprolol	100%
	Clarithromycine	100%
	Cyclophosphamide	21%
	DCPMU	100%
	Diazepam	86%
	Diuron	100%
	Erythromycine	79%
	Flecainide	100%
	Gemfibrozil	0%
	Irbesartan	100%
	Isoproturon	43%
	Lamotrigine	100%
	Mecoprop	0%
	Metoprolol	100%
	Metronidazole	14%
	Norfluoxétine	93%
	Paracétamol	100%
	Pirimicarbe	7%
	Propranolol	100%
	Salbutamol	0%
	Simazine	64%
	Sotalol	100%
	Venlafaxine	100%
	3,4-Dichloroaniline	36%

Famille	Substance	FQ
Pharmaceutiques/Pesticides	Acébutolol	100%
	Acetylsulfaméthoxazole	14%
	Acide Fénofibrique	100%
	Acide Niflumique	93%
	Alprazolam	29%
	Aténolol	93%
	Atrazine-deisopropyl	0%
	Atrazine-desethyl	0%
	Azithromycine	57%
	Bézafibrate	7%
	Carbamazépine	100%
	Carbamazépine-epoxyde	14%
	Ciprofloxacine	0%
	Clindamycine	100%
	Diclofénac	100%
	Diméthoate	0%
	Fénofibrate	100%
	Fluoxétine	100%
	Furosémide	36%
	Imidaclopride	29%
	Ketoprofène	0%
	Metformine	100%
	Naproxène	0%
	Nordazepam	36%
	Norfloxacine	0%
	Ofloxacine	0%
	Oxazepam	100%
Sulfaméthoxazole	71%	
Théophylline	100%	
Triméthoprime	100%	

Parmi l'ensemble des contaminants organiques analysés, nous proposons quelques exemples illustrant les dynamiques des concentrations dans les MES. Les exemples proposés sont des substances systématiquement quantifiées (Figure 6), et représentatives de plusieurs familles de substances : l'atrazine et le diuron (herbicides), le paracétamol (antalgique) et la progestérone (hormone stéroïdienne). Pour l'atrazine, les concentrations sont faibles et comprises entre 0,24 et 0,45 µg/kg sans présenter une quelconque relation avec les débits. Pour le diuron, les concentrations sont beaucoup plus variables et sont comprises entre 2,51 et 22,1 µg/kg. La dynamique des concentrations en diuron dans les MES montre des niveaux relativement stables et faibles (5,25 ± 1,75 µg/kg) pendant la majeure partie de l'année. En revanche, les concentrations montrent une nette augmentation entre le 25 octobre 2017 et le 16 janvier 2018 (11,1, 22,1 et 10,8 µg/kg). Pour le paracétamol, les concentrations sont comprises entre 1,30 et 22,1 µg/kg et semblent être les plus élevées lors de

l'augmentation des débits et de leur usage potentiellement plus élevé entre janvier et mars 2018. Pour la progestérone, les concentrations sont très variables (6,95 à 73,9 µg/kg) et ne semblent pas montrer de tendance particulière avec la saison ou les débits.

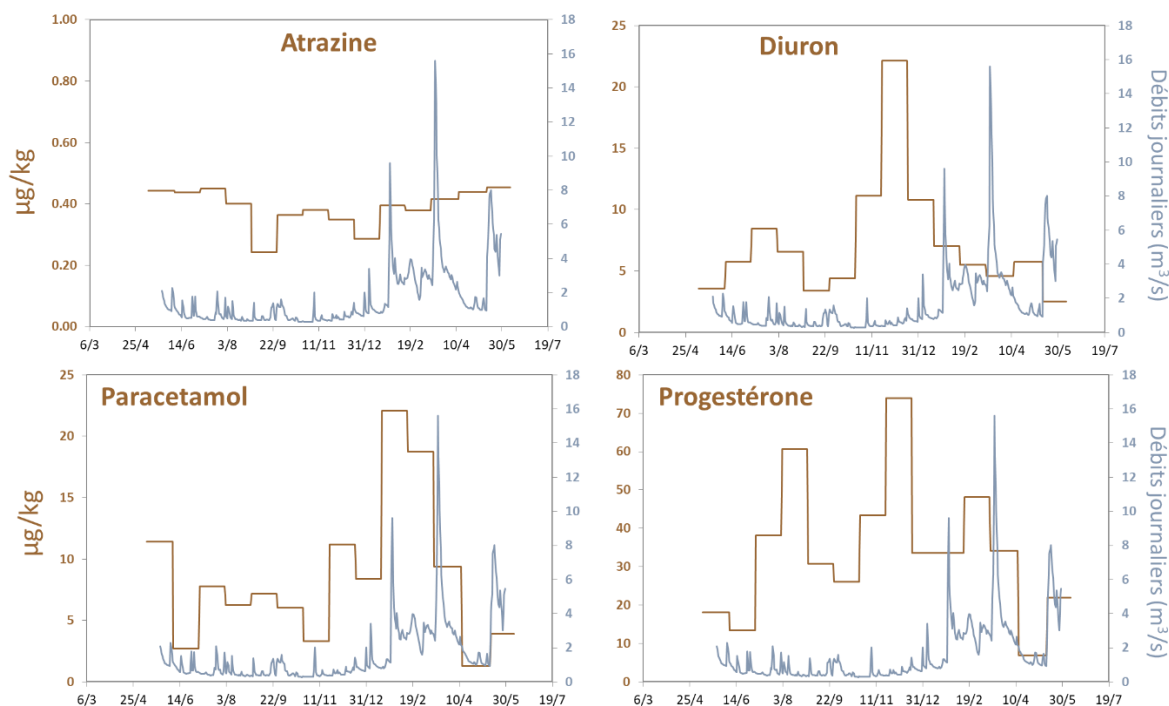


Figure 6 : Concentrations en atrazine, diuron, paracétamol et progestérone dans les MES collectées par piège à particules sur le site du Gier du 09/05/2017 au 07/06/2018. La courbe bleue représente les débits liquides moyens journaliers dans le Gier.

3.3. Dynamique des concentrations en contaminants dissous dans le Gier pendant une année

3.3.1 Concentrations dissoutes en métaux traces

Les concentrations en Hg dissous dans les échantillons ponctuels sont faibles et relativement stables pour la première moitié du suivi temporel (du 24/05/2017 au 19/12/2017), avec des concentrations fluctuant entre 0,5 et 1,0 ng/L (Figure 7). Ce niveau relativement constant est à mettre en regard de l'hydrologie, avec des débits relativement faibles sur cette première période du suivi (<2,3 m³/s ; Figure 5). Cette période est suivie par une forte augmentation des concentrations en Hg dissous en lien avec le premier pic de crue (9,6 m³/s le 27/01/2017). Les concentrations en Hg dissous atteignent ainsi 5,63 ng/L le 31/01/2018, suggérant un lessivage des dépôts secs atmosphériques de Hg déposés sur le bassin versant lors de la première période de faible débit. Les concentrations en Hg dissous diminuent ensuite rapidement pour atteindre une concentration de 0,79 ng/L le 28/02/2018. Pour la fin du suivi annuel, caractérisée par des débits soutenus et deux pics de crue majeurs (15,6 m³/s le 18/03/2018 et 7,8 m³/s le 17/05/2018), les concentrations en Hg dissous ponctuels restent relativement faibles et constantes (0,70 à 1,39 ng/L). Cela suggère que lors des premières précipitations du 27/01/2018, les

dépôts atmosphériques de Hg sur le bassin versant ont été en grande partie lessivés, ne permettant pas de déceler à nouveau une augmentation de Hg dissous lors des précipitations qui sont intervenus dans les deux mois après celui-ci.

Concernant les concentrations en Hg dissous « labile » obtenues par l'utilisation d'EIP (DGT), les concentrations sont du même ordre de grandeur que dans la fraction dissoute des prélèvements ponctuels (0,37 à 7,17 ng/L ; Figure 7 7). Néanmoins, selon les périodes, la dynamique temporelle est différente de celle obtenue pour les échantillons ponctuels. Ces différences sont liées au cycle biogéochimique du mercure et à la configuration de la DGT utilisée. En effet, dans certaines conditions (faible débit, photopériode importante, faible charge en MES) la DGT capte le Hg gazeux dissous libéré dans la colonne d'eau (produit par photo-réduction). Ce piégeage de Hg gazeux dissous aurait pour conséquence une surestimation de la concentration en Hg dissous dans le cours d'eau. Pour plus de détails, ces résultats ont été récemment publiés par Bretier et al. (2020).

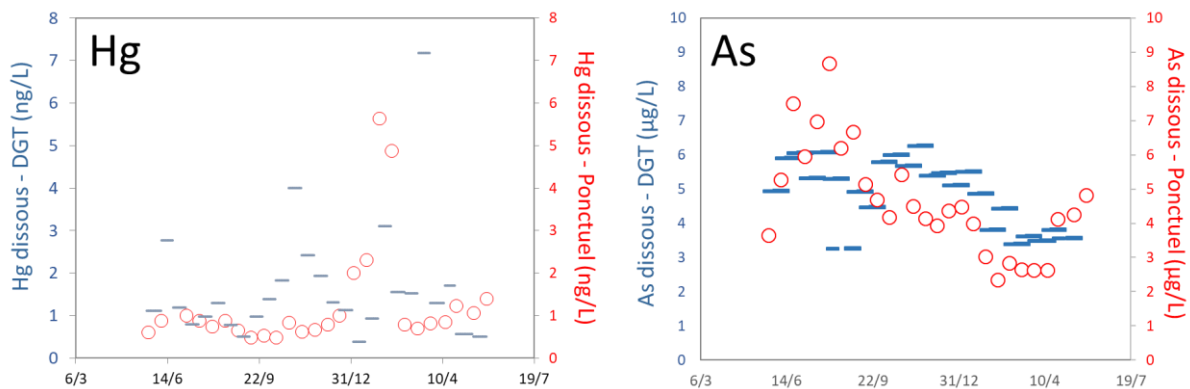


Figure 7 : Concentration en mercure et arsenic dissous obtenues par échantillonnage passif - DGT (traits bleu - périodes de 15 jours) et par prélèvements ponctuels (points rouges - tous les 15 jours) sur le site du Gier du 09/05/2017 au 07/06/2018.

Les concentrations en As dissous dans les échantillons ponctuels prélevés tous les 15 jours varient de 2,35 à 8,67 µg/L (Figure 7). Plus précisément, les concentrations en As dissous montrent une rapide augmentation entre le 24/05/2017 (3,65 µg/L) et le 12/08/2017 (8,67 µg/L). Suite à cette augmentation, les concentrations suivent une décroissance au cours du temps pour atteindre 2,35 µg/L le 14/02/2018, qui est suivie par une légère augmentation pour les derniers points du suivi, atteignant 4,83 µg/L le 28/05/2018. En mettant en regard ces concentrations en fonction des débits moyens journaliers, nous notons que les concentrations les plus élevées sont observées lorsque les débits sont faibles, alors que les concentrations les plus faibles sont mesurées lorsque les débits augmentent (Figure 8).

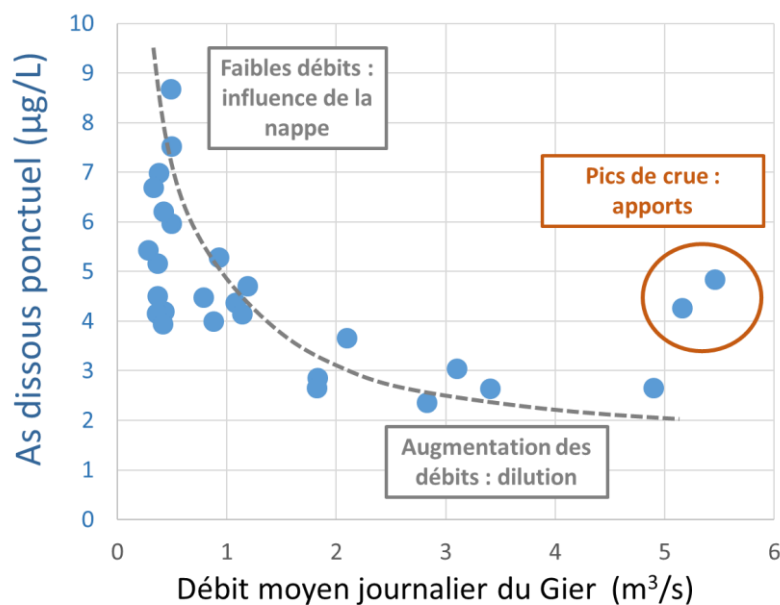


Figure 8 : Concentrations en As dissous après prélèvement ponctuel en fonction du débit du Gier pour la période du 24/05/2017 au 28/05/2018.

Comme suggéré dans différentes études (e.g. Masson et al., 2007), ce comportement serait lié à l'influence des eaux de nappe enrichies en As sur les concentrations en As dissous de la rivière présentant un faible volume d'eau (étiage), alors que ces concentrations seraient rapidement diluées dès l'augmentation des débits pour atteindre des valeurs de l'ordre de ~ 3 $\mu\text{g/L}$. Toutefois, pour deux échantillons prélevés pour des débits supérieurs à $5 \text{ m}^3/\text{s}$, les concentrations sont plus élevées avec 4,26 et 4,83 $\mu\text{g/L}$. Ceci peut suggérer le lessivage de sols ou de zones contaminées au-delà d'un certain débit.

Les concentrations en As dissous « labile » obtenues par EIP suivent une tendance similaire à celle obtenue après prélèvements ponctuels. Ces concentrations sont également du même ordre de grandeur, variant de 3,25 à 6,25 $\mu\text{g/L}$. La relation entre les concentrations en As dissous obtenues par EIP en fonction des concentrations en As dissous des échantillons ponctuels présente une pente de 0,93 (Figure 9). Les légères différences sont probablement liées à la temporalité des deux modes de prélèvements, à savoir des échantillons ponctuels qui reflètent une concentration à un instant donné d'une journée alors que les concentrations obtenues par EIP intègrent en continu la variabilité des concentrations sur deux semaines.

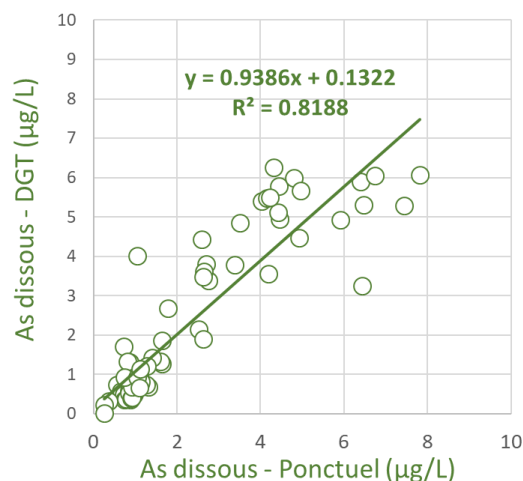


Figure 9 : Concentrations en As dissous obtenues par échantillonnage passif - DGT (période de 15 jours) en fonction des concentrations en As dissous ponctuels (moyennes des deux échantillons ponctuels encadrant la période déploiement des DGT) sur le site du Gier entre le 24/05/2017 et le 28/05/2018.

3.3.2 Concentrations dissoutes en contaminants organiques

Les concentrations en contaminants organiques dans les extraits de POCIS n'ont pas été systématiquement quantifiées (<LQ pour certains échantillons). A nouveau, nous avons fait le choix d'exploiter uniquement les substances qui ont été quantifiées dans au moins 50% des échantillons (Tableau 4). En raison des faibles niveaux de quantification (<50%, données non présentées) dans les échantillons ponctuels dissous pour les substances organiques, nous avons fait le choix de considérer uniquement les concentrations obtenues après échantillonnage passif intégratif (POCIS). Les fréquences de quantification étaient généralement plus élevées dans cette fraction dissoute que dans les MES. Ainsi, près de 88% des produits pharmaceutiques et pesticides ont été quantifiés dans plus de 50% des échantillons, mais seulement près de 40% des hormones.

Tableau 4 : Fréquence de quantification des hormones, produits pharmaceutiques et pesticides dans la fraction dissoute après échantillonnage passif intégratif passif (POCIS), dans le Gier du 09/05/2017 au 07/06/2018. Les substances surlignées en vert ont été quantifiées dans au moins 50% des échantillons.

Famille	Substance	FQ
Hormones	Megestrol acetate	0%
	Epitestosterone	0%
	Estrone	0%
	17-alpha-ethinylestradiol	0%
	Alpha-estradiol	88%
	Androsterone	0%
	Beta-estradiol	96%
	Cortisol	100%
	Cortisone	96%
	Dexamethasone	0%
	Dienestrol	0%
	Diethylstilbestrol	69%
	Drospirenone	0%
	Estriol	0%
	Levonorgestrel	0%
	Medroxyprogesterone	0%
	Norethindrone	0%
	Androstenedione	100%
	Progesterone	62%
	Testosterone	69%

Famille	Substance	FQ
Pharmaceutiques/pesticides	Amisulpride	50%
	Amitriptyline	0%
	Atrazine	100%
	Clarithromycine	100%
	Cyclophosphamide	100%
	Diazepam	100%
	Diuron	100%
	Erythromycine	100%
	Gemfibrozil	100%
	Irbesartan	50%
	Isoproturon	100%
	Lamotrigine	50%
	Mecoprop	81%
	Metoprolol	100%
	Metronidazole	100%
	Norfluoxetine	0%
	Paracetamol	100%
	Pirimicarbe	100%
	Propranolol	100%
	Salbutamol	100%
Simazine	100%	
Sotalol	100%	
Venlafaxine	100%	
3,4-Dichloroaniline	100%	

Famille	Substance	FQ
Pharmaceutiques/pesticides	Acébutolol	100%
	Acetylsulfaméthoxazole	100%
	Acide Fénofibrique	19%
	Acide Niflumique	31%
	Alprazolam	100%
	Aténolol	100%
	Atrazine-deisopropyl	96%
	Atrazine-desethyl	96%
	Azithromycine	100%
	Bézafibrate	100%
	Carbamazepine	100%
	Carbamazépine-époxyde	100%
	Ciprofloxacine	100%
	Clindamycine	100%
	Diclofénac	100%
	Diméthoate	100%
	Fénofibrate	0%
	Fluoxétine	0%
	Furosémide	100%
	Imidaclopride	100%
	Ketoprofène	100%
	Metformine	100%
	Naproxène	100%
	Nordazepam	100%
	Norfloxacine	88%
	Ofloxacine	100%
Oxazepam	100%	
Sulfaméthoxazole	100%	
Théophylline	100%	
Triméthoprime	100%	

Comme avec les MES, nous avons fait le choix de présenter les concentrations pour quelques substances modèles (Figure 10) : atrazine et diuron (herbicides), paracétamol (antalgique) et progestérone (hormone stéroïdienne). Pour l'atrazine et le paracétamol, les concentrations augmentent avec l'augmentation des débits. Ces concentrations varient de 0,5 à 19 ng/L pour l'atrazine et de 2 à 237 ng/L pour le paracétamol. Cette augmentation suggère un lessivage des sols et des apports vers la rivière, probablement diffus, non négligeables en période humide. Le diuron présente des concentrations élevées pendant deux périodes distinctes : en période estivale avec un pic à 32 ng/L et pendant la période de hautes eaux avec un pic à 18 ng/L. Entre ces deux périodes, les concentrations varient de 5 à 10 ng/L. Pour la progestérone, les concentrations sont très faibles (< 0,010 ng/L) et proches des limites de quantification (0,001 ng/L). Les concentrations semblent toutefois être plus élevées pendant la période de faibles débits (0,008 à 0,009 ng/L), et plus faibles pendant les débits les plus élevés (0,003 à 0,006 ng/L), suggérant une dilution pendant les hautes eaux.

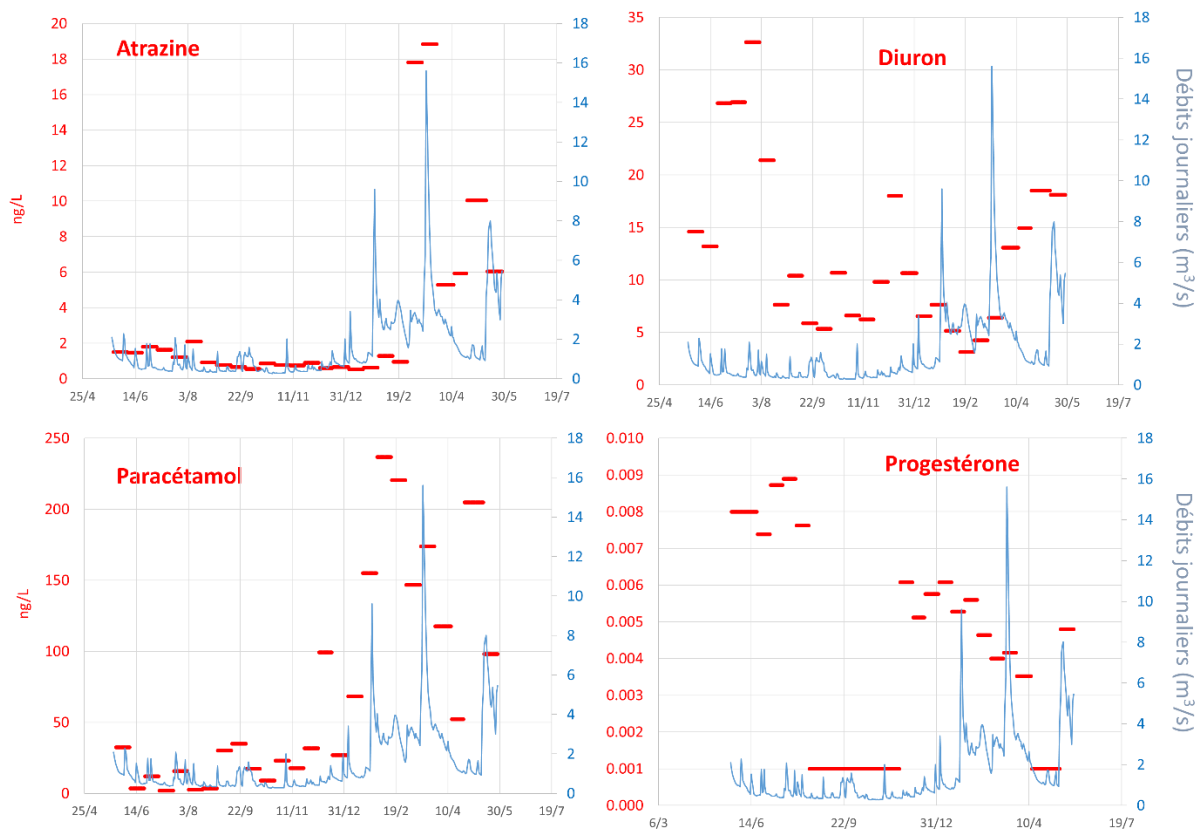


Figure 10 : Concentrations en atrazine, diuron, paracétamol et progestérone dissous obtenues par POCIS sur le site du Gier du 09/05/2017 au 07/06/2018. Les débits journaliers de la période sont reportés en bleu.

3.4. Contributions relatives des flux dissous et particulaires des contaminants

A partir de ces données de concentrations en contaminants dans les fractions dissoutes et particulaires obtenues de manière intégrative pour une année complète sur le site du Gier, nous avons calculé des flux de contaminants, afin de déterminer la contribution relative de chacune de ces deux fractions au flux total de contaminants. Pour ce faire, nous avons tout d'abord calculé les flux d'eau et de MES journaliers à partir des débits moyens journaliers et des concentrations en MES moyennes journalières (cf. Poulier et al. 2019).

Les flux d'eau journaliers sur le Gier n'excèdent pas $0,3 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{j}$ entre mai 2017 et fin décembre 2017. Ces flux d'eau atteignent des pics de $0,8 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{j}$, $1,3 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{j}$ et $0,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{j}$ lors des trois pics de débits enregistrés en janvier, mars et mai 2018 (Figure 11). Sur cette période annuelle, le flux cumulé d'eau totalisent $0,051 \text{ km}^3$. Pour les MES, les flux journaliers n'ont pas dépassé 18 t, et ont atteint 31 t, 48 t et 90 t lors des pics de débit en janvier, mars et mai 2018 (Figure 11). A titre comparatif, la moyenne inter-annuelle journalière des flux de MES dans le Gier est de 22 t/j (Thollet et al. 2018). Enfin, sur cette période annuelle, les flux cumulés de MES sont de 862 t.

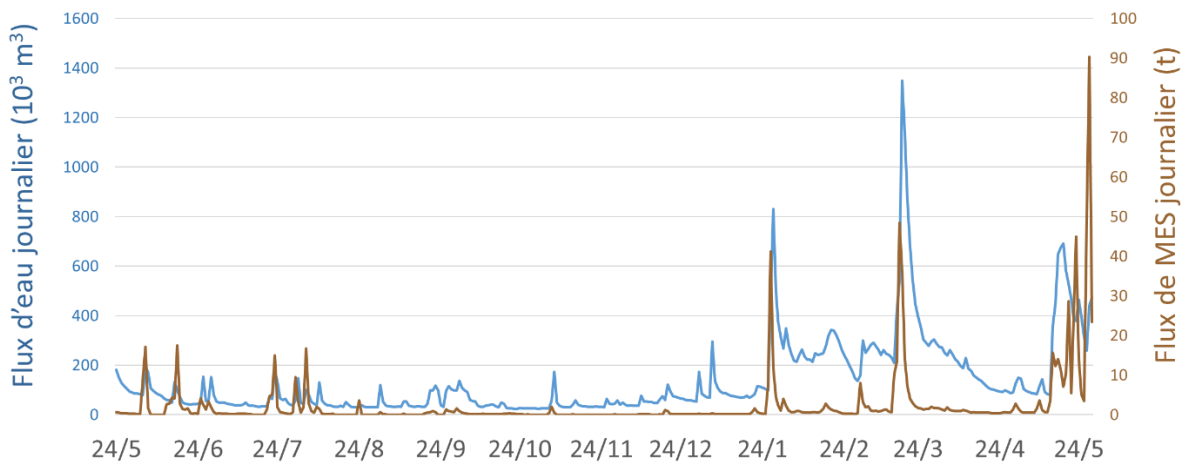


Figure 11 : Flux d'eau ($10^3 \text{ m}^3/\text{j}$) et de MES (t/j) sur le site du Gier entre le 24/05/2017 et le 28/05/2018.

A partir de ces flux journaliers d'eau et de MES dans le Gier pour cette période annuelle, nous avons appliqué les concentrations particulières et dissoutes des contaminants pour calculer les flux journaliers quotidiens et cumulés sur l'année pour les deux fractions. Plus précisément, pour la fraction particulaire, les concentrations en contaminants intégrées dans le temps via le prélèvement des MES du piège à particules sur une période d'un mois ont été appliquées aux 30 flux journaliers de MES correspondants. Pour la fraction dissoute, en fonction de la méthode de prélèvement (ponctuel uniquement pour les métaux ou par EIP), la moyenne des deux concentrations dissoutes ponctuelles ou de la concentration moyenne obtenue par EIP ont été appliquées aux 14 jours de flux d'eau correspondants.

Les résultats obtenus montrent des flux journaliers en Hg particulaire fluctuant de 3 à 20000 mg/j (Figure 12). Pour la fraction dissoute, malgré des disparités entre les concentrations en Hg obtenues par prélèvement ponctuel et celles obtenues par EIP, les flux journaliers présentent des tendances similaires, fluctuant entre 11 et 8725 mg de Hg/j. Pour As, les flux particuliers journaliers fluctuent entre 328 g/j à plus de 5 kg/j. Pour le dissous, les flux obtenus par échantillonnage ponctuel ou par EIP sont très similaires et varient entre 93 g/j et 4,8 kg/j.

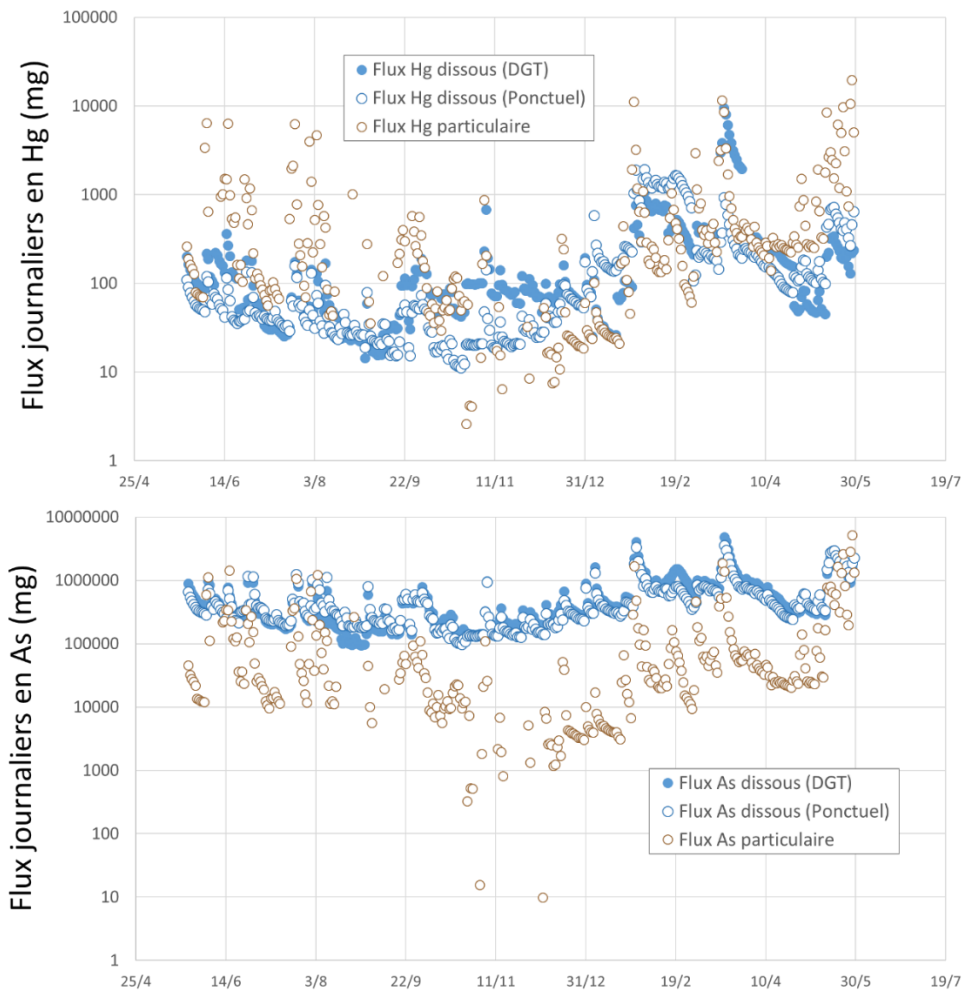


Figure 12 : Flux journaliers en Hg et As dans les fractions dissoutes et particulaires dans le Gier entre le 24/05/2017 et le 25/05/2018.

Pour les contaminants organiques présentés (atrazine, diuron, paracétamol et progestérone), le calcul de ces flux journaliers (Figure 13) a été réalisé avec les concentrations dissoutes obtenues par EIP (POCIS), en raison des faibles fréquences de quantification dans les échantillons dissous ponctuels. Pour l’atrazine, les flux journaliers les plus élevés sont obtenus pour la fraction dissoute, allant de 17 mg/j en période d’été à 327 000 mg/j lors du pic de crue de mars 2018. Les flux particulaires d’atrazine sont très faibles avec des flux journaliers inférieures à 100 mg/j. De façon similaire à l’atrazine, les flux journaliers de diuron sont majoritairement apportés par la fraction dissoute (de 160 à 12 600 mg/j), avec des augmentations moins marquées lors des trois pics de débit. Les flux particulaires de diuron fluctuent quant à eux de 1 à 600 mg/j. Pour le paracétamol, les flux journaliers sont majoritairement apportés par la fraction dissoute, fluctuant de 66 à 23 000 mg/j. Les flux particulaires sont compris entre 80 et 18 000 mg/j, avec des courtes périodes à l’été pour lesquelles ces flux sont supérieurs à ceux relevés dans la fraction dissoute. Pour finir, l’exemple de la progestérone montre que les flux journaliers sont principalement expliqués par la fraction particulaire avec des flux fluctuant entre 1,2 et 5000 mg/j, contre des flux oscillant entre 1 et 5,6 mg/j dans la fraction dissoute.



Figure 13 : Flux journaliers en atrazine, diuron, paracétamol et progestérone dans les fractions dissoutes et particulaires dans le Gier entre le 24/05/2017 et le 25/05/2018.

En additionnant les flux de chacun de ces contaminants dans les deux fractions, dissoute et particulaire, il est possible de proposer un bilan des flux totaux exportés par le Gier sur une année (de fin mai 2017 à fin mai 2018). Pour Hg et As, nous avons effectué cette approche en utilisant les deux types de prélèvements (ponctuels versus par EIP) utilisés pour déterminer les contaminants dans la fraction dissoute, afin de les comparer.

Sur la période étudiée, les flux de Hg particulaires sont de 246 g/an (Figure 14). Selon la méthode d'échantillonnage employée, les flux annuels en Hg dissous sont de 80 g/an (ponctuel) et de 110 g/an (échantillonnage passif). Ces flux en Hg dissous ne diffèrent que de 30% malgré des biais liés à l'outil. Et ces résultats n'altèrent pas l'information majeure, à savoir que le flux annuel de Hg est principalement représenté par la fraction particulaire (69% à 75% ; Figure 14). Pour As, les flux annuels sont bien plus élevés que les flux de Hg, avec des flux totaux de 240 kg/an à 260 kg/an selon la méthode d'échantillonnage (ponctuel ou EIP, respectivement). Pour la fraction dissoute, quelle que soit la méthode d'échantillonnage choisie, le flux en As dissous annuel ne diffère que de 10% (192 à 213 kg/an). Une des informations majeures à retenir est que, contrairement à Hg, le flux annuel d'As sur une année dans le Gier est principalement expliqué par la fraction dissoute (80 à 82% ; Figure 14).

Pour les contaminants organiques et plus précisément, pour les quatre molécules modèles présentées (atrazine, diuron, paracétamol et progestérone), les flux totaux et les contributions relatives des fractions dissoutes et particulaires sont très contrastées (Figure 14). Ainsi les flux annuels totaux sont de 6,6 kg de paracétamol, de 567 g pour le diuron, de 328 g pour l'atrazine et de 42 g pour la progestérone.

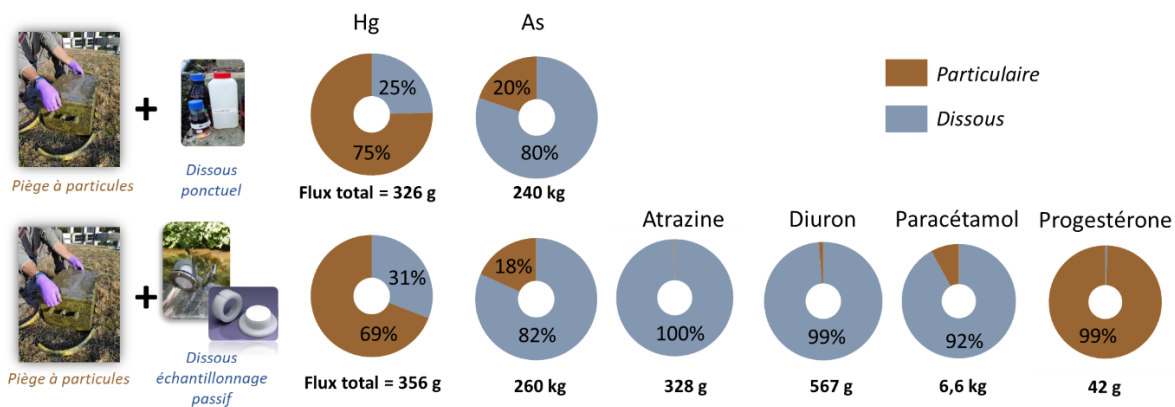


Figure 14 : Contributions relatives des fractions dissoutes et particulaires aux flux de Hg, As, atrazine, diuron, paracétamol et progestérone sur le site du Gier pour la période du 24/05/2017 au 25/05/2018.

D'un point de vue des contributions relatives des fractions dissoutes et particulaires à l'échelle d'une année, les flux sont majoritairement transportés sous forme particulaire pour la progestérone (99%), alors qu'ils sont majoritairement effectués dans la fraction dissoute pour l'atrazine (100%), le diuron (99%) et le paracétamol (92%).

De façon similaire, nous avons effectué un bilan des contributions relatives pour l'ensemble des contaminants analysés et quantifiés au moins à 50% dans une des deux fractions (Figure 15). Ainsi, excepté pour As avec une contribution de la fraction particulaire à 20%, les flux de la majorité des métaux traces (Cr, Pb, Co, Hg, Cd, Cu, Zn et Ni) s'expliquent par la fraction particulaire, avec des contributions allant de 98% (Cr) à 52% (Ni). De même pour les hormones, les contributions de la fraction particulaire sont majoritaires et varient de 98% (estrone) à 53% (cortisone) ; excepté pour le cortisol qui a une contribution majoritaire de la fraction dissoute (92%). En revanche, pour les médicaments et les pesticides, les flux annuels s'effectuent principalement dans la fraction dissoute, même si certaines substances présentent des comportements contrastés avec des flux majoritaires dans la fraction particulaire : fénobibrate (99%). Ainsi, il convient de ne pas sous-estimer la part du dissous dans les flux de contaminants et qu'il est nécessaire d'évaluer précisément quels sont les types de substances pour lesquelles cette fraction est à ne pas négliger.

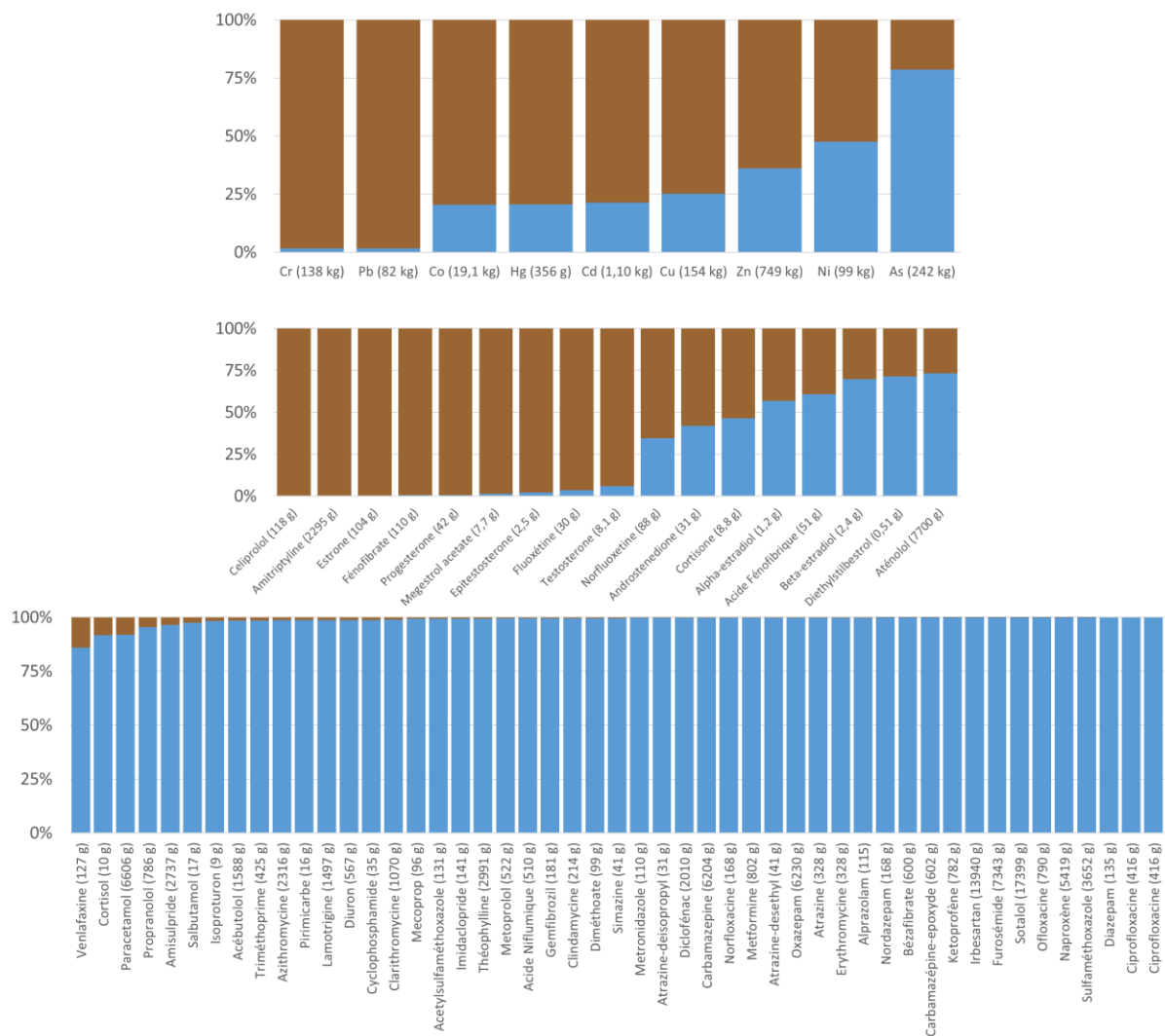


Figure 15 : Contributions relatives des flux particulaires (marron) et dissous (bleu) annuels pour les métaux et contaminants organiques pour la période du 24/05/2017 au 25/05/2018 dans le Gier. Les flux totaux sur cette même période sont indiqués entre parenthèses.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce rapport propose un bilan annuel des flux de contaminants dans les fractions particulaires et dissoutes d'un large panel de contaminants sur le Gier. Alors que le prélèvement des MES ont été réalisés de manière intégrative (piège à particules) et en routine dans le cadre du suivi OSR, nous avons proposé deux alternatives pour échantillonner les contaminants dans la phase dissoute, de manière ponctuelle tous les 15 jours ou intégrée par échantillonnage passif (DGT pour les métaux et POCIS pour les contaminants organiques). L'originalité de cette approche était de proposer des bilans à partir de prélèvements intégratifs de la fraction particulaire (piège à particules) et de la fraction dissoute (échantillonneurs intégratifs passifs) pour un large panel de contaminants. L'utilisation de ces données de concentrations en contaminants dans les fractions dissoutes et particulaires a permis de proposer un bilan robuste des flux pour un large panel de contaminants (métaux traces, pesticides, hormones, produits pharmaceutiques) à l'échelle d'une année sur ce site, à l'aval du Gier, à proximité de la confluence avec le Rhône.

Les résultats obtenus pour les éléments traces métalliques sont cohérents entre les concentrations obtenues selon les deux méthodes d'échantillonnage de la fraction dissoute sur une année entière. Pour les contaminants organiques, nous avons utilisé les données issues des EIP, puisque les fréquences de quantification sont nettement améliorées par rapport aux échantillons dissous ponctuels.

Nous avons ainsi montré que les flux annuels de Hg étaient de l'ordre de 326 à 356 g/an, et que ces flux s'expliquaient principalement par la fraction particulaire (69 à 75%). Pour As, les flux annuels sont bien plus élevés (240 à 260 kg/an), et en revanche, ces flux sont transportés principalement dans la fraction dissoute (80 à 82%). A titre d'exemple, nous avons montré que les flux de pesticides comme l'atrazine ou le diuron étaient principalement sous forme dissous (99%). D'autres substances comme des médicaments ou hormones, ont montré que les contributions des flux étaient principalement sous forme dissoute (e.g. 92%, paracétamol), particulaire (e.g. 99% progestérone) ou équilibrées entre ces deux fractions (e.g. cortisone).

Ces résultats montrent qu'à l'échelle du Gier, les flux annuels de certains contaminants peuvent être tout aussi élevés, voire plus, dans la fraction dissoute que dans la fraction particulaire. Ces résultats ne doivent pas être généralisés puisque ce suivi original s'est déroulé en grande partie sur l'année 2017, année la plus sèche pour le Gier, ces dix dernières années, suggérant de faibles flux de la fraction particulaire et des concentrations moins diluées dans la fraction dissoute. Aussi, ce résultat met en avant le fait que, selon le contaminant choisi, le flux dans la fraction dissoute ne doit pas être négligé, notamment dès lors que nous souhaitons faire des bilans de flux de contaminants à l'échelle du Rhône et de ses affluents. En effet, ces apports sous forme dissoute sont susceptibles d'interagir avec les particules au niveau des confluences, et représentent une source de contamination pour les MES qu'il convient de ne pas négliger. Le traitement de ces données permet de proposer pour la première fois une vision globale des contributions relatives de différents contaminants à l'échelle du Gier pour une année complète. Ces résultats sont également un moyen de déterminer quels contaminants seraient pertinents à suivre dans la fraction dissoute (e.g. arsenic, paracétamol, cortisol, diuron, atrazine...) de certains grands affluents du Rhône ou à l'aval du bassin.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR (2016). — NF EN ISO 17294-2 Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium, 32 p.

AFNOR (2017). — NF ISO 14869-3 : Qualité du sol — Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 3 : mise en solution par l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique à l'aide de la technique de micro-ondes pressurisées, 20 p.

Bretier M., Dabrin A., Billon G., Mathon B., Miège C., Coquery M. 2020. To what extent can the biogeochemical cycling of mercury modulate the measurement of dissolved mercury in surface freshwaters by passive sampling? *Chemosphere*, 248, 126006,

Bretier M., Dabrin A., Bessueille-Barbier F., Coquery M. – 2019. The impact of dam flushing event on dissolved trace elements concentrations: Coupling integrative passive sampling and discrete monitoring, *Science of the Total Environment*, 656, 433-446

Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Radakovitch, O., Coquery, M. 2020. Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic particulate-bound micropollutant fluxes: the regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. *Water Research*. 185, 116067

EPA (2002) - Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, 45 p.

EPA (2007). – Method 7473 (SW-846) - Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry, 17 p.

Le Bescond, C., Le Coz, J., Coquery, M., Thollet, F., Lagouy, M., Buffet, A., Dramais, G., Poulier, G., Dabrin, A., Masson, M., Miège, C., Grisot, G., Gattacceca, J., Ambrosi, J.P., Delanghe, D., Angeletti, B., Raimbault, P., Fournier, M., Lepage, H., Radakovitch, O., Pairaud, I., Fuchs, R. 2018. Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers (OSR 5 – année 2018). 35 p.

Masson, M., J. Schäfer, G. Blanc and A. Pierre 2007. Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. *Science of the Total Environment* 373(1): 196-207

Mathon B., Dabrin, A., Allan, I., Lardy-Fontan, S., Togola, A., Ghestem, J.P., Tixier, C., Gonzalez, J.L., Alasonati, E., Ferreol, M., Dherret, L., Yari, A., Richard, L., Moreria, A., Eon, M., Delest, B., Pollono, C., Munsch, C., Noel-Chery, E., El Mossaoui, M., Staub, P.F., Mazzella, N., Miège, C. 2021. Passive integrative samplers, relevant tools to improve regulatory monitoring of chemical quality of aquatic environments ? *Technique Sciences et méthodes*.

Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., Miège, C. 2013. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants with “pharmaceutical” POCIS. *Talanta*, 109, 61–73.

Poulier G., Launay M., Le Bescond C., Thollet F., Coquery M., Le Coz J. 2019. Combining flux monitoring and estimation to establish annual budgets of suspended particulate matter and associated pollutants in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea, *Science of the Total Environment*, 658, 457–473

Thollet F., Le Bescond C., Lagouy M., Gruat A., Grisot G., Le Coz J., Coquery M., Lepage H., Gairoard S., Gattacceca, J., Ambrosi, J.P., Radakovitch, O. 2018. Observatoire des Sédiments du Rhône, Irstea.

Thollet, F.; Le Bescond, C.; Lagouy, M.; Gruat A.; Grisot, G.; Le Coz, J.; Coquery, M.; Lepage, H.; Gairoard, S.; Gattacceca, J.C.; Ambrosi, J.-P.; Radakovitch, O., Dur, G., Richard, L., Giner, F., Eyrolle, F., Angot, H., Mourier, D., Bonnefoy, A., Dugué, V., Launay, M., Troudet, L., Labille, J., Kieffer, L. 2021. Observatoire des Sédiments du Rhône; INRAE.

6. ANNEXES

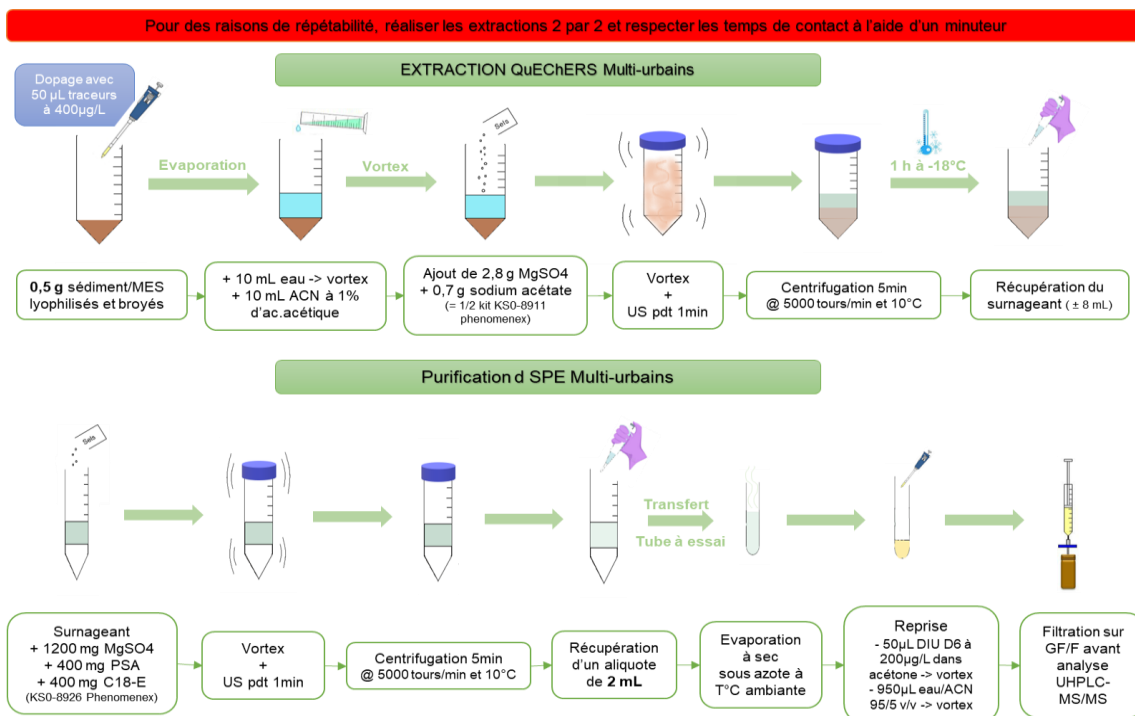
Annexe 1 – Limites de quantification (LQ) des contaminants organiques analysées par UHPLC-MS/MS dans les MES (prise d'essai de 0,5 g, poids sec)

Multi- urbains	LQ (ng/g)	Hormones	LQ (ng/g)
Metformin	0,09	diethylstilbestrol	0,10
Paracetamol	0,22	beta-estradiol	0,50
Dichloroaniline	0,07	alpha-estradiol	0,10
Metronidazole	0,15	17-alpha-ethinyloestradiol	0,30
Desisopropyl Atrazine	0,07	dienestrol	0,10
Theophylline	0,21	estrone	0,30
Atrazine desethyl	0,07	estriol	5,20
Simazine	0,07	androstenedione	0,10
Isoproturon	0,07	epitestosterone	0,10
Atrazine	0,07	testosterone	0,10
DCPMU	0,37	androsterone	0,50
Dimethoate	0,36	norethindrone	0,10
Naproxen	0,95	levonorgestrel	0,10
Diuron	0,19	progesterone	0,10
Carbamazepin	0,09	medroxyprogesterone	0,10
Pirimicarbe	0,14	cortisone	0,50
Salbutamol	0,29	cortisol	0,10
Carbamazepine epoxyde	0,09	drospirenone	0,10
sulfamethoxazole	0,16	megestrol acetate	0,10
Ketoprofen	0,36	dexamethasone	0,10
Lamotrigine	0,38		
Imidacloprid	0,07		
propranolol	0,31		
Cyclophosphamide	0,16		
Atenolol	0,38		
Metoprolol	0,14		
Nordiazepam	0,09		
sotalol	0,15		
Amitriptyline	4,53		
Venlafaxine	1,90		
Acide niflumique	0,38		
Diazepam	0,14		
Ozaxepam	0,09		
Trimethoprim	0,16		
Diclofenac	0,42		
Acetylsulfamethoxazole	0,16		
Norfluoxetine	22,64		
Alprazolam	0,09		
Fluoxetine	5,66		
Acide fenofibrique	0,48		
Acebutolol	0,16		
Fenofibrate	1,76		
Bezafibrate	0,19		
Amisulpride	0,16		
celiprolol	0,16		
flecainide	0,16		
Clindamicyne	0,16		
Irbesartan	0,16		
Erythromycine	0,29		
Clarithromycine	0,29		
Azithromycin	14,28		
Mecoprop	0,55		
Gemfibrozil	1,05		
Furosemide	0,55		

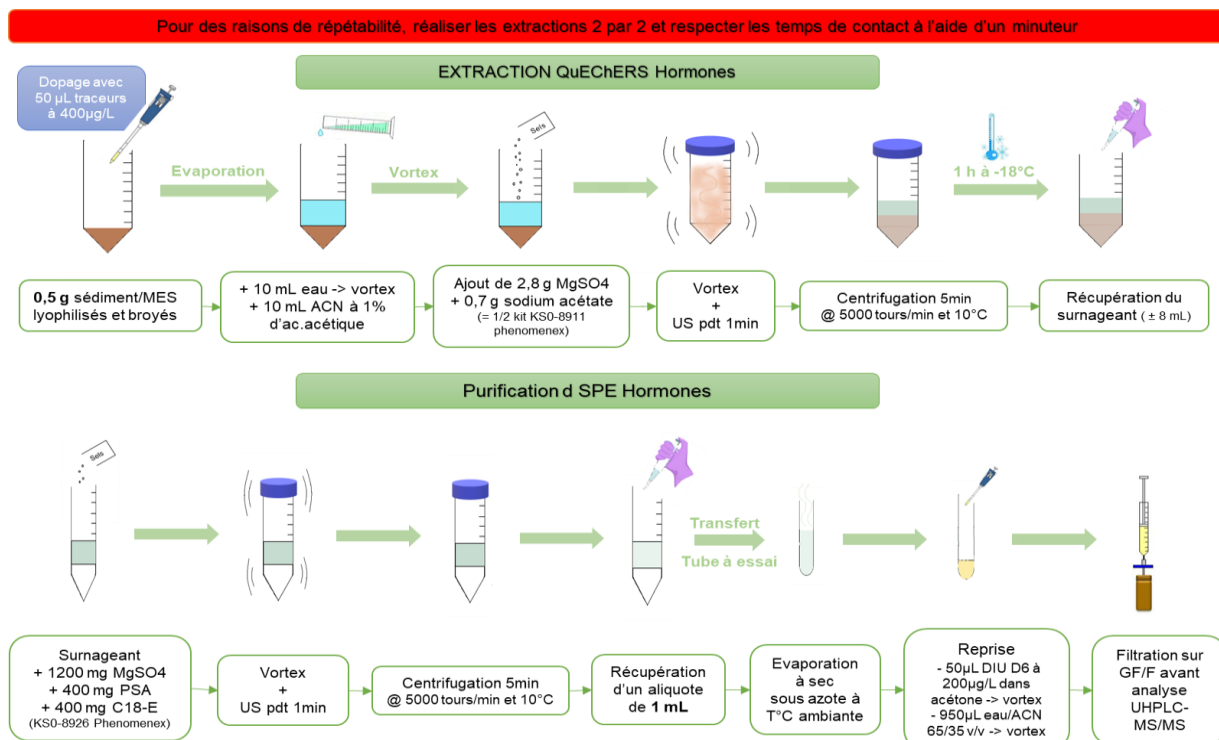
Annexe 2 – Limites de quantification des hormones analysées par UHPLC-MS/MS dans les échantillons ponctuels dissous (en ng/L) et après pré-concentration par échantillonnage passif intégratif (en ng/POCIS pour une période de déploiement de 14 jours).

Hormones	POCIS (ng/outil)	EAU (ng/L)
17 alpha éthynylestradiol	0.01	0.03
Alpha Estradiol	0.01	0.03
Androstènedione	0.03	0.07
Androstérone	1.65	0.40
Beta Estradiol	0.01	0.04
Cortisone	0.01	0.08
Cortisol	0.01	0.11
Dexaméthasone	0.03	0.08
Diènestrol	0.03	0.41
Diéthylstilbestrol	0.01	0.08
Drospirénone	0.03	0.06
Epitestostérone	0.03	0.11
Estriol	0.25	7.04
Estrone	0.03	0.59
Levonorgestrel	0.01	0.39
Medroxyprogestérone	0.02	0.20
Megestrol Acétate	0.02	0.45
Noréthindrone	0.03	0.40
Progestérone	0.03	0.34
Testostérone	0.02	0.06

Annexe 3 – Synoptique de la méthode d'extraction QuEChERS et purification d-SPE des pharmaceutiques et pesticides



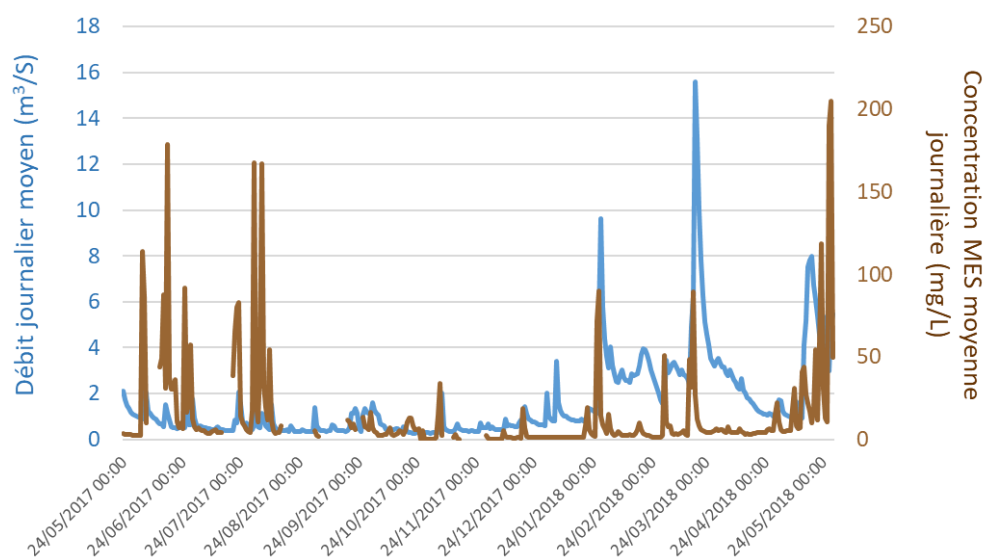
Annexe 4 – Synoptique de la méthode d'extraction QuEChERS et purification d-SPE des hormones



Annexe 5 – Limites de quantification des métaux analysés par ICP-MS dans les échantillons ponctuels dissous et après pré-concentration par échantillonnage passif intégratif (DGT) pour une période de déploiement de 14 jours et à 25°C.

	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>
LQ analytique (µg/L)	0,1	0,01	0,1	0,1	1	0,05	0,01	0,05
LQ DGT (µg/L)	0,005	0,001	0,005	0,004	0,045	0,005	0,000	0,002

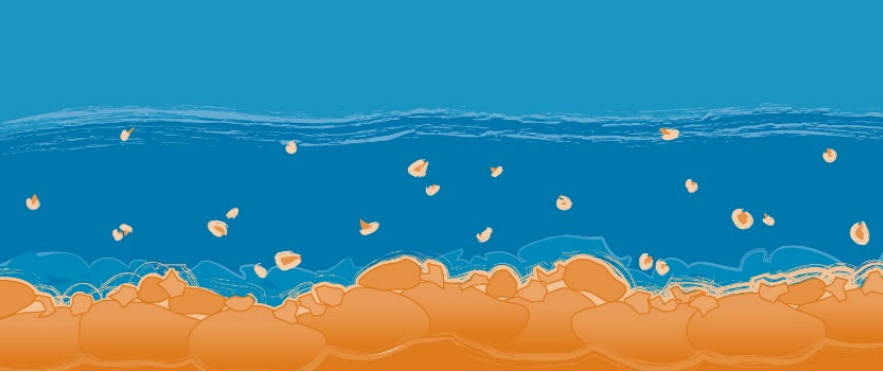
Annexe 6 – Débits et concentrations en MES (moyennes journalières) sur le Gier sur la période étudiée.



Annexe 7 – Limites de quantification des pharmaceutiques et pesticides analysés par UHPLC-MS/MS dans les échantillons ponctuels dissous (en ng/L) et après pré-concentration par échantillonnage passif intégratif (en ng/POCIS pour une période de déploiement de 14 jours).

Multi-urbains	POCIS (ng/outil)	EAU (ng/L)
Acébutolol	0.01	0.07
Acetylsulfaméthoxazole	0.01	0.23
Acide fénofibrique	0.05	0.04
Acide Niflumique	0.01	0.03
Alprazolam	0.01	0.03
Amisulpride	0.02	0.13
Amitriptyline	0.13	1.17
Aténolol	0.01	0.40
Atrazie	0.01	0.07
Desethyl atrazine	0.01	0.10
Azithromycine	2.38	2.82
Bezafibrate	0.02	0.08
Carbamazépine	0.01	0.06
Epoxy-carbamazépine	0.00	0.03
Ciprofloxacine	0.53	0.21
Clarithromycine	0.01	0.52
Clindamycine	0.01	0.03
Cyclophosphamide	0.01	0.17
DCPMU	Non disponible	0.08
Desisopropyl atrazine	0.01	0.02
Diazépam	0.01	0.03
Dichloroaniline	0.03	0.06
Diclofénac	0.01	0.14
Diméthoate	0.01	0.07
Diuron	0.02	0.03
Erythromycine	0.02	0.34

Fénofibrate	0.04	0.28
Fluoxétine	0.03	5.37
Furosémide	0.14	0.21
Gemfibrozil	0.04	0.14
Imidaclopride	0.01	0.04
Irbesartan	0.06	0.17
Isoproturon	0.02	0.05
Kétoprofène	0.01	0.04
Lamotrigine	0.01	0.11
Mecoprop	0.03	0.03
Metformine	0.01	0.03
Métropolol	0.01	0.02
Métronidazole	0.00	0.03
Naproxène	0.08	0.55
Nordiazépam	0.01	0.02
Norfloxacine	1.76	11.57
Norfluoxétine	1.69	0.94
Ofloxacine	0.70	10.25
Oxazépam	0.01	0.05
Paracétamol	0.02	0.03
Pirimicarbe	0.01	0.03
Propranolol	0.02	0.03
Salbutamol	0.01	0.05
Simazine	0.01	0.06
Sotalol	0.00	0.03
Sulfaméthoxazole	0.01	0.06
Théophylline	0.02	0.12
Triméthoprim	0.02	0.46
Venlafaxine	0.03	0.32



Observatoire des Sédiments du Rhône

Plan
Rhône
Saône

RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE
*Liberté
Égalité
Fraternité*

agence
de l'eau
RHÔNE MÉDITERRANÉE
CORSE
établissement public de l'État

AVEC LE SOUTIEN DE L'UNION EUROPÉENNE

L'EUROPE S'ENGAGE
pour le Rhône
et la Saône
avec le FEDER

UNION EUROPÉENNE

CNR

EDF

La Région
Occitanie
Pyrénées - Méditerranée

RÉGION
SUD
PROVENCE
ALPES
CÔTE D'AZUR

La Région
Auvergne-Rhône-Alpes

cnrs

EVS
Environnement
Vie Société

cerege
CENTRE EUROPÉEN
DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT
DES GÉOCHIMIES DE L'ENVIRONNEMENT

INRAE

MENTPE
L'école de l'aménagement durable des territoires

IRSN
INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Ifremer

mio
Mediterranean Institute
of Oceanography

ZA
Zone
Atelier
LTER FRANCE BASSIN DU RHÔNE

ohm
Observatoire Hommes-milieux - Vallée du Rhône

LabEx
DRIHM

cnrs

INVESTISSEMENTS
D'AVENIR

Observatoire des Sédiments du Rhône

GRAIE – OHM Vallée du Rhône

66 bd Niels Bohr – CS 52132

69603 Villeurbanne Cedex

www.graie.org/osr/

Contact :

bertrand.morandi@graie.org