

CARTOGRAPHIE DES PRESSIONS SUR LA SELLE RIVIERE A L'AIDE DE TRACEURS CHIMIQUES (CARTOCHIM)

Rapport final

Pratima Bhurtun, Ludovic Lesven, Justine Criquet et Gabriel Billon

Septembre 2017

Ce document résume les résultats du screening en 2016 de plusieurs traceurs inorganiques et organiques le long de la Selle Rivière en utilisant des échantillonneurs passifs (DGT et POCIS). Les données haute fréquence enregistrées par les stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie sont également traitées afin d'obtenir un éclairage préalable sur la dynamique du cours d'eau selon les conditions météorologiques.

Remerciements

Nous souhaitons vivement remercier le Professeur Jean-François Goossens et son équipe du Laboratoire GRITA (EA 7365) pour les analyses des substances organiques réalisées sur ses spectromètres de masse. Cette collaboration fructueuse se poursuit actuellement dans le cadre du projet DYMEAU.

La présente étude est également soutenue par la Région Hauts de France, le gouvernement français et l'Europe au travers du CPER CLIMIBIO.

Nous sommes très reconnaissants à tous les membres du LASIR et de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie qui nous ont aidés à préparer et réaliser les campagnes de terrain, à traiter les échantillons et à réaliser les analyses, et également à nous fournir des données complémentaires, ainsi que des cartes pertinentes.

Un grand merci enfin à M. Cédric Halkett pour ses relectures et ses remarques pertinentes et à M. Jean Prygiel pour les nombreuses discussions concernant cette étude qu'il avait initiée.

Table des matières

Introduction	1
I. Généralités sur la connaissance des eaux de surface	3
I.1. Pressions anthropiques sur les cours d'eau	3
I.2. Caractérisation des pressions à l'aide de traceurs	10
I.3. Impact du changement climatique sur la qualité de l'eau	14
II. La Selle Rivière dans le bassin Artois-Picardie.....	17
II.1. Généralités sur le bassin.....	17
II.2. La Selle Rivière	19
II.2.1. Le bassin versant de La Selle Rivière	19
II.2.2. Régime hydraulique de La Selle Rivière.....	22
II.2.3. Occupation des sols et pressions potentielles	24
III. Stratégie d'échantillonnage, matériels et méthodes analytiques	29
III.1. Stratégie d'échantillonnage	29
III.2. Sites d'étude basse et haute fréquences	32
III.3. Matériels et méthodes analytiques.....	36
III.3.1. Prélèvements ponctuels des eaux de surface	36
III.3.2. Mesures <i>in-situ</i>	36
III.3.3. Dispositifs DGT.....	37
III.3.4. Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS).....	41
III.3.5. Appareillages, étalonnages et mesures en laboratoire.....	43
III.3.6. Stations de mesures automatiques.....	45
IV. Résultats et discussion	47
IV.1. Suivi haute fréquence par les stations automatiques.....	47
IV.2. Suivi de substances organiques à l'aide d'échantillonneurs passifs : les POCIS	56
IV.2.1. Les produits phytosanitaires	56
IV.2.2. Les contaminants d'origine urbaine.....	60
IV.3. Suivi d'éléments traces métalliques par échantillonneurs passifs : les DGT	65
Conclusions et perspectives	77
Références Bibliographiques.....	80

Liste des figures

Figure 1 : Principaux types et voies d'entrée de pollutions dans un cours d'eau	4
Figure 2 : Exemples de complexes Gd utilisés comme agents de contraste pour la technique IRM (Caravan et al., 1999)	12
Figure 3 : Structure moléculaire de la carbamazépine.....	13
Figure 4 : Structure moléculaire de la caféine	13
Figure 5 : Cartographie du bassin Artois-Picardie (Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie).....	17
Figure 6 : Bassin versant de la Selle Rivière.....	19
Figure 7 : Répartition de la population sur le bassin versant de la Selle	20
Figure 8 : La Selle Rivière et ses affluents	21
Figure 9 : Géologie du bassin versant de la Selle	21
Figure 10 : Débit moyen annuel et débit d'étiage quinquennale calculés entre 1983 et 2016 (Source : Données Banque HYDRO, Station E1726020 La Selle à Denain)	22
Figure 11 : Débit moyen mensuel calculé entre 1983 et 2016 et le débit moyen mensuel calculé en 2016 (Source : Données Banque HYDRO, Station E1726020 La Selle à Denain).....	23
Figure 12 : Evolution du débit et de la pluviométrie en 2016 (Sources : Données Banque HYDRO, Station E1726020 La Selle à Denain)	23
Figure 13 : Emplacement des stations de mesures RHAP, RCS et RCO. En rouge, l'emplacement des anciennes stations du réseau RCS/RCO.	24
Figure 14 : Carte d'occupation des sols du bassin versant de la Selle Rivière	25
Figure 15 : Localisation des principales industries présentes dans le bassin versant de la Selle Rivière (Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie)	27
Figure 16 : Période de suivi des prélèvements ponctuels.....	32
Figure 17 : Période de suivi des échantillonneurs passifs.....	33
Figure 18 : Période de suivi haute fréquence.....	33
Figure 19 : Sites de prélèvement, de déploiement des échantillonneurs passifs et de la mise en place des stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Le point 1 représente la source de la Selle Rivière.	34
Figure 20 : Schéma de montage d'un piston DGT	37

Figure 21 : Chaîne de préparation du gel diffusif.....	39
Figure 22 : Chaîne de préparation des résines Chelex et Metsorb	40
Figure 23 : Schéma de montage du dispositif POCIS.....	41
Figure 24 : Schéma hydraulique des stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie	45
Figure 25 : Températures mesurées aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	47
Figure 26 : Hauteur d'eau relevée aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	48
Figure 27 : Conductivité mesurée aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	49
Figure 28 : Corrélation entre la turbidité mesurée lors du suivi haute fréquence et de la concentration en MES mesurée par l'Agence de l'Eau.....	49
Figure 29 : Turbidité mesurée aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly) ...	50
Figure 30 : Evolution de la turbidité à Neuvilly en juillet et août 2016.....	51
Figure 31 : Oxygène mesuré aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	52
Figure 32 : pH mesuré aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	52
Figure 33 : Carbone organique total mesuré aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	53
Figure 34 : Azote ammoniacal mesuré aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	53
Figure 35 : Nitrates mesurés aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	54
Figure 36 : Orthophosphates mesurés aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)	55
Figure 37 : Evolution des concentrations d'atrazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière	56
Figure 38 : Evolution des concentrations de déséthylatrazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière.....	57
Figure 39 : Evolution des concentrations de déisopropylatrazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière.....	57

Figure 40 : Evolution des concentrations de propazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière.....	58
Figure 41 : Evolution des concentrations de simazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière	58
Figure 42 : Evolution des concentrations d'acétochlore dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière.....	59
Figure 43 : Evolution des concentrations de triallate dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière	59
Figure 44 : Evolution des concentrations de caféine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière	61
Figure 45 : Evolution des concentrations de carbamazépine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière.....	62
Figure 46 : Evolution des concentrations de diclofénac dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière.....	62
Figure 47 : Comparaison des concentrations moyennes des produits phytosanitaires et des traceurs de contamination urbaine dans les eaux souterraines et les eaux de surface (prélèvements ponctuels et POCIS)	63
Figure 48 : Profil le long de la Selle en Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016 ...	67
Figure 49: Profil le long de la Selle en Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016	67
Figure 50 : Profil le long de la Selle en Co ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016 ...	68
Figure 51: Profil le long de la Selle en Co ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016	68
Figure 52: Profil le long de la Selle en V ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016	69
Figure 53: Profil le long de la Selle en V ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016	69
Figure 54: Profil le long de la Selle en Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016.....	70
Figure 55: Profil le long de la Selle en Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016	70
Figure 56: Profil le long de la Selle en Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016	71
Figure 57: Profil le long de la Selle en Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016.....	71
Figure 58 : Profil le long de la Selle en Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016 ...	72
Figure 59: Profil le long de la Selle en Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016	72

Figure 60: Profil le long de la Selle en Ga ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016	73
Figure 61: Profil le long de la Selle en Ga ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016	73
Figure 62: Profil le long de la Selle en Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016	74
Figure 63: Profil le long de la Selle en Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016.....	74
Figure 64: Dynamique des teneurs en métaux ($\mu\text{g L}^{-1}$) enregistrée à la station Neuville du 29/06/16 au 22/07/16, avec des teneurs minimales le 29 juin et le 12 juillet	75

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des eaux résiduaires par grande branche industrielle avec l'origine des effluents polluants et de leurs caractéristiques principales (Boeglin et Roubaty (2007))	9
Tableau 2 : Liste de traceurs potentiels selon le type de rejet	11
Tableau 3 : Les quatre principales stations de traitement des eaux usées le long de la Selle Rivière..	26
Tableau 4 : Liste des industries présentes sur le bassin versant de la Selle et leurs activités principales	28
Tableau 5 : Organisation des campagnes de suivi et de prélèvements sur la Selle Rivière en 2016	31
Tableau 6 : Liste des points de prélèvement sur la Selle Rivière	35
Tableau 7 : Caractéristiques des sondes de terrain	36
Tableau 8 : Composés organiques analysés dans la Selle Rivière avec le dispositif POCIS	44
Tableau 9 : Comparaison des concentrations moyennes des produits phytosanitaires et des traceurs de contamination urbaine dans les eaux souterraines et les eaux de surface (prélèvements ponctuels et POCIS).....	64
Tableau 10 : Moyennes, minimums et maximums des teneurs en métaux (V, Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Ga et Pb) sur la Selle lors des campagnes de profils en long pour l'année 2016. NQE-MA de Cu et Zn pour l'état écologique et NQE-MA de Ni, Pb et Cd pour l'état chimique dans les eaux douces de surface du bassin Artois-Picardie.	65

Introduction

La surveillance, la connaissance et la protection des milieux aquatiques continentaux est aujourd'hui une exigence croissante aux niveaux international, national et local. Les différentes ressources en eau peuvent en effet être vulnérables vis-à-vis des pollutions diffuses et ponctuelles, au sein desquelles s'affichent des problématiques importantes de biodiversité. Par ailleurs, cette ressource est aussi vitale pour l'homme et, dans un contexte de changement climatique, où la raréfaction de l'eau douce sera pour certaines parties du monde un état de fait, il devient encore plus urgent de la protéger.

Au niveau européen, les premières politiques visant à protéger les masses d'eau datent des années 1970 (convention d'Oslo en 1974, puis de Paris en 1978). En 2000, l'Europe se dote d'une Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60) qui a depuis été complétée par de nombreuses directives filles et directives associées (2008/105/CE et 2013/39/EU sur les Normes de Qualité Environnementales ; 2014/80/UE sur les eaux souterraines, 2008/56/CE sur la Stratégie du Milieu Marin...).

Ces directives ont été transposées en droit français à partir de 2004 et ont comme principaux objectifs : (i) une gestion de la ressource en eau par bassin ; (ii) l'atteinte du bon état pour chaque masse d'eau, ou à défaut pour les masses d'eau fortement modifiées, l'atteinte du bon potentiel ; (iii) l'établissement d'un calendrier prévisionnel des objectifs à atteindre ; (iv) l'analyse économique de cette gestion ; (v) et enfin la consultation des usagers.

La planification, l'organisation du suivi des masses d'eau, ainsi que la mise en place et l'utilisation des grilles d'état ont été synthétisés précédemment (Ivanovsky, 2016). Cependant, les mises en œuvre des directives sont en perpétuelles évolutions et plusieurs points mériteront d'être réactualisés au cours de ce travail.

A l'échelle d'un bassin hydrographique, les systèmes aquatiques sont divisés en « masses d'eau », au niveau desquelles des stations de mesure sont définies par l'Agence de l'Eau, la DREAL et l'AFB, puis validées par un Arrêté Préfectoral. Sur ces différentes stations, un suivi régulier est entrepris avec un pas de temps d'au moins un mois. Ce suivi permet de cartographier l'état du bassin et de souligner les tronçons problématiques en vue d'atteindre le bon état chimique et écologique d'ici 2021 ou 2027. Cependant, cette cartographie a un but principalement réglementaire et elle ne permet pas de comprendre de façon approfondie le fonctionnement de chacune des rivières présentes dans le bassin. Les données historiques permettent en fait de ne faire ressortir que des tendances à long terme pour mettre en évidence d'éventuelles améliorations de qualité à l'échelle des stations. Il faut en outre faire attention aux valeurs des Normes de Qualités Environnementales (NQE) qui sont en constantes évolutions, et généralement à la baisse.

Aussi, pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes biogéochimiques dans les masses d'eau, l'Agence de l'Eau entreprend des études qu'elle confie à des bureaux d'étude ou qu'elle mène avec des institutions partenaires. C'est dans ce contexte que le projet sur la rivière de la Selle a été élaboré entre l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et l'UMR LASIR (Université de Lille). Au vu des derniers résultats des campagnes de mesures, cette rivière est classée en état écologique médiocre et en non atteinte du bon état chimique. En moyennant des aménagements pertinents, le bon état global pourrait-être atteint d'ici 2027 (SDAGE Artois-Picardie 2016-2021). L'Agence de l'Eau Artois-Picardie s'est donc donnée les moyens d'y arriver en réalisant un vaste d'étude pression/impact avec une étude bibliographique d'envergure et des campagnes de mesures multi-échelles pensées et réalisées en partenariat avec le LASIR dans le cadre de la thèse de doctorat de Mme Pratima Bhurtun.

L'approche générale de ce travail se base sur l'utilisation de « traceurs » qui vont pouvoir être utilisés comme des indicateurs de sources et/ou de mécanismes biogéochimiques. Il peut s'agir de paramètres physico-chimiques, d'espèces inorganiques (métaux, sels nutritifs...) et de molécules organiques (médicaments, matière organique naturelle, pesticides...). Chaque espèce peut être associée à une ou plusieurs sources, diffuses et/ou ponctuelles, ce qui rend les interprétations délicates. D'où la nécessité d'avoir recours à plusieurs traceurs pour tenter de recouper les informations et de rendre lisible le fonctionnement de la rivière. A cela s'ajoute les variations de concentrations des traceurs dans l'espace et dans le temps qui ont de multiples origines (évolutions météorologiques, réactions biogéochimiques au sein de la rivière, variations de l'intensité des pressions...).

Le projet CARTOCHIM cofinancé par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie est une première approche basée sur un screening en 2016 de plusieurs traceurs inorganiques et organiques le long de la Selle Rivière en utilisant principalement des échantillonneurs passifs qui permettent d'obtenir une concentration moyennée dans le temps, mais également une concentration qui ne prend en compte que les formes dites « labiles » et donc les plus biodisponibles. L'analyse de ces données sera approfondie avec la prise en compte d'autres paramètres et d'autres campagnes de mesure dans le cadre de la thèse de Mme Pratima Bhurtun qui se terminera fin 2018. Les données haute fréquence enregistrées par les stations automatiques de l'Agence ont également été traitées dans la première partie des résultats de ce rapport afin d'obtenir un éclairage préalable sur la dynamique du cours d'eau selon les conditions météorologiques.

I. Généralités sur la connaissance des eaux de surface

Constitué de différents compartiments interdépendants (eau, sédiment, sol, atmosphère), un écosystème aquatique est considéré comme une unité de l'environnement dans laquelle sont entretenus grâce à la lumière du soleil une communauté biologique (production, consommation et décomposition des organismes vivants), ainsi que les cycles des substances nécessaires à la vie (Sigg et al., 2014). On peut distinguer trois principaux types de cycles biogéochimiques : (i) le cycle de l'eau ; (ii) le cycle des éléments à phase gazeuse prédominante (carbone, oxygène, azote) ; et (iii) le cycle des éléments à phase sédimentaire prédominante (phosphore, soufre, etc.). Ces derniers sont régulés par un ensemble complexe de processus chimiques, biologiques, géologiques et physiques (Sigg et al., 2014).

Toute substance rejetée dans l'environnement, d'origine naturelle ou anthropique, se répartit entre les différents réservoirs de l'environnement (sol, eau de surface, eau souterraine, sédiment, biomasse, atmosphère). Les substances émises dans les eaux peuvent s'accumuler dans les organismes ou dans les sédiments. Ces substances peuvent également s'infiltrer dans les eaux souterraines. Les substances émises dans l'atmosphère lors de la combustion des énergies fossiles ou lors de processus industriels se retrouvent dans les eaux de surface par retombées atmosphériques sèches ou humides. Quant aux substances répandues sur les sols, par exemple celles utilisées dans l'agriculture, elles peuvent être transférées vers les eaux par érosion/lessivage durant les événements pluvieux. Par ailleurs, dans un contexte de changement climatique, les pressions actuelles vont progressivement s'effectuer différemment et le fonctionnement global des écosystèmes aquatiques sera également perturbé.

I.1. Pressions anthropiques sur les cours d'eau

Avec l'augmentation de la population, l'urbanisation croissante, l'industrialisation, et l'intensification de l'agriculture, les usages de l'eau au niveau mondial se sont multipliés au cours du XX^{ème} siècle et sa consommation a connu une augmentation. De 1900 à 1995, la consommation mondiale de l'eau est en effet passée de 300 km³ à 2100 km³ (World Water Council, 2000). Ce développement s'est accompagné d'un inévitable accroissement des rejets agricoles, urbains et industriels, qui au fil du temps, ont augmenté les taux de pollution des milieux aquatiques (CNRS, site internet, ref. a). Cependant, la prise de conscience de la dégradation parfois extrême des cours d'eau a permis depuis une trentaine d'années d'élaborer des lois sur l'eau pour la reconquête des milieux aquatiques (Ivanovsky, 2016).

La pollution d'un milieu aquatique peut avoir des origines diverses mais elle est généralement classée en deux grandes catégories de pollution : ponctuelle et diffuse. Les pollutions ponctuelles sont celles provenant d'une source unique et facilement identifiable, avec des concentrations à la source

relativement constantes (Salveti et al., 2006 ; Chokmani et Gallichand, 1997). A contrario, les pollutions diffuses sont celles dont les sources sont difficilement identifiables et estimables car elles proviennent de différentes sources en termes d'espace et de temps (Zgheib, 2009). Ces rejets dépendent de l'occupation des sols (Salveti et al., 2006 ; Chokmani et Gallichand, 1997), des échanges avec la nappe phréatique (Bowes et al., 2015), mais aussi des retombées atmosphériques (Salveti et al., 2006 ; Chokmani et Gallichand, 1997). Les pollutions diffuses sont intimement liées au cycle hydrologique du cours d'eau, notamment aux événements pluvieux (Salveti et al., 2006). A titre d'exemple, on peut citer la pollution des cours d'eau du bassin Artois-Picardie par les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) qui proviennent de nombreuses activités de combustion passées (centrales thermiques au charbon, usines métallurgiques) et encore d'actualité (principalement les transports...). Ces substances très rémanentes dégradent la qualité chimique d'environ 75 % des masses d'eau (SDAGE Artois-Picardie 2016-2021).

L'origine des pollutions, ainsi que les activités qui y sont liées, peuvent aussi être un critère de classement des différents types de pollution. On distingue généralement 3 grandes catégories que sont les activités agricoles, urbaines et industrielles. La Figure 1 résume ces trois types de pollution ainsi que leurs voies d'entrées dans le milieu aquatique.

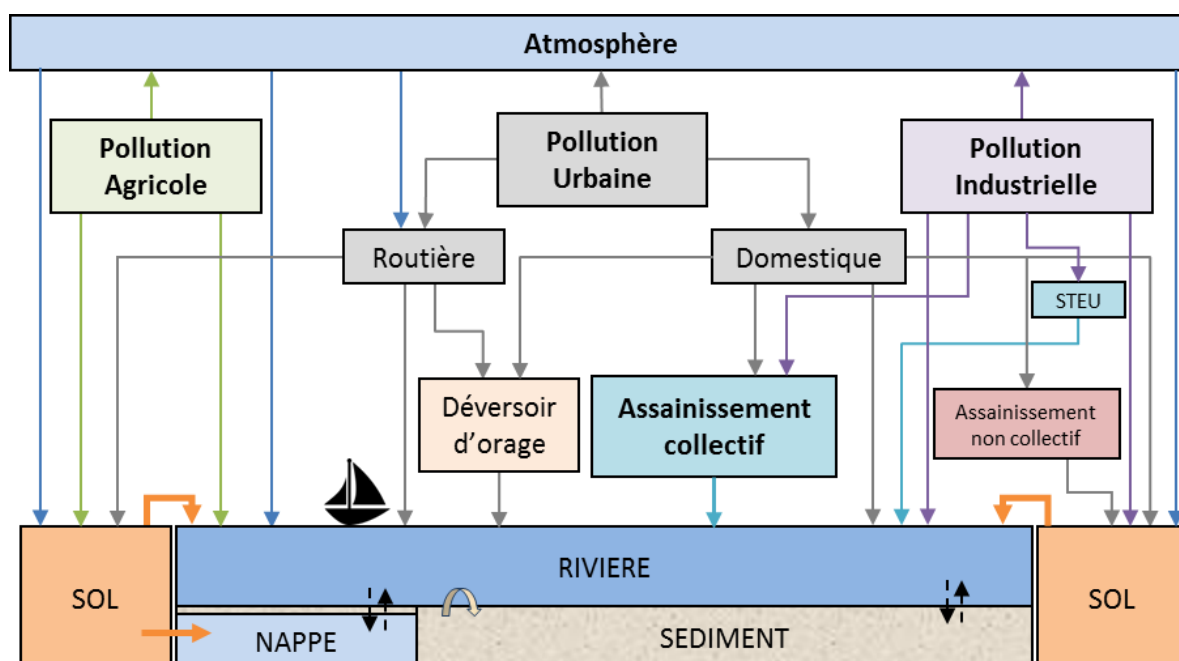


Figure 1 : Principaux types et voies d'entrée de pollutions dans un cours d'eau

Pollution agricole — Au début des années 1950, la « révolution verte » a rapidement modernisé et intensifié l'agriculture afin d'augmenter la production agricole mondiale, notamment avec l'utilisation accrue d'engrais minéraux et de produits phytosanitaires. En 2002, l'agriculture subvenait aux besoins de 6 milliards de personnes au niveau mondial (Tilman et al., 2002). Selon une étude du service statistique du ministère français en charge de l'agriculture (Agreste, site internet, ref. b), 51 % des surfaces totales de la métropole sont dominés par les activités agricoles. Cette pression n'est pas sans conséquence pour le milieu aquatique car lors de forts événements pluvieux, le lessivage des terres arables artificiellement fertilisées entraîne dans les masses d'eau de surface et souterraines une augmentation en nitrates et phosphates issus d'engrais minéraux (Matson et al., 1997). Cet enrichissement en nutriments perturbe les équilibres biogéochimiques régissant les écosystèmes en aggravant la prolifération de la biomasse algale (Minaudo, 2015). Ce phénomène indésirable, l'eutrophisation, s'est rapidement répandu dans le monde depuis 1950, dans les lacs, les rivières, les estuaires et les écosystèmes marins côtiers (Smith, 2003). Quant aux produits phytosanitaires, les principales substances actives retrouvées dans les masses d'eau superficielles françaises selon le SOeS (Service de l'Observation et des Statistiques) sont le glyphosate, l'AMPA (produit de dégradation du glyphosate), le métolachlore, l'isoproturon, l'atrazine (interdit en 2003), le déséthyl atrazine (produit de dégradation de l'atrazine), et le diuron (interdit en 2008) (SOeS, 2011). La contamination par les produits phytosanitaires est l'un des facteurs limitants pour l'atteinte du bon état des masses d'eaux, dont les objectifs sont fixés par la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE).

Toutefois, plusieurs actions ont été mises en place depuis quelques années afin de réduire la pollution diffuse d'origine agricole. En 1991, la directive européenne 91/676/CEE dite Nitrates a eu pour objectif de réduire l'apport en nitrates. En France, elle se traduit par la définition de zones vulnérables où sont imposées des pratiques agricoles particulières pour limiter les risques de pollution (le programme d'action). Aujourd'hui, environ 55 % de la surface agricole de la France est classée en zone vulnérable (Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, 2016). Au niveau local, depuis 1994, l'Agence de l'Eau Artois-Picardie a mis en place un Programme de Maitrise des Pollutions d'origine Agricole (PMPOA 1 et 2) aidant les agriculteurs du bassin à se mettre aux normes.

En ce qui concerne l'utilisation des produits phytosanitaires, le plan Ecophyto I, initié en 2008 suite au Grenelle de l'environnement, a eu pour objectif de réduire leur utilisation de 50 % dans un délai de 10 ans si possible (Directive Européenne 2009/128). Entre 2009 et 2014, les premiers résultats du réseau de fermes pilotes dit réseau DEPHY ont conforté la possibilité de combiner la réduction de la dépendance aux produits phytosanitaires et la performance économique des exploitations. Depuis 2015, le plan Ecophyto II réaffirme un objectif de diminution du recours aux produits phytosanitaires de 50 %, mais en deux temps : une réduction de 25 % d'ici 2020 reposant sur l'optimisation des

systèmes de production et une réduction supplémentaire de 25 % à l'horizon 2025, atteinte grâce à des mutations plus profondes.

Les rejets agricoles peuvent également contribuer à l'apport en micropolluants métalliques dans les milieux aquatiques. En effet, les produits phytosanitaires inorganiques (par exemple la bouillie bordelaise) ainsi que les boues de stations d'épuration valorisées en agriculture sont des sources de zinc, de cuivre, d'arsenic... (INERIS, 2014). Les teneurs limites en éléments-traces dans les boues de stations d'épurations destinées à l'épandage sur les sols agricoles sont toutefois fixées par l'arrêté du 08/01/98. Enfin, les exploitations d'élevages ainsi que leurs effluents ont fait l'objet de deux plans de maîtrise des pollutions d'origine agricole (PMPOA) initiés en 1993 et 2001 pour diminuer notamment les apports de nitrates dans le milieu naturel et par voie de conséquences d'autres micropolluants comme les médicaments à usage vétérinaire, en particulier les antibiotiques (Kümmerer, 2009).

L'introduction de toutes ces substances issues de la pollution agricole dans les cours d'eau s'accompagne également de matières particulières liées à l'érosion des sols, très importante dans le cas des cultures intensives. Si elles ne sont généralement pas toxiques, ces MES (Matières en Suspension) détériorent néanmoins la qualité des masses d'eau en réduisant la clarté de l'eau et en colmatant les habitats.

Pollution urbaine — En milieu urbain, trois grandes pressions sont reconnues pour leurs impacts importants sur la qualité des cours d'eau : il s'agit des eaux usées, du trafic notamment routier et du lessivage des sols imperméabilisés. Dans le bassin Artois-Picardie, les eaux usées sont traitées par des systèmes d'assainissements collectifs dans 91 % des cas (SDAGE Artois-Picardie 2016-2021). Néanmoins, le rejet de ces stations de traitement des eaux usées (STEU) dans le milieu aquatique, couplé à des fuites dans les réseaux d'assainissement amenant de façon ponctuelle des charges importantes en ammonium (Paul et Meyer, 2001) et à des rejets de systèmes d'assainissement non collectifs (ANC) comme les fosses septiques (Richards et al., 2016), sont des sources de pollution pour les cours d'eau. Dans le bassin, ces rejets sont d'autant plus critiques que la population y est dense et que les cours d'eau sont de petites tailles avec de faibles débits. Le cas de la Marque étudié précédemment au laboratoire a par exemple permis de montrer que le débit de la STEU de Villeneuve d'Ascq (traitant 150 000 EH) pouvait atteindre en période d'étiage 40 % du débit de la Marque rivière (Ivanovsky et al., 2016).

Le second type de pollution est lié au trafic, notamment routier. Les émissions de polluants peuvent être chroniques (émissions des véhicules à moteurs thermiques, usure des pneus et des revêtements routiers), accidentelles, saisonnières et temporaires (pollution durant des phases de travaux) (Durin, 2006). Les polluants peuvent alors atteindre le cours d'eau directement par lessivage des chaussées

lors des pluies ou bien indirectement si les polluants transitent par l'atmosphère avant de se retrouver sur des sols qui seront par la suite lessivés. Ces retombées peuvent être sèches ou humides (Durand, 2003). Les retombées atmosphériques humides résultent du lessivage de l'atmosphère par les eaux de pluies météoriques entraînant ainsi les particules les plus fines. Les retombées atmosphériques sèches correspondent, quant à elles, aux particules plus grossières qui se déposent rapidement proches des lieux d'émission par temps sec (Garnaud et al. 2001). Les principaux polluants issus du trafic routier sont le cuivre, le plomb, le zinc, les hydrocarbures, les huiles et les HAP (Chambers et al., 2016 ; Jensen et al., 2011 ; Davis et al., 2001). Ces derniers proviennent de l'usure des garnitures de frein, des pneumatiques et des chaussées, de la corrosion des véhicules, des fuites de carburant et d'huile mais aussi des gaz d'échappement (Ladislav, 2011). A cela s'ajoute une pollution en sels dissous en période hivernal lors du salage des routes. En effet, le ruissellement entraîne au moins en partie ces sels vers une masse d'eau adjacente (Maltby et al., 1995) et cause l'augmentation de la salinité des milieux aquatiques (Canedo-Argüelles et al., 2013 ; Herbert et al., 2015 ; Kelly et al., 2008). Une étude récente menée par Jones et al. (2017) montre que les sels issus du salage des routes diminuent les valeurs du pH du milieu (7,51 à 7,15) ainsi que l'abondance du zooplancton.

Le troisième type de pollution est lié au ruissellement pluvial sur les surfaces urbaines imperméabilisées (hors routes) produisant des flux de pollution vers les cours d'eau. L'enrichissement des eaux de ruissellement dépend fortement des surfaces rencontrées. Une étude menée par Bressy (2010) a montré par exemple que le ruissellement sur les toitures en zinc est la source principale de zinc dans les cours d'eau urbains. Cette étude avait eu lieu en région Ile-de-France sur quatre bassins versants dont l'occupation des sols est principalement résidentielle.

Autre exemple, en sus des rejets agricoles, les sociétés d'autoroute, les sociétés ferroviaires, les sociétés d'entretien d'espaces verts, certains organismes privés (châteaux, golfs, hôpitaux...) et les particuliers, contribuent, à la pollution diffuse des nitrates et produits phytosanitaires dans le milieu aquatique. Une fois émis, ces composés s'accumulent à la surface des chaussées et des sols avant de rejoindre les cours d'eau par ruissellement direct ou via des déversoirs d'orage. Selon la mobilité des substances et des conditions physico-chimiques et hydrologiques, certaines substances se retrouveront majoritairement dans la colonne d'eau alors que d'autres comme les métaux ou les HAP seront piégés dans les particules et s'accumuleront dans les sédiments, notamment dans le bassin Artois-Picardie où les cours d'eau sont lentiques.

Afin de réduire la pollution d'origine urbaine, de nombreuses actions sont mises en œuvre. Par exemple, depuis le 6 février 2014, la loi dite « loi Labbé », interdit la vente des produits phytosanitaires aux particuliers, et contraint l'utilisation de ces produits dans les espaces verts, forêts, et promenades gérés par des personnes publiques. L'article 68 de la loi n°2015-992 du 17 août 2015 relative à la

transition énergétique pour la croissance verte étend ces restrictions d'utilisation aux voiries et avance la date d'entrée d'application au 1er janvier 2017 pour les collectivités et autres acteurs publics.

Pollution industrielle — La pollution liée aux activités industrielles peut se faire par voie atmosphérique (poussières, gaz...), directement lors de la manutention des matières premières (par exemple le déchargement de minerais sur des quais), d'accidents (comme des fuites de réservoirs) ou par rejet des eaux de procédés, utilisées dans des circuits de refroidissement, pour le lavage des sols et des machines, dans les processus de fabrication... Les eaux résiduaires industrielles peuvent être soit raccordées aux réseaux d'assainissements collectifs, avec un éventuel prétraitement de la part de l'industriel, soit être non raccordées. L'intégralité du traitement est alors effectuée par l'industriel avant rejet vers le milieu naturel. La nature des eaux résiduaires industrielles est très variable d'une industrie à l'autre. Boeglin et Roubaty (2007) ont proposé une classification de l'origine des principaux rejets polluants avec leurs principales caractéristiques selon les grandes branches industrielles (Tableau 1).

Outre les substances polluantes, les industries sont également à l'origine de pollution thermique. Elle résulte des rejets d'eaux à température trop élevée (eaux de refroidissement par exemple) qui influent à la fois sur la solubilité de l'oxygène et sur l'équilibre biologique du milieu.

Ces rejets sont toutefois soumis au respect de l'arrêté du 17 juin 2014 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. Il fixe notamment les conditions de rejet, les modalités de contrôle et les valeurs limites de rejet (compatibles avec les objectifs de qualité du milieu récepteur). Par exemple, concernant la température et le pH, il impose une valeur seuil de 30°C et un pH compris entre 5,5 et 8,5 (9,5 s'il y a neutralisation alcaline).

Tableau 1 : Classification des eaux résiduaires par grande branche industrielle avec l'origine des effluents polluants et de leurs caractéristiques principales (Boeglin et Roubaty (2007))

Branches industrielles, fabrications	Origine des principaux effluents polluants	Caractéristiques principales des rejets
Industrie textile		
Blanchisserie	Lavage de tissus	Teneur élevée en alcalinité et en matières organiques ; détergents
Fabrication des fibres	Fibres synthétiques, viscose, polyamides, polyesters, vinyliques	Présence de solvants, produits d'enzymage, colorants, eaux neutres chargées de matières organiques
Industries agricoles et alimentaires		
Brasseries et distilleries	Trempage et pressage du grain, résidus de distillation d'alcools, condensats d'évaporation	Teneur élevée en matières organiques dissoutes contenant du sucre et de l'amidon fermenté
Industries chimiques et de synthèse		
Colorants de synthèse	Colorants aniliques et nitrés	Eaux fortement acides, phénols, dérivés nitrés, DCO élevés
Industries diverses		
Electronique	Traitement du verre. Élaboration des composants électroniques et des magnétites	Acides, acide fluorhydrique, chlorure ferrique, matières en suspension, fer, ferrites
Industrie mécanique	Usinage, rectification, polissage, ponçage	Graisses, huiles, produits d'abrasion, huiles solubles, eaux neutres
Traitement de surfaces métalliques	Décapage, phosphatation, revêtements électrolytiques, anodisation, peinture, électrophorèse	Eaux acides ou alcalines, chromatées, cyanurées, fluorées, chargées de produits d'attaque, (Fe, Cu, Al,) pigments, tensio-actifs

I.2. Caractérisation des pressions à l'aide de traceurs

Les voies d'entrée des polluants dans l'écosystème aquatique peuvent être multiples, en particulier pour certains micropolluants métalliques comme le zinc. L'apport de ce métal peut provenir de la pollution agricole, au travers de l'épandage de boues de stations d'épuration (INERIS, 2015), du ruissellement pluvial sur les toitures ou les routes (Chambers et al., 2016 ; Jensen et al., 2011 ; Davis et al., 2001), ou des rejets de stations d'épuration. La présence ubiquiste du zinc ne permet donc pas de caractériser spécifiquement la source principale de l'apport en zinc dans un cours d'eau. Le cas du zinc n'est pas isolé et de nombreux autres polluants ont une origine multi-source. Ainsi, est-il préférable d'avoir recours à plusieurs traceurs plus ou moins spécifiques pour discriminer les diverses pressions qui s'exercent sur un cours d'eau. Les critères de sélection d'un traceur incluent la spécificité de la source ainsi que la quantité utilisée et émise dans l'environnement. La concentration émise du traceur doit être suffisante afin de permettre sa détection après dilution dans l'environnement. Enfin le traceur doit être persistant à une échelle de temps à définir selon les besoins de l'étude (Takada et al., 1997 ; Buerge et al., 2009).

Dans la littérature, plusieurs substances semblent remplir ces critères. Le Tableau 2 présente quelques traceurs potentiels selon le type de rejet (agricole, urbain et industriel). Dans la suite de ce paragraphe, trois substances d'intérêt pour cette étude que sont le gadolinium, la caféine et la carbamazépine, et dont les principales voies d'entrée dans le système aquatique sont les effluents de stations d'épuration et/ou les rejets d'eaux urbaines non traitées, seront détaillées.

Tableau 2 : Liste de traceurs potentiels selon le type de rejet

Rejet	Traceurs	Sources bibliographiques
Agricole	Résidus médicamenteux vétérinaires (antibiotiques)	Kümmerer, 2009
Urbain	Gadolinium	Bau et Dulski, 1996 ; Moller et al., 2000 ; Verplanck et al., 2005 ; Knappe et al., 2005 ; Bau et al., 2006 ; Rabiet et al., 2009 ; Lawrence et Bariel, 2010 ; Hatje et al., 2016
	Caféine	Standley et al., 2000 ; Chen et al., 2002 ; Buerge et al., 2003 ; Buerge et al., 2006 ; Peeler et al., 2006 ; Bradley et al., 2007 ; Bahlmann et al., 2012 ; Kurissery et al., 2012 ; Silva et al., 2014 ; Jekel et al., 2015
	Nicotine	Buerge et al., 2008
	Acésulfame	Buerge et al., 2009 ; Scheurer et al., 2010 ; Buerge et al., 2011 ; Van Stempvoort et al., 2011 ; Schaidler et al., 2016 ; Nödler et al., 2016
	Résidus médicamenteux (ex : Carbamazépine)	Bahlmann et al., 2009 ; Celiz et al., 2009 ; Khale et al., 2009 ; Li et al., 2016 ; Jekel et al., 2015 ; Scheytt et al., 2006 ; Zhang et al., 2008 ;
Industriel	Selon l'activité	Berger et Schwarzbauer, 2016

Gadolinium — Du fait de ses propriétés paramagnétiques, l'ion trivalent gadolinium Gd^{3+} est une espèce de choix pour la conception d'agents de contraste utilisés dans le milieu médical pour la technique d'imagerie à résonance magnétique (IRM). Cependant, les ions Gd^{3+} libres sont très toxiques. De ce fait, les ions Gd^{3+} administrés aux patients sont complexés à des chélatants (polyaminocarboxylates), les rendant plus stable et non-toxique (Figure 2).

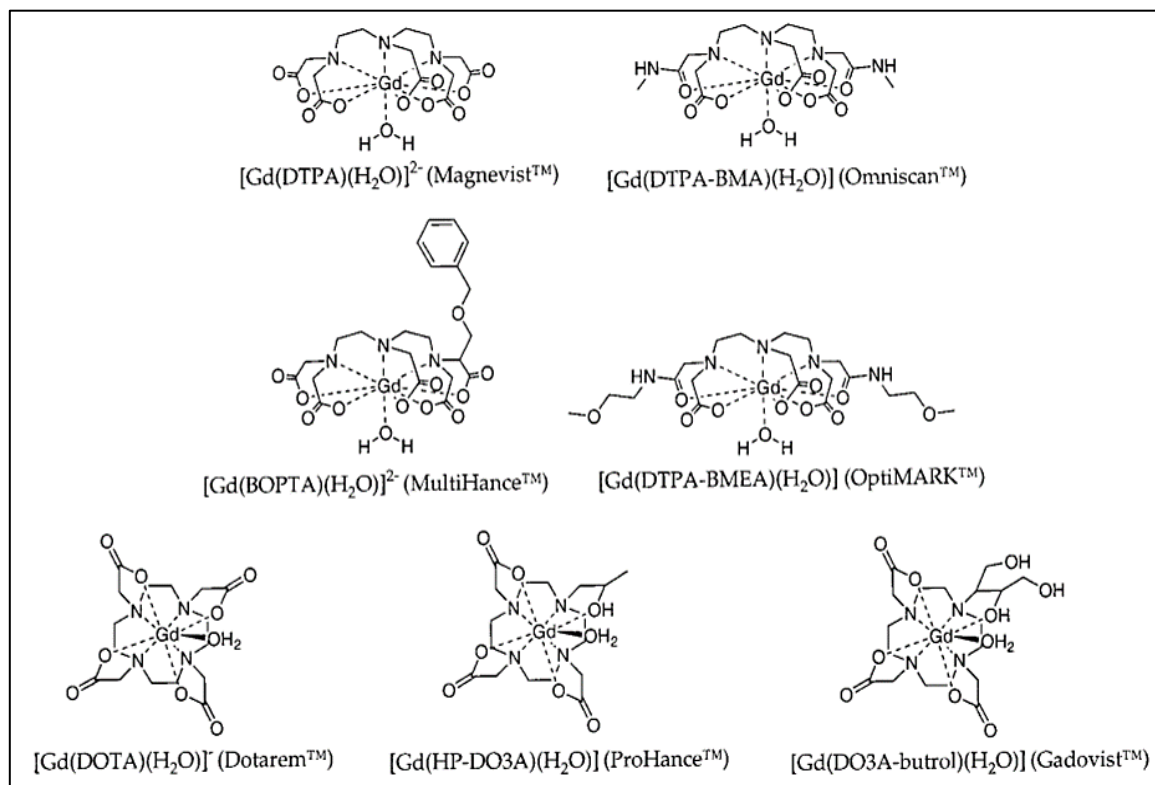


Figure 2 : Exemples de complexes Gd utilisés comme agents de contraste pour la technique IRM (Caravan et al., 1999)

Ces complexes organométalliques sont anioniques, polaires et solubles. Ils sont éliminés de manière naturelle dans le corps humain par les voies urinaires sans être métabolisés (Caravan et al., 1999). Les complexes à base de Gd se retrouvent alors dans les eaux usées et *in fine* dans le milieu naturel. En effet, en 1996, Bau et Dulski ont mis en évidence les premières anomalies en gadolinium dans les eaux de surface. Plusieurs études menées par la suite sur les eaux de surfaces et sur des effluents de stations d'épuration ont confirmé des anomalies en gadolinium (Bau et al., 2006 ; Elbaz-Poulitchet et al., 2002 ; Hatje et al., 2016 ; Knappe et al., 2005 ; Lawrence et Bariel, 2010 ; Moller et al., 2000 ; Rabiet et al., 2009 ; Verplanck et al., 2005). Ces travaux montrent qu'il n'y a pas de décomposition significative des complexes à base de Gd malgré un traitement en station d'épuration. Dans le milieu naturel, la demi-vie d'un de ces complexes, le gadopentetate ($Gd-DTPA^{2-}$), a été estimée à plus de 100 jours par Holzbecher et al. (2005). Les complexes Gd seraient donc conservatifs à notre échelle d'observation, et le gadolinium pourrait être considéré comme un traceur pertinent pour les eaux urbaines traitées et non traitées.

Carbamazépine — La carbamazépine (Figure 3) est une des molécules pharmaceutiques les plus souvent retrouvées dans les eaux de surface (Zhang et al., 2008).

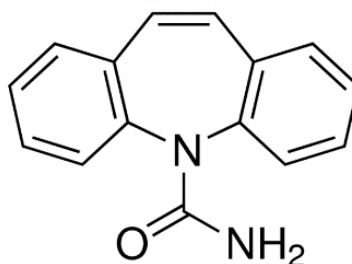


Figure 3 : Structure moléculaire de la carbamazépine

Cette molécule est utilisée comme antiépileptique, neurotrope et psychotrope. Généralement, une dose journalière de 1 mg est prescrite aux patients (Bahlmann et al., 2009). Tout comme le gadolinium, la carbamazépine n'est pas quantitativement dégradée dans les stations d'épuration (Celiz et al., 2009) et son taux d'élimination est compris entre de 0 et 20 % (Jekel et al., 2015). Après son entrée dans le système aquatique, la carbamazépine est très lentement dégradée par photolyse et son temps de demi-vie a été estimé à environ 100 jours (Scheytt et al., 2006). Etant persistante et ubiquitaire dans les milieux aquatiques, la carbamazépine peut être considérée, de la même manière que Gd comme un traceur d'eaux usées traitées en STEU ou non traitées (Bahlmann et al., 2009). A noter cependant une différence importante entre ce médicament et le gadolinium : ce dernier est naturellement présent à faibles concentrations dans les eaux naturelles et il est donc nécessaire de définir un « bruit de fond » et/ou des anomalies positives par rapport aux autres terres rares pour pouvoir exploiter ce traceur en hydrogéochimie.

Caféine — La caféine (Figure 4) est un alcaloïde présent dans plus de 60 espèces végétales (graines de café, cacao, cola, thé...).

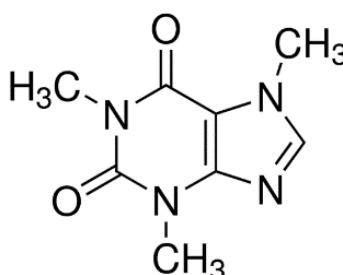


Figure 4 : Structure moléculaire de la caféine

Cette molécule est l'ingrédient majeur de certains produits alimentaires et produits pharmaceutiques et c'est une des molécules les plus utilisées au niveau mondial (Silva et al., 2014). Sa consommation massive par les humains, environ 70 mg par habitant et par jour selon les pays (Chen et al., 2002), fait de la caféine un indicateur idéal d'activité humaine. Plusieurs études ont déjà proposé la caféine

comme un traceur anthropique de la contamination des eaux de surface par des eaux usées non traitées (Bahlmann et al., 2012 ; Buerge et al., 2003 ; Kurissery et al., 2012 ; Peeler et al., 2006 ; Seiler et al., 1999 ; Standley et al., 2000). En effet, la caféine est présente en forte concentration dans les eaux usées non traitées [e.g. 147 000 ng L⁻¹, (Ternes et al., 2001) ; de 7 000 à 73 000 ng L⁻¹, (Buerge et al., 2003) ; 5 000 ng L⁻¹, (Soulé et al., 2011)]. Elle est éliminée à plus de 90 % par les filières de traitement d'eaux usées conventionnelles (filières biologiques) (Buerge et al., 2003 ; Jekel et al., 2015). Son temps de demi-vie a été estimé entre 3 à 10 jours environ par Benotti et Brownawell (2009) dans les eaux estuariennes et côtières. Dans les eaux douces, le temps de résidence de la caféine semble être plus variable : de quelques heures (5 à 23 heures) à une dizaine de jours, d'après des études laboratoire (Bradley et al., 2007 ; Nödlér et al., 2014 ; Hawker et al., 2011). Des concentrations en caféine dans le milieu aquatique supérieures au dixième des concentrations en caféine mesurées en entrée de station [e.g. supérieures à 30 – 9 500 ng L⁻¹, (Buerge et al., 2003)] indiqueraient alors une contamination récente d'eaux usées non ou faiblement traitées.

Ces quelques exemples montrent clairement la nécessité d'utiliser non pas un mais plusieurs traceurs pour espérer caractériser le plus finement possible les diverses pressions s'exerçant sur les systèmes aquatiques. En effet, c'est en recoupant le comportement des traceurs sélectionnés dans l'espace et dans le temps qu'il sera possible au final d'avoir une bonne vision de la quantité et de la qualité des apports urbains, agricoles et industriels dans les rivières.

1.3. Impact du changement climatique sur la qualité de l'eau

L'accélération du changement climatique depuis le début du XX^{ème} siècle est mise en évidence par des constats qui se basent sur des enregistrements de plusieurs paramètres physiques et chimiques (température, hauteur du niveau de la mer, pH, ...), ainsi que sur des indicateurs biologiques (comme le déplacement des espèces). Les prédictions à l'horizon 2100 se basent pour leur part sur des hypothèses liées aux activités humaines et à la réduction plus ou moins importante des rejets des gaz à effet de serre GES. Même si ces différents scénarios comportent probablement des incertitudes importantes, il n'en reste pas moins que les tendances sont à considérer très sérieusement.

Pour autant, parler de changement climatique d'un point de vue global ne permet pas de faire de prédiction dans chacune des régions du globe. En effet, le GIEC prédit des évolutions variables avec des impacts plus ou moins importants sur les écosystèmes et l'adaptation des sociétés. Plus particulièrement, En France, le projet Explore 2070, porté par le Ministère de L'Environnement, de l'Energie et de la Mer a permis de faire une synthèse ayant pour objectifs : (i) de connaître les impacts du changement climatique sur les milieux aquatiques et la ressource en eau à échéance 2070, pour anticiper les principaux défis à relever et hiérarchiser les risques encourus ; et (ii) d'élaborer et évaluer

des stratégies d'adaptation dans le domaine de l'eau en déterminant les mesures d'adaptation les plus appropriées pour répondre aux défis identifiés tout en minimisant les risques encourus. Ce projet s'est basé sur le scénario A1B du GIEC [profil RCP 6,0 (Representative Concentrations Pathways) selon le 5^{ème} rapport du GIEC], scénario ni trop optimiste, ni trop pessimiste.

A l'échelle du bassin Artois-Picardie, l'Agence de l'Eau part du constat que le changement climatique est en marche et propose des mesures d'adaptation à ce changement (AEAP, site internet ref. c). Elles figurent notamment dans le SDAGE 2016-2021, ainsi que dans le PRGI (Plan de Gestion du Risque Inondation).

Ces mesures sont au nombre de 5 : Diminution de la consommation d'eau, diminution de la pollution et meilleur traitement de celle-ci, meilleur stockage des eaux de pluie pour réutilisation lors des sécheresses, gestion alternative des eaux pluviales et plans inondation. Ces mesures sont déclinées au travers de 4 grandes thématiques :

- *Submersion marine* : l'augmentation du niveau de la mer va favoriser l'érosion, les submersions et l'intrusion marine dans les aquifères. Les principales mesures envisagées sont l'amélioration de la connaissance sur l'évolution du trait de côte, apprendre à vivre avec la nature, réduire la vulnérabilité des citoyens et enfin se préparer à des situations de crise ;
- *Inondation et érosion* : les événements climatiques extrêmes vont conduire à des pluies intenses favorisant les inondations et l'érosion des sols. Les mesures pour les contraindre impliquent le développement de zones d'expansions de crue, une meilleure gestion des eaux pluviales (notamment par infiltration), la préservation et la restauration de bocages, haies et prairies et enfin une bonne préparation à la gestion des crues (Vigicrue) ;
- *Ressource en eau* : dans la région des Hauts de France, la température moyenne de l'air devrait augmenter d'environ 2°C à l'horizon de 2070. Cela se traduira par une diminution des débits des rivières et une baisse du niveau piézométrique des aquifères. Pour atténuer cet impact du changement climatique, il sera nécessaire de favoriser l'alimentation des nappes (infiltration), d'économiser l'utilisation de l'eau et d'anticiper le manque d'eau (en créant comme pour l'énergie électrique, une interconnexion des réseaux d'eau potable) ;
- *Vulnérabilité des milieux* : la diminution des débits pourra conduire à l'augmentation des pollutions dans les cours d'eau (en raison d'une diminution de l'effet de dilution), à une augmentation de l'eutrophisation et à la modification de la faune et de la flore. Les mesures d'atténuation seront consacrées à la restauration des milieux et à la lutte contre les rejets.

Dans le travail de thèse de Mme Pratima Bhurtun, une réflexion sera menée principalement sur la dernière thématique à partir du jeu de données acquis sur la Selle Rivière et des informations extraites

du rapport Explore 2070 concernant la région Hauts-de-France. A l'horizon 2070, les masses d'eau du bassin Artois-Picardie subiront une augmentation de température d'environ 1,6°C, une baisse des débits moyens de 25 à 40 % et une baisse relative encore plus significative des débits d'été. Pour évaluer plus précisément l'impact du changement climatique sur la qualité de ses rivières, l'Agence de l'Eau Artois-Picardie a simulé le fonctionnement de l'ensemble de ses cours d'eau sous le futur climat grâce au modèle hydroécologique PEGASE. A l'issue de ces résultats, les principales tendances mises en évidence sont : la raréfaction de l'oxygène dans les rivières à cause du réchauffement de l'eau et de l'augmentation de l'activité biologique; la dégradation de la qualité des eaux vis-à-vis de la plupart des polluants, moins dilués en raison de la baisse des débits; l'augmentation du risque d'eutrophisation, favorisée par la plus grande concentration de nutriments, par l'ensoleillement plus important et par le ralentissement de l'écoulement. Au niveau des organismes, la diminution des concentrations en dioxygène va favoriser une augmentation des quantités d'eau filtrée pour la respiration et par voie de conséquence, une augmentation de l'absorption des polluants. Ainsi, de façon plus générale, dans le cas où un stress associé à un toxique se surajoute aux stress induits par le changement climatique, une exacerbation des effets du toxique pourrait se produire. De même, la sensibilité aux toxiques pourrait être plus élevée pour des individus placés dans des conditions environnementales proches de leur limite de tolérance thermique (Basilico et al., 2010).

Le changement climatique se traduirait donc par une dégradation globale de la qualité des rivières du bassin Artois-Picardie. Par ailleurs, l'intensification des pluies extrêmes entraînera : (i) un lessivage encore plus important des sols et par conséquent, une augmentation des apports de polluants d'origine terrigène dans la colonne d'eau ; et (ii) une augmentation de la fréquence de débordement des stations d'épuration si les réseaux continuent d'être majoritairement unitaires. Ces débordements seront accompagnés d'une pollution microbiologique et carbonée. Enfin, un dernier paramètre souvent critique pour la qualité de l'eau est le pH. Une augmentation des teneurs en dioxyde de carbone dans l'air et dans l'eau entraînera une acidification des eaux (Whitehead et al., 2009) et donc une modification importante de la distribution des espèces aquatiques. La diminution des valeurs du pH se traduira aussi par une augmentation de la biodisponibilité de certains polluants comme la plupart des métaux traces (Spry et al., 1991). Toutefois, le phénomène d'acidification des eaux est à relativiser pour le bassin Artois-Picardie car les eaux sont pour une bonne part, fortement tamponnées en raison de la présence d'un fond géochimique riche en carbonates.

II. La Selle Rivière dans le bassin Artois-Picardie

II.1. Généralités sur le bassin

La gestion de l'eau en France est basée sur un découpage en bassins hydrographiques. Situé dans la région Hauts-de-France, le bassin Artois-Picardie (Figure 5) fait partie d'un des sept bassins hydrographiques de France métropolitaine. Il s'étend sur une surface totale de 19 845 km², soit 3,6 % du territoire national. L'ensemble du bassin présente 8 000 km de cours d'eau dont 1 000 km de voies navigables, ainsi que 270 km de façade maritime donnant sur la Mer du Nord et la Manche.

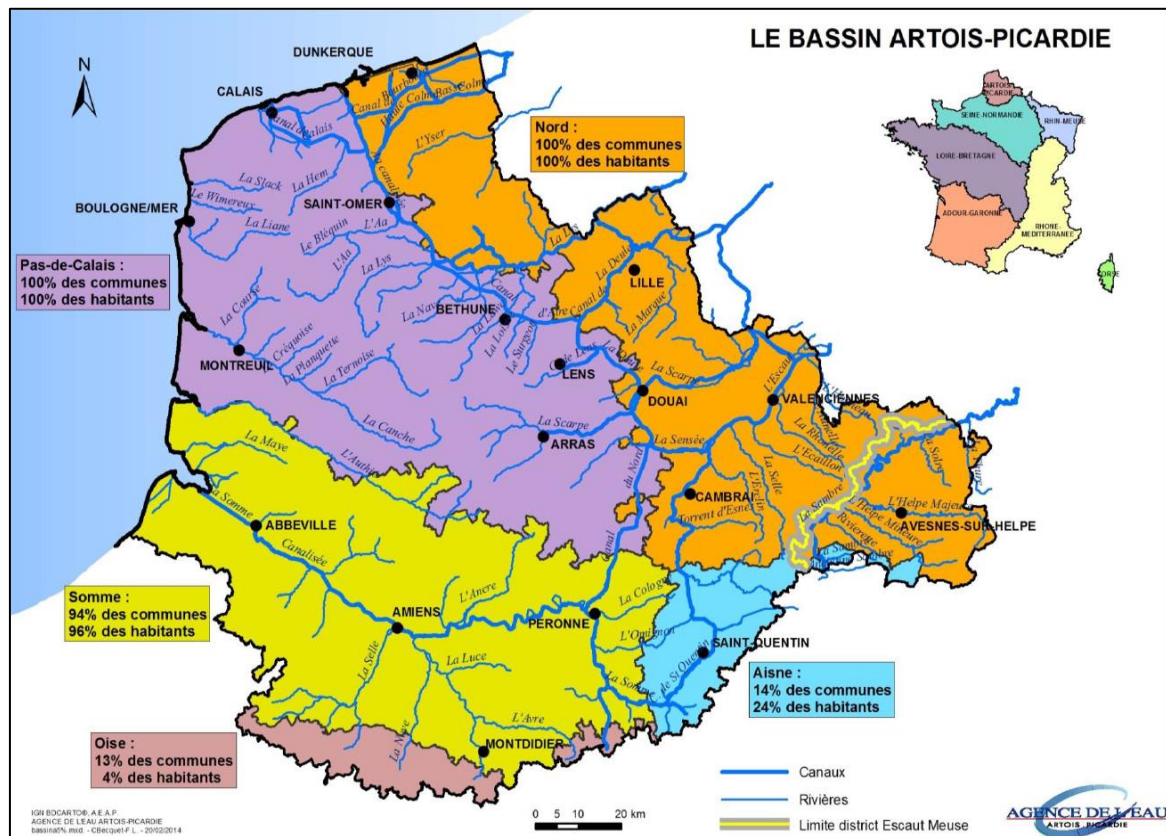


Figure 5 : Cartographie du bassin Artois-Picardie (Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie)

L'hydrographie du bassin est caractérisée par l'absence de grands fleuves et par un relief d'amplitude modérée. Ce relief, pourtant de faible amplitude, joue un rôle capital dans la répartition des précipitations. Celles-ci, en moyenne de l'ordre de 700 à 750 mm par an, peuvent être très variables selon les années et le lieu.

Le sous-sol crayeux du bassin favorise l'infiltration des eaux. De ce fait, les débits des cours d'eau du bassin Artois-Picardie sont faibles comparativement à la surface de leur bassin versant. Cette caractéristique générale cache des disparités locales où le substratum crayeux est recouvert de couches argileuses imperméables. Cela permet de protéger la ressource en eau (qui provient à plus de 90 % des aquifères) des pollutions de surface mais favorise les inondations dans certaines zones

critiques du bassin, notamment les affluents de l'Escaut. Entre 1982 et 2007, 504 communes du Nord et 646 du Pas-de-Calais ont été concernées par une inondation (DREAL, 2008).

De par son emplacement stratégique au sein de l'Europe, le bassin Artois-Picardie est un territoire qui concentre de nombreux enjeux. La forte industrialisation au XIX^{ème} siècle a eu pour conséquence une forte concentration de la population génératrice de pression sur le milieu tant en matière de prélèvement que de rejets. Les cours d'eau ont été façonnés par l'homme pour permettre le transport de matières premières. Le territoire a donc hérité de pollutions historiques avec notamment la présence de sédiments contaminés dans les canaux. D'autres rivières non canalisées comme la Marque dans ses parties amont et moyenne ont également été très impactées et qualifiées « d'égouts à ciel ouvert » il n'y a encore que quelques dizaines d'années.

Depuis les années 1970, les eaux du bassin Artois-Picardie sont soumises à des programmes de surveillance. En 2000, la Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE) impose la gestion et la protection des eaux (de surface, souterraines et littorales) par grand bassin hydrographique au plan européen avec une perspective de développement durable. Afin de d'évaluer l'état général des eaux de surface, le bassin Artois-Picardie a été découpé en 66 masses d'eau de type cours d'eau, correspondant aux bassins versants homogènes des cours d'eau. Pour chacune de ces masses d'eau, la possibilité d'atteindre le bon état a été évaluée en termes d'objectifs : le très bon état pour les masses d'eau en très bon état actuel ; le bon état ; le bon potentiel pour les masses d'eau fortement modifiées et un objectif moins strict pour les masses d'eau ne pouvant atteindre le bon état en 2027. Ces masses d'eau sont suivies par 203 stations qui font parties de différents réseaux de mesures :

- Le Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) ;
- Le Réseau de Contrôle Opérationnel (RCO) ;
- Le Réseau Historique de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (RHAP).

Les mesures de contrôles de surveillance sur la biologie, la physico-chimie, la chimie (dont micropolluants), la morphologie, l'hydrologie ou la piézométrie permettent de donner une image de l'état général des eaux du bassin. Les mesures du RCS sur la physico-chimie sont réalisées 12 fois par an sur la physico-chimie et 12 fois tous les 3 ans pour la chimie. Quant aux contrôles opérationnels, ils consistent en un suivi de l'impact des pressions pour les masses d'eau à risque de non atteinte des objectifs de la DCE, orienté sur les paramètres déclassants. Les contrôles opérationnels sont réalisés 12 fois par an sur la physico-chimie et 4 à 6 fois par an pour la chimie, et cessent lorsque la masse d'eau atteint le bon état (ou le bon potentiel).

Pour répondre aux exigences de la DCE, des outils de gestion ont également été mis en place. Le Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE), document de planification, fixe

les grandes orientations à mener pour une gestion durable de la ressource en eau. Les SDAGE sont élaborés pour chacun des grands bassins hydrographiques français par les comités de bassin. Depuis quelques années, les Schémas d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) se développent et sont élaborés à une échelle plus locale, et lorsque cela est nécessaire, par une Commission Locale de l'Eau. Les SAGE ont pour objectif une gestion intégrée de la ressource en eau, répondant aussi bien aux enjeux quantitatifs que qualitatifs, ceci pour les eaux superficielles, souterraines et littorales, conformément aux exigences de la DCE.

II.2. La Selle Rivière

II.2.1. Le bassin versant de La Selle Rivière

Localisée dans le bassin Artois-Picardie, le bassin versant de la Selle Rivière (Figure 6) représente une superficie de 252 km² au sein du bassin hydrographique de l'Escaut. La forme du bassin versant de La Selle est très allongée avec une largeur variant de 10 km en amont à 3 km dans la partie centrale et en aval.

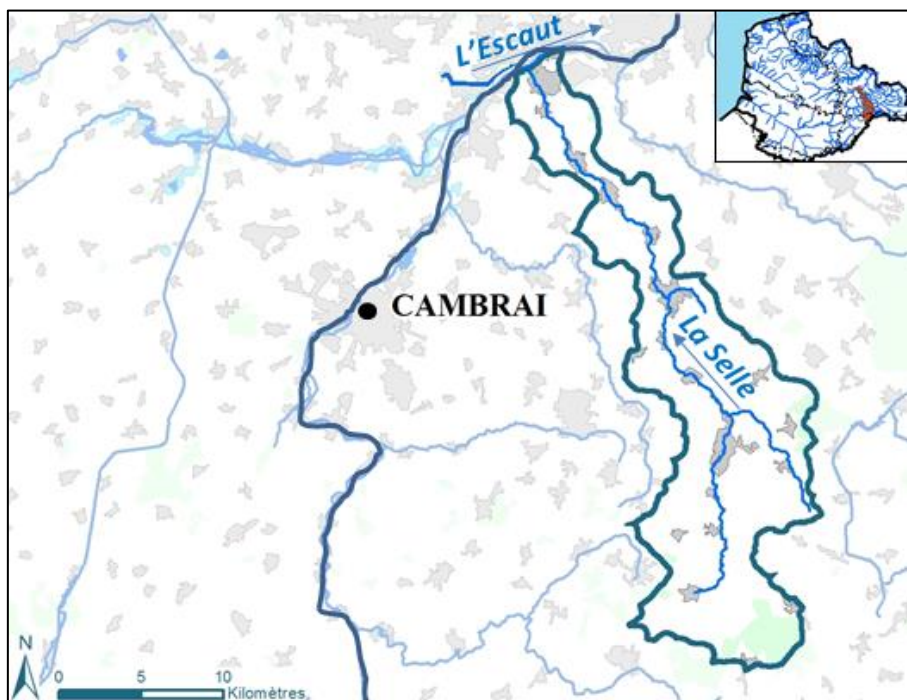


Figure 6 : Bassin versant de la Selle Rivière

La Selle Rivière prend sa source à Molain (02), à une altitude d'environ 120 m et se jette après un parcours de 45,9 km dans l'Escaut à Denain à une altitude d'environ 30 m. Plusieurs villes de taille moyenne jalonnent la rivière : le Cateau-Cambrésis dans la partie amont, Solesmes le long du cours moyen de la Selle Rivière et à l'aval, les grandes agglomérations de Douchy-les-Mines et Denain (Figure 7). Au total, le nombre d'habitants sur le bassin versant de la Selle est d'environ 40 000 habitants.

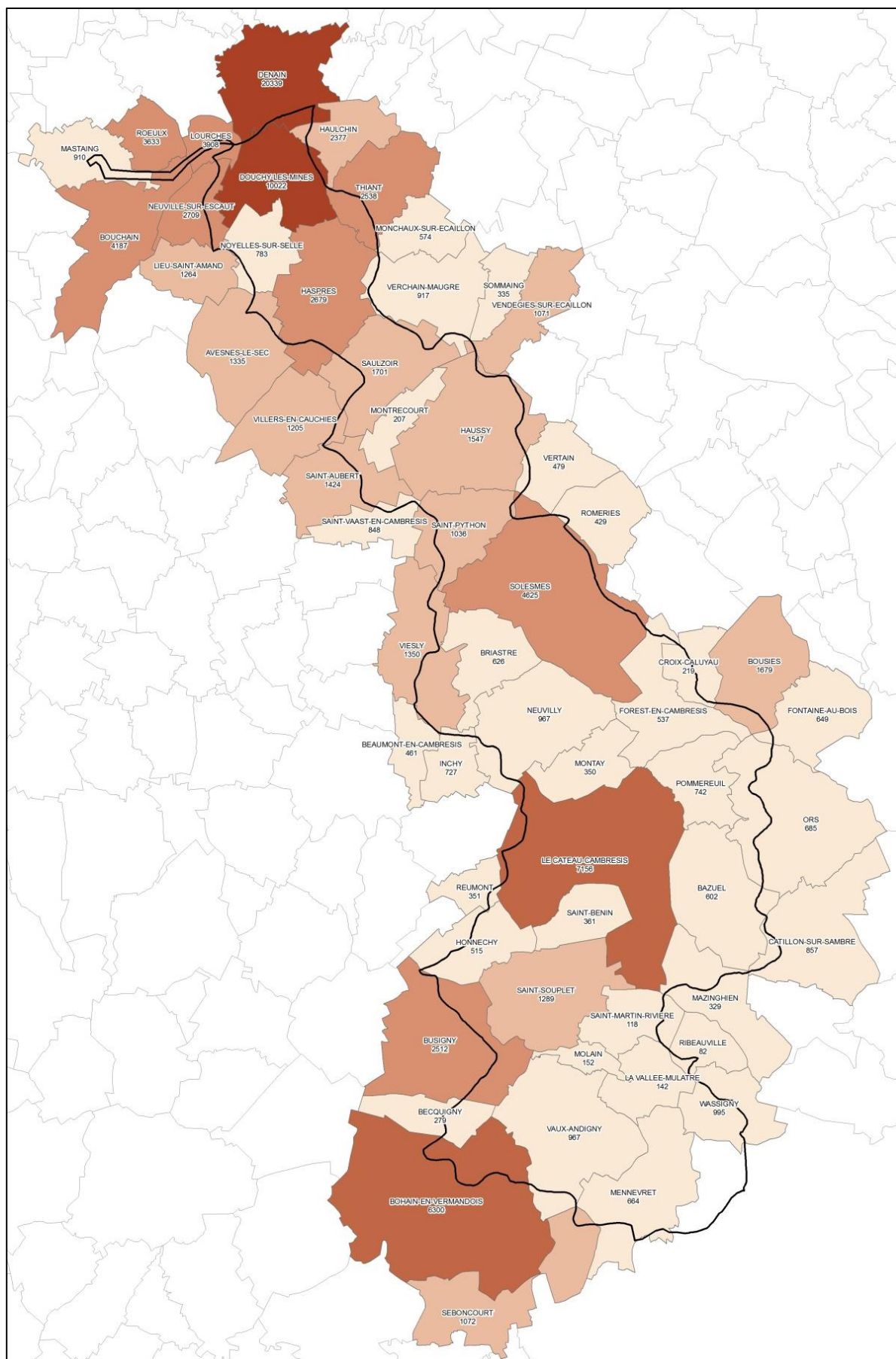


Figure 7 : Répartition de la population sur le bassin versant de la Selle

La Selle Rivière reçoit 3 principaux affluents : un en rive gauche, le ruisseau des Essarts à l'aval de St Benin et deux en rive droite, qui sont le ruisseau de Richemont à Montay, et le ruisseau du Béart à Solesmes (Figure 8).

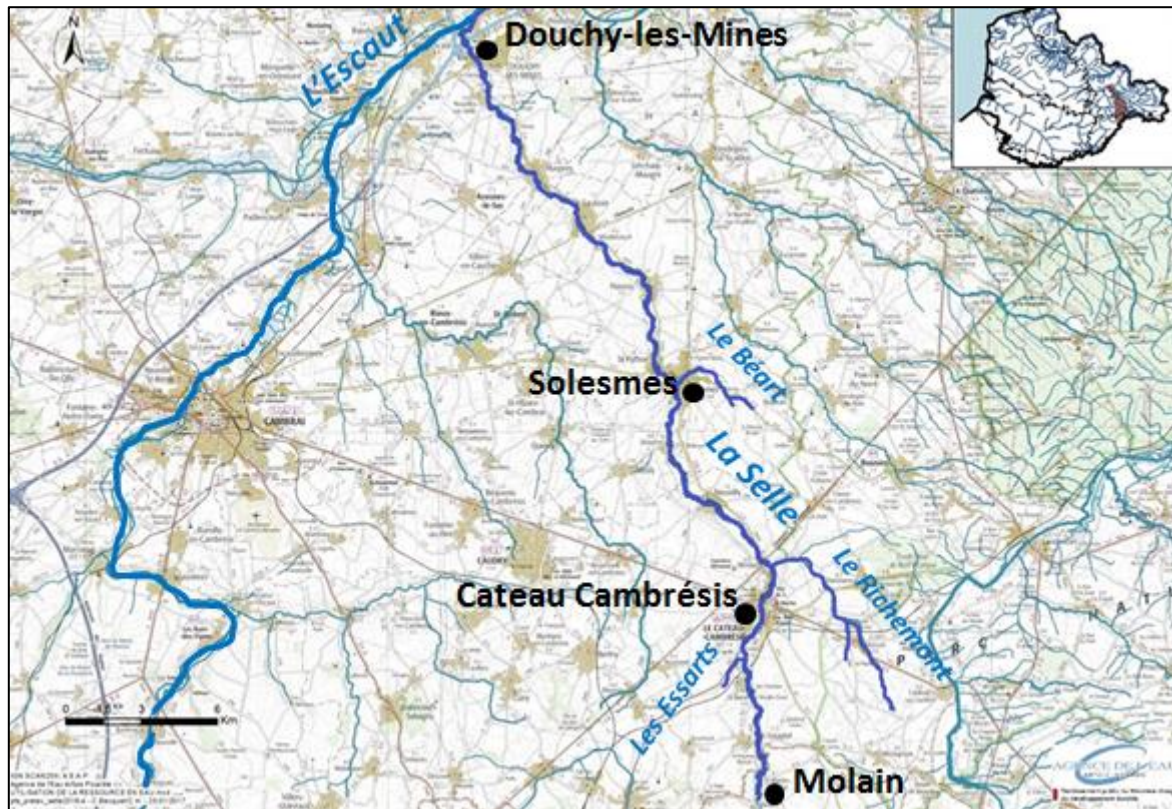


Figure 8 : La Selle Rivière et ses affluents

D'un point de vue géologique, le bassin versant de la Selle se situe à la limite Nord-Est du bassin de Paris dans des terrains du tertiaire et du secondaire. Ces roches sont recouvertes la plupart du temps par des alluvions (en fond de vallée : lit mineur, moyen et majeur ; LZ) ou des limons quaternaires (sur les plateaux- LP). Les terrains du Crétacé Supérieur (Sénonien et Turonien), qui constituent le socle de la région, affleurent principalement grâce à l'incision parfois profonde de la Selle dans leur encaissant crayeux c4, c3d et c3c (Figure 9).

LZ	Alluvions modernes
LP	Limons pléistocènes
c4	Sénonien
c3d	Turonien supérieur
c3c	Turonien moyen
c3b	Turonien moyen

Figure 9 : Géologie du bassin versant de la Selle

La principale nappe du bassin versant est la nappe libre de la craie séno-turonienne. C'est l'aquifère le plus exploité de la région, notamment pour l'alimentation en eau potable des populations. Cette nappe peut venir interagir avec la Selle lorsque les conditions de saturation des sols en eaux sont très humides. En revanche, les apports potentiels de la nappe (ainsi que des différentes sources que l'on retrouve le long du linéaire du bassin versant) sont négligeables lorsque surviennent des phénomènes de crues débordantes (PPRI de la Vallée de la Selle et de ses affluents, 2016).

II.2.2. Régime hydraulique de La Selle Rivière

Le bassin versant de la Selle reçoit en moyenne un cumul annuel compris entre 720 et 750 mm (d'après les statistiques des pluviomètres Météo-France de Solesmes et de Troisvilles), soit un cumul supérieur à celui de la station régionale de référence de Lille-Lesquin (660,5 mm). La station hydrométrique de Denain (station E1726020), gérée par la DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) se situe tout en aval de la Selle Rivière. Elle permet de mesurer depuis 1983 les hauteurs d'eau et les débits de la Selle, afin de connaître et de surveiller leurs évolutions. Grâce aux données de la banque HYDRO (banque de donnée nationale sur les débits, exploitée par la DREAL), un débit moyen annuel de $2,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ et un débit d'étiage quinquennale de $1,6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ont été calculés. Le débit moyen annuel ne semble pas suivre de tendance générale particulière (Figure 10) et les variations observées sont probablement liées à celles de la pluviométrie annuelle.

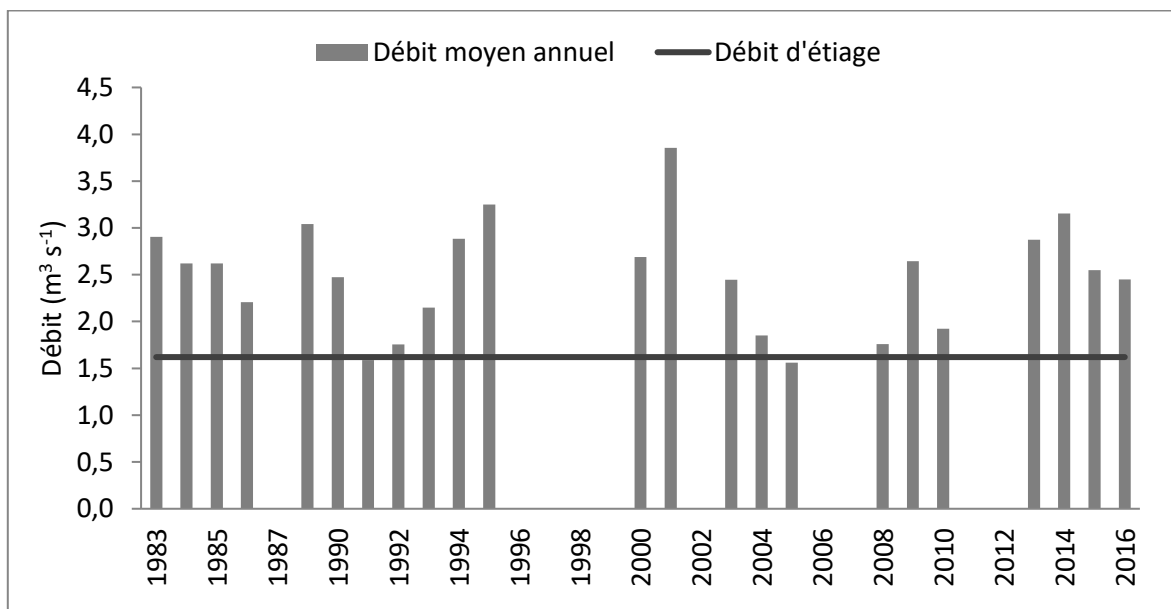


Figure 10 : Débit moyen annuel et débit d'étiage quinquennale calculés entre 1983 et 2016 (Source : Données Banque HYDRO, Station E1726020 La Selle à Denain)

La Figure 11 montre que le régime hydraulique de la Selle Rivière se caractérise par une assez grande stabilité tout le long de l'année. En effet, un débit moyen mensuel compris entre 2 et 3 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ a été calculé entre 1983 et 2016. Globalement, la période de hautes eaux s'étale de janvier à juin et la période de basses eaux de juillet à décembre. En ce qui concerne l'année 2016, les valeurs de débits sont proches de celles moyennées sur 33 ans avec cependant une période de hautes eaux légèrement plus faible et à l'inverse, une période de basses eaux légèrement plus forte. Cette caractéristique se retrouve sur la Figure 12 qui montre l'évolution journalière du débit et de la pluviométrie en 2016. Le débit de base est en effet constant avec des pics de débits de faible durée par temps de pluie.

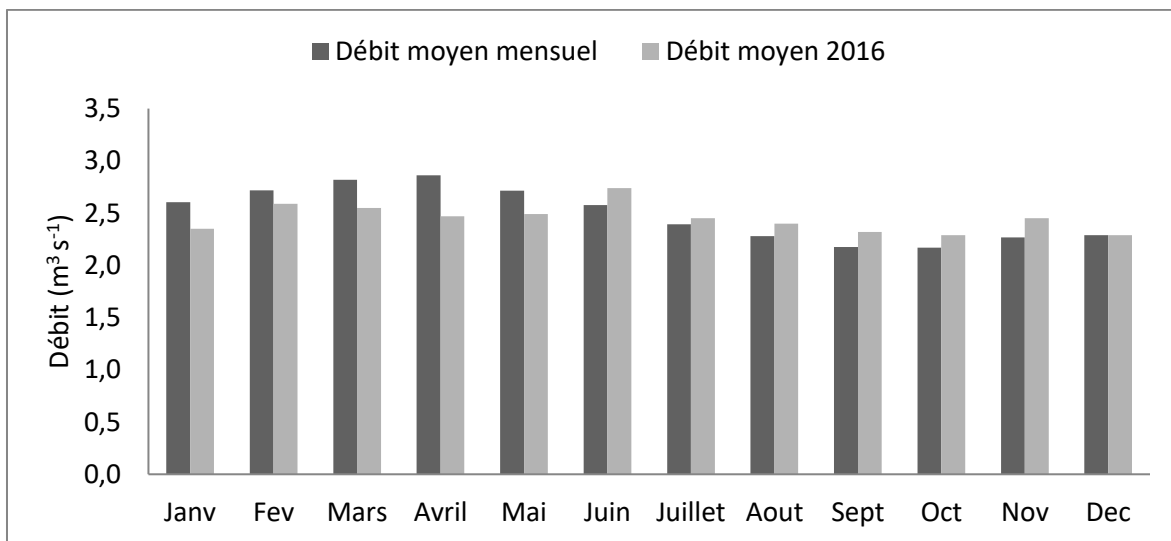


Figure 11 : Débit moyen mensuel calculé entre 1983 et 2016 et le débit moyen mensuel calculé en 2016 (Source : Données Banque HYDRO, Station E1726020 La Selle à Denain)

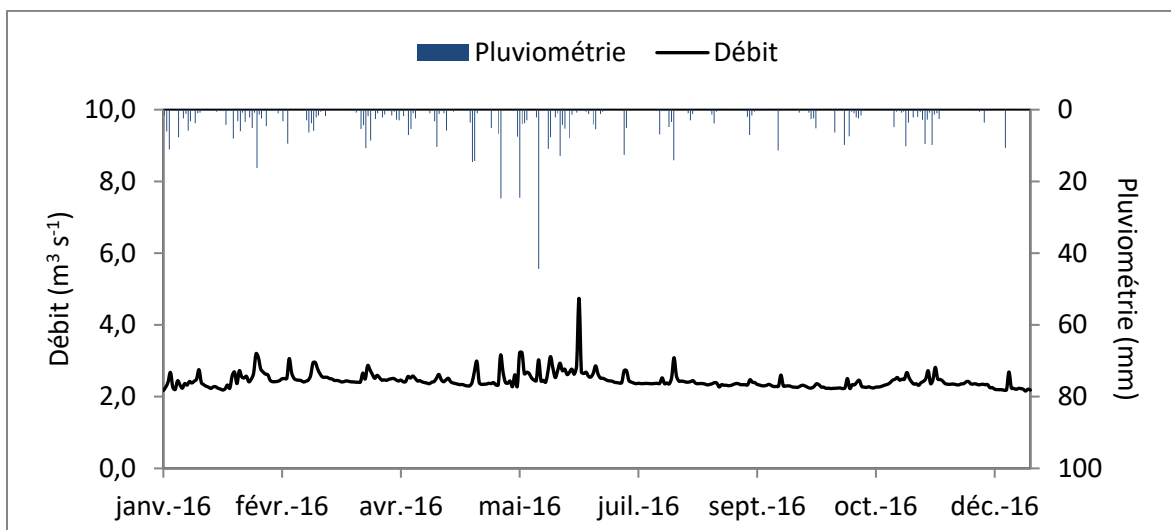


Figure 12 : Evolution du débit et de la pluviométrie en 2016 (Sources : Données Banque HYDRO, Station E1726020 La Selle à Denain)

L'Agence de l'Eau Artois-Picardie possède trois stations de mesure le long de la Selle Rivière permettant d'évaluer son état chimique et écologique (Figure 13). La station 002215 (La Selle à Neuville) et 026000 (La Selle à Saint Python) font parties du Réseau Historique Artois-Picardie (RHAP). La station 002142 (La Selle à Douchy-les-Mines) fait partie du Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) et du Réseau de Contrôle Opérationnel (RCO). Il est à noter que la station 002215 (La Selle à Neuville) remplace l'ancienne station 025000 (La Selle à Montay) et la station 002142 (La Selle à Douchy-les-Mines) remplace l'ancienne station 027000 (La Selle à Noyelles-sur-Selle) depuis le 1^{er} janvier 2016 suite à une révision du programme de surveillance.

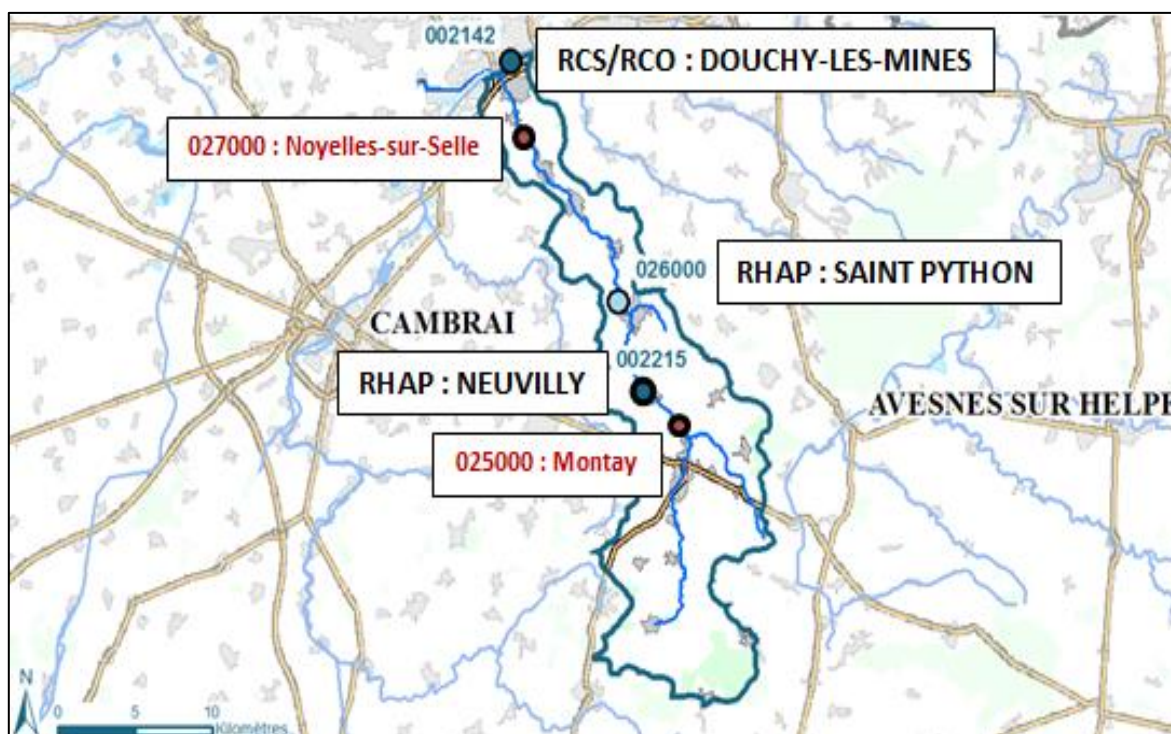


Figure 13 : Emplacement des stations de mesures RHAP, RCS et RCO. En rouge, l'emplacement des anciennes stations du réseau RCS/RCO.

II.2.3. Occupation des sols et pressions potentielles

Le bassin versant de la Selle est principalement rural et dominé par une pression agricole (Figure 14). Dans le détail, l'occupation des sols du bassin versant de la Selle se répartit comme suit :

- 69 % de surfaces agricoles cultivées couvrant les versants de la vallée ;
- 15 % de prairies et de pâturages à proximité directe du cours d'eau ;
- 11 % de zones artificialisées (zones urbaines, commerciales ou industrielles) disséminées en fond de talweg le long du linéaire de la Selle et à l'aval du bassin ;
- les espaces forestiers occupent 5 % de la superficie totale du bassin et sont concentrés en amont, notamment au droit de la forêt domaniale d'Andigny.

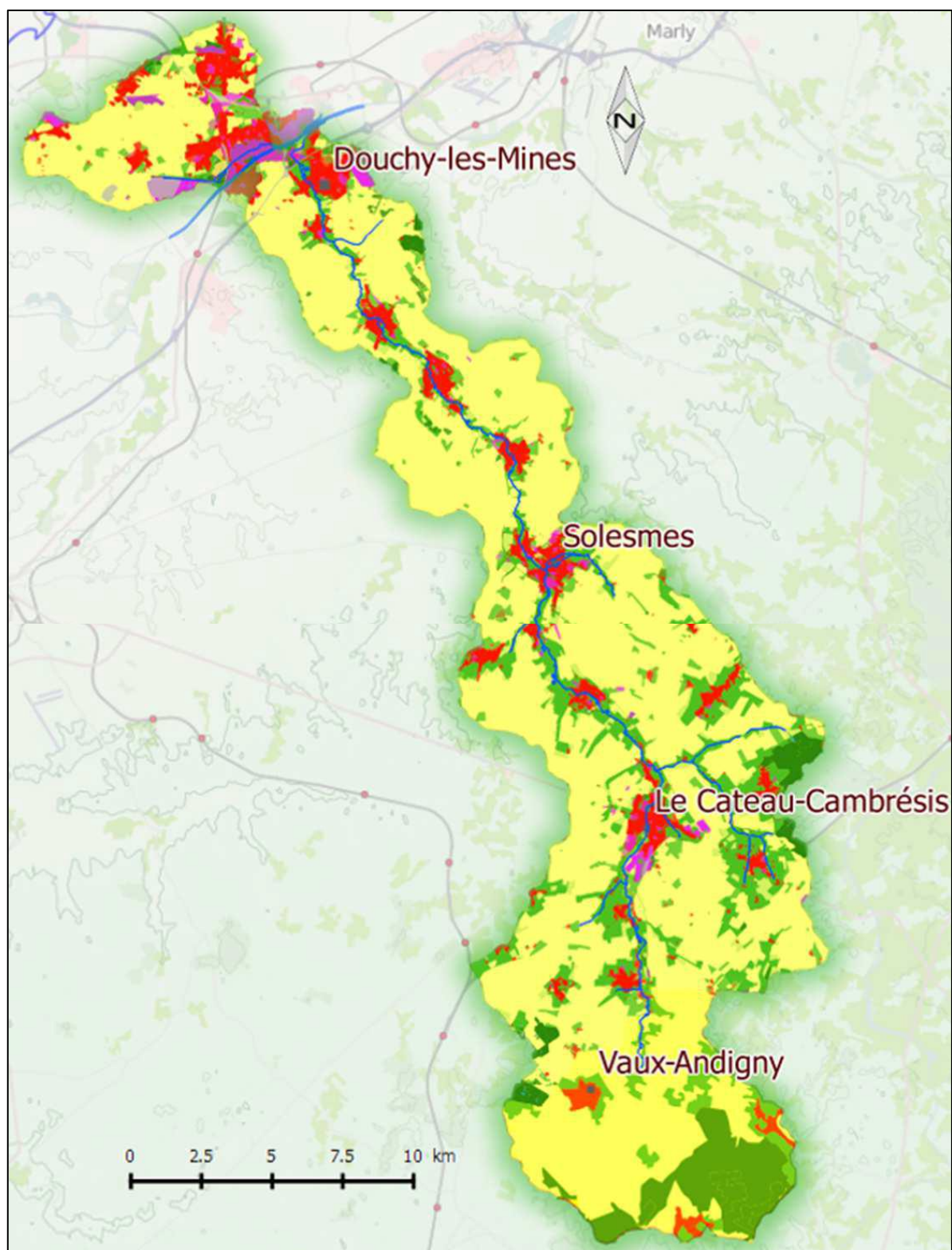


Figure 14 : Carte d'occupation des sols du bassin versant de la Selle Rivière

L'agriculture ainsi que l'élevage sont deux activités susceptibles d'enrichir le milieu en sels nutritifs, notamment l'azote qui s'infiltre dans le sol vers la nappe. Dans un second temps, les échanges nappe/rivière conduisent à des apports d'azote (sous forme de nitrate) dans le cours d'eau. Pour le phosphore (qui se présente sous des formes moins solubles), les apports se font plus directement via le lessivage des sols. A cela s'ajoutent éventuellement des pollutions diffuses par les produits phytosanitaires (dont la présence des substances dépend de la nature des cultures et de la rémanence des substances) et par des produits vétérinaires et souches bactériologiques (comme les bactéries fécales).

Les 11 % de zones artificialisées sont constitués de villes et villages, ainsi que de diverses industries en bordure de la Selle ou de ses affluents (Tableau 4 et Figure 15), qui peuvent être de sources de pollution ponctuelle avec des substances rejetées très diverses. Dans le bassin versant de la Selle, on compte également 4 principales stations d'épuration des eaux usées (Tableau 3 et Figure 15) avec des performances de traitement variables. Ces stations sont des sources également ponctuelles de pollution en ce qui concerne les sels nutritifs ainsi que des micropolluants organiques et métalliques. Elles peuvent également en cas d'épisodes pluvieux apporter des particules organiques et minérales à la rivière, augmentant alors la charge de carbone biodégradable et contribuant au colmatage des habitats.

Tableau 3 : Les quatre principales stations de traitement des eaux usées le long de la Selle Rivière

Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU)	Capacité nominale (EH)	Filière de traitement des eaux
Cateau-Cambrésis	22 167	Boue activée à faible charge
Solesmes	13 000	
Saulzoir	4 000	
Noyelles sur Selle	16 050	

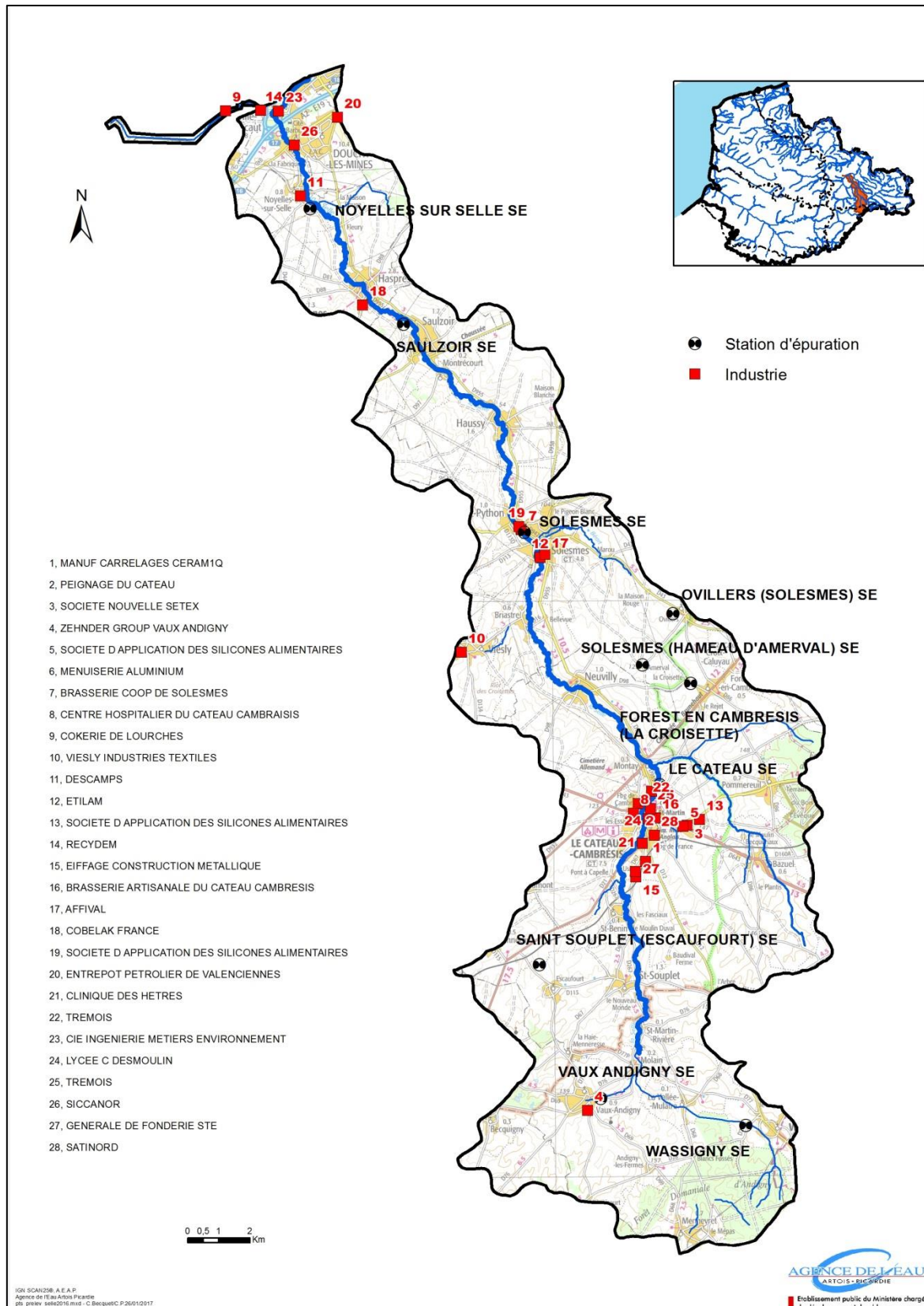


Figure 15 : Localisation des principales industries présentes dans le bassin versant de la Selle Rivière (Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie)

Tableau 4 : Liste des industries présentes sur le bassin versant de la Selle et leurs activités principales

Branches industrielles	Industries présents sur le bassin versant de la Selle	Activités principales	Code
Industrie textile	Société Nouvelle SETEX	Ennoblement textile	3
	VIESLY Industries Textiles	Préparation de fibres textiles et filature	10
	Descamps	Fabrication d'articles textiles	11
Industries alimentaires	Brasserie	Fabrication de bière	7, 16
Industries chimiques	Siccanor	Fabrication de produits chimiques	26
Industries diverses	Manufacture carrelages céramiques		1
	Peignage du Cateau Cambrésis		2
	Zehnder Group Vaux Andigny	Fabrication d'appareils électroménagers	4
	Sociétés d'application des silicones alimentaires	Fabrication de machines pour l'industrie agro-alimentaire	5, 13, 19
	Menuiserie Aluminium		6
	Cokerie de Louches	Fabrication de coke à partir du charbon	9
	Etilam	Activités sidérurgiques	12
	Recydem	Gestion et valorisation des déchets minéraux	14
	Eiffage Construction Métallique	Fabrication d'équipements aérauliques et frigorifiques industriels	15
	Affival	Activités sidérurgiques	17
	Cobelak France	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques	18
	Entrepot pétrolier de Valenciennes		20
	Tremois	Fabrication d'équipements automobiles	22, 25
	CIE Ingénieries Métiers Environnement	Traitement et élimination des déchets non dangereux	23
	Générale de Fonderie STE		27
	Satinord	Fabrication de verre creux	

III. Stratégie d'échantillonnage, matériels et méthodes analytiques

III.1. Stratégie d'échantillonnage

Pour rappel, la problématique principale de l'étude est de mieux comprendre le fonctionnement de la Selle Rivière au travers d'une démarche pression/impact et en utilisant des traceurs (paramètres physico-chimiques, métaux, médicaments, matière organique naturelle, pesticides...) comme indicateurs de sources de pollution et/ou de mécanismes biogéochimiques. Comprendre l'incidence d'évènements exceptionnels sur une masse d'eau (crues, périodes d'étiages prolongées, évènements pluvieux...) et éventuellement extrapoler les résultats dans le cadre du changement climatique font également partie des problématiques posées.

C'est dans cette optique qu'un suivi de la qualité de l'eau de la Selle Rivière a été réalisé à plusieurs fréquences, avec :

- Un suivi basse fréquence défini par des prélèvements ponctuels d'eaux de surface, d'amont en aval de la rivière avec la mesure de paramètres généraux et des micropolluants métalliques ;
- Un suivi basse fréquence des métaux et des micropolluants organiques par la mise en place d'échantillonneurs passifs (DGT et POCIS) d'amont en aval de la rivière. Ces échantillonneurs passifs permettent de prendre en compte la variabilité spatio-temporelle des pollutions à l'échelle de quelques jours et d'obtenir des concentrations intégrées sur une période d'exposition donnée ;
- Un suivi haute fréquence par deux stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie afin de mieux comprendre les variabilités journalières des paramètres généraux de la qualité de l'eau (oxygène dissous, pH, conductivité, nitrates, phosphates, ...) ainsi que l'incidence d'évènements exceptionnels sur la qualité de l'eau. A ce suivi haute fréquence s'ajoute ponctuellement l'utilisation d'un préleveur-filtreur automatique (FILEAU) intégré dans une des deux stations automatiques pour suivre les variabilités journalières des métaux.

Le Tableau 5 résume l'organisation des campagnes de suivi et de prélèvements sur la Selle Rivière réalisés en 2016, qui va au-delà des simples missions du projet CARTOCHIM. Un tableau comparable sera réalisé pour l'année 2017. Il est à noter qu'il existe ici deux codes pour les stations de mesure. Le premier nommé PLX se réfère aux points choisis par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie pour son suivi dans le cadre de l'étude pression/impact sur cette rivière. Le second est une simple numérotation correspondant à des stations additionnelles (voir Figure 19 et Tableau 6 pour les coordonnées GPS de l'ensemble de ces stations). De plus, le point source à Molain (point N°1) était difficilement échantillonnable car il se situe dans un fossé en contact direct avec du sédiment. Ce point a donc été abandonné en cours de suivi car il n'est pas représentatif du point source.

Un suivi des paramètres physico-chimiques et des pesticides a également été réalisé en parallèle par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie au cours de l'année 2016 sur tout le linéaire de la Selle Rivière ce qui permettra de comparer certains résultats entre eux, voire de compléter notre jeu de données. De plus, l'Agence de l'Eau possède une base de données historique des paramètres physico-chimiques (1965-2016) au niveau des stations de mesure présentées précédemment. Cette base de données permettra d'observer d'éventuelles tendances générales quant à l'évolution de la qualité de l'eau de la Selle Rivière au cours du temps. Une base de données plus récente (à partir des années 2000) de micropolluants organiques est également disponible. Quant aux contaminants métalliques, les analyses se faisaient sur eau non filtrée avant 2008. Par la suite, le protocole a évolué et les analyses se font maintenant sur eau filtrée ce qui rend difficile les comparaisons avec les données historiques.

Tableau 5 : Organisation des campagnes de suivi et de prélèvements sur la Selle Rivière en 2016

Type de suivi	Paramètres mesurés	Période de suivi	Points de suivi	Type de temps
Basse fréquence				
Prélèvements ponctuels	Paramètres physico-chimiques de l’eau (mesures <i>in-situ</i>) :			
	O ₂ , saturation O ₂ , pH, température, conductivité	23/02/16	3 à 13	Temps sec
	Métaux majeurs et mineurs	06/04/16	1 à 13	Temps pluvieux
	Anions	14/10/16	1 à 13	Temps pluvieux
	Carbone Organique Dissous	24/10/16	1 à 13	Temps sec
DGT - Chelex	Matières Organiques Dissoutes			
		06/04/16 - 19/04/16	2 à 13	Temps pluvieux
		30/06/16 - 05/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12	Temps pluvieux
		05/07/16 - 07/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12	Temps sec
		07/07/16 - 12/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12	Temps sec
		12/07/16 - 15/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12	Temps pluvieux
		15/07/16 - 20/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12	Temps sec
		20/07/16 - 22/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12	Temps sec
POCIS	Micropolluants organiques	14/10/16 - 24/10/16	2 à 13	Temps pluvieux
		06/04/16 - 19/04/16	2 à 13	Temps pluvieux
		14/10/16 - 24/10/16	2 à 13	Temps pluvieux
Haute fréquence				
Station automatique	Paramètres physico-chimiques de l’eau : concentration & saturation en O ₂ , pH, turbidité, température, conductivité, nitrates, ammonium et phosphates	26/05/16 - 26/08/16	2	
		12/05/16 - 25/08/16	5	
Préleveur-filtreur (FILEAU)	Métaux majeurs et mineurs	30/06/16 - 22/07/16	5	

III.2. Sites d'étude basse et haute fréquences

En 2016, 4 missions de prélèvements ponctuels d'eaux de surface ont été réalisées [23 février 2016, 06 avril 2016, 14 octobre 2016 et 24 octobre 2016 (voir Figure 16)]. La toute première campagne de février consistait à prospecter les lieux afin de définir des points de prélèvement facile d'accès pour les campagnes futures. Durant cette campagne, un prélèvement ponctuel d'eau de surface a été réalisé d'amont en aval de la Selle Rivière en 10 points uniquement. Pour les campagnes d'avril et d'octobre, les prélèvements ont été réalisés en 13 points d'amont en aval afin de cartographier la qualité d'eau de l'ensemble de la Selle Rivière (Figure 19). Des mesures *in-situ* (O_2 , pH, ...) ont également été réalisées sur ces 13 points.

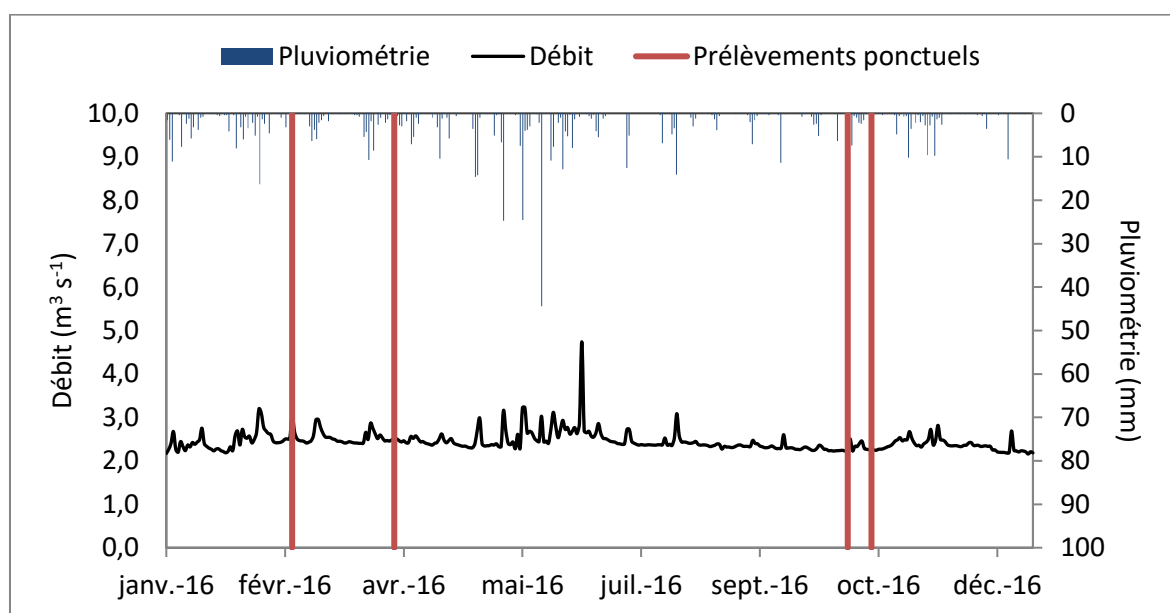


Figure 16 : Période de suivi des prélèvements ponctuels

Par ailleurs, deux types de dispositifs de prélèvements intégrateurs ont été utilisés lors de plusieurs campagnes de mesures : les DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) pour les métaux et les phosphates, ainsi que les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour l'analyse de certains pesticides (Figure 19). Deux campagnes DGT-POCIS [07 avril 2016 et 13 octobre 2016 (voir Figure 17)] ont été réalisées sur 12 points le long de la Selle Rivière. Du 30 juin 2016 au 20 juillet 2016, 6 campagnes DGT (métaux et phosphates) ont été réalisées en 6 points (Figure 19).

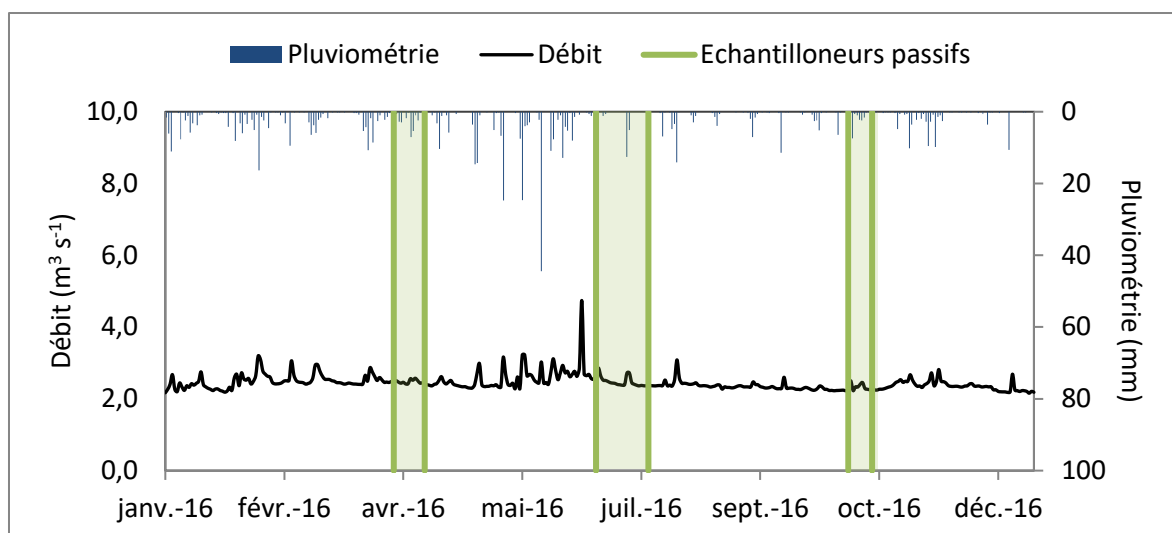


Figure 17 : Période de suivi des échantillonneurs passifs

Enfin, deux stations de mesure en continu de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie ont été déployées pendant 4 mois [mai 2016 – août 2016 (voir Figure 18)] à Saint Souplet et à Neuville (voir Figure 19) dans le but d'avoir des compléments d'information sur le fonctionnement de la Selle Rivière. La station en amont (Saint Souplet) peut être considérée comme la référence de la rivière, car *a priori* peu impactée par les pressions du bassin versant. Le placement de la station aval a été soumis à discussion : il était possible de la placer au niveau de la confluence avec l'Escaut pour englober l'ensemble des pressions ou de la placer en aval du Cateau Cambrésis pour mettre en évidence les pressions urbaines d'une ville dont la station d'épuration est parfois défaillante. L'AAPPMA (Associations Agréées de Pêche et de Protection du Milieu Aquatique) avait aussi constaté que la reproduction des truites dans la Selle ne se faisait qu'en amont du Cateau Cambrésis et il a donc été décidé de placer la deuxième station de l'Agence de l'Eau en aval de cette agglomération.

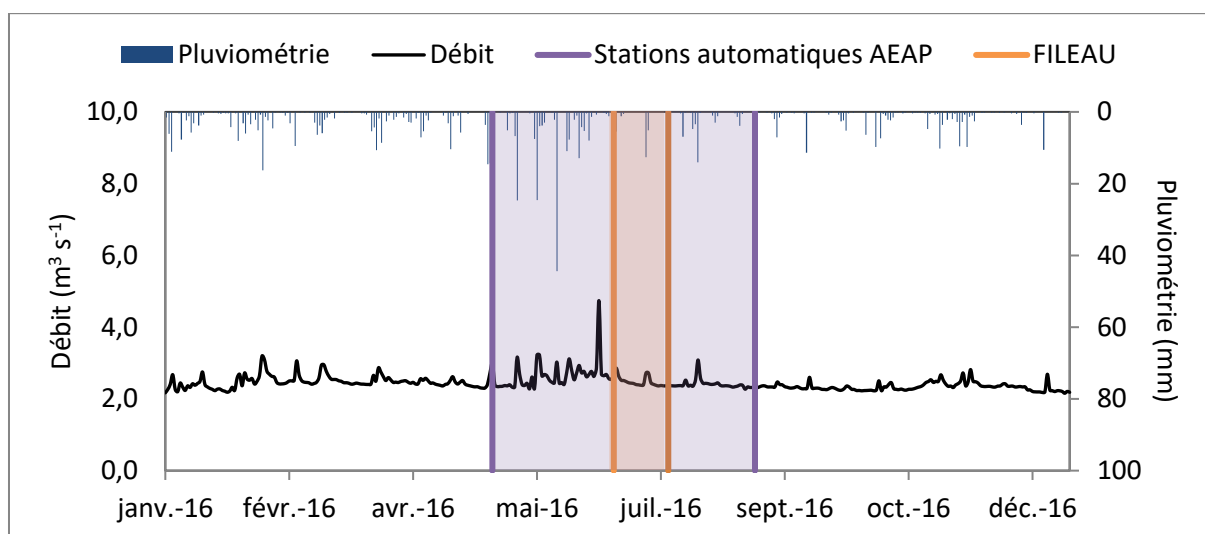


Figure 18 : Période de suivi haute fréquence

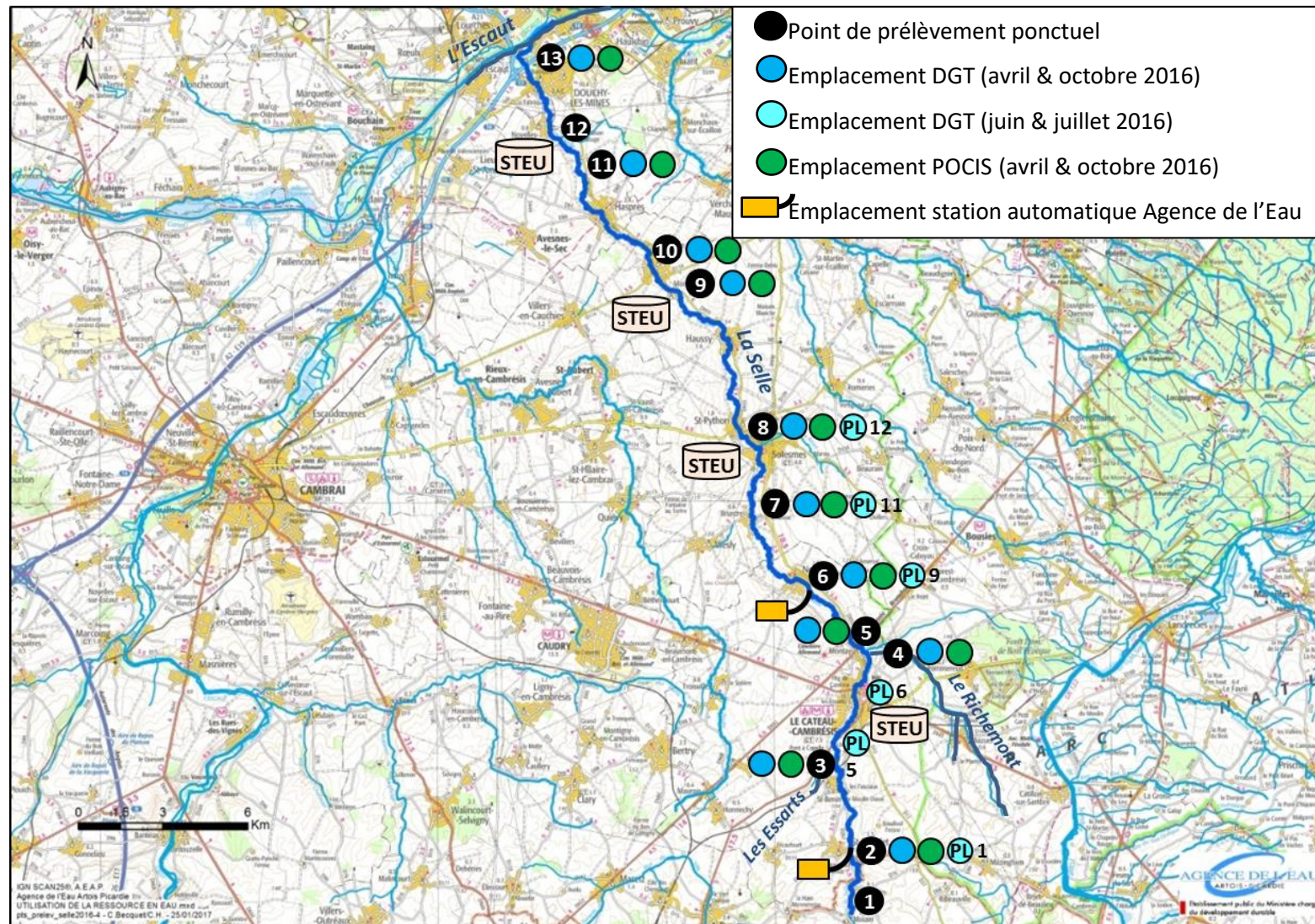


Figure 19 : Sites de prélèvement, de déploiement des échantillonneurs passifs et de la mise en place des stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Le point 1 représente la source de la Selle Rivière.

Tableau 6 : Liste des points de prélèvement sur la Selle Rivière

Code Lille 1	Code AEAP	Localisation	Longitude	Latitude	Commentaires
1	S1	Molain	3°32'15.4230" E	50°2'8.2158" N	Source
2	PL 1	Saint Souplet	3°32'13.2608" E	50°3'23.3413" N	
3	PL 2	Les Essarts	3°31'36.3227" E	50°5'7.1844" N	Affluent
	PL 3	Cateau Cambrésis	3°31'44.9486" E	50°5'22.6489" N	Aval confluence Essarts/Selle
	PL 4	Cateau Cambrésis	3°32'25.9325" E	50°6'4.4014" N	Pont Fourneau
	PL 5	Cateau Cambrésis	3°32'30.0757" E	50°6'29.4851" N	Amont STEU
	PL 6	Cateau Cambrésis	3°32'48.3839" E	50°6'52.6619" N	Aval STEU
4	PL 7	Richemont	3°32'47.2920" E	50°7'9.3918" N	Affluent
5	PL 8	Montay	3°32'31.6576" E	50°7'12.8255" N	
6	PL 9	Neuvilly	3°30'55.0138" E	50°8'26.7266" N	
	PL 10	Neuvilly	3°30'17.1544" E	50°8'35.6168" N	Site RCS
7	PL 11	Amont Solesmes	3°29'28.3214" E	50°10'25.1778" N	
8	PL 12	Aval Solesmes	3°28'57.0464" E	50°11'24.7031" N	
9		Saulzoir	3°26'06.5" E	50°14'53.6" N	Sortie de STEU
10		Amont Haspres	3°25'03.1" E	50°15'20.1" N	
11		Noyelles-sur-Selle	3°23'34.2"E	50°16'55.4"N	Sortie de STEU
12	PL 13	Amont Douchy-les-Mines	3°23'24.7132" E	50°17'11.2848" N	
	PL 14	Douchy-les-Mines	3°23'10.4226" E	50°18'57.0701" N	Aval, Station RCO
13		Aval Douchy-les-Mines	3°23'19.3"E	50°19'01.7"N	Amont confluence Selle/Escaut

III.3. Matériels et méthodes analytiques

III.3.1. Prélèvements ponctuels des eaux de surface

Les eaux de surface ont été prélevées à l'aide d'une bouteille en téflon préalablement lavée à l'eau acidifiée et rincée plusieurs fois à l'eau ultrapure (Milli-Q ; $\rho = 18,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$). Ces eaux sont ensuite immédiatement filtrées sur des membranes en acétate de cellulose type Sartorius (seuil de coupure de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$) et réparties dans différents flacons selon le type d'analyse prévue. Les échantillons destinés à l'analyse des métaux ont été acidifiés à 2 % avec de l'acide nitrique ultrapur (Optima 67-69%, FisherScientific), alors que les échantillons destinés à la mesure de l'alcalinité et des anions sont directement congelés à -20°C dès le retour au laboratoire.

Des échantillons ont également été prélevés pour l'analyse du carbone organique dissous et la caractérisation de la matière organique dissoute. Ces échantillons ont été filtrés à l'aide d'une seringue en verre préalablement calcinée à 450°C pendant 24 heures et de filtres en fibre de verre (Whatman, seuil de coupure : $0,7 \text{ }\mu\text{m}$). Ils ont ensuite été azidifiés (ajout de $30 \text{ }\mu\text{L}$ d'azide à 10^{-1} M dans 30 mL d'échantillon) d'après le protocole de Garnier (2004) pour stopper l'activité bactérienne puis conservés au réfrigérateur, à l'abri de la lumière, dans des tubes en verre également préalablement calcinés. Enfin, les analyses relatives à ces paramètres ont été réalisées dans les 48 - 72 heures après le prélèvement.

III.3.2. Mesures *in-situ*

Des mesures *in-situ* de paramètres physico-chimiques ont été réalisées à l'aide de sondes préalablement étalonnées : il s'agit de la teneur en oxygène, du pH, de la température et de la conductivité dont les caractéristiques des sondes sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques des sondes de terrain

Paramètre	Type de sonde
Oxygène (mg L^{-1} et % saturation)	Sonde combinée de type Clark (WTW, Oxi 340)
Température ($^\circ\text{C}$)	
pH (u.pH)	Electrode combinée verre – Ag/AgCl, $[\text{KCl}] = 3 \text{ M}$ (WTW)
Conductivité	Electrode combinée Pt – Ag/AgCl, $[\text{KCl}] = 3 \text{ M}$ (WTW)

III.3.3. Dispositifs DGT

Généralités — Développées par Davison et Zhang (1994), la technique DGT permet l'accumulation *in situ* d'espèces labiles (métaux, phosphates, sulfures) dans un milieu aquatique, afin d'obtenir une réponse intégrative. Elle permet aussi de s'affranchir des étapes conventionnelles d'échantillonnage, de filtration et de conservation. La théorie DGT est basée sur les propriétés de diffusion en régime stationnaire d'une espèce au travers d'un gel diffusif et sur les capacités de sorption d'une résine selon les espèces ciblées.

Les échantillonneurs passifs DGT sont composés d'une couche de résine chélatante (à base de Chelex pour les métaux par exemple), séparée par une couche de gel diffusif en polyacrylamide de porosité (environ 10 nm) et d'épaisseur connue (0,08 cm) et d'un filtre en acétate de cellulose (seuil de coupure de 0,45 µm), le tout étant maintenu par un support et une fenêtre en plastique (Figure 20). De par sa porosité inférieure à 20 nm (Zhang et Davison, 1999), le gel diffusif empêche les macromolécules et colloïdes d'entrer en contact avec la résine, alors que le filtre en acétate de cellulose constitue une première barrière aux particules, à l'abrasion et au développement de bactéries à l'intérieur du gel diffusif.

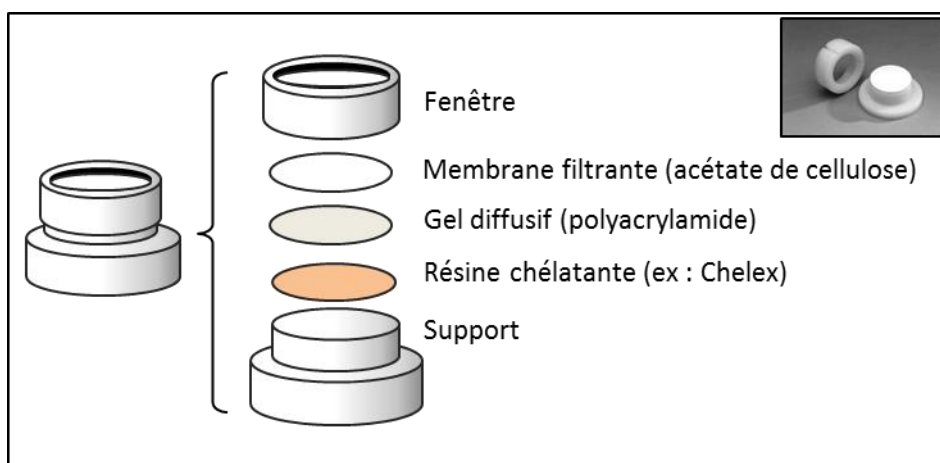


Figure 20 : Schéma de montage d'un piston DGT

D'après Davison et Zhang (1994), la concentration de l'espèce labile dans le milieu aquatique (C_{DGT}) est calculée à partir de la masse de l'espèce labile (M) accumulée dans la résine (Equation 1) et en utilisant ensuite la première loi de diffusion de Fick (Equation 2).

$$M = \frac{C_e * (V_{gel} + V_e)}{f_e} \quad \text{Equation 1}$$

C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) est la concentration mesurée par ICP-MS après élution ; V_{gel} (mL) est le volume de la résine accumulatrice ; V_e (mL) est le volume de l'éluant ; et f_e est le facteur d'élution de l'espèce.

$$C_{DGT} = \frac{M * \Delta g}{D * A * t} \quad \text{Equation 2}$$

Dans cette équation, C_{DGT} ($\mu\text{g L}^{-1}$) est la concentration de l'espèce labile mesurée dans le milieu par DGT ; M (μg) est la masse de l'espèce accumulée dans la résine ; Δg (cm) représente l'épaisseur de la couche de diffusion (gel diffusif et membrane en acétate de cellulose) ; D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion de l'espèce au sein du gel ; A (cm^2) est la surface du gel en contact avec la colonne d'eau ; et t (s) correspond au temps d'exposition du dispositif dans le milieu.

Préparation des DGT-Chelex et DGT-Metsorb — Au cours de ce travail, deux types de pistons DGT ont été préparés au laboratoire. Le premier a permis d'accumuler les métaux (notamment ceux de transition) à l'aide de la résine Chelex 100 {contenant des groupes fonctionnels d'acide iminodiacétique $[\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ } et le second a permis d'échantillonner les phosphates en utilisant la résine Metsorb, à base d'oxyde de titane. Les Figures 21 et 22 illustre respectivement la chaîne de préparation du gel diffusif et des deux types de résine, d'après le protocole détaillé par Lesven (2008). Les solutions destinées à la préparation des sondes DGT ont été polymérisées entre deux plaques de verre formant un moule de dimensions connues. Les gels et résines ont ensuite été découpés à l'emporte-pièce (en plastique) et montés sur les pistons la veille du déploiement des sondes DGT sur le terrain. Les sondes sont ensuite conservées au frais (4°C) dans des sacs en polyéthylène avec un fond d'eau ultrapure pour maintenir l'humidification.

Déploiement des sondes DGT sur site et traitement — Sur le terrain, les sondes DGT sont accrochés dans des caisses ajourées en plastique et lestées. Ces caisses sont ensuite introduites dans la rivière et retenues par des cordages afin de s'assurer que le dispositif reste bien dans le courant. A la fin de l'exposition (environ 1 semaine), les caisses sont retirées de la rivière, les DGT sont rincés avec de l'eau ultrapure puis insérés dans des sacs en plastiques humidifiés et conservés dans une glacière. De retour au laboratoire, les pistons DGT sont démontés avec précaution et la résine chélatante est introduite dans un tube pour y être éluée après pesée. Dans le cas de la résine Chelex, l'éluant est une solution d'acide nitrique dilué (1 mol L^{-1}) alors que pour la résine Metsorb, l'éluant est de la soude diluée (1 mol L^{-1}). Enfin, le dosage des métaux extraits est réalisé par ICP-MS. En ce qui concerne les phosphates, le pH de la solution d'extraction est ajusté à 7 avant une mesure par spectrophotométrie.

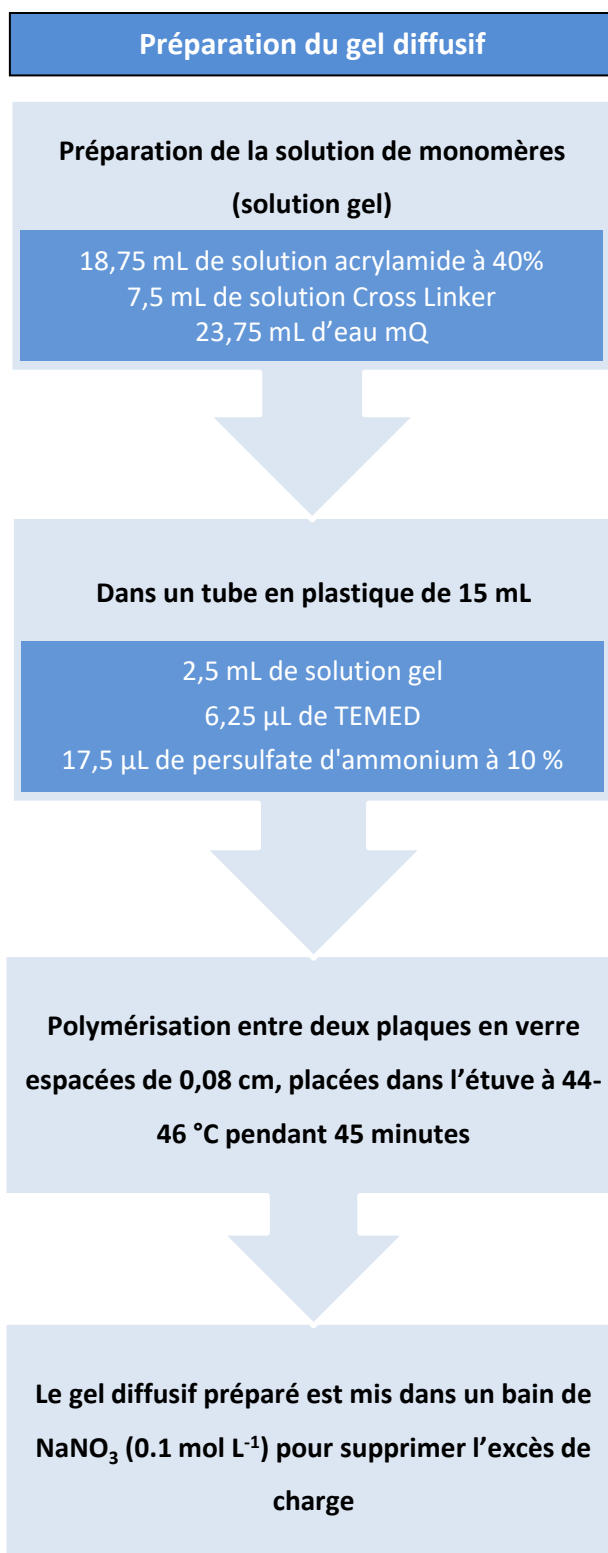


Figure 21 : Chaîne de préparation du gel diffusif

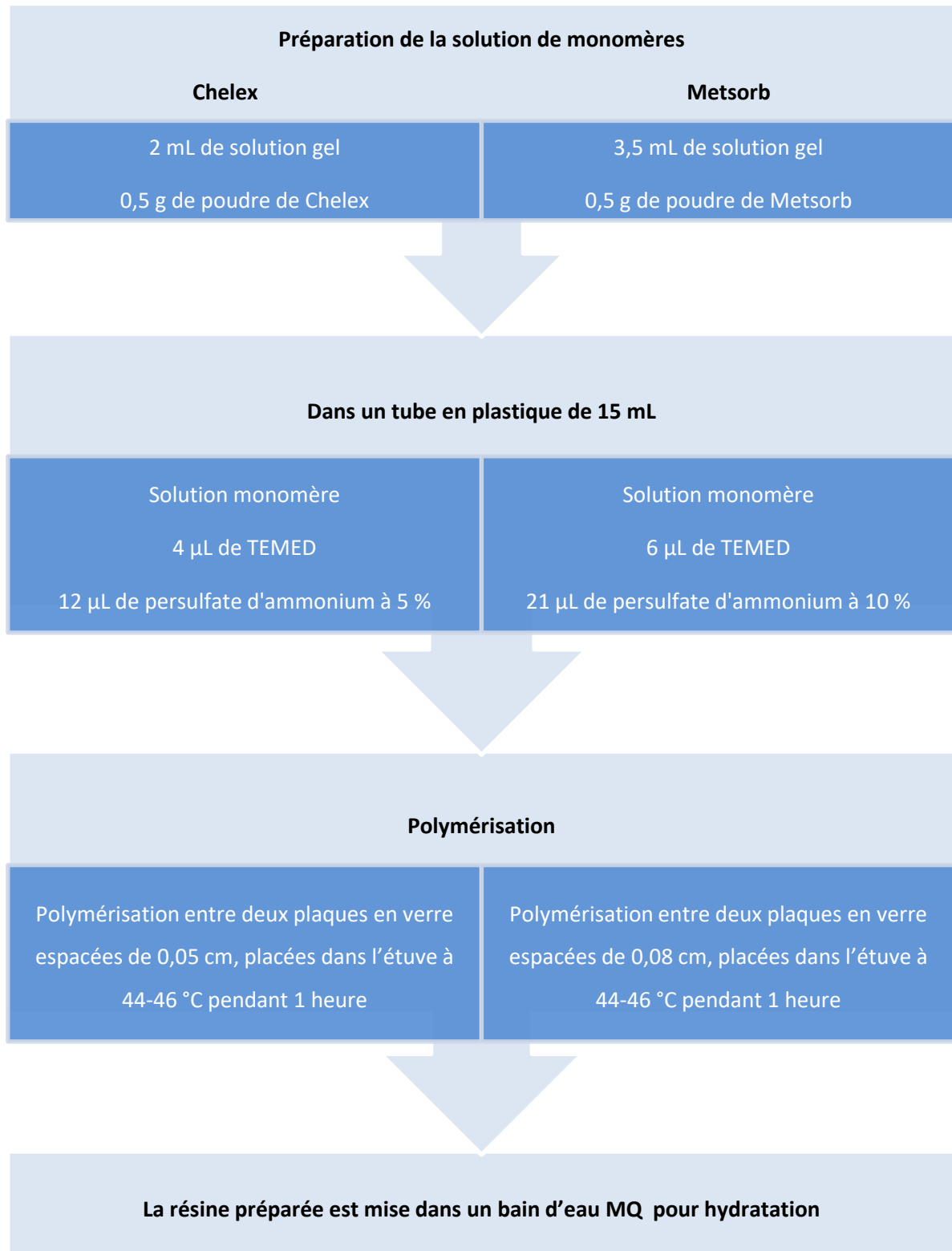


Figure 22 : Chaîne de préparation des résines Chelex et Metsorb

III.3.4. Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

Généralités — Développé en 1999 par Alvarez, l'échantillonneur passif intégratif POCIS est dédié à l'échantillonnage des molécules organiques hydrophiles [avec des coefficients de partage entre octanol et eau tels que $\log K_{ow} < 4$ (Alvarez et al., 2004 ; Miège et al., 2011)] comme des composés pharmaceutiques et certains pesticides dans le milieu aquatique.

Le dispositif POCIS est constitué d'une phase solide (adsorbant spécifique aux composés ciblés, par exemple le copolymère poly(divinylbenzene)-N-vinylpyrrolidone) disposée entre deux membranes hydrophiles microporeuses [le plus couramment du polyéthersulfone (PES) avec une porosité de 0,1 μm], le tout maintenu par deux anneaux en inox (Figure 23). De par la porosité de 0,1 μm , les membranes en PES agissent comme une barrière semi-perméable aux composés organiques polaires en excluant les macromolécules et microorganismes (Alvarez et al., 2004). De plus, les membranes en PES limitent la formation de biofilm qui pourrait être importante lors de longues périodes d'exposition (de l'ordre de 2 à 3 semaines) dans le milieu aquatique. (Alvarez et al., 2004 ; Vrana et al., 2005).

Les POCIS classiques ont un diamètre de membrane exposée de 5,4 cm, ce qui correspond à une surface exposée de 45,8 cm^2 , et sont constitués de 200 mg de phase adsorbante (Miège et al., 2011).

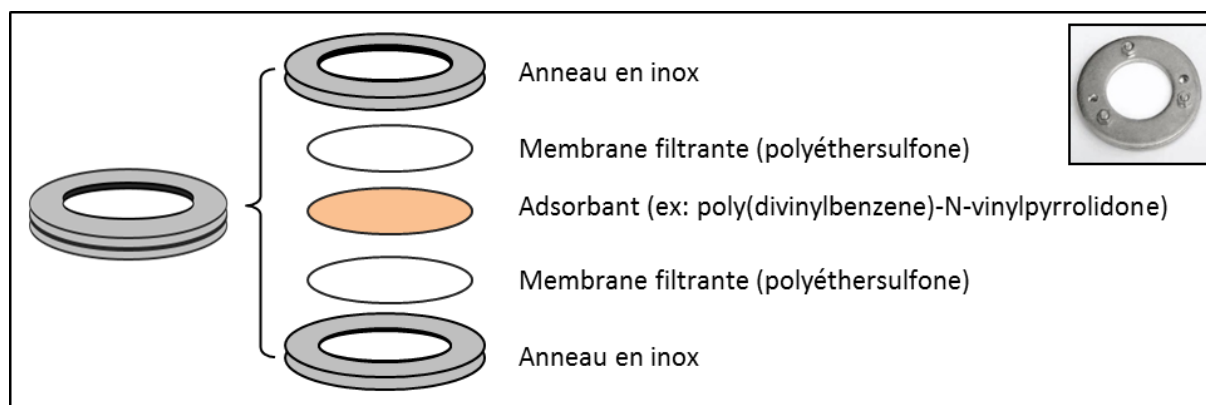


Figure 23 : Schéma de montage du dispositif POCIS

D'après Huckins et al. (2002), la concentration moyenne du composé d'intérêt dans l'eau (C_w) au cours de l'exposition est calculée selon l'équation 3.

$$C_w = \frac{m_{POCIS}}{R_s * t} \quad \text{Equation 3}$$

C_w correspond à la concentration moyenne (sur la période d'échantillonnage) du composé ciblé dans le milieu aquatique ($\mu\text{g L}^{-1}$) ; m_{POCIS} correspond à la quantité de composé ciblé extraite du POCIS (μg) ; R_s représente le taux d'échantillonnage (L j^{-1}), correspondant au volume d'eau « épurée » par unité de temps ; et t correspond au temps d'exposition (j). Les taux d'échantillonnage R_s sont issus de la littérature, l'étude (Criquet et al., 2016) menée conjointement avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie en 2016 rapporte en détail le choix des taux d'échantillonnage pour chaque molécule, les mêmes valeurs ont été appliquées ici.

L'adsorbant (polymère poly(divinylbenzene)-N-vinylpyrrolidone) de type Bond Elut Plexa (Agilent) est acheté sous forme de cartouches SPE (Solide Phase Extraction) 500 mg. Une dizaine de cartouches sont ouvertes afin d'obtenir 5 g d'adsorbant.

Les anneaux en acier inox (qui constituent les supports POCIS) ont été réalisés sur-mesure par l'atelier du LASIR. Ceux-ci sont tous identiques pour pouvoir les assembler facilement. Ils disposent de trois trous pour les vis de serrage et de 2 orifices supplémentaires pour attacher les POCIS aux supports.

L'adsorbant (200 mg) est pesé sur une membrane PES (diamètre de 90 mm) qui est ensuite transférée sur un premier anneau ; une deuxième membrane est ensuite déposée par-dessus, et le tout est recouvert par le deuxième anneau. Les deux anneaux sont maintenus à l'aide de 3 pinces pendant le serrage pour éviter la perte d'adsorbant. Le serrage se fait selon les trois points prévus avec des vis et des écrous en acier inox.

Déploiement des dispositifs POCIS sur site et traitement — Une fois la préparation terminée, les POCIS sont installés dans des cages protectrices à base de grillage la veille du déploiement. Ces cages sont immergées avec précaution et maintenues de telle sorte qu'elles ne soient pas en contact avec les sédiments. Après la période d'exposition (environ 15 jours), les POCIS sont nettoyés à l'eau ultrapure sur site puis stockés dans des feuilles d'aluminium avant d'être ramenés au laboratoire.

Après ouverture (dans les 24h suivants le retrait), l'adsorbant est récupéré dans des cartouches vides (type SPE) préalablement tarées et munies de frittés. Après séchage sous flux d'air, ces cartouches sont emballées individuellement et conservées soigneusement au congélateur (-18°C) avant élution.

Les cartouches sont ensuite extraites par un mélange de solvants de différentes polarités [5 mL d'acétonitrile ; 5 mL d'un mélange acétonitrile/méthanol (50/50 v/v) puis 5 mL de méthanol]. Le volume de solvant est évaporé sous flux d'azote et l'extrait est récupéré dans 1 mL de méthanol contenant l'étalon interne pour l'analyse chromatographique (1 mg L^{-1} de caféine- d_9). Les extraits sont conservés à -18°C jusqu'à leur analyse.

III.3.5. Appareillages, étalonnages et mesures en laboratoire

Les échantillons d'eau et les extraits de DGT et de POCIS ont ensuite été analysés grâce à plusieurs appareillages dont le fonctionnement et la calibration sont présentés de manière synthétique ci-après. Plusieurs techniques classiques comme le dosage de l'alcalinité à l'aide d'un titrateur automatique, des anions par chromatographie ionique et des phosphates par spectrophotométrie ne seront pas présentées ici mais seront présents dans le manuscrit de thèse.

COT-mètre — Le carbone organique dissous (COD) a été analysé à l'aide d'un COT-mètre (Shimadzu, TOC-V_{CSH}). Le carbone organique dosé est le NPOC (Non Purgeable Organic Carbon). L'échantillon injecté contient en effet une part de carbone organique et une autre de carbone inorganique. La méthode d'analyse consiste dans un premier temps à acidifier l'échantillon par ajout d'acide chlorhydrique (2M) et ainsi à éliminer par bullage le carbone inorganique sous forme de CO₂ (ainsi que les composés organiques très volatils). Une partie de cette solution acidifiée est ensuite injectée dans un four de combustion chauffé à 680°C en présence d'un catalyseur à base de platine afin de transformer le COD en CO₂. Le signal de CO₂ généré est mesuré dans une cellule infrarouge et permet d'estimer la concentration en COD contenue initialement dans l'échantillon après étalonnage externe.

Spectrofluorimètre — La caractérisation de la matière organique dissoute a été réalisée à l'aide d'un spectrofluorimètre (Fluoromax-3, Horiba). Le principe de la spectroscopie de fluorescence repose sur l'excitation de l'échantillon par une onde électromagnétique. Si l'échantillon contient des fluorophores, l'échantillon excité va tout d'abord absorber une partie de l'énergie et dans un second temps émettre une énergie plus faible après des réarrangements internes (phénomène de fluorescence). L'intensité de fluorescence est alors mesurée. La source lumineuse du spectrofluorimètre Fluoromax-3 est une lampe au xénon. Les matrices de fluorescence ont été traitées à l'aide du logiciel MatLab en suivant le modèle PARAFAC. Mme Bhurtun a d'ailleurs eu l'opportunité de se former sur l'utilisation de ce modèle au Danemark pendant 10 jours en mai 2017.

ICP-AES — Les éléments majeurs ont été analysés à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique (ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, Vista Pro Axial, Varian). La Spectrométrie d'Emission Atomique repose sur l'émission de raies lumineuses spécifiques par les atomes et ions excités à haute température (6000 - 10000 K) dans un plasma d'argon. Ces raies sont séparées grâce à une combinaison réseau – prisme puis détectées simultanément par un détecteur CCD (Dispositif à Couplage de Charges).

ICP-MS — Les éléments traces ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une torche à plasma (ICP-MS) Varian 820-MS. Le principe de mesure par ICP-MS repose sur la formation d'ions dans le plasma d'argon puis sur leur séparation en fonction du rapport m/z (masse/charge) qui

a lieu dans un analyseur de masse quadripolaire. Les ions ainsi séparés sont finalement comptés par un multiplicateur d'électrons. Les interférences spectrales de type polyatomiques ont été gérées à l'aide d'une interface de collision-réaction (CRI) utilisant l'hydrogène à un débit de 100 mL min⁻¹.

LC/LC-MS — Les composés organiques mentionnés dans le Tableau 8 ont été analysés par le Plateau de Spectrométrie de Masse de l'Equipe d'Accueil EA 7365, GRITA (anciennement CUMA) de l'Université de Lille 2 par chromatographie liquide (LC) couplé à un spectromètre de masse en tandem (MS/MS) (TSQ Vantage, Thermo Fisher Scientific). Les composés ciblés ont été séparés sur une colonne ACE Excel 3 C18 (150 x 2,1 mm, taille des particules 3 mm) en utilisant un gradient binaire d'eau et d'acétonitrile, tous deux contenant 0,05 % d'acide formique.

Le choix des composés analysés après extraction des pesticides sur les adsorbants n'est pas forcément le plus pertinent pour le cas de la Selle Rivière mais nous avons choisi la liste des substances présentes dans la tableau 8 en fonction de l'étude d'optimisation et d'intercalibration menée sur la Marque Rivière avec les POCIS (Criquet et al., 2016 ; Criquet et al., 2017). Par ailleurs, les POCIS ne sont pas des échantillonneurs universels de sorte que certaines molécules ne peuvent être accumulées sur l'adsorbant utilisé (cas du glyphosate par exemple).

Tableau 8 : Composés organiques analysés dans la Selle Rivière avec le dispositif POCIS

Composés organiques analysés dans la Selle Rivière avec le dispositif POCIS			
Traceur de contamination agricole	LQ (ng L ⁻¹)	Traceur de contamination urbaine	LQ (ng L ⁻¹)
Atrazine	2,4	Carbamazépine	6
Déséthyl atrazine	12	Diclofénac	32
Désisopropyl atrazine	0,6	Caféine	46
Cyanazine			
Propazine			
Simazine	2,4		
Métribuzine	0,6		
Acétochlore	0,6		
Métolachlore	2,4		
Propachlore	2,4		
Pendiméthaline	2,4		
Triallate	0,6		
Diméthénamide	12		

LQ : Limite de quantification

III.3.6. Stations de mesures automatiques

Les deux stations de mesures automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie ont été installées le long de la Selle Rivière pour suivre l'évolution de paramètres physico-chimique et chimique en temps réels sur plusieurs mois en 2016 et 2017. La Figure 24 présente le principe général de fonctionnement et d'analyses de ces stations automatiques. Les calibrations des différents systèmes de mesure sont réalisées généralement 1 fois par semaines dans chacune de stations et des échantillons sont également envoyés à des laboratoires extérieurs pour s'assurer de la justesse des calibrations.

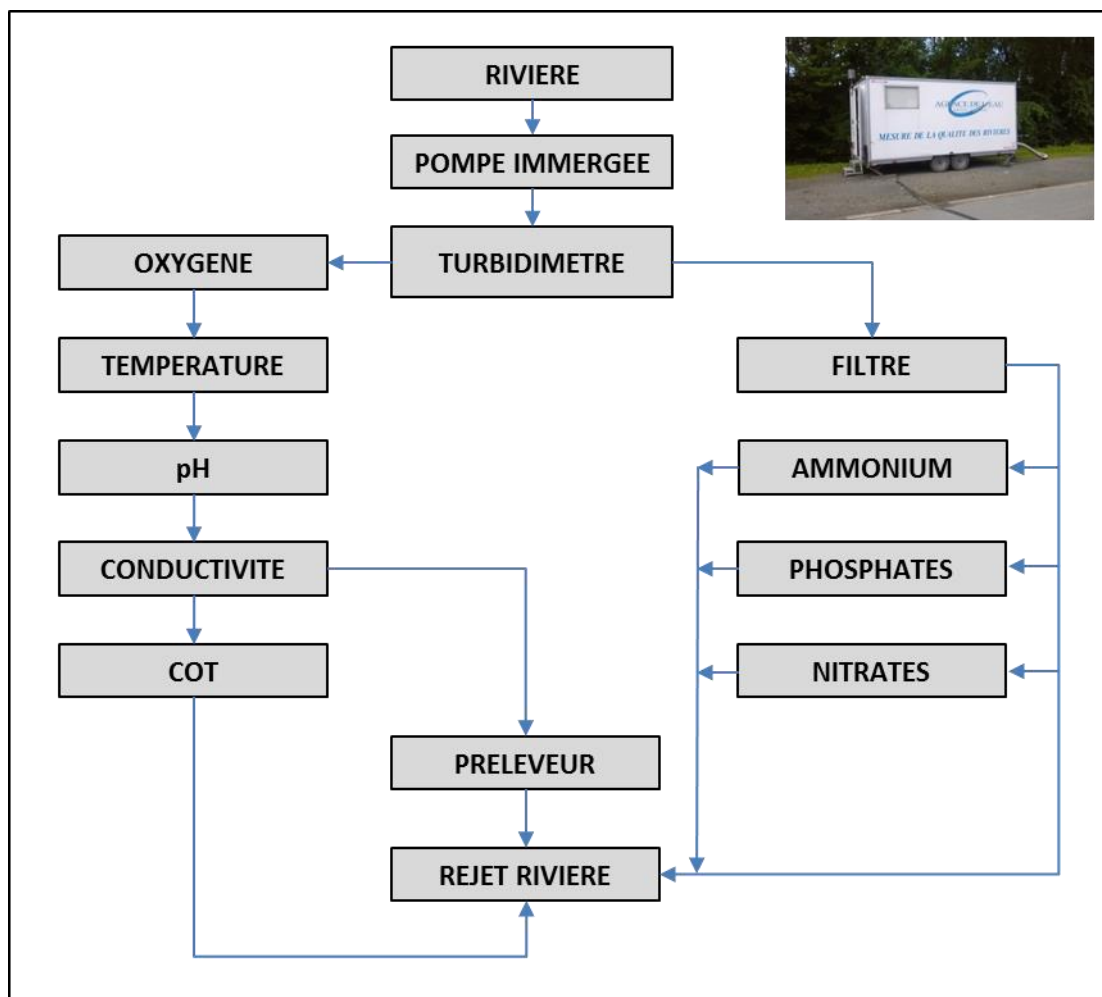


Figure 24 : Schéma hydraulique des stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie

Les stations de mesures automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie sont approvisionnées en eau de surface grâce à une pompe immergée ($15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). De nombreuses analyses sont ensuite réalisées avec un pas de temps de 10 minutes par voie électrochimique ou spectroscopique, avec ou sans prétraitements et à des niveaux de filtration variables selon l'analyse. Un préleveur automatique est également présent dans chaque station et permet de programmer douze prélèvements, moyennés ou non.

Une série de sondes est utilisée pour mesurer la température et le pH (Yokogawa, model SC21 AGP24), la conductivité (Yokogawa, Cell X000168), l'oxygène dissous (WTW, TriOxmatic 690) et la turbidité (Metrawatt, model GTU702).

Pour l'analyse des nitrates de des phosphates, l'eau est tout d'abord filtrée à 40 μm . Les concentrations en nitrates sont directement quantifiées par spectroscopie d'absorption moléculaire UV (WTW, model TRESCON N211), alors que les teneurs en phosphates sont mesurées par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 950 nm après la formation d'un complexe jaune de vanadomolybdate.

Pour la mesure des teneurs en ammonium, les systèmes sont différents selon les stations : celle positionnée en amont (Saint Souplet) utilise une sonde potentiométrique (WTW, model NH 500/TC) sur eau non filtrée alors que celle en aval utilise une méthode spectrophotométrique à 630 nm après formation d'un complexe bleu d'indophénol.

Le carbone organique total (COT) est mesuré par spectroscopie infrarouge à partir de la quantité de CO_2 dégagée après oxydation de la matière organique. Le terme COT est cependant discutable car un système de vortex est positionné en amont de l'analyseur ce qui a pour conséquence l'élimination des plus grosses particules en suspension.

L'intensité lumineuse, le débit et la pluviométrie sont également suivis. L'ensemble des données est stocké dans une centrale d'acquisition et récupéré à l'heure actuelle sur place.

Outre la présence de préleveurs automatiques dans les stations automatiques, un préleveur filtreur réservé à l'analyse des éléments dissous (et en particulier les éléments traces) a été développé par l'IUT A de Lille (Département Mécanique) en collaboration avec l'Agence de l'Eau et le LASIR. Il se compose de 12 seringues munies de filtres pour prélever régulièrement des échantillons. Ce procédé permet de séparer les particules lors du prélèvement, qui pourraient interagir avec les éléments dissous pendant le stockage des échantillons. N'ayant qu'un prototype relativement volumineux, il a été intégré en juillet 2016 dans la grande station de l'Agence de l'Eau à Neuville.

Après les prélèvements d'environ 20 mL d'eau dans chaque seringue, 400 μL d'acide nitrique ultrapur sont ajoutés dans la seringue pendant au moins 24 heures. Les échantillons acidifiés sont ensuite transférés dans des tubes propres avant analyse par ICP-AES et ICP-MS.

IV. Résultats et discussion

Etant donné le nombre important d'échantillons à traiter d'un point de vue analytique puis d'un point de vue de l'analyse des résultats dans un contexte biogéochimique, il est difficile à ce stade de présenter une analyse globale du fonctionnement de la Selle Rivière à partir de tous les paramètres mesurés. Les résultats et discussion présentés lors de ce rapport final CARTOCHIM ne sont finalement qu'assez parcellaires. Ils seront repris avec la fin des expérimentations de la thèse de Mme Pratima Bhurtun pour finalement être intégrés dans son manuscrit de thèse.

IV.1. Suivi haute fréquence par les stations automatiques

Lors de la campagne 2016, les deux stations automatiques de l'Agence de l'Eau déployées à Saint Souplet et Neuville ont permis d'acquérir une base de données significative pendant 4 mois (mai 2016 – août 2016) sur les paramètres généraux de la qualité de l'eau de la Selle Rivière.

En tout premier lieu, le paramètre température de l'eau (Figure 25) montre que l'eau est globalement plus froide en amont qu'en aval (en moyenne $1,8 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$), indiquant un réchauffement progressif de l'eau pouvant être lié à des apports d'eaux chaudes comme certaines eaux industrielles et de stations d'épuration, ainsi qu'à son réchauffement progressif au cours des échanges avec l'atmosphère. D'un point de vue journalier, les eaux s'échauffent en journée selon la météorologie et peuvent atteindre des écarts de température de plusieurs degrés en l'espace de 12 heures. Ces écarts sont également plus importants en aval qu'en amont. Lors des épisodes pluvieux, l'apport d'eaux par ruissellement ne semble pas perturber de façon significative ces cycles mis à part la forte pluie du 23 juin 2016 qui a ponctuellement apporté des eaux relativement chaudes.

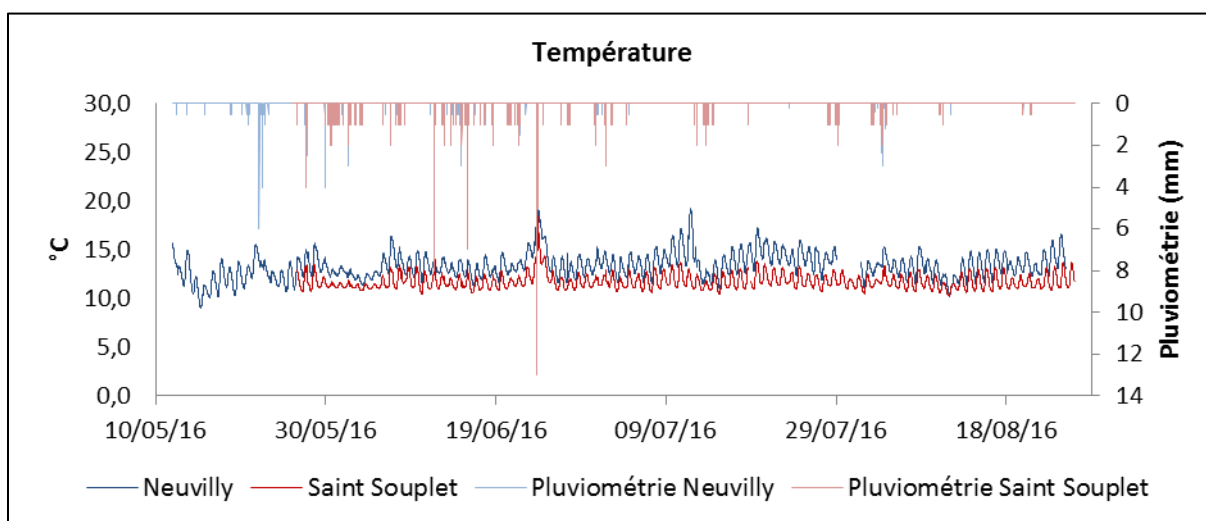


Figure 25 : Températures mesurées aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuville)

Ces apports d'eau par ruissellement sont généralement très ponctuels lorsque l'on se réfère à l'évolution de la hauteur d'eau à Saint Souplet et à Neuville (Figure 26). A Neuville, la ligne de base est peu variable et des pics de quelques heures à 24 heures sont enregistrés lors des précipitations. A Saint Souplet, l'augmentation progressive de la hauteur d'eau à débit constant indique que le développement des macrophytes ralentit l'écoulement au printemps et en été. Globalement, ces informations confirment que la rivière est principalement alimentée par les eaux souterraines avec des débits relativement stables. A l'échelle annuelle, on retrouve d'ailleurs cette tendance, avec des amplitudes entre la période de hautes-eaux et celle de basses-eaux de l'ordre de seulement 20%.

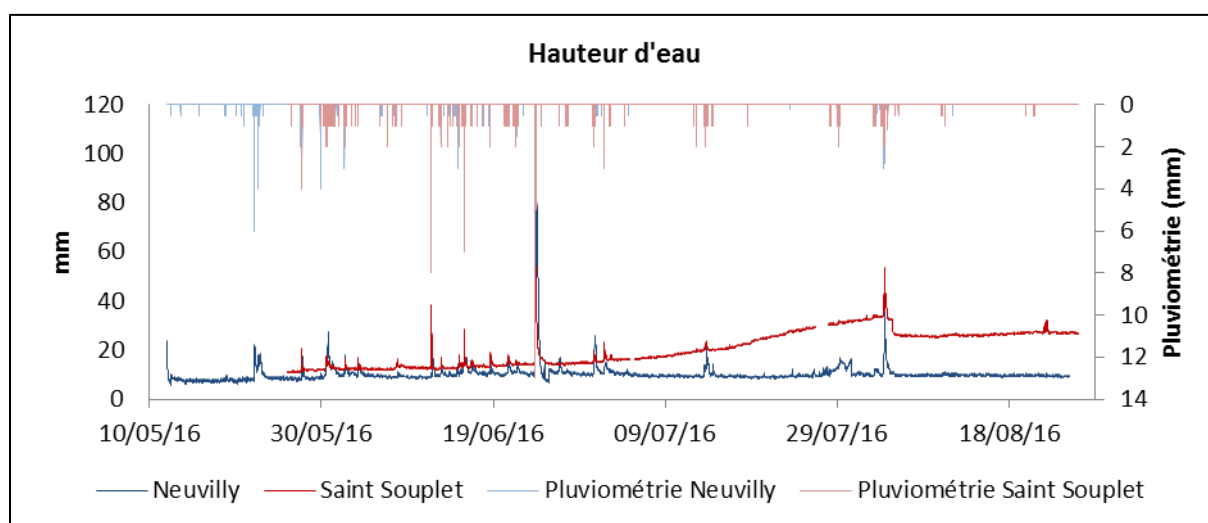


Figure 26 : Hauteur d'eau relevée aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuville)

De même que la hauteur d'eau, l'évolution de la conductivité dans la Selle Rivière est fortement dépendante de la pluviométrie avec des teneurs en sels dissous qui sont ponctuellement diluées par temps de pluie (Figure 27). Nous verrons comment cette dilution impacte les autres paramètres physicochimiques de l'eau. Par temps sec, les valeurs de conductivité en amont et aval sont en moyenne identiques. Par contre, au niveau de la station de Neuville, des cycles jour/nuit sont mis en évidence, probablement liés à des apports urbains, plus importants en journée. On note cependant quelques maximums pendant la nuit.

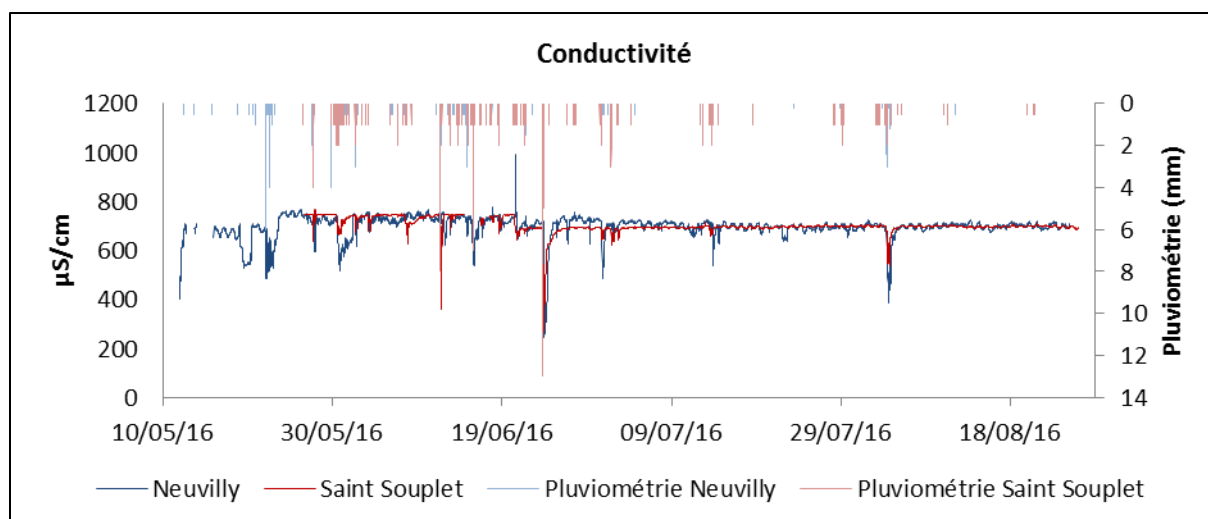


Figure 27 : Conductivité mesurée aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)

La concentration des matières en suspension (MES) a été suivie par des mesures de turbidité (Figure 28 et 29). Même si la turbidité et les teneurs en MES ne sont pas corrélées universellement car la turbidité dépend de la nature et de la taille des particules, il n'est cependant pas étonnant que pour une masse d'eau donnée, cette corrélation soit mise en évidence ($R^2 = 0,89$, Figure 28). Ainsi, le suivi de la turbidité permet d'avoir une information précise sur les teneurs en MES dans la rivière.

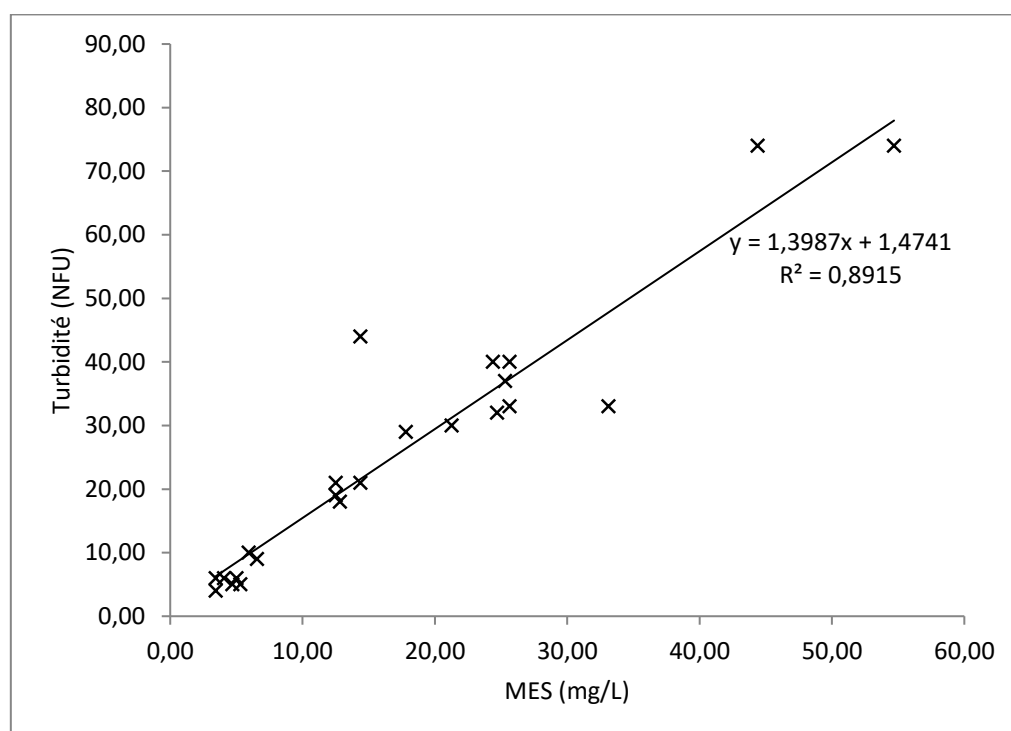


Figure 28 : Corrélation entre la turbidité mesurée lors du suivi haute fréquence et de la concentration en MES mesurée par l'Agence de l'Eau

De façon générale, la turbidité est plus importante en aval et plus dépendante de la pluviométrie mais indique que les apports par lessivage sont très chargés en particules. Par exemple, si l'on prend

l'évènement du 22 mai 2016, la turbidité augmente d'un facteur 120 et la hauteur d'eau d'un facteur 2. Ceci indique que l'eau de ruissellement est 240 fois plus chargée en particules que l'eau de la rivière. Ces apports sont de plus récurrents tout au long du suivi avec des pics très significatifs en moyenne une fois par semaine. Les matières en suspension amenées par le bassin versant peuvent provenir du lessivage des surfaces agricoles et urbaines, de l'érosion des berges, des matières accumulées dans les déversoirs d'orage par effet de chasse et/ou des effluents de STEU non suffisamment traités par temps de pluie. Dans tous les cas, ces apports favorisent le colmatage des habitats et apportent (mis à part peut-être l'érosion des berges) des contaminants au moins sous forme particulaire.

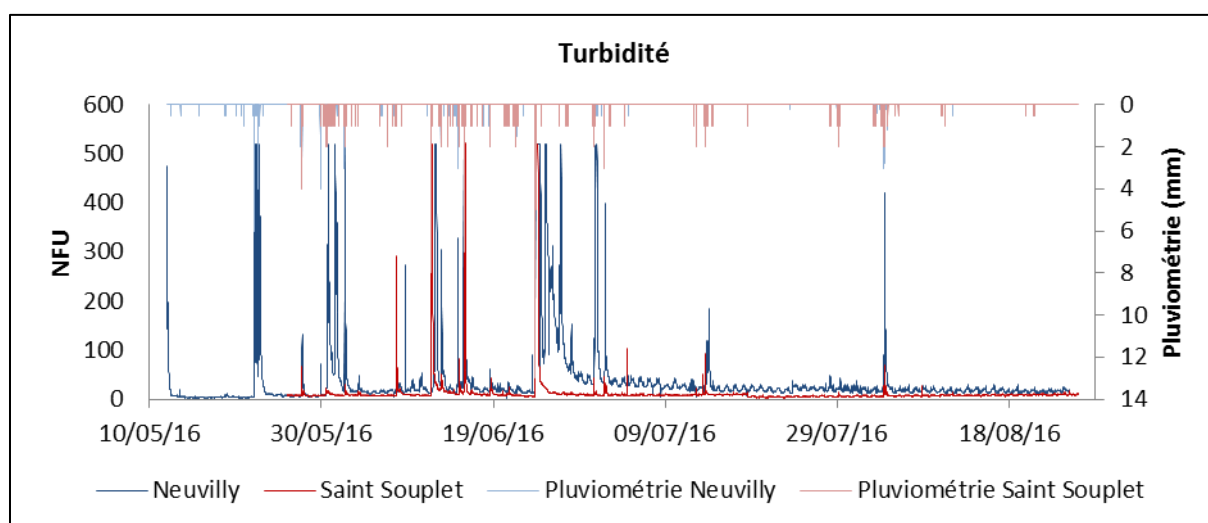


Figure 29 : Turbidité mesurée aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)

Le suivi haute fréquence a également permis de mettre en évidence à Neuvilly des variations journalières en MES, principalement visibles par temps sec, avec des maximums relevés plutôt la nuit au mois de juillet et d'août (Figure 30). Ces cycles de turbidité ont plusieurs origines possibles comme la remise en suspension des sédiments par les organismes, souvent plus actifs la nuit, ou bien encore les activités humaines, favorisant une augmentation de la turbidité en journée (visiblement non significatif dans le cas de la Selle Rivière).

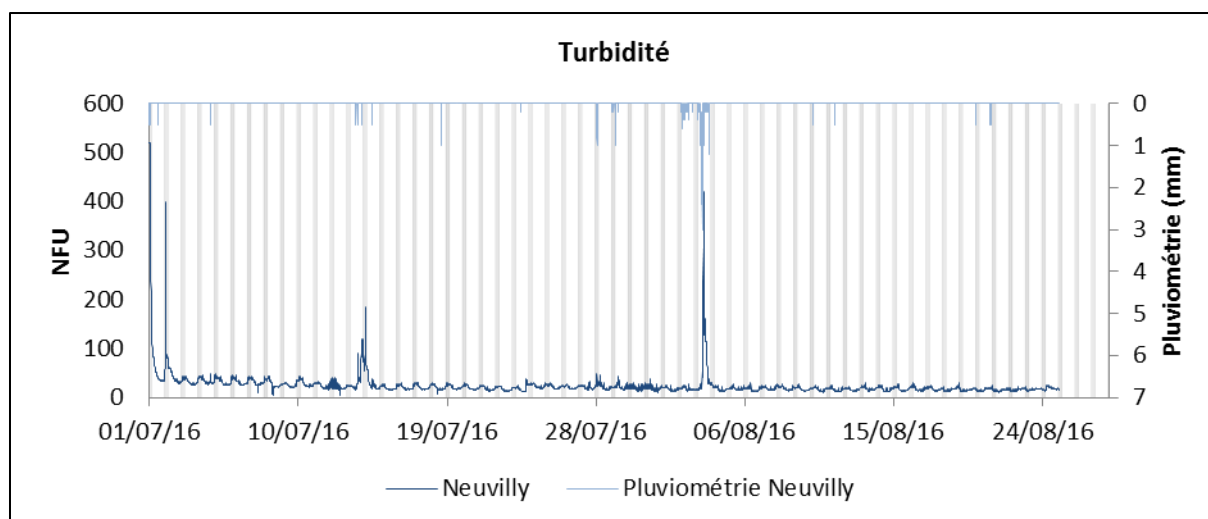


Figure 30 : Evolution de la turbidité à Neuville en juillet et août 2016

L'oxygène dissous est l'un des paramètres essentiels pour statuer sur la qualité des masses d'eau. L'oxygénation est en moyenne très bonne au niveau des deux stations (en moyenne $10,0 \pm 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ pour Neuville et $9,6 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ pour Saint Souplet) avec des chutes ponctuellement importantes par temps de pluie (voir Figure 31) liées à des apports d'eau probablement peu oxygénées en raison d'une concentration en matière organique élevée. Ces chutes sont particulièrement significatives à Neuville, situé en aval de l'agglomération du Cateau Cambrésis. Par exemple le 30 mai 2016, un événement anoxique a pu être détecté. Ces apports riches en matière organique peuvent provenir d'eau usées non ou mal traitées (débordement des réseaux ou des STEU) et d'effets de chasse de boues dans les déversoirs d'orage. Ces résultats permettent aussi d'apporter des éléments de réponse quant à la non reproduction des truites dans la Selle en aval du Cateau Cambrésis : même si le taux d'oxygène est globalement bon dans la rivière, certains événements pluvieux dégradent ponctuellement mais de façon importante la qualité de l'eau, ce qui doit avoir un impact sur les organismes les plus sensibles à la pollution.

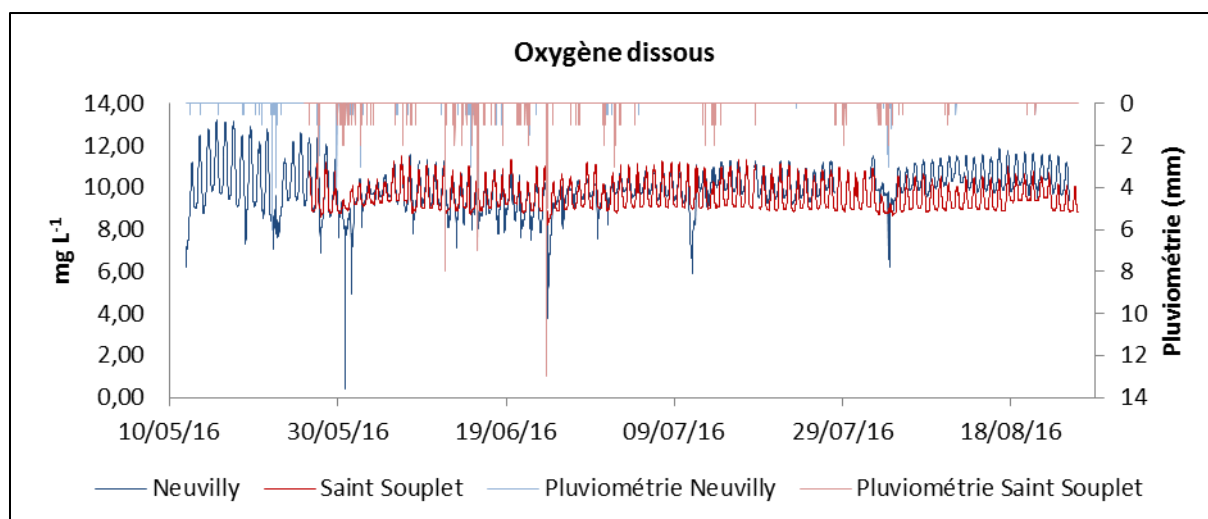


Figure 31 : Oxygène mesuré aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)

A l'échelle de la journée, les cycles nycthémeraux sont clairement mis en évidence avec des amplitudes souvent plus fortes à Saint Souplet. Ces cycles sont intimement liés aux processus de photosynthèse/respiration ce qui se traduit généralement par une production d'acide carbonique la nuit et donc une baisse du pH comme le montre la Figure 32. Au vu de ces résultats, les amplitudes à Saint Souplet sont plus marquées, plus régulières et moins impactées par les temps de pluie indiquant des problèmes d'assainissement à la station de Neuville. Dans tous les cas, le milieu reste faiblement basique avec des valeurs moyennes de pH égales à $7,6 \pm 0,1$ u.pH et $7,9 \pm 0,1$ u.pH à Saint Souplet et Neuville, respectivement. L'apport d'eau par les pluies tend à rendre le milieu moins basique mais ces variations restent souvent faibles (au maximum 0,6 u.pH) et très ponctuelles.

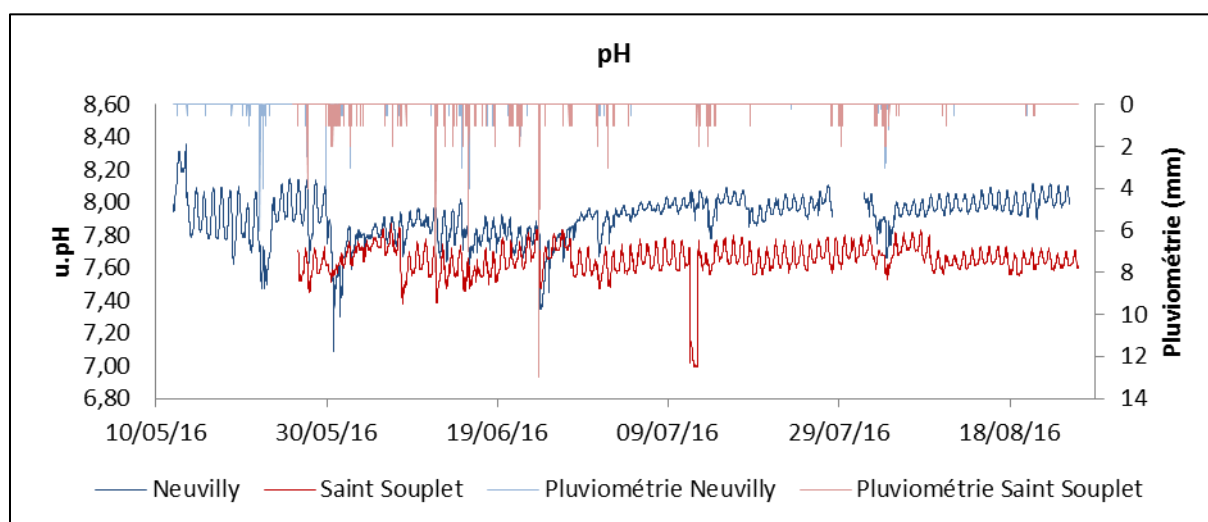


Figure 32 : pH mesuré aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuvilly)

Les apports de matière organique totaux sont partiellement enregistrés avec les COT-mètre présents dans les deux stations car un système de vortex élimine les plus grosses particules. Néanmoins, on retrouve lors des événements pluvieux des pics importants de carbone organique pouvant très

ponctuellement dépasser les 100 mg L^{-1} (Figure 33). On peut également remarquer comme dans le cas de l'évolution de la turbidité des pics asymétriques avec une augmentation brutale suivie d'une décroissance temporellement plus longue. Cela signifie que les apports sont très ponctuels dans le temps et que les eaux arrivant à la rivière ont un temps de transit très court. Ceci justifie donc l'apport de particules par débordements ponctuels, par effet de chasse dans les réseaux d'eau pluviales et usées et/ou par remise en suspension des sédiments plutôt que des apports différés par lessivage progressif des sols. A nouveau, ces résultats confirment un problème d'assainissement à la station de Neuville.

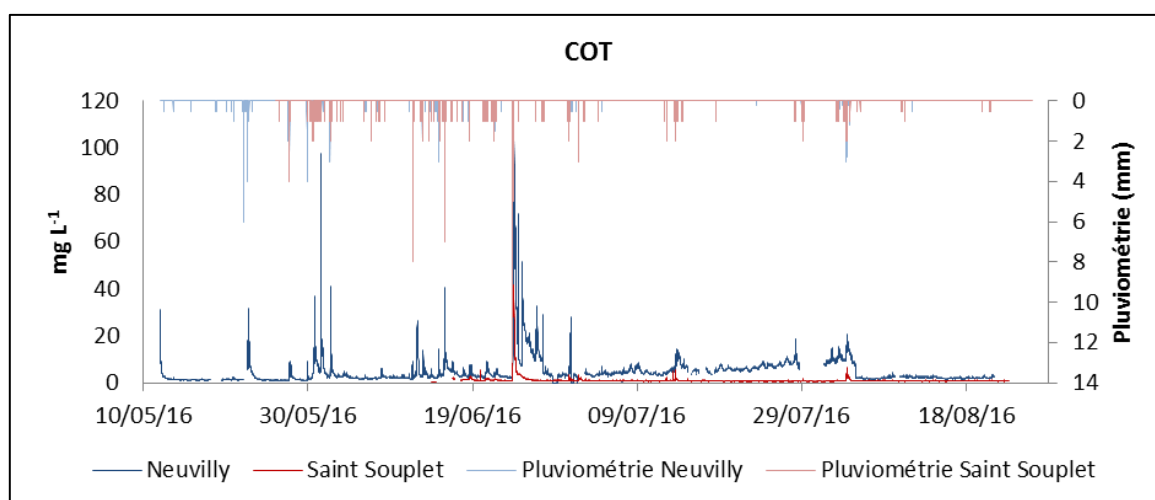


Figure 33 : Carbone organique total mesuré aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuville)

Enfin, deux éléments importants pour l'eutrophisation des cours d'eau ont également été suivis par des mesures en haute fréquence. Il s'agit de l'azote et du phosphore. L'ammonium a une concentration moyenne de $0,11 \pm 0,08 \text{ mgNH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ et $0,09 \pm 0,12 \text{ mgNH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ à Saint Souplet et Neuville, respectivement (Figure 34). Aucune tendance générale n'est observée mais des pics de concentration sont relevés lors de certains événements pluvieux.

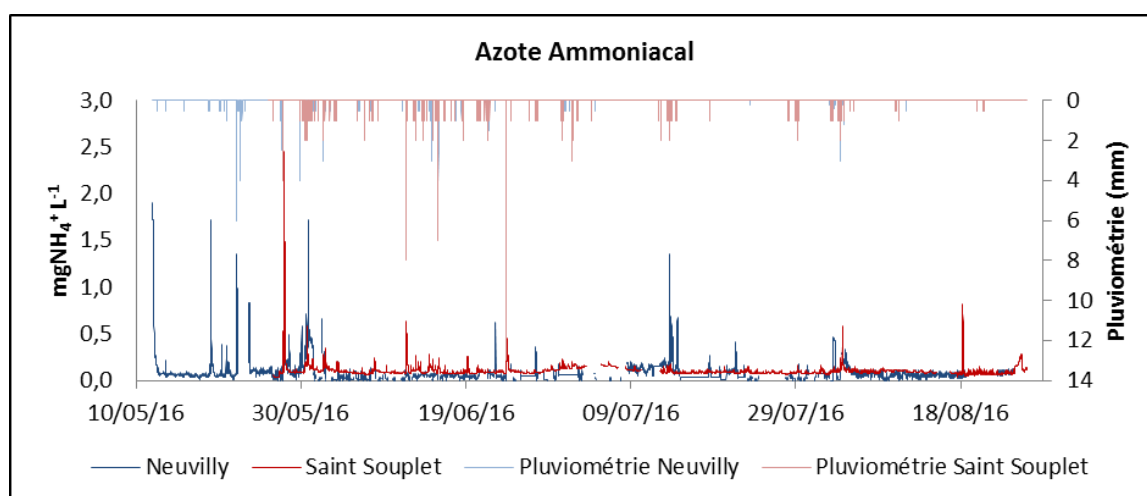


Figure 34 : Azote ammoniacal mesuré aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuville)

Ces apports peuvent être liés à l'ammonification de la matière organique en milieu anoxique et pourrait donc être issus des réseaux et déversoirs d'orage. Par contre, la discrimination entre apports urbain et agricole reste non résolue, même si les apports agricoles pourraient présenter un caractère plus diffus et lent lors des événements pluvieux. La deuxième forme azotée suivie par haute fréquence est la concentration en nitrate. Les concentrations sont très fortes par temps sec aux deux stations avec des valeurs comprises entre 30 et 40 $\text{mgNO}_3^- \text{L}^{-1}$ (Figure 35). Cet ion provient donc d'une pollution historique, probablement liée aux activités agricoles et qui s'est progressivement infiltré jusque dans l'aquifère qui alimente la Selle Rivière. Par temps de pluie, les apports d'eau diluent systématiquement les nitrates à Neuville. A Saint Souplet, cette dilution est également observée mais le signal est moins stable. De nombreuses diminutions très ponctuelles (à l'échelle de l'heure) sont observées pouvant être liées à des apports ponctuels d'eau pauvre en nitrate et/ou à un problème d'ordre instrumental. Cette caractéristique pourrait alors indiquer que les apports agricoles en nitrate se font davantage par apports diffus, au niveau des échanges nappe-rivière. On note également des teneurs en nitrates plus importantes à Neuville qu'à Saint souplet. Les données nitrates dans les eaux souterraines sont en accord avec cette différences car les concentrations dans les eaux souterraines au niveau de Molain (34 mg L^{-1}) sont plus faibles qu'à Montay (53 mg L^{-1}), proche de Neuville. Il semble donc que dans l'ensemble, la nappe et par voie de conséquence la rivière s'enrichissent en nitrates de l'amont vers l'aval.

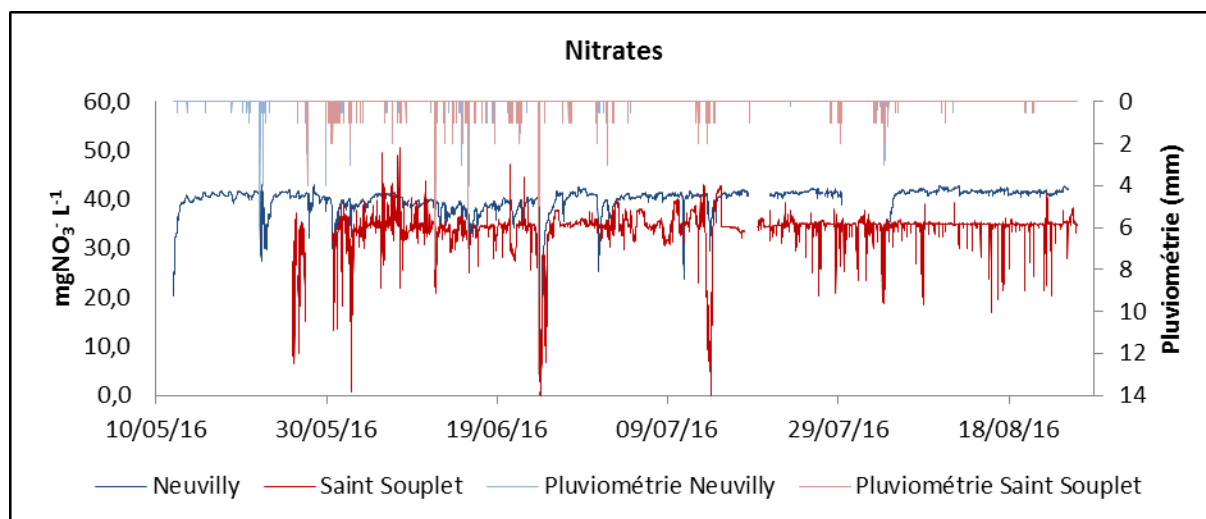


Figure 35 : Nitrates mesurés aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuville)

Le second élément suivi dans les stations automatique est le phosphore sous sa forme d'orthophosphate (Figure 36). Même si la courbe à la station de Neuville est particulièrement bruitée, il en ressort que les teneurs en phosphates sont relativement élevées ($0,30 \pm 0,38 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ à Saint Souplet) sans pour autant induire des phénomènes d'eutrophisation dans la Selle (le taux d'oxygénation est en effet correct tout au long de l'année). Les épisodes pluvieux apportent, comme pour l'ammonium, des augmentations significatives avec des décroissances plus lentes, ce qui pourrait se traduire par une libération du phosphore suite à la minéralisation progressive de la matière organique présente dans le milieu. On retrouve d'ailleurs ce même genre de décroissance pour les suivis du COT.

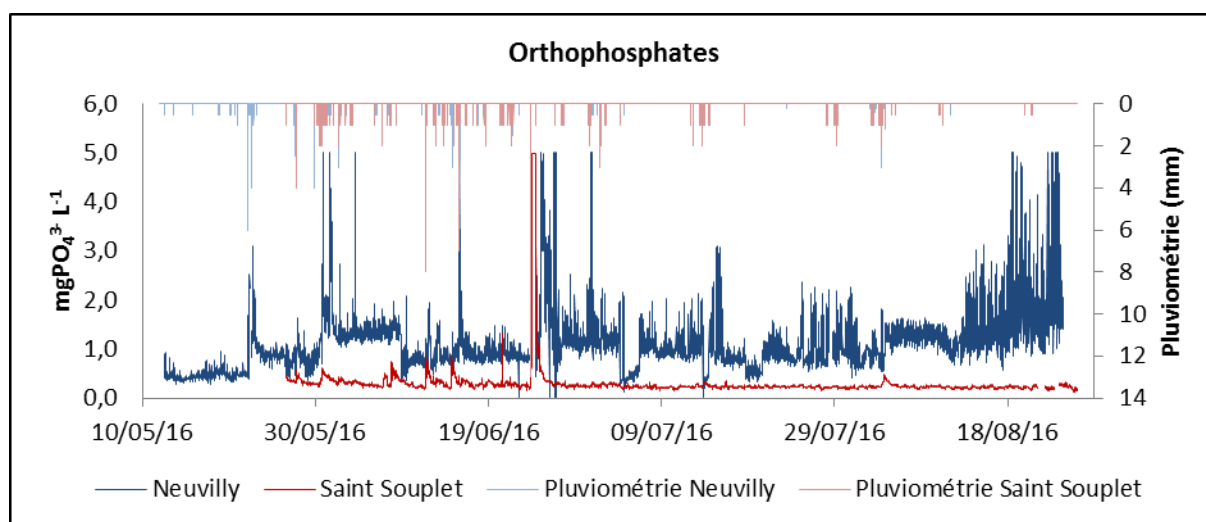


Figure 36 : Orthophosphates mesurés aux stations automatiques amont (Saint Souplet) et aval (Neuville)

Au vu de ces derniers résultats, il serait alors possible d'avancer que les pics en ammonium et phosphates se font plutôt via des effluents urbains alors que les fortes teneurs en nitrates proviendraient des échanges nappe-rivière avec un enrichissement en nitrate dans la nappe suite aux activités agricoles.

IV.2. Suivi de substances organiques à l'aide d'échantillonneurs passifs : les POCIS

IV.2.1. Les produits phytosanitaires

Les triazines - L'atrazine (interdit d'utilisation en France depuis 2003) et deux produits de sa dégradation [la déséthylatrazine (DEA) et la désiopropylatrazine (DIA)] ont été suivis par échantillonneurs passifs en avril 2016, octobre 2016 et mars 2017 (Figure 37, 38 et 39). Les teneurs en atrazine sont généralement comprises entre 10 et 20 ng L⁻¹ dans la Selle Rivière mais également dans l'affluent le Richemont ; les teneurs en sortie de station d'épuration sont plus faibles que dans les eaux de surface. En avril, il semble qu'une augmentation des teneurs ait lieu au niveau de Neuville (km 17) sans explication particulière. Enfin, les teneurs en atrazine proche de la source sont déjà élevées ce qui indique que la pollution par cet herbicide provient de la nappe contaminée. Ceci est confirmé par la valeur du rapport DEA/Atrazine supérieure à 1 qui indique que l'atrazine est déjà partiellement dégradée au niveau de la nappe et que son utilisation est également arrêtée (Miquel, 2003).

Les concentrations des produits de dégradation sont quant à elles plus élevées indiquant que la dégradation dans la nappe est effective. Par contre, ces deux campagnes ne permettent pas de prévoir si les teneurs de ces trois composés vont plutôt évoluer à la hausse ou à la baisse dans les prochaines années.

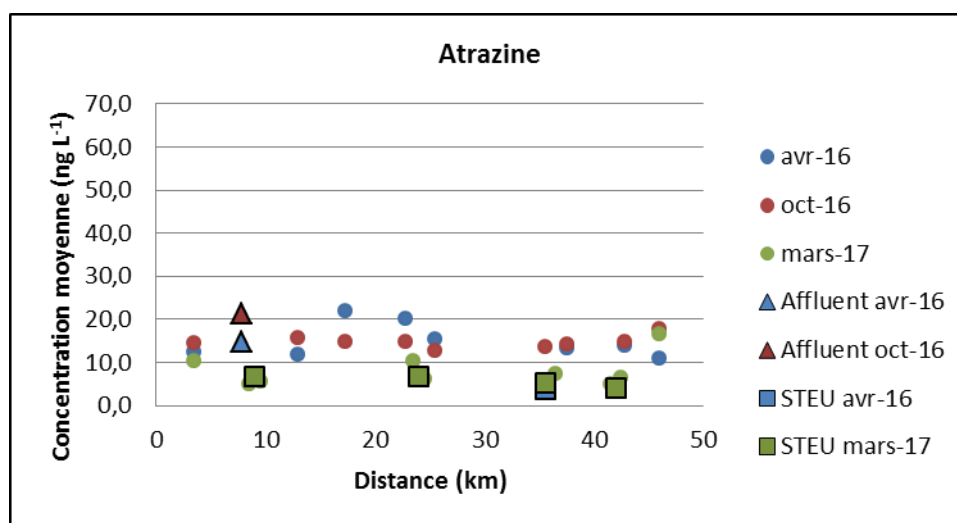


Figure 37 : Evolution des concentrations d'atrazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

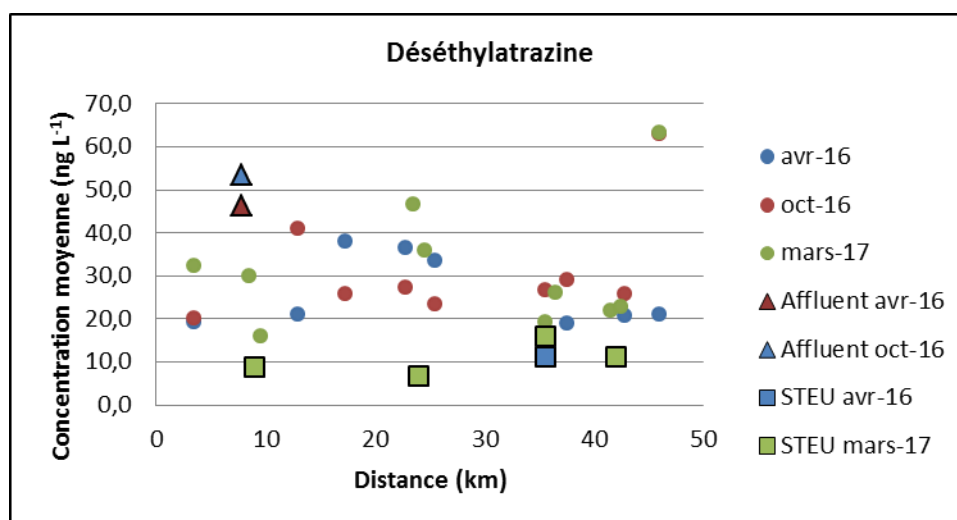


Figure 38 : Evolution des concentrations de déséthylatrazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

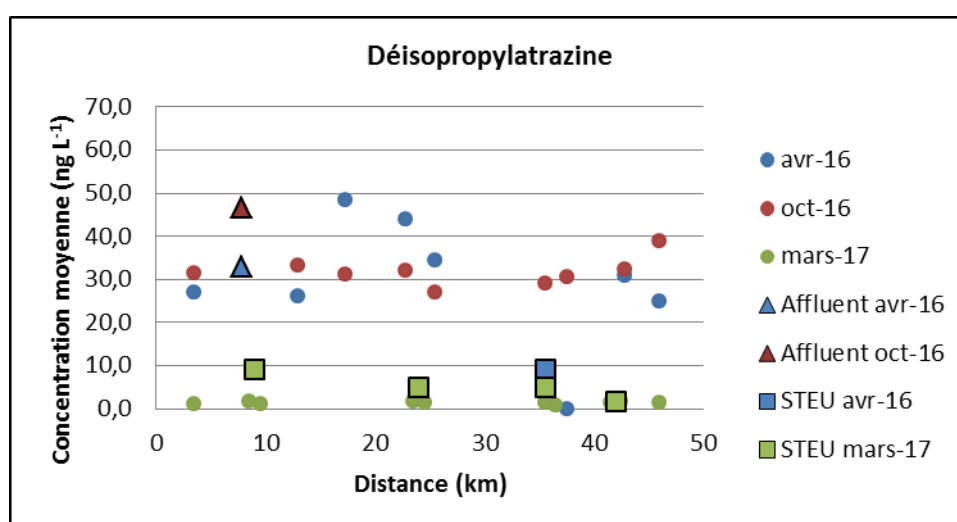


Figure 39 : Evolution des concentrations de déisopropylatrazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

Deux autres molécules de la famille des triazines ont également été suivies par POCIS : il s'agit de la propazine (encore autorisée mais utilisée essentiellement comme réactif pour la synthèse d'autres produits phytosanitaires) et de la simazine (interdite en 2001) (Figure 40 et 41). Les teneurs sont généralement plus faibles que pour l'atrazine avec des valeurs moyennes égales à $1,0 \pm 0,4$ ng L⁻¹ et $2,9 \pm 2,3$ ng L⁻¹ respectivement. Au mois d'octobre, les valeurs sont particulièrement constantes tout le long de la Selle Rivière et dans l'affluent Les Essarts, ce qui permet également de proposer pour ces deux herbicides une origine souterraine. Ces apports sont donc largement diffus et globalement très faibles sur tout le linéaire. Des baisses de concentrations devraient être observées par temps de pluie à condition de réaliser des suivis haute fréquence.

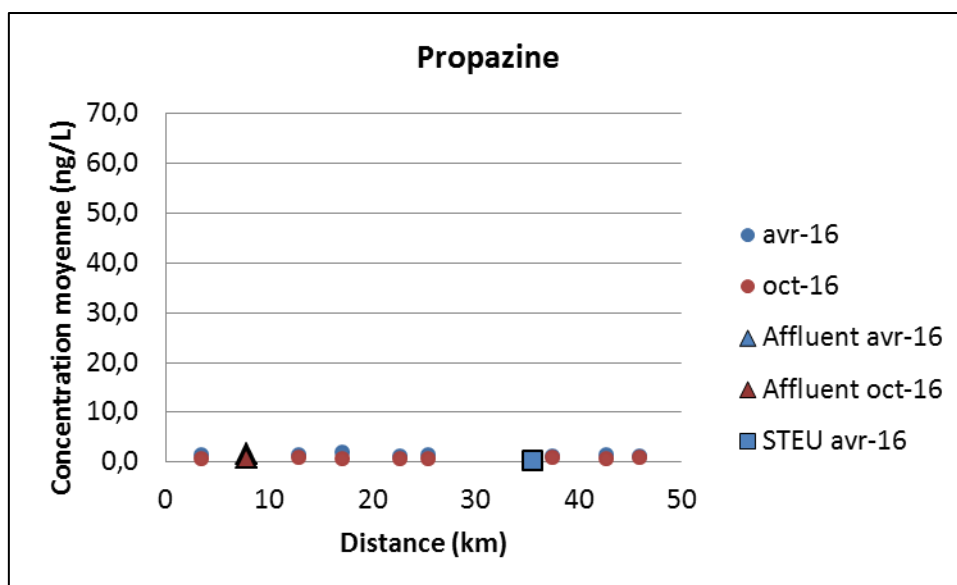


Figure 40 : Evolution des concentrations de propazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

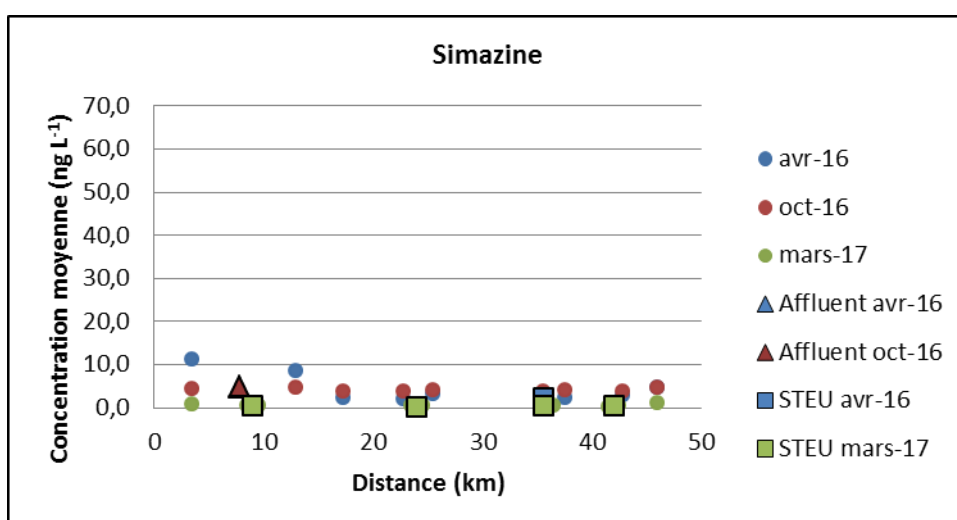


Figure 41 : Evolution des concentrations de simazine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

Acétochlore - L'acétochlore est un herbicide chloré appartenant à la famille des chloroacétanilides, utilisé essentiellement dans les cultures de maïs (environ 13 % de la culture sur le bassin versant de la Selle).. Sa mise sur le marché a été interdite en France depuis 2013 (INERIS, 2016). Néanmoins, une teneur moyenne de $4,5 \pm 0,3$ ng L⁻¹ a été détectée en octobre 2016. Les concentrations semblent diminuer très légèrement entre la source et la confluence avec l'Escaut ce qui suggère des apports sur tout le bassin versant (Figure 42). Il semble que les apports soient ponctuels et que la molécule ne soit pas rémanente car elle possède un temps de demi-vie dans le compartiment aquatique de 40,5 jours (INERIS, 2016). L'apport ne se fait donc probablement pas par des échanges nappe-rivière.

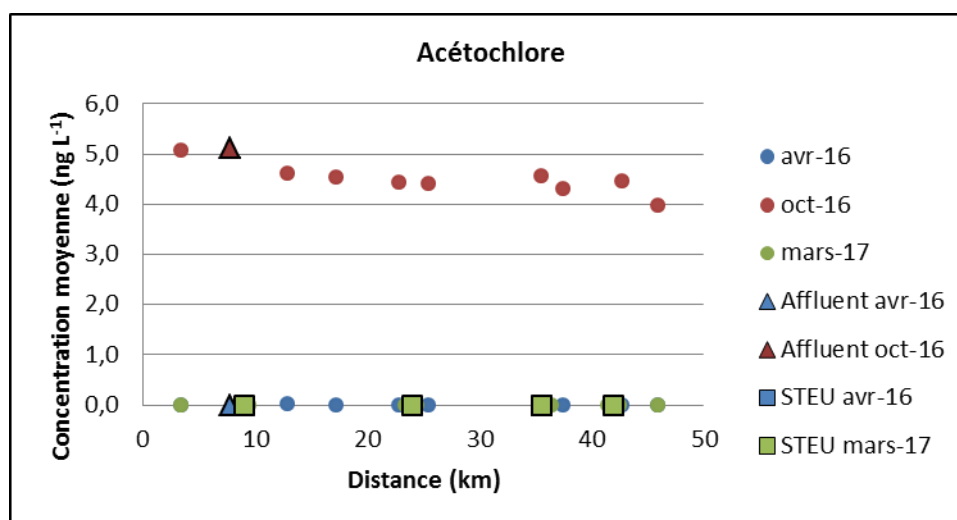


Figure 42 : Evolution des concentrations d'acétochlore dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

Triallate - Le triallate est un herbicide qui permet notamment d'éliminer les graminées dans les cultures céréalières, notamment à partir de la fin de l'hiver. Il est détecté faiblement en avril (valeur moyenne égale à $1,5 \pm 1,3$ ng L⁻¹) et est quasiment absent en octobre, à l'exception de la dernière station de Douchy-les-Mines (km 46; Figure 43). Cette caractéristique particulière serait à confirmer ou non lors d'un suivi à plus long terme. Au point source, il n'est jamais détecté suggérant des apports par la surface (et notamment lors des temps de pluie après épandage).

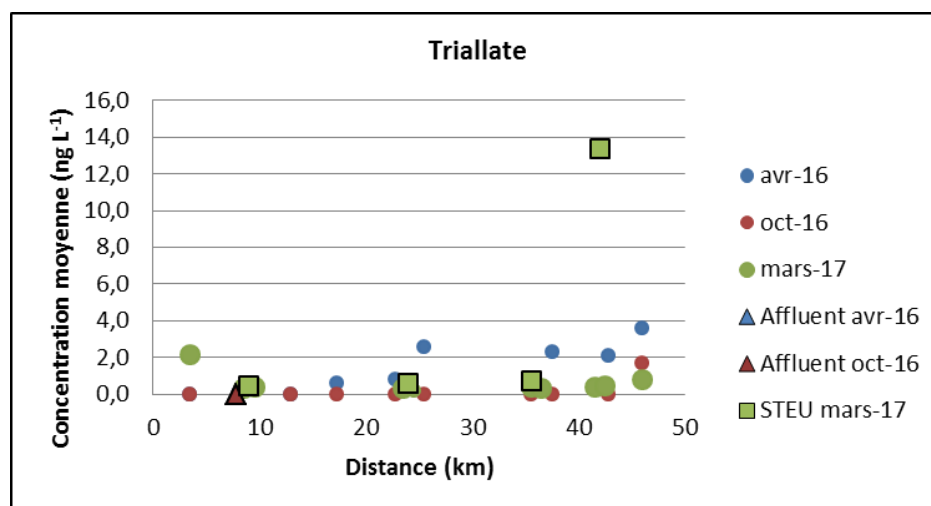


Figure 43 : Evolution des concentrations de triallate dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

En conclusion, les teneurs en pesticides suivies par POCIS dans la Selle Rivière ont des teneurs très faibles, de l'ordre de quelques ng L⁻¹ voire de quelques dizaines de ng L⁻¹. Les substances suivies ont été choisies en fonction de l'expertise que le LASIR possède par rapport aux POCIS, aux substances susceptibles d'être retrouvées dans les masses d'eau du bassin Artois-Picardie, et aux capacités analytiques de la plateforme du CUMA de l'Université de Lille 2. A propos des analyses, il serait intéressant de contacter le laboratoire d'analyse de l'Agence pour savoir s'il leur serait possible de

doser des substances dans des extraits de POCIS préparés au LASIR pour augmenter significativement le nombre de substances investiguées.

IV.2.2. Les contaminants d'origine urbaine

Il est à noter que compte-tenu des fortes concentrations rencontrées en composés pharmaceutiques et apparentés dans la plupart des échantillons des effluents de STEU, les valeurs étaient en dehors des gammes d'étalonnage réalisées. De nouvelles quantifications sont en cours et les résultats définitifs avec une meilleure assurance qualité figureront dans le manuscrit de thèse. Néanmoins les résultats présentés ici ne remettent pas en cause les ordres de grandeurs, l'évolution sur le linéaire ainsi que les interprétations des résultats données.

Caféine - La caféine est un traceur de contamination urbaine récente. Généralement bien traitée en STEU, elle se retrouve en fortes concentrations dans les cours d'eau où les eaux usées ne sont peu, voire pas traitées convenablement. Comme on peut le voir sur la figure 44, les teneurs proches de la source (c'est-à-dire ici à Saint Souplet) sont faibles car les eaux souterraines en contiennent très peu. Les teneurs moyennes en octobre 2016 sont plus élevées qu'en avril 2016 ($24,3 \pm 14,0 \text{ ng L}^{-1}$ contre $55,0 \pm 24,2 \text{ ng L}^{-1}$, respectivement) et si l'on considère que les apports ne varient pas tout au long de l'année, il est possible que la dégradation de la molécule dans le cours d'eau soit plus efficace au printemps. On note une faible augmentation des concentrations le long de la Selle rivière en avril alors que les teneurs sont plutôt constantes en octobre. De manière générale, ces courbes indiquent que des apports d'eaux usées non ou peu traitées ont lieu sur tout le linéaire de la Selle.

En STEU, les teneurs mesurées sont contrastées et il faudrait étendre le nombre de mesures pour mieux appréhender les apports liés à ces ouvrages. Elles sont cependant probablement faibles par rapport aux teneurs en entrée ce qui montrerait que cette molécule est bien dégradée dans le bassin biologique et/ou de décantation (résultats en cours d'acquisition suite à une campagne de terrain dans les STEU en 2017).

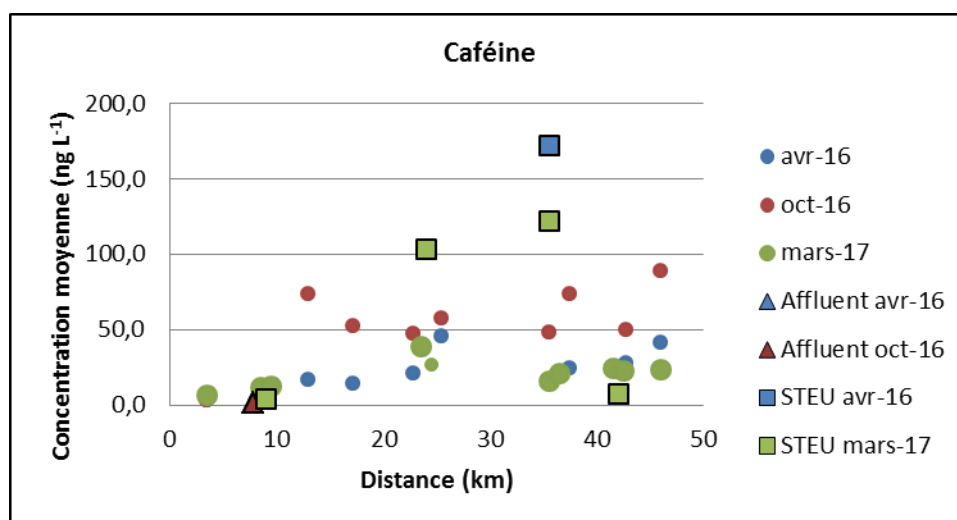


Figure 44 : Evolution des concentrations de caféine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

Carbamazépine et diclofénac - Deux médicaments ont été sélectionnés pour le projet Cartochim : il s'agit de la carbamazépine qui est un médicament pour traiter l'épilepsie ; c'est également un neurotrope et psychotrope. Le diclofénac est quant à lui un anti-inflammatoire non stéroïdien (principe actif notamment du Voltarène®). Très largement prescrits, ces deux médicaments ne sont que peu traités en station (Miège et al., 2010) de sorte qu'ils peuvent représenter, au moins semi-quantitativement, des apports urbains globaux. Un premier point important en considérant les figures 45 et 46, c'est qu'ils ne sont pas présents dans l'aquifère en amont et que les apports se feraient donc par la surface (hypothèse à confirmer cependant). Les teneurs moyennes en carbamazépine et en diclofénac sont égales à $5,7 \pm 4,1 \text{ ng L}^{-1}$ et $22,4 \pm 21,2 \text{ ng L}^{-1}$, respectivement, avec des teneurs en avril moins élevées qu'en octobre. Ici encore, les apports se font tout au long du linéaire car les concentrations ne sont pas très variables alors que le débit augmente. En octobre, et ce n'est pas un cas isolé lorsque l'on considère d'autres paramètres et d'autres campagnes de mesure, les teneurs à Douchy-les-Mines augmentent très fortement (environ d'un facteur 3-5), ce qui laisse supposer un apport massif d'eau usée. Une première campagne de prospection a eu lieu fin juillet 2017 et des analyses sont en cours pour tenter de cerner ce ou ces apports très enrichis.

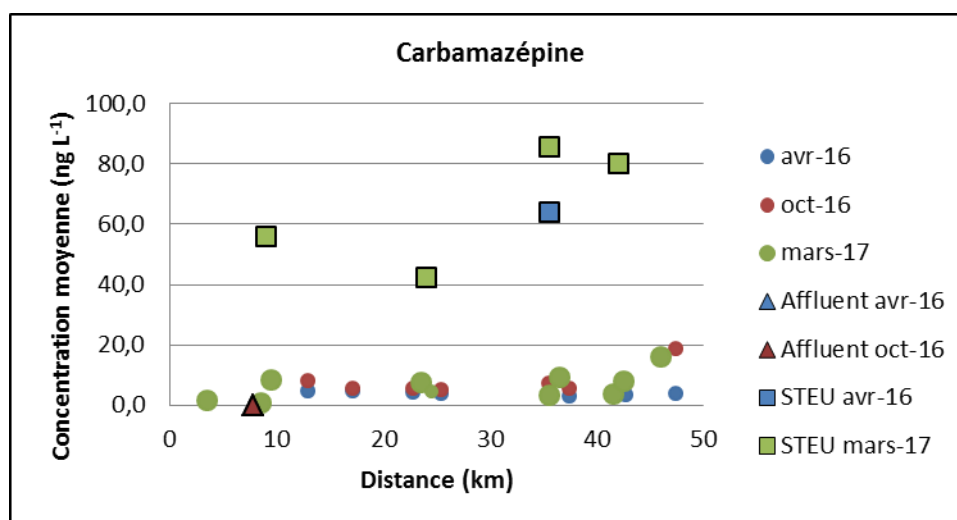


Figure 45 : Evolution des concentrations de carbamazépine dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

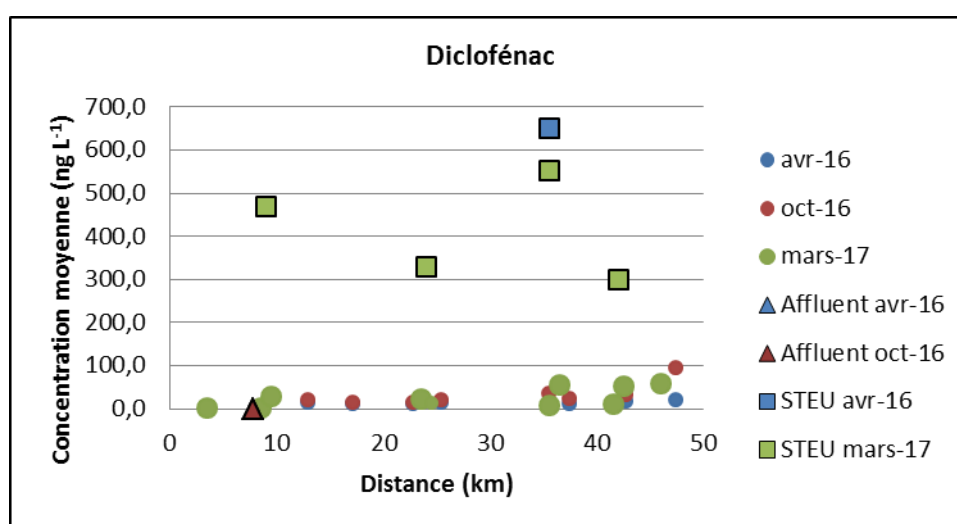


Figure 46 : Evolution des concentrations de diclofénac dans l'eau de surface et en sortie de STEU le long de la Selle Rivière

Enfin, une comparaison des teneurs des substances organiques (pesticides et traceurs urbains) a été réalisée entre les eaux de surface, les eaux souterraines (données Agence de l'Eau moyennées à partir d'échantillons ponctuels) et les eaux de surface (données LASIR à partir des POCIS) (Figure 47 et Tableau 9). Les périodes de mesure ne sont évidemment pas les mêmes mais les tendances observées sont dans l'ensemble cohérentes : (i) de façon générale, les concentrations issues des POCIS sont plus faibles que celles issues des prélèvements ponctuels probablement parce que les POCIS n'accumulent que la fraction « disponible » des contaminants. Cette caractéristique serait néanmoins à confirmer en réalisant des intercalibration comme pour la Marque Rivière ; (ii) dans les eaux souterraines, les teneurs en triazines sont élevées en raison de la pollution historique des sols par ces substances ; et (iii) il est étonnant de trouver des teneurs en caféine importantes dans les eaux souterraines alors que cette molécule est connue pour son temps de dégradation rapide. Une explication à confirmer serait

que certains points de prélèvement des eaux souterraines situés en surface (résurgence) seraient contaminés par des apports extérieurs (cas des sources à Molain et à Montay). Ainsi la caféine pourrait être utilisée pour valider la pertinence de certaines stations de mesure pour les eaux souterraines.

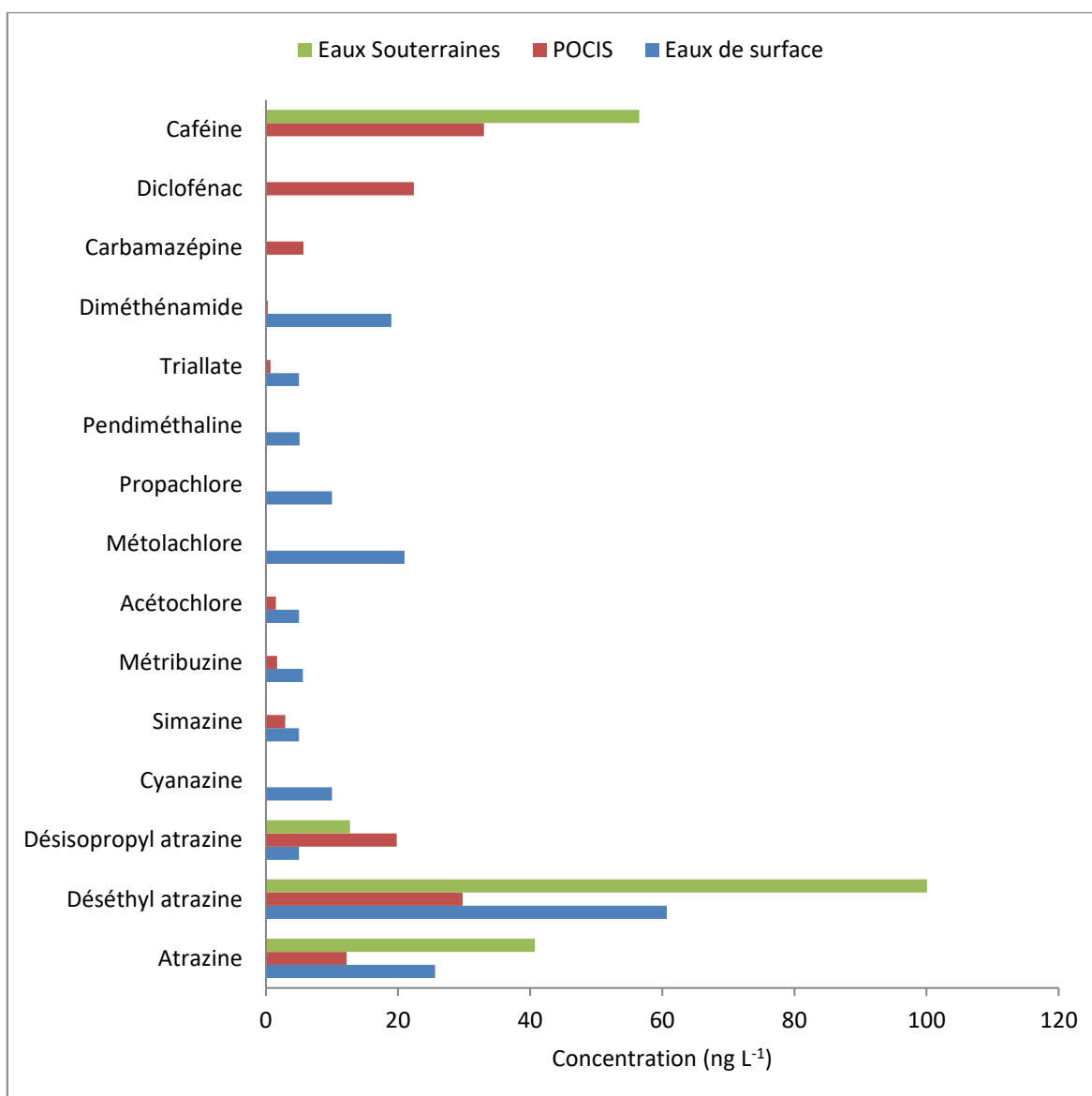


Figure 47 : Comparaison des concentrations moyennes des produits phytosanitaires et des traceurs de contamination urbaine dans les eaux souterraines et les eaux de surface (prélèvements ponctuels et POCIS)

Tableau 9 : Comparaison des concentrations moyennes des produits phytosanitaires et des traceurs de contamination urbaine dans les eaux souterraines et les eaux de surface (prélèvements ponctuels et POCIS)

	Concentration moyenne (ng L ⁻¹)		
	Eaux Souterraines	Eaux de surface	POCIS
Produits phytosanitaires			
Atrazine	40,7	25,6	12,2
Déséthyl atrazine	10,1	60,7	29,8
Désisopropyl atrazine	12,7	5,0	19,8
Cyanazine	< 10,0	10,0	0,1
Simazine		5,0	2,9
Métribuzine	< 5,0 ; < 20,0	5,6	1,7
Acétochlore		5,0	1,5
Métolachlore	< 5,0 ; < 10,0	21,0	0,1
Propachlore	< 10,0 ; < 30,0	10,0	< 2,4
Pendiméthaline		5,1	0,1
Diméthénamide	< 5,0 ; < 10,0	19	0,3
Triallate	< 5,0 ; < 30,0	5,0	0,7
Traceurs de contamination urbaine			
Carbamazépine	< 1,0		5,7
Diclofénac	< 1,0	Pas de données	22,4
Caféine	56,5		33,0

IV.3. Suivi d'éléments traces métalliques par échantillonneurs passifs : les DGT

Les éléments traces métalliques ont été suivis en avril (1 campagne), en juin-juillet (6 campagnes) et en octobre 2016 (1 campagne) à l'aide d'échantillonneurs passifs DGT le long de la Selle Rivière. Ces dispositifs déployés dans la Selle ont permis d'atteindre la fraction labile, la plus facilement assimilable par les organismes vivant dans cette rivière. Plusieurs métaux ont pu être suivis pendant ces périodes d'échantillonnages : le cobalt, le cuivre, le cadmium, le plomb, le zinc, le nickel, le vanadium et le gadolinium. D'une manière générale, les concentrations moyennes de ces différents ETM le long de la Selle et mesurées par échantillonnage passif, sont très largement en dessous des NQE établies sur du total dissous dans le bassin Artois-Picardie (Tableau 10). Il est à noter que les teneurs en cadmium enregistrée en avril et octobre 2016 avec les dispositifs DGT étaient sous la limite de détection, le suivi pour ces périodes n'apparaît donc pas dans rapport. Il n'y a donc pas de pollution importante en ETM le long de la rivière quel que soit le point kilométrique considéré et la période d'échantillonnage en 2016. Toutefois, ce suivi réalisé en 2016 a permis de déceler quelques tendances qu'il est intéressant de décrire ici.

Tableau 10 : Moyennes, minimums et maximums des teneurs en métaux (V, Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Ga et Pb) sur la Selle lors des campagnes de profils en long pour l'année 2016. NQE-MA de Cu et Zn pour l'état écologique et NQE-MA de Ni, Pb et Cd pour l'état chimique dans les eaux douces de surface du bassin Artois-Picardie.

$\mu\text{g L}^{-1}$	V	Co	Cu	Ni	Zn	Cd	Ga	Pb
Moyenn e	0,02	0,04	0,13	0,35	1,07	0,003	0,002	0,03
Min	< 0,05	< 0,02	0,01	0,11	< 0,05	< 0,015	< 0,005	< 0,05
Max	0,13	0,16	0,30	0,71	3,21	0,016	0,014	0,26
NQE-MA			1,00	20,00	7,80	0,250		7,20

Homogénéité des teneurs le long de la Selle – Les profils d'avril et d'octobre 2016 (Figure 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60 et 62) montrant un suivi des métaux sur la totalité du linéaire de la Selle indiquent que les variations des teneurs de ces ETM sont très faibles jusqu'à la confluence avec l'Escaut (légère augmentation depuis la source jusqu'au rejet dans l'Escaut) indiquant que la faible contamination métallique présente dans cette masse d'eau n'évolue guère avec les différentes sources liées aux activités anthropiques situées le long de la Selle. Seul le dernier point kilométrique (km 46), juste avant le rejet dans l'Escaut, se démarque des autres par une augmentation brusque de la totalité des métaux considérés sur la campagne d'octobre 2016. En moyenne pour l'ensemble des métaux, les concentrations doublent sur ce dernier point. Ces teneurs plus fortes peuvent être sans doute liées aux probables rejets industriels et urbains aux alentours, ainsi qu'à des friches industrielles liées aux activités minières et sidérurgiques passées. L'augmentation des concentrations en ce point a

également été relevée pour d'autres paramètres comme Na et K (prélèvements ponctuels non présentés dans ce rapport), caractéristiques de rejets urbains.

Corrélation entre les ETM – Afin d'essayer de comprendre l'origine des contaminations métalliques parvenant dans la Selle, des corrélations entre les métaux ont été testées. Plusieurs tendances ressortent de ces calculs statistiques. D'une part, il est clairement établi que les corrélations entre les différents métaux vont évoluer en fonction de différents facteurs qu'ils soient intrinsèques à la rivière (conditions physico-chimique, activités biologiques...) ou d'origines extérieures (conditions climatiques, évolution des sources de pollution en ETM...). Les profils le long de la Selle montrent une corrélation très étroite ($R^2 > 0,9$) entre le vanadium, le plomb et le gadolinium par temps sec (5, 7, 15 et 20 juillet) suggérant une pollution diffuse commune alors qu'en temps de pluie (déploiement du 30 juin et du 12 juillet 2016), d'autres sources de contamination semblent venir contrarier cette tendance. Cette corrélation s'élargit à d'autres métaux lorsque les périodes de déploiement considérées se restreignent. Ainsi les expositions (2-3 jours) du 7, 15 et 20 juillet semblent montrer une origine commune de pollution pour Cu, Zn, V, Co, Cd, Ga et Pb. D'une manière générale, seul le nickel semble n'être corrélé à aucun autre métal suggérant une autre origine au sein de la rivière ou des variations spatio-temporelles évoluant d'une autre façon. Il serait possible par exemple que les teneurs en nickel dissous ne représentent que le fond géochimique des eaux souterraines sans contamination particulière. Nous devrions alors peut-être pouvoir trouver de bonnes corrélations entre le nickel et le nitrate au cours des suivis ponctuels par prélèvement classique.

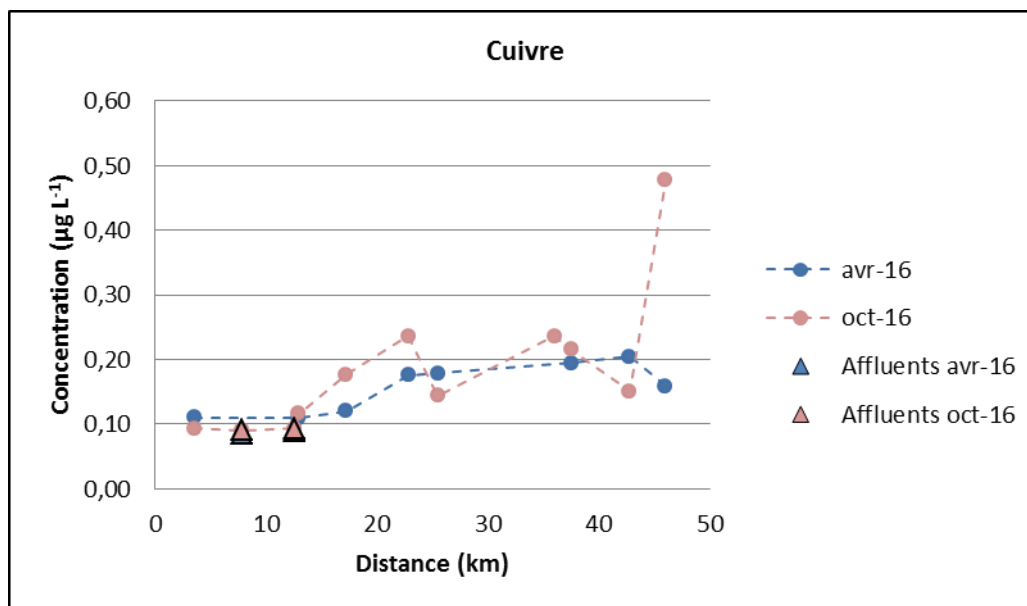


Figure 48 : Profil le long de la Selle en Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016

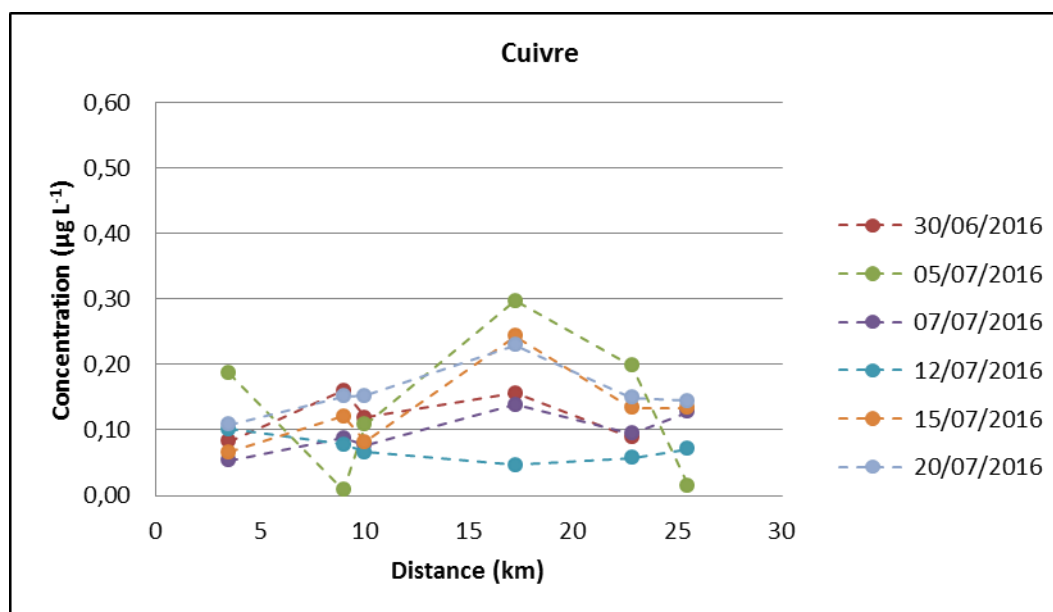


Figure 49: Profil le long de la Selle en Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016

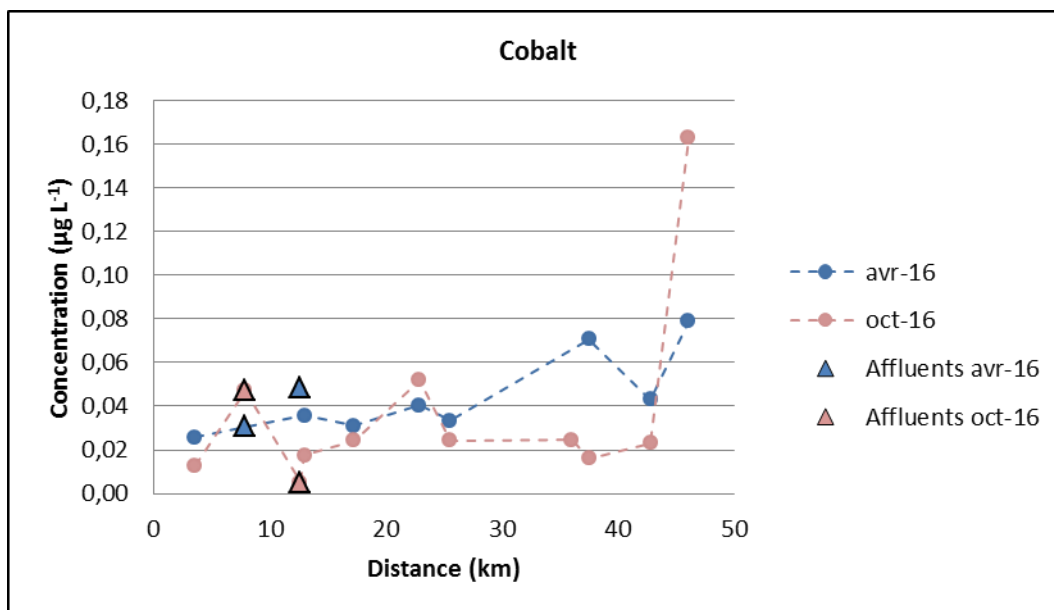


Figure 50 : Profil le long de la Selle en Co ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016

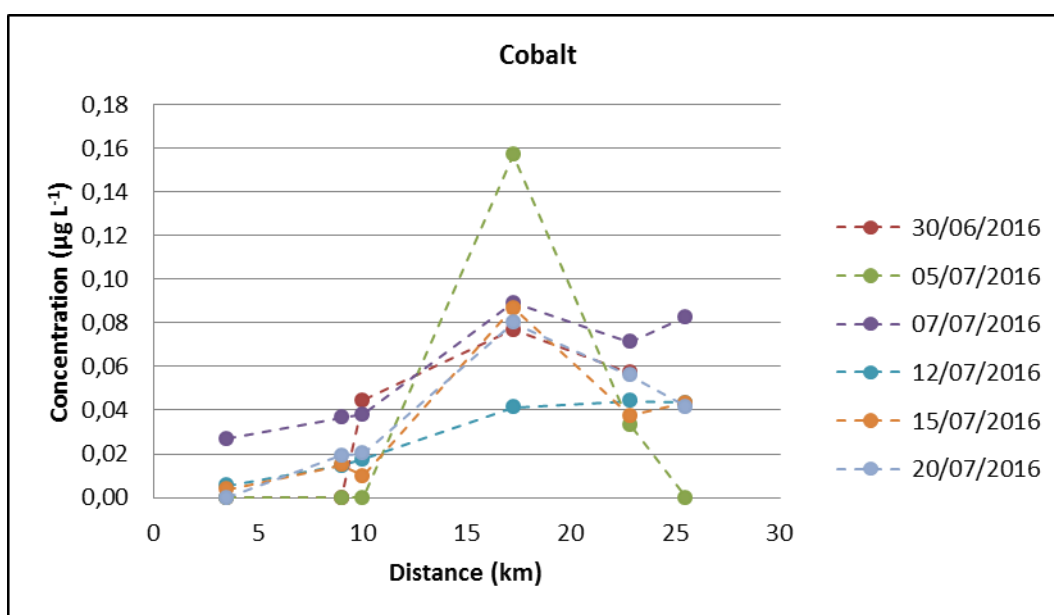
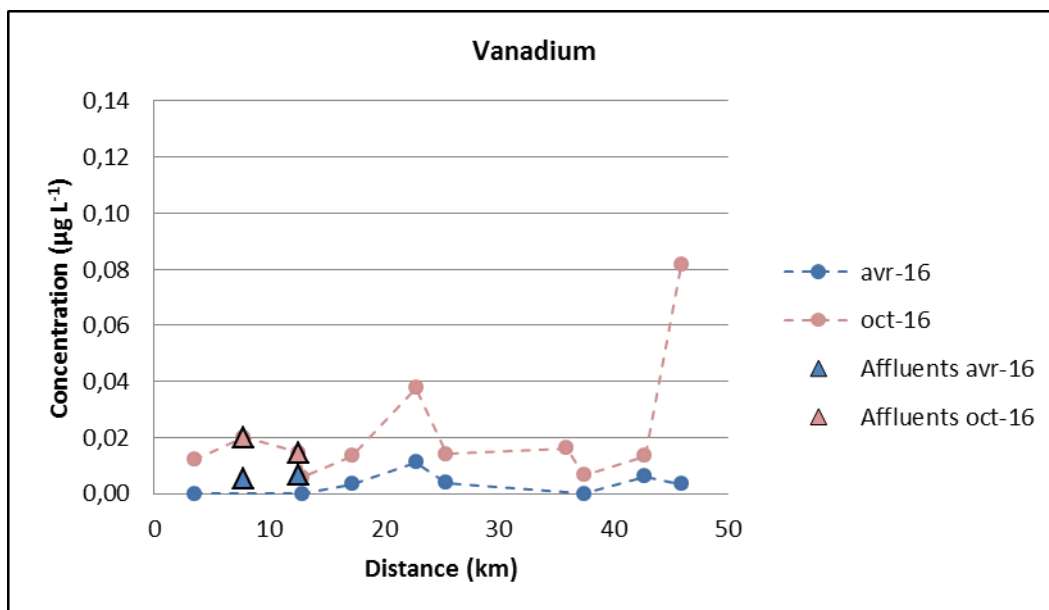
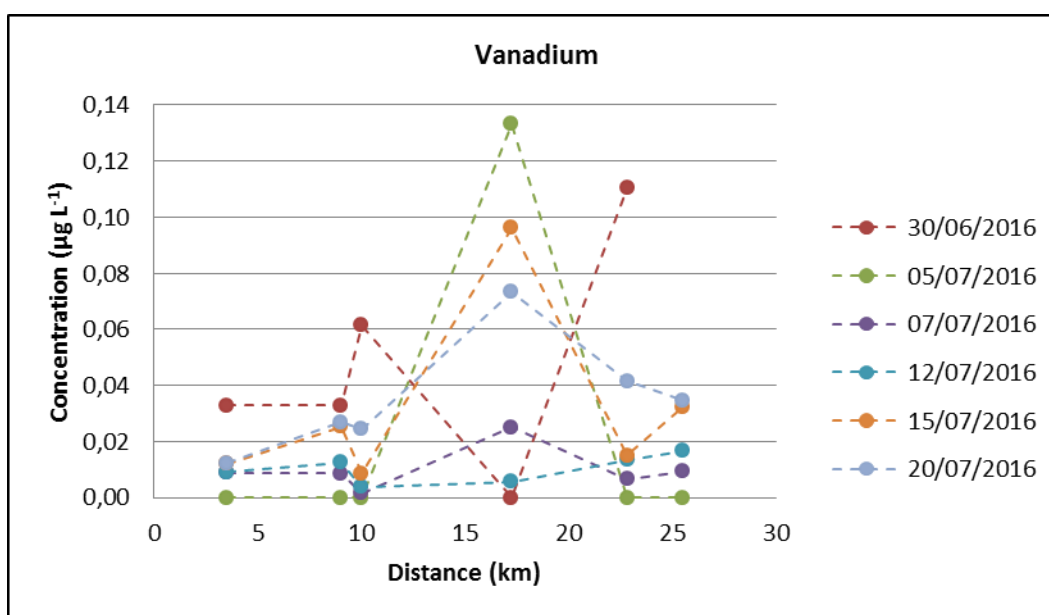


Figure 51: Profil le long de la Selle en Co ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016

Figure 52: Profil le long de la Selle en V ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016Figure 53: Profil le long de la Selle en V ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016

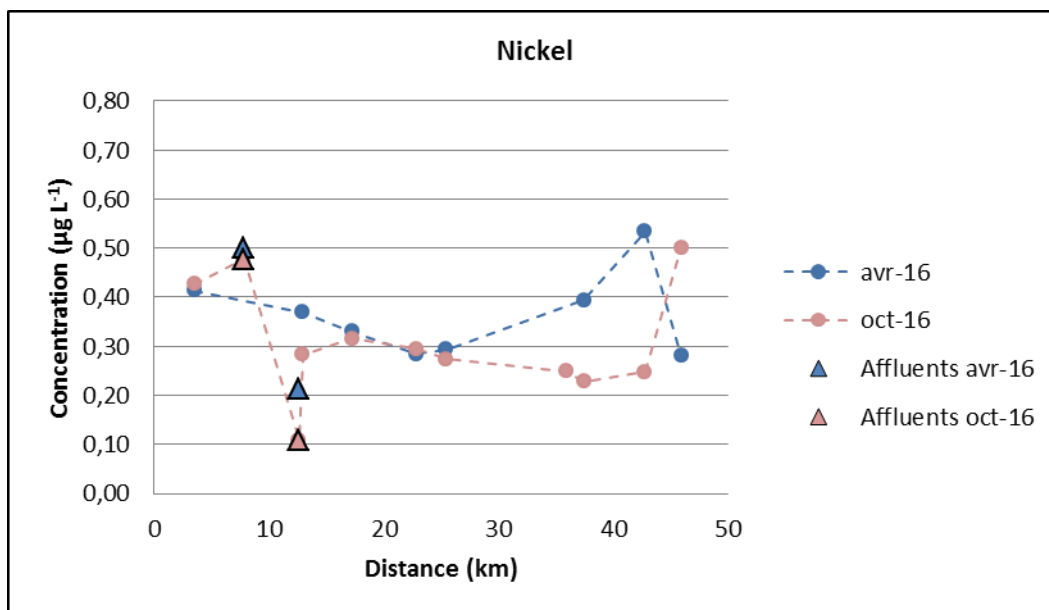


Figure 54: Profil le long de la Selle en Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016

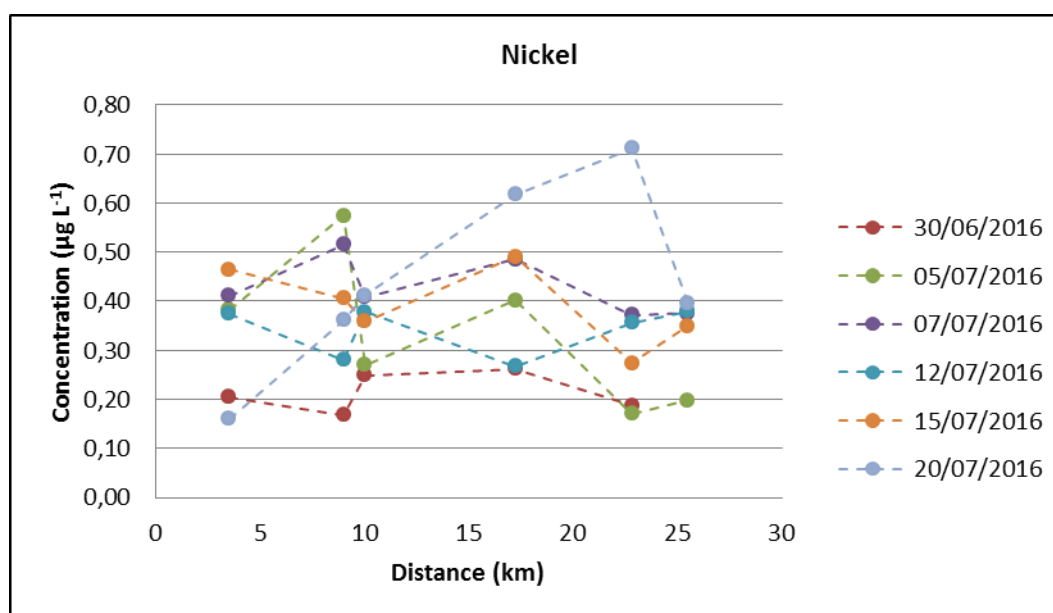
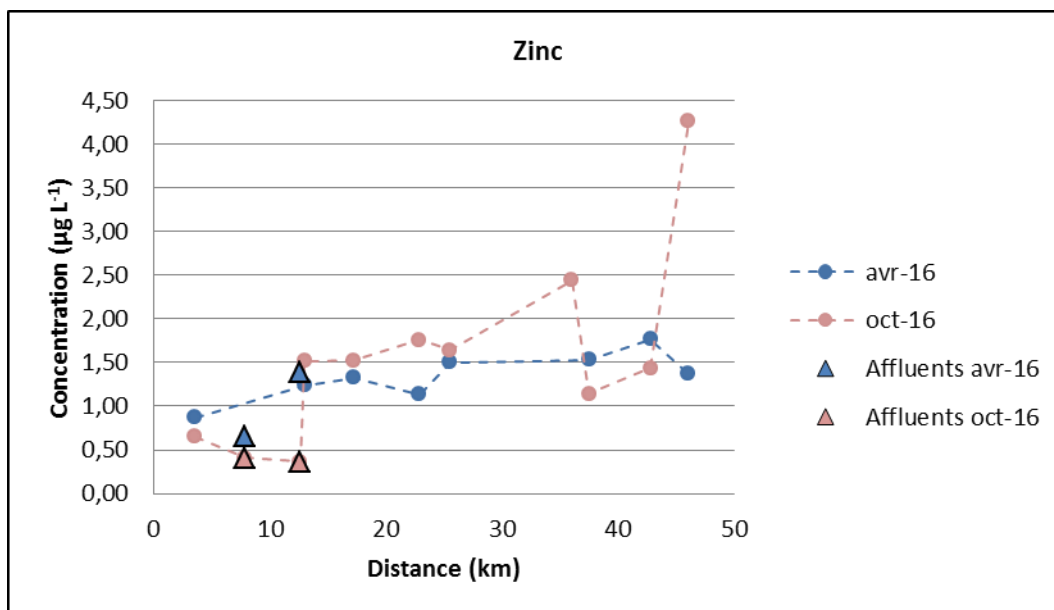
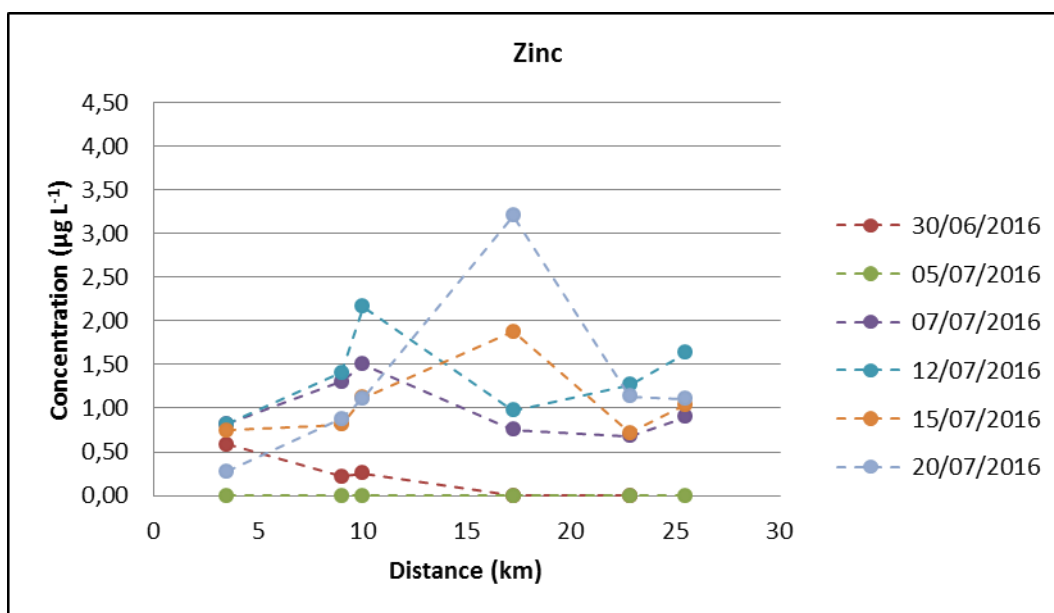
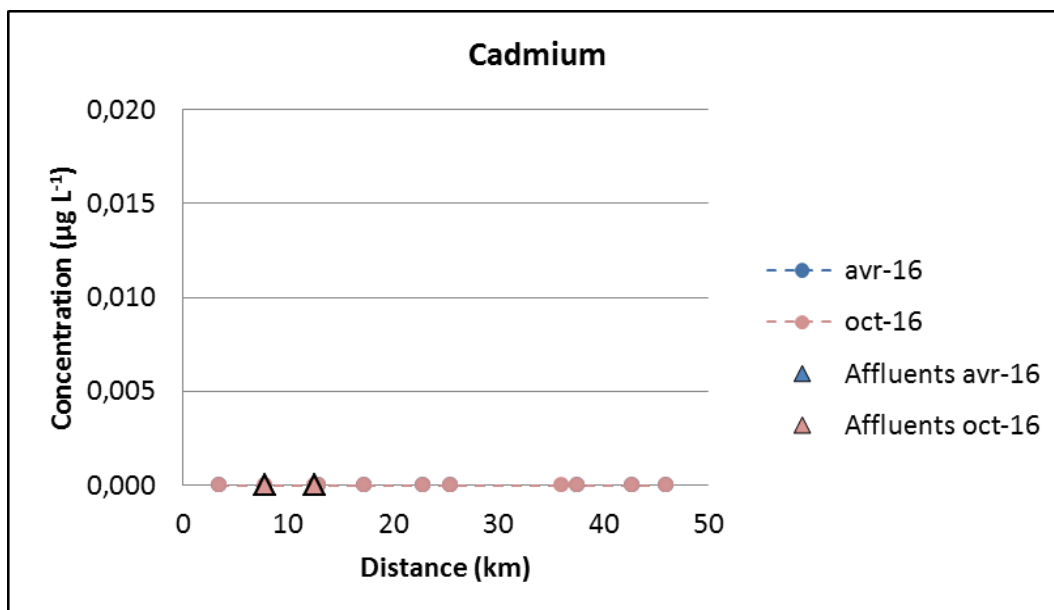
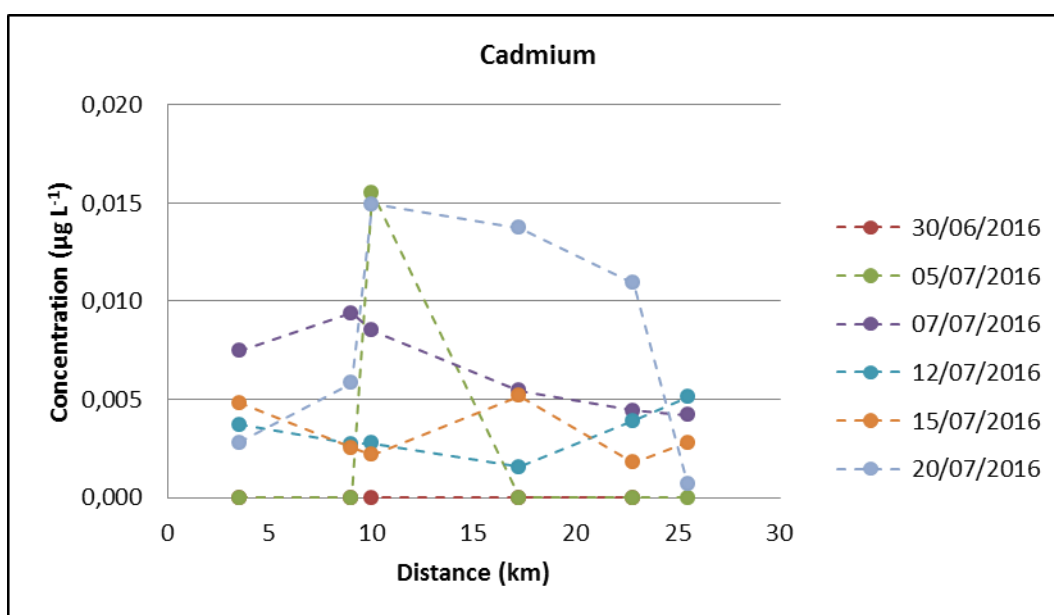
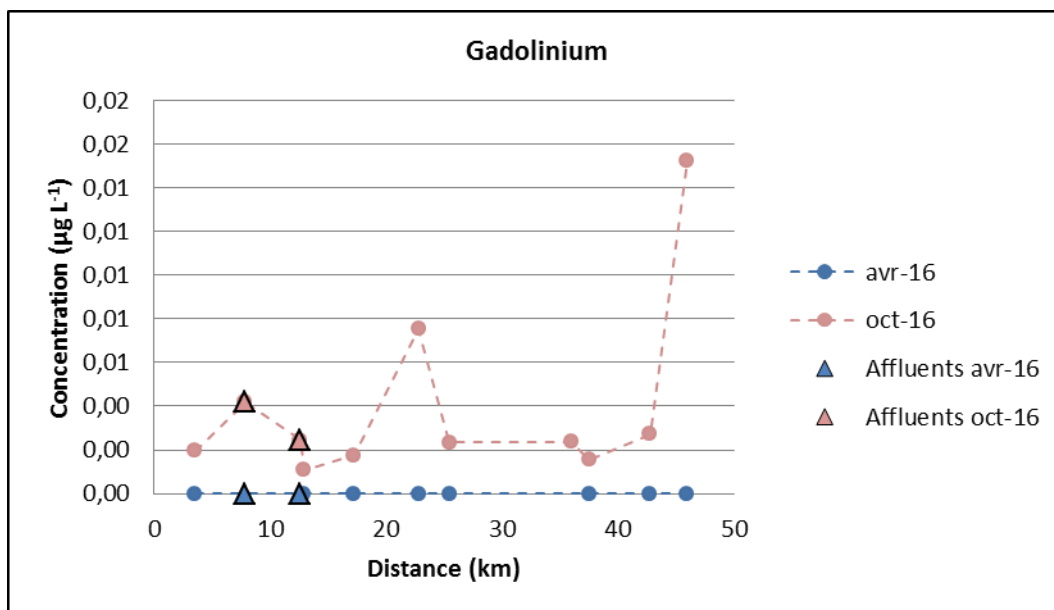
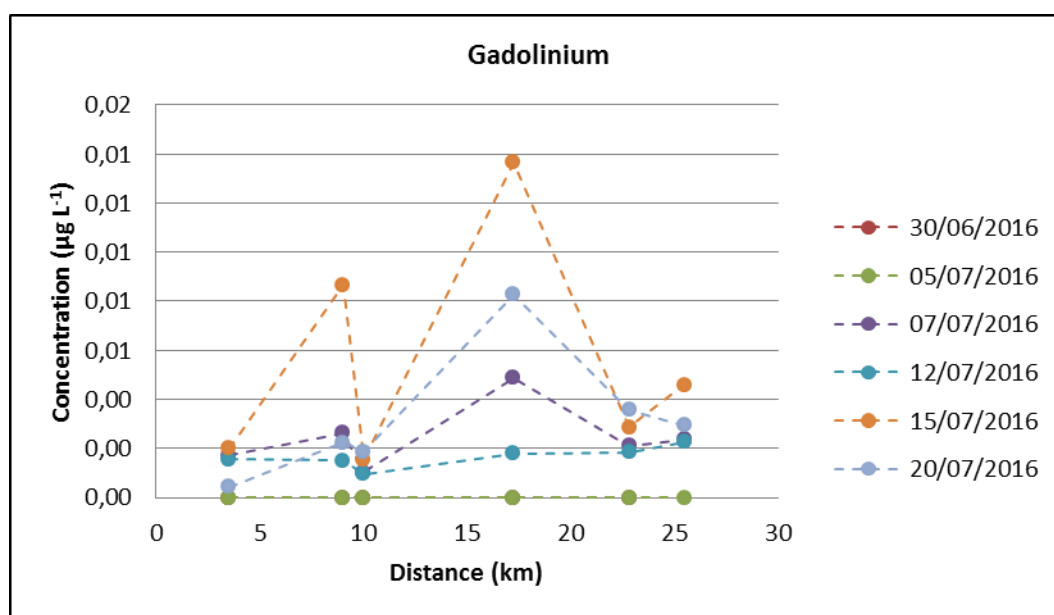


Figure 55: Profil le long de la Selle en Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016


 Figure 56: Profil le long de la Selle en Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016

 Figure 57: Profil le long de la Selle en Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016


 Figure 58 : Profil le long de la Selle en Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016

 Figure 59: Profil le long de la Selle en Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016


 Figure 60: Profil le long de la Selle en Ga ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016

 Figure 61: Profil le long de la Selle en Ga ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016

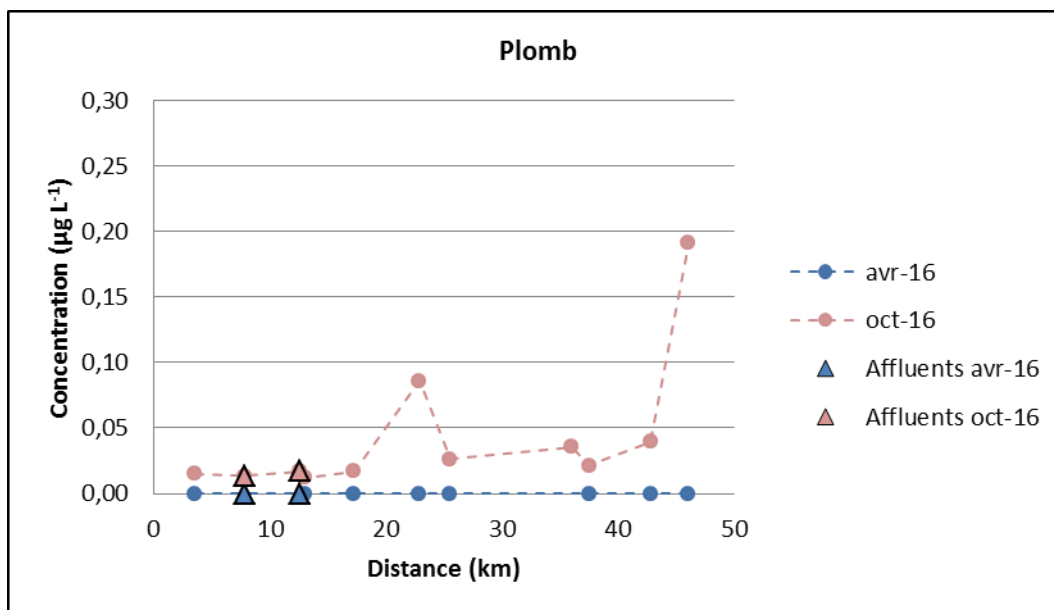


Figure 62: Profil le long de la Selle en Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur les périodes d'avril et octobre 2016

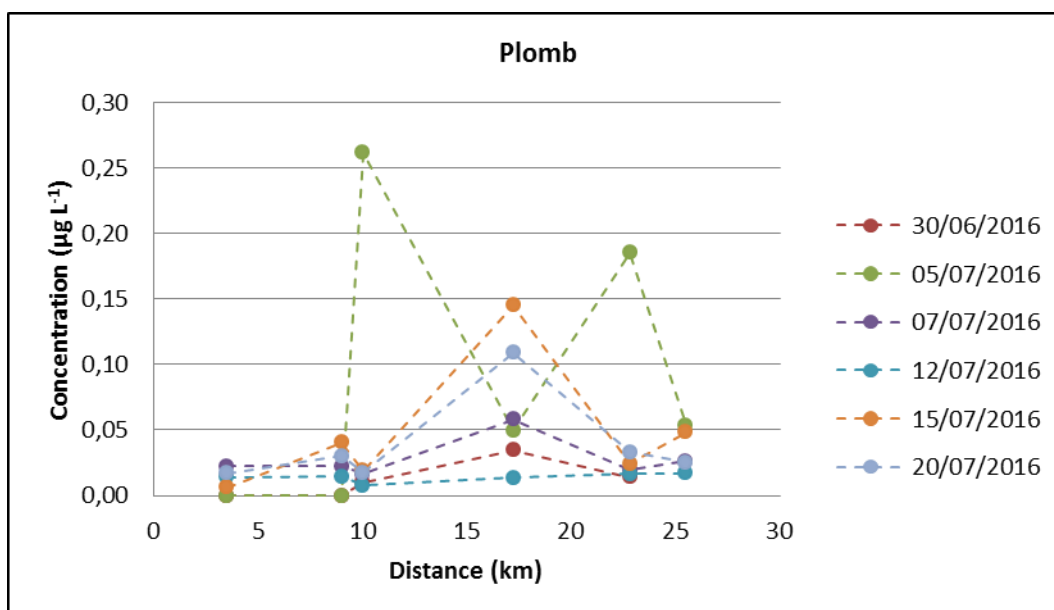


Figure 63: Profil le long de la Selle en Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) par DGT sur la période du 30/06 à 22/07/2016

Suivi DGT tout au long du mois de juillet 2016 – Cette période d'échantillonnage passif du 30 juin au 22 juillet (le dernier capteur passif a été exposé du 20 au 22 juillet) 2016 a permis d'enregistrer toutes les variations spatio-temporelles des points kilométriques 4 à 23. Puisque les sources ponctuelles en métaux le long de la Selle semblent quasi inexistantes hormis avant le rejet dans l'Escaut, il est raisonnable de penser qu'une partie de la dynamique des teneurs en ETM dans cette rivière puisse être due aux conditions climatiques variables (successions de temps sec et de temps de pluie). Au cours de cette période d'échantillonnage, deux périodes de pluies ont été relevées correspondant à deux déploiements de DGT. Les périodes du 30/06 au 04/07 et du 12/07 au 15/07 ont respectivement connu une pluviométrie cumulée de 11,4 et 17,7 mm. Ces deux périodes correspondent à deux points particuliers que l'on retrouve sur la quasi-totalité des profils en métaux sauf pour le zinc. Ainsi, la station située à Neuville, en aval de la STEU du Cateau Cambrésis (km 17), a été prise en exemple afin de distinguer les effets sur les concentrations en ETM dissous entre les temps secs et les temps de pluie (Figure 64). Sur la figure ci-dessous, on distingue bien pour tous les métaux deux teneurs minimales le 29 juin et le 12 juillet montrant un probable effet de dilution de la rivière elle-même voire de la nappe souterraine sus-jacente alimentant la Selle. En ce qui concerne le zinc, il est utilisé en grande quantité pour de nombreuses activités et constructions humaines et l'apport de pluie ne le dilue pas.

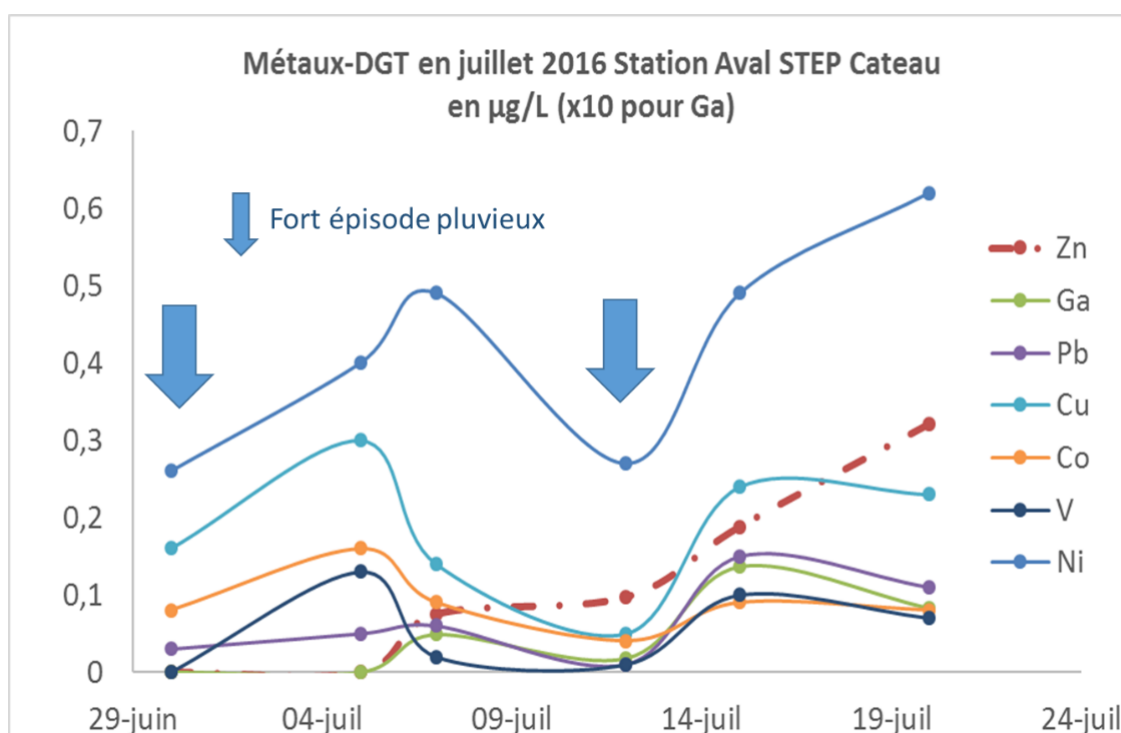


Figure 64: Dynamique des teneurs en métaux ($\mu\text{g L}^{-1}$) enregistrée à la station Neuville du 29/06/16 au 22/07/16, avec des teneurs minimales le 29 juin et le 12 juillet

Cette étude le long de la Selle a permis de réaliser une cartographie en ETM « facilement disponibles » à l'aide des dispositifs DGT. Globalement, que ce soit au niveau spatial ou temporel, la dynamique des variations enregistrée n'a pas montré de contamination de la Selle en éléments traces métalliques (l'ensemble des teneurs se trouvent bien en dessous des NQE). L'origine des ETM proviennent en partie de l'alimentation par la nappe d'eau souterraine et d'apports diffus de faible amplitude. Les pollutions ponctuelles ne semblent pas effectives sur ce linéaire de la Selle sauf à la confluence avec l'Escaut. Finalement, l'empreinte métallique (sauf pour Zn) semble s'atténuer lors des épisodes pluvieux (par effet de dilution) puisque les sources en métaux d'origines industrielles ou urbaines semblent négligeables aux abords de cette rivière.

Conclusions et perspectives

Ces premiers résultats acquis en haute fréquence, par échantillonneurs passifs et par prélèvements ponctuels mettent en lumière la complexité du fonctionnement de cette rivière et le devenir des polluants qui lui sont associés. Ils indiquent aussi qu'une approche simpliste ne saurait répondre aux questionnements posés et que cette étude menée conjointement avec l'Agence de l'Eau est essentielle de par la complémentarité de l'expertise de chacun des partenaires. Elle met également en lumière des points faibles lors du suivi des substances qui pourraient être au moins partiellement corrigées lors de futures études de type pression/impact comme la mise en place d'un comité de pilotage en amont et au cours des campagnes de prélèvement, l'intégration systématique de prélèvements d'eaux souterraines et d'eaux de STEU en parallèle des eaux de surface avec mesure des mêmes paramètres, et pour le LASIR en particulier, une meilleure réactivité et l'acquisition de séries de données plus longues au niveau de la mesure haute fréquence ainsi qu'un nombre de substances organiques à suivre plus important avec du coup une discussion à mener avec le marché de l'Agence pour le dosage des extraits de POCIS. Certains de ces derniers points nécessiteraient cependant un budget plus conséquent en termes de ressources humaines.

La première approche travaillée dans ce rapport est la mesure haute fréquence qui est essentielle pour comprendre comment les paramètres de base de la qualité de l'eau évoluent dans le temps en un point donné. De nombreuses interrogations ont été levées grâce à ces mesures et il serait important de développer de nouveaux capteurs pour permettre d'élargir le panel des substances suivies. Les principales conclusions acquises sont les suivantes :

- La qualité de l'eau semble relativement stable hors temps de pluie avec une alimentation en eau dans la Selle Rivière principalement gouvernée par des apports d'eau de nappe. Cette information indique aussi que les polluants présents dans la nappe seront retrouvés dans le cours d'eau à des concentrations sensiblement identiques (hors considération réactivité dans la zone hyporhéique). Cette hypothèse a été vérifiée notamment pour les nitrates et l'atrazine (et ses sous-produits de dégradation). Un suivi de qualité de la nappe alimentant la rivière est donc essentiel pour connaître le bruit de fond de certains contaminants persistants amenés à la rivière ;
- Les temps de pluie permettent de confirmer les apports de certaines substances par la nappe car dans ce cas, on observe une dilution des concentrations des contaminants (ici les nitrates suivis en haute fréquence) dans la rivière. Ils apportent d'autres contaminants de façon relativement ponctuelle comme l'ammonium et le phosphate, ainsi que du carbone organique biodégradable et des matières en suspension. Ces événements réduisent également les taux d'oxygène dissous dans les eaux et peuvent, par exemple en aval du Cateau Cambrésis, provoquer des épisodes anoxiques. Ces conclusions nous amènent à réfléchir sur la réponse du biote face à une rivière qui

est globalement en bon état mais qui peut se dégrader fortement sur des périodes d'une journée. Elles permettent aussi d'entrevoir des pistes d'action de remédiation liées au lessivage des sols et au fonctionnement des déversoirs d'orage, bien que trop peu suivis actuellement. Une instrumentation de ces ouvrages devrait devenir à l'avenir une priorité haute.

La seconde approche retenue est une cartographie de la Selle Rivière pour certaines substances organiques et métalliques, de la source au point de confluence et à plusieurs périodes de l'année. Nous avons privilégié l'approche par échantillonnage passif car elle est plus intégrative par rapport à des prélèvements ponctuels. Par rapport à la haute fréquence, il est clair que les informations obtenues sont moins pertinentes mais elles permettent d'avoir une vue globale et relativement juste de l'enrichissement progressif de la rivière pour les contaminants sélectionnés. A l'avenir, ces données permettront également de calculer des flux de contaminants tout le long de la rivière. Cette approche a permis de mettre en lumière les principaux points suivant :

- Les pesticides présents dans les nappes (ici représentés par l'atrazine et ses produits de dégradations) sont bien accumulés par les POCIS tout au long de la rivière et quelle que soit la période de l'année. A l'opposé, les pesticides qui arrivent par lessivage des sols et dont la période d'épandage peut être ponctuelle donnent des résultats beaucoup plus variables selon la période d'utilisation des POCIS (cas du triallate et de l'acétochlore). Ce résultat suggère qu'un monitoring haute fréquence serait alors nécessaire pour mieux cerner la dynamique de ces substances dans la Selle. Dans les deux cas, Les teneurs en sortie de STEU sont très souvent plus faibles mais comme les POCIS étaient posés dans la rivière, les résultats sont surestimés. Une campagne directement à l'intérieur des STEU a eu lieu en 2017 mais les résultats ne sont pas encore disponibles.
- Concernant les traceurs urbains, les résultats indiquent sans surprise que les STEU sont très enrichies par ces substances en comparaison avec la rivière. Ces mesures indiquent également que les rejets se font tout au long du linéaire et les calculs de flux montreront probablement qu'ils seront fonction du nombre d'habitants drainant le bassin versant en amont des stations de mesure. Ces calculs seront présentés dans le manuscrit de thèse de Mme Pratima Bhurtun.
- Les teneurs en métaux mesurées à l'aide des DGT ne mettent pas en évidence de contamination biodisponible importante. Par rapport au point source de Saint Souplet, les teneurs peuvent légèrement augmenter mais restent dans le même ordre de grandeur sur tout le linéaire. Une part non négligeable des métaux dans la Selle provient donc des eaux souterraines. Seul le point situé juste avant la confluence de l'Escaut pose problème car les teneurs de nombreux métaux augmentent brutalement. Une campagne additionnelle a été réalisée en juillet 2017 pour tenter de connaître l'origine de cette contamination.

- Les mesures par DGT sont certes intégratives mais peuvent mettre clairement en évidence des variations de concentrations liées à des temps de pluie si les temps d'exposition ne sont pas trop longs pour ne pas lisser le signal. Ici, il est clair que les apports d'eau de pluie via le lessivage des sols, des routes ainsi que les déversoirs d'orage diluent (à notre échelle de temps de mesure) les concentrations en métaux dans la Selle Rivière.

Finalement, les outils innovants que sont la mesure haute fréquence et les échantillonneurs passifs permettent d'obtenir des données à haute valeur ajoutée sur le comportement des substances dans les masses d'eau. Nous sommes bien conscients que ce genre d'études demande beaucoup de temps et d'énergie pour arriver à ces gains de connaissance mais elles sont essentielles si l'on veut comprendre réellement le devenir des substances et prendre des mesures pertinentes pour réduire leurs flux dans les masses d'eau. C'est tout l'enjeu de la connaissance au service de la surveillance que l'Agence de l'Eau soutient depuis des années au travers d'études avec les universitaires de la Région Hauts-de-France. Nous tenons ici à la remercier pour la confiance qu'elle nous accorde.

Références Bibliographiques

- Alvarez, D. A. (1999). *Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments*. Thèse de doctorat. Université de Missouri-Columbia.
- 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. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7), 1640-1648.
- Bahlmann, A., Carvalho, J. J., Weller, M. G., Panne, U., & Schneider, R. J. (2012). Immunoassays as high-throughput tools: monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters. *Chemosphere*, 89(11), 1278-1286.
- Bahlmann, A., Weller, M. G., Panne, U., & Schneider, R. J. (2009). Monitoring carbamazepine in surface and wastewaters by an immunoassay based on a monoclonal antibody. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(6), 1809.
- Basilico, L., Massu, N., & Séon-Massin, N. (2010). Changement climatique, impacts sur les milieux aquatiques et conséquences pour la gestion. Document de synthèse du séminaire des 29 et 30 juin 2009, PARIS, 41p.
- Bau, M., & Dulski, P. (1996). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143(1-4), 245-255.
- Bau, M., Knappe, A., & Dulski, P. (2006). Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 66(2), 143-152.
- Benotti, M. J., & Brownawell, B. J. (2009). Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. *Environmental Pollution*, 157(3), 994-1002.
- Berger, M., & Schwarzbauer, J. (2016). Historical Deposition of Riverine Contamination on Terrestrial Floodplains as Revealed by Organic Indicators from an Industrial Point Source. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(1), 20.
- Bowes, M. J., Jarvie, H. P., Halliday, S. J., Skeffington, R. A., Wade, A. J., Loewenthal, M., Gozzard, E., Newman, JR., & Palmer-Felgate, E. J. (2015). Characterising phosphorus and nitrate inputs to a rural river using high-frequency concentration–flow relationships. *Science of the Total Environment*, 511, 608-620.

Boeglin, J. C. & Roubaty, J. L. (2007). Pollution Industrielle de l'eau - Caractérisation, classification, mesure. *Techniques de L'ingénieur*.

Bradley, P. M., Barber, L. B., Kolpin, D. W., McMahon, P. B., & Chapelle, F. H. (2007). Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(6), 1116-1121.

Bressy, A. (2010). *Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effets des différents modes de gestion à l'amont*. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.

Buerge, I. J., Buser, H. R., Kahle, M., Müller, M. D., & Poiger, T. (2009). Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 43(12), 4381-4385.

Buerge, I. J., Kahle, M., Buser, H. R., Müller, M. D., & Poiger, T. (2008). Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: application as chemical markers for domestic wastewater. *Environmental Science & Technology*, 42(17), 6354-6360.

Buerge, I. J., Keller, M., Buser, H. R., Müller, M. D., & Poiger, T. (2010). Saccharin and other artificial sweeteners in soils: estimated inputs from agriculture and households, degradation, and leaching to groundwater. *Environmental Science & Technology*, 45(2), 615-621.

Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H. R. (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 691-700.

Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H. R. (2006). Combined sewer overflows to surface waters detected by the anthropogenic marker caffeine. *Environmental Science & Technology*, 40(13), 4096-4102.

Cañedo-Argüelles, M., Kefford, B. J., Piscart, C., Prat, N., Schäfer, R. B., & Schulz, C. J. (2013). Salinisation of rivers: an urgent ecological issue. *Environmental Pollution*, 173, 157-167.

Caravan, P., Ellison, J. J., McMurtry, T. J., & Lauffer, R. B. (1999). Gadolinium (III) chelates as MRI contrast agents : structure, dynamics, and applications. *Chemical Reviews*, 99(9), 2293-2352.

Celiz, M. D., Pérez, S., Barceló, D., & Aga, D. S. (2009). Trace analysis of polar pharmaceuticals in wastewater by LC-MS-MS: Comparison of membrane bioreactor and activated sludge systems. *Journal of Chromatographic Science*, 47(1), 19-25.

- Chambers, L. G., Chin, Y. P., Filippelli, G. M., Gardner, C. B., Herndon, E. M., Long, D. T., ... & Moore, J. (2016). Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Applied Geochemistry*, 67, 1-20.
- Chen, Z., Pavelic, P., Dillon, P., & Naidu, R. (2002). Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. *Water Research*, 36(19), 4830-4838.
- Chokmani, K., & Gallichand, J. (1997). Utilisation d'indices pour évaluer le potentiel de pollution diffuse sur deux bassins versants agricoles. *Canadian Agricultural Engineering*, 39(2), 113-122.
- Criquet, J., Dumoulin, D., Mignotte, O., Pommier, L., & Billon, G. (2016). Mise au point d'un protocole basé sur l'utilisation de capteurs passifs pour le suivi des pesticides dans les masses d'eau du bassin Artois-Picardie - Application à la Marque. *Rapport Agence de l'Eau Artois-Picardie*, 73p.
- Criquet, J., Dumoulin, D., Howsam, M., Mondamert, L., Goossens, J.F., Prygiel, J., Billon G. (2017). Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: a case study. *Science of the Total Environment*, 609, 982-991.
- Davis, A. P., Shokouhian, M., & Ni, S. (2001). Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, 44(5), 997-1009.
- Davison, W., & Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367(6463), 546-548.
- DREAL Nord-Pas-de-Calais. (2008). Profil environnemental Nord-Pas-de-Calais - Tome 1 : Enjeux régionaux.
- Durand, C. (2003). *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial: origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques*. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.
- Durin, B. (2006). *Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques*. Thèse de doctorat. Université de Nantes.
- E.C. (2003). Review report for the active substance pendimethalin. Finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 13 November 2002 in view of the inclusion of pendimethalin in Annex I of Directive 91/414/EEC. European Commission - Health and consumer protection directorate general, 7477/VI/98-final. 2003.

Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J. L., & Othoniel, C. (2002). Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Research*, 36(4), 1102-1105.

Garnaud, S., Mouchel, J. M., Chebbo, G., & Thevenot, D. R. (2001). Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. *Techniques Sciences Méthodes, Génie Urbain Génie Rural*, (5), 30-40.

Garnier, C. (2004). *Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles*. Thèse de doctorat. Université du Sud Toulon Var.

Hatje, V., Bruland, K. W., & Flegal, A. R. (2016). Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20-year record. *Environmental Science & Technology*, 50(8), 4159-4168.

Hawker, D. W., Cumming, J. L., Neale, P. A., Bartkow, M. E., & Escher, B. I. (2011). A screening level fate model of organic contaminants from advanced water treatment in a potable water supply reservoir. *Water Research*, 45(2), 768-780.

Herbert, E.R., Boon, P., Burgin, A.J., Neubauer, S.C., Franklin, R.B., Ardón, M., Hopfensperger, K.N., Lamers, L.P.M., Gell, P. (2015). A global perspective on wetland salinization: ecological consequences of a growing threat to freshwater wetlands. *Ecosphere* 6(10), 1-43.

Holzbecher, E., Knappe, A., & Pekdeger, A. (2005). Identification of degradation characteristics—exemplified by Gd–DTPA in a large experimental column. *Environmental Modeling and Assessment*, 10(1), 1-8.

Huckins, J. N., Petty, J. D., Prest, H. F., Clark, R. C., Alvarez, D. A., Orazio, C. E., ... & Johnson, B. T. (2002). A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants. *API Publication*, 4690, 1-192.

INERIS. (2016). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Acétochlore, DRC-16-158744-12235A, p. 23 (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

INERIS. (2014). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Zinc et principaux composés, DRC-14-136881-02237A, 74 p. (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

Ivanovsky, A. (2016). *Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu récepteur en zone urbaine : cas de rejets dans La Marque à Villeneuve d'Ascq*. Thèse de doctorat. Université de Lille 1.

- Jensen, H. K., Eggen, O. A., Frøland, S. L., & Skårn, J. S. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface soil in Oslo, Bergen and Trondheim, Norway: PAH16 levels, compositions and ratios. *Mapping the Chemical Environment of Urban Areas*, 457-472.
- Jekel, M., Dott, W., Bergmann, A., Dünnebier, U., Gnirß, R., Haist-Gulde, B., ... & Miehe, U. (2015). Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle. *Chemosphere*, 125, 155-167.
- Jones, D. K., Mattes, B. M., Hintz, W. D., Schuler, M. S., Stoler, A. B., Lind, L. A., ... & Relyea, R. A. (2017). Investigation of road salts and biotic stressors on freshwater wetland communities. *Environmental Pollution*, 221, 159-167.
- Kahle, M., Buerge, I. J., Müller, M. D., & Poiger, T. (2009). Hydrophilic anthropogenic markers for quantification of wastewater contamination in ground-and surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), 2528-2536.
- Kelly, V.R., Lovett, G.M., Weathers, K.C., Findlay, S.E.G., Strayer, D.L., Burns, D.J., Likens, G.E. (2008). Long-term sodium chloride retention in a rural watershed: legacy effects of road salt on streamwater concentration. *Environmental Science & Technology*, 42, 410-415.
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., & Pekdeger, A. (2005). Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 65(2), 167-189.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- Kurissery, S., Kanavillil, N., Verenitch, S., & Mazumder, A. (2012). Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. *Ecological Indicators*, 23, 501-508.
- Ladislav, S. (2011). *Transfert de polluants au sein d'un ouvrage de traitement des eaux issues du ruissellement urbain-Mise au point d'un procédé de traitement complémentaire*. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Nantes.
- Lawrence, M. G., & Bariel, D. G. (2010). Tracing treated wastewater in an inland catchment using anthropogenic gadolinium. *Chemosphere*, 80(7), 794-799.
- Lesven, L. (2008). *Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment: un compartiment clé de l'environnement aquatique*. Thèse de doctorat. Université de Lille 1.

- Li, Z., Sobek, A., & Radke, M. (2016). Fate of pharmaceuticals and their transformation products in four small European rivers receiving treated wastewater. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5614-5621.
- Lissalde, S., Mazzella, N., & Mazellier, P. (2014). Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions. *Science of the Total Environment*, 488, 188-196.
- Maltby, L., Boxall, A.B.A., Forrow, D.M., Calow, P., Betton, C.I. (1995). The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 2. Identifying major toxicants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 1093-1101.
- Matson, P. A., Parton, W. J., Power, A. G., & Swift, M. J. (1997). Agricultural intensification and ecosystem properties. *Science*, 277(5325), 504-509.
- Miege, C., Budzinski, H., Jacquet, R., Soulier, C., Pelte, T., & Coquery, M. (2011). L'échantillonnage intégratif par Pocis-Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface. *Techniques Sciences Méthodes*, (1/2), 80-94.
- Minaudo, C. (2015). *Analyse et modélisation de l'eutrophisation de la Loire*. (2015). Thèse de doctorat. Université de Tours.
- Miquel, G. (2003). Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Rapport 215, tome 2 (2002-2003) (<http://www.senat.fr/rap/l02-215-2/l02-215-21.pdf>).
- Möller, P., Dulski, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A., & Sommer-von Jarmersted, C. (2000). Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *Journal of Geochemical Exploration*, 69, 409-414.
- Nödler, K., Tsakiri, M., Aloupi, M., Gatidou, G., Stasinakis, A. S., & Licha, T. (2016). Evaluation of polar organic micropollutants as indicators for wastewater-related coastal water quality impairment. *Environmental Pollution*, 211, 282-290.
- Nödler, K., Tsakiri, M., & Licha, T. (2014). The impact of different proportions of a treated effluent on the biotransformation of selected micro-contaminants in river water microcosms. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(10), 10390-10405.
- Paul, M. J., & Meyer, J. L. (2001). Streams in the urban landscape. *Annual review of Ecology and Systematics*, 32(1), 333-365.

Peeler, K. A., Opsahl, S. P., & Chanton, J. P. (2006). Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. *Environmental Science & Technology*, 40(24), 7616-7622.

PPRI de la Vallée de la Selle et de ses affluents. (2016). Note de présentation. (<http://www.nord.gouv.fr/>).

Prygiel, É. (2013). *Impact des remises en suspension du sédiment liées au trafic fluvial en rivières canalisées sur l'état des masses d'eau: application au bassin Artois-Picardie*. Université de Lille 1.

Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J. L., Pistre, S., & Elbaz-Poulichet, F. (2009). Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere*, 75(8), 1057-1064.

Richards, J., Reif, R., Luo, Y., & Gan, J. (2016). Distribution of pesticides in dust particles in urban environments. *Environmental Pollution*, 214, 290-298.

Salvetti, Roberta, Arianna Azzellino, et Renato Vismara. (2006). Diffuse source apportionment of the Po River eutrophying load to the Adriatic Sea: Assessment of Lombardy contribution to Po River nutrient load apportionment by means of an integrated modelling approach. *Chemosphere* 65 (11): 2168-77.

Schaider, L. A., Ackerman, J. M., & Rudel, R. A. (2016). Septic systems as sources of organic wastewater compounds in domestic drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. *Science of the Total Environment*, 547, 470-481.

Scheurer, M., Storck, F. R., Brauch, H. J., & Lange, F. T. (2010). Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. *Water Research*, 44(12), 3573-3584.

Scheytt, T. J., Mersmann, P., & Heberer, T. (2006). Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83(1), 53-69.

SDAGE 2016-2021. Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux du Bassin Artois-Picardie. (<http://www.eau-artois-picardie.fr/sdage>)

Sigg, L., Behra, P., & Stumm W. (2014). « *Chimie des milieux aquatiques* », 5^e édition Dunod.

- Silva, C. P., Lima, D. L., Schneider, R. J., Otero, M., & Esteves, V. I. (2014). Evaluation of the anthropogenic input of caffeine in surface waters of the north and center of Portugal by ELISA. *Science of the Total Environment*, 479, 227-232.
- Smith, V. H. (2003). Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(2), 126-139.
- SOeS. (2011). Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux : Période 2007-2009. (<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>)
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., ... & Coquery, M. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques: présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences Méthodes-Genie Urbain Genie Rural*, (1), 63.
- Spry, D. J., & Wiener, J. G. (1991). Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: a critical review. *Environmental Pollution*, 71(2), 243-304.
- Standley, L. J., Kaplan, L. A., & Smith, D. (2000). Molecular tracers of organic matter sources to surface water resources. *Environmental Science & Technology*, 34(15), 3124-3130.
- Takada, H., Satoh, F., Bothner, M. H., Tripp, B. W., Johnson, C. G., & Farrington, J. W. (1997). Anthropogenic molecular markers: tools to identify the sources and transport pathways of pollutants. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, 12, 178-195
- Ternes, T., Bonerz, M., & Schmidt, T. (2001). Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 938(1), 175-185.
- Tilman, D., Cassman, K. G., Matson, P. A., Naylor, R., & Polasky, S. (2002). Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature*, 418(6898), 671-677.
- Van Stempvoort, D. R., Roy, J. W., Brown, S. J., & Bickerton, G. (2011). Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *Journal of Hydrology*, 401(1), 126-133.
- Verplanck, P. L., Taylor, H. E., Nordstrom, D. K., & Barber, L. B. (2005). Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado. *Environmental Science & Technology*, 39(18), 6923-6929.

Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., ... & Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845-868.

Whitehead, P. G., Wilby, R. L., Battarbee, R. W., Kernan, M., & Wade, A. J. (2009). A review of the potential impacts of climate change on surface water quality. *Hydrological Sciences Journal*, 54(1), 101-123.

World Water Council. (2000). The World Water Vision Report: The use of water today. (<http://www.worldwatercouncil.org/>)

Zgheib, S. *Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire*. (2009). Thèse de doctorat. Ecole des Ponts ParisTech.

Zhang, H., & Davison, W. (1999). Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398(2), 329-340.

Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161.

Références sites internet

a : « Déggradations - L'évolution des causes de pollution depuis un siècle ».

http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/02_evolution.htm

b : « Ministère de l'agriculture et de l'alimentation - Agreste - La statistique, l'évaluation et la prospective agricole - Utilisation du territoire 2014 ».

<http://agreste.agriculture.gouv.fr/enquetes/territoire-prix-des-terres/teruti-lucas-utilisation-du/>

c : <http://www.eau-artois-picardie.fr/>