



Association de recherche
sur le Ruissellement, l'Erosion
et l'Aménagement du Sol
www.areas-asso.fr

Rapport de fin de programme

Suivi des transferts de produits phytosanitaires

Programme PESTICEROS

Février 2021

Partie 2 Matériels et méthodes

Programme de suivi de la qualité des eaux de ruissellement à l'échelle du bassin versant rural de Bourville en pays de Caux, dans un contexte érosif en zone de grandes cultures

Période 2008-2018

Suivi des transferts de produits phytosanitaires dissous et adsorbés,
et des matières en suspension issues de l'érosion des sols

Avec l'appui et la participation financière de



Préambule

Ce rapport présente l'ensemble du programme Pesticéros sur la période globale pendant laquelle l'AREAS a effectué un suivi très précis sur le bassin versant de Bourville et une analyse de tous les résultats de mesures.

Il vient clore un ensemble de programmes ayant financé l'observatoire Pesticéros de 2009 à 2020, qui ont permis de le mettre en œuvre, d'en assurer le fonctionnement, puis d'en exploiter les données.

Pour des raisons pratiques, ce rapport est divisé en 4 grandes parties, comme suit :

- Partie 1 : contexte, enjeux, objectifs, territoire, agronomie, usages des produits et érosion ;
- Partie 2 : matériels et méthodes ;
- Partie 3 : résultats ;
- Partie 4 : pilotage et communication.

Chacune de ces parties fait l'objet d'un document indépendant pour faciliter l'accès aux thématiques essentielles.

Cette partie du rapport traite de la partie n° 2 : « matériels et méthodes ».

Sommaire

1	Vue d'ensemble synthétique des dispositifs d'hydrométrie et d'échantillonnage.....	5
1.1	Un bassin versant pilote instrumenté sur plusieurs sites.....	5
1.2	Trois sites pour le suivi qualitatif des ruissellements.....	7
1.3	Procédures du terrain jusqu'au laboratoire d'analyse.....	8
1.4	Validation des données de terrain.....	9
1.4.1	Hydrométrie et Pluviométrie.....	9
1.4.2	Échantillonnage.....	10
1.4.3	Données validées disponibles.....	11
2	Détail du matériel par station hydrométrique.....	12
2.1	BRVL.....	12
2.2	FDTL.....	14
2.3	BRVU.....	16
2.4	FDCM.....	19
2.5	FDFB.....	20
3	Les séquences ruisselantes analysées : Définition, Contraintes et Méthode.....	21
3.1	Méthode de définition des séquences ruisselantes.....	21
3.1.1	Ensemble des contraintes présidant à la définition d'une séquence ruisselante.....	22
3.1.2	Mesures prises pour assurer un fonctionnement optimal de l'échantillonnage.....	25
3.2	Métadonnées disponibles sur les séquences ruisselantes.....	28
3.3	Caractérisation des séquences ruisselantes sur la période d'étude.....	29
4	Paramètres chimiques analysés.....	31
4.1	Liste des paramètres chimiques.....	31
4.2	Choix des paramètres et fractions analysées par échantillon.....	33
4.2.1	Période 2007-2011.....	33
4.2.2	Période 2011-2016.....	33
4.2.3	Résultat.....	34
4.3	Métadonnées disponibles sur les dosages.....	35
5	Les méthodes analytiques utilisées et leurs performances.....	36
5.1	Le laboratoire d'analyse et ses qualifications.....	36
5.2	Les méthodes des paramètres physico-chimiques.....	36
5.2.1	Matières en suspension.....	36
5.2.2	Turbidité.....	36
5.2.3	Carbone organique.....	36
5.2.4	Méthode d'échantillonnage et conséquences sur la fidélité des mesures physico-chimiques.....	37
5.3	Les méthodes de référence.....	37
5.3.1	Préparation et méthodes d'analyses.....	37
5.3.2	Performance des méthodes d'analyse.....	43
5.3.3	Contrôles qualité.....	43
5.4	Évolution des méthodes dans le temps.....	46
5.4.1	Changements de méthode d'analyse.....	46
5.4.2	Variations de limites de quantification.....	46
6	Création d'aménagements d'hydraulique douce sur le sous bassin versant de FDTL.....	48
6.1	Objectifs.....	48
6.2	Principes d'aménagement.....	49
6.3	Choix des aménagements sur le SSBV de FDTL :.....	50
6.4	Présentation des aménagements de zones tampons sur le sous bassin versant FDTL.....	51
7	Acquisition chronologique et spatialisée des itinéraires techniques.....	53
7.1	Recueil de données par enquête annuelle.....	53
7.2	Informations générales par exploitation agricole.....	54
7.3	Données collectées à la parcelle.....	54
7.4	Qualité des données sur les itinéraires techniques.....	54
8	Base de données Pesticéros : un Outils de stockage, de saisie et de traitement des données.....	56
8.1	Stockage des données.....	56
8.2	Saisie et visualisation des données.....	56
8.3	Traitement des données.....	58
9	Annexes.....	60

Liste des figures

Figure 1 : le bassin versant de Bourville et ses sites de mesures	5
Figure 2 : schéma du dispositif d'échantillonnage, et constitution d'une séquence ruisselante	7
Figure 3 : nombre de jours avec données hydrométriques (à gauche) et pluviométriques (à droite) pour les sites de BRVL (en haut) et FDTL (en bas).....	11
Figure 4 : volumes écoulés, volumes analysés et nombre de jours sans enregistrement de débit par campagne, pour BRVL (à gauche) et FDTL (à droite)	11
Figure 5 : vue du site de mesure de BRVL depuis l'aval.....	12
Figure 6. Courbe de tarage hauteur d'eau (h) et débit écoulé (Q) à BRVL : $Q = 2,31 \cdot 10^{-3} h^3 + 6,67 \cdot 10^{-1} h^2 + 5,42 h$ ($R^2 = 0,99$)	12
Figure 7 : paramètres enregistrés sur la station BRVL depuis juin 2007, modèles, précision et fréquences d'enregistrements.....	13
Figure 8 : le site de mesures de FDTL, vu de l'aval	14
Figure 9 : Courbe de tarage hauteur d'eau (h) et débit écoulé (Q) à FDTL : $Q = 0,502 h^2 + 2,035 h$ ($R^2 = 0,93$).....	14
Figure 10 : dimensions et vue en volume du canal trapézoïdal supercritique (source : Kilpatrick, F.A., and Schneider, V.R., 1983, Use of flumes in measuring discharge: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 3, chap. A14)	15
Figure 11 : chemin du canal trapézoïdal et son chenal d'approche	15
Figure 12 : paramètres enregistrés sur la station FDTL depuis sa création, modèles, précision et fréquences d'enregistrements.....	16
Figure 13 : localisation du site BRVU et son bassin versant. À gauche : vue générale ; à droite : vue détaillée du bourg.....	17
Figure 14 : le site de mesure BRVU.....	17
Figure 15 : paramètres enregistrés sur la station BRVU depuis sa création, modèles, précision et fréquences d'enregistrements.....	18
Figure 16 : chenal et talus d'approche en amont des points de mesures	19
Figure 17 : vue de la zone de bétoires en chapelet avec le point de mesure en sortie de la zone	19
Figure 18 : Plan d'exécution d'implantation de l'ouvrage	20
Figure 19 : vue du point de mesure	20
Figure 20 : composition d'échantillons moyens en cas de fonctionnement dissymétrique des préleveurs	26
Figure 21 : pluie et ruissellements de diverses séquences ruisselantes issues de BRVL. A : une crue unique ; B et C : première et deuxième moitié d'une crue ; D : plusieurs crues. Chaque bande colorée de l'hydrogramme renvoie au remplissage d'un flacon, et indique le volume et la plage temporelle qu'il représente ; les parties de l'hydrogramme en blanc ne sont pas représentées dans l'échantillon analysé.	30
Figure 22 : nombre de paramètres phytopharmaceutiques présents dans la liste des demandes d'analyses au cours des campagnes 2008 à 2016	32
Figure 23 : nombre de molécules phytosanitaire analysées par séquence ruisselante à BRVL et FDTL pour les campagnes 2008 à 2016.....	34
Figure 24 : type d'analyse des séquences ruisselantes de BRVL et FDTL au cours des campagnes 2008 à 2016. EB : analyse sur eau brute ; EF&MES : analyse sur la phase aqueuse et sur la phase particulaire de l'eau.	34
Figure 25 : composition d'un échantillon moyen et aliquotes par famille analytique	38
Figure 26 : Carte de localisation du sous bassin versant du fond des tilleuls (FDTL) sur ortho-photo, avec l'occupation du sol et les talwegs ou chemins de l'eau	48
Figure 27 : localisation des zones tampons réalisées à l'automne 2016 sur le chemin de l'eau à FDTL	50
Figure 28 : exemple de support d'enquête pré-rempli à partir des informations de la précédente enquête	53
Figure 29 : cartes d'occupation du sol au 15 juin de 2008 à 2016.....	55
Figure 30 : schématisation de la base de données relationnelle Pesticéros	56
Figure 31 : visualisation de l'historique d'un ensemble de parcelles sur l'interface web Pesticéros	57
Figure 32 : visualisation spatiale des apports d'une molécule avant une date de ruissellement sous Qgis	57
Figure 33 : saisie d'écran de l'interface MS access permettant d'accéder aux données de la base postgrsql, et d'effectuer les calculs de base	58
Figure 34 : divers scripts R pour automatiser les traitements, calculs, création de graphiques... ..	59

Liste des tableaux

Tableau 1 : surfaces et principales occupations du sol par bassin versant en 2012.....	6
Tableau 2 : Volume écoulé entre deux prélèvements instantanés par site selon les conditions agro-pédo-climatiques (CV : couvert végétal)	25
Tableau 3 : paramètres physico-chimiques suivis. Le nombre de SR analysé concerne la période 2008-2016 pour FDTL et BRVL. Le nombre total d'analyses concerne l'ensemble de la base de données, tous sites et toutes fractions confondues.	32
Tableau 4 : libellé des familles analytiques définies par le laboratoire, et leurs abréviations	39
Tableau 5 : méthodes d'extraction pour les analyses sur eau brute et sur la phase aqueuse de l'eau	40
Tableau 6 : méthodes d'extraction pour les analyses sur la phase particulaire de l'eau	41
Tableau 7 : méthodes d'analyses pour les analyses sur eau brute et sur la phase aqueuse de l'eau	42
Tableau 8 : méthodes d'analyses pour les analyses sur la phase particulaire de l'eau	42
Tableau 9 : contrôles qualité effectués par famille analytique pour les fractions eau brute et phase aqueuse de l'eau.....	44
Tableau 10 : contrôles qualité effectués par famille analytique pour la fraction phase particulaire de l'eau	45
Tableau 11 : analyses effectuées selon la méthode de référence, par fraction	46
Tableau 12 : nombre d'analyses par fraction, et proportion de ces analyses selon les limites de quantification relativement à la valeur de référence.....	47
Tableau 13 : Liste des aménagements réalisés et existants	51
Tableau 14 : Bilan des emprises foncières par les zones tampons à FDTL	51
Tableau 15 : liste des molécules phytopharmaceutiques et des métabolites suivis dans le cadre de Pesticéros, précisant le mois de la première analyse, et le nombre de séquences ruisselantes analysés sur les sites BRVL et FDTL au cours des campagnes 2008 à 2016.....	60
Tableau 16 : familles analytiques par molécule et par fraction.....	66
Tableau 17 : limites de quantifications et valeurs d'incertitude par fraction.....	71
Tableau 18 : détail de la base de données.....	77

Matériels et méthodes

Le programme Pesticéros s'appuie sur le fonctionnement d'un bassin versant particulier, celui de Bourville. Toutes les données utilisées dans le cadre de ce programme sont des données de terrain. Qu'elles soient issues de mesures physiques ou d'enquêtes, elles ont toutes été acquises sur ce territoire depuis 2007. Cette partie décrit les matériels et les méthodes employés pour les produire.

Cette partie « Matériels et méthodes » est divisée en 8 sections, comme suit :

- 1) La première section offre une vue d'ensemble synthétique du bassin versant, de son équipement, et des procédures qui permettent le suivi quantitatif et qualitatif des ruissellements.
- 2 à 5) Les quatre sections suivantes (n° 2 à 5) exposent en détail les matériels et les méthodes suivies pour produire les données issues du terrain (hydrométrie, échantillons analysés, paramètres analysés, méthodes analytiques).
- 6) La sixième section présente les aménagements du bassin versant du *fond des tilleuls* en zones tampons.
- 7) La septième section décrit les informations dont nous disposons sur les pratiques agricoles, et comment elles sont obtenues.
- 8) La dernière section présente les outils du programme Pesticéros pour stocker, saisir et traiter l'ensemble des données.

1 Vue d'ensemble synthétique des dispositifs d'hydrométrie et d'échantillonnage

1.1 Un bassin versant pilote instrumenté sur plusieurs sites

Ce bassin versant fait partie d'un territoire rural, orienté vers la polyculture et l'élevage, sans écoulement permanent, mais marqué par des ruissellements érosifs fréquents (cf. partie 3).

Afin d'assurer un suivi hydrométrique des ruissellements, il a été équipé de cinq sites de mesures, visibles sur la Figure 1 :

- BRVL, localisé dans le bourg de Bourville, à l'exutoire du bassin versant général ;
- FDTL, localisé dans la plaine dite du *fond des tilleuls*, à l'exutoire d'un sous bassin versant purement agricole à l'amont ;
- BRVU, zone la plus urbanisée de ce territoire, collectant les eaux de voirie du bourg de Bourville (côté ouest) ;
- FDFB, point de mesures intermédiaire sur le talweg ouest, au lieu-dit du *fond du Frébourg* ;
- FDCM, station de mesure double composée des points de mesures FDCM1 et FDCM2, situés sur le talweg est, au lieu-dit du *fond du clos des marnières*, et respectivement en amont et en aval d'un chapelet de bétaires.

Le Tableau 1 en donne les surfaces et les principales occupations du sol.

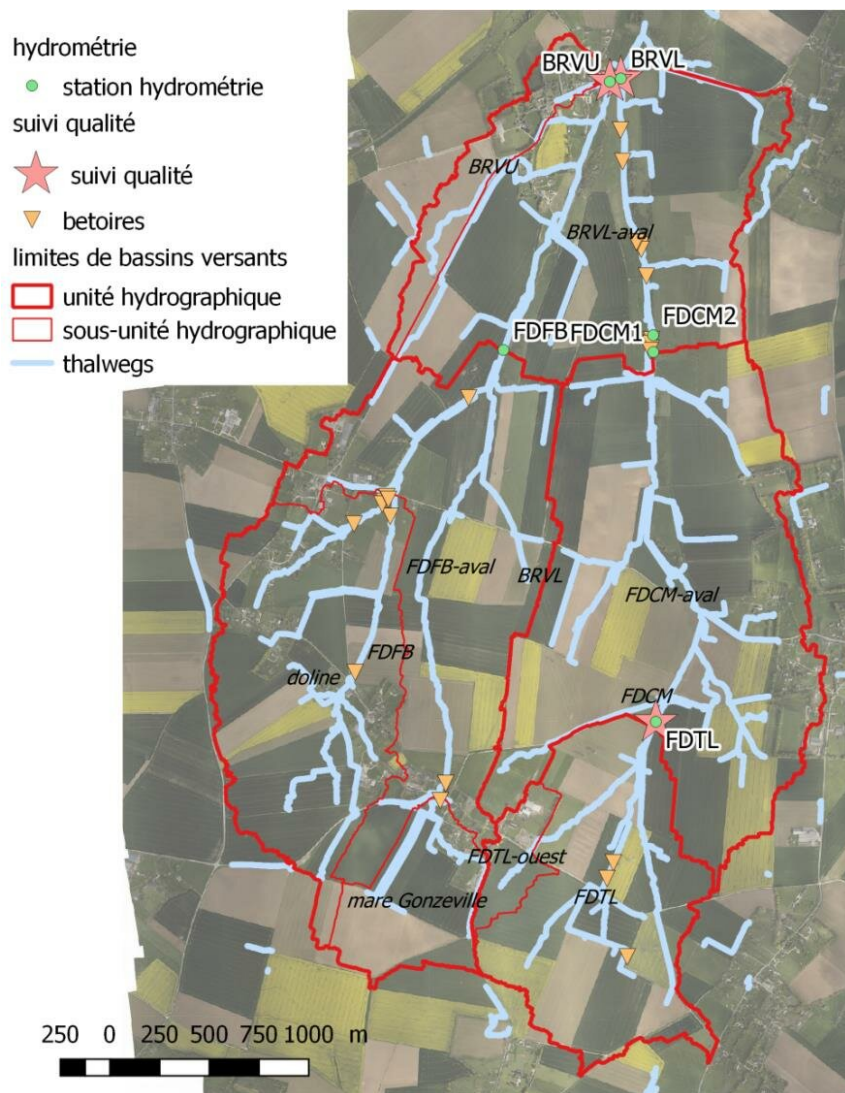


Figure 1 : le bassin versant de Bourville et ses sites de mesures

Tableau 1 : surfaces et principales occupations du sol par bassin versant en 2012

	BRVL	FDTL	BRVU	FDCM	FDFB
surface totale (ha)	1045,9	144,4	33,0	431,1	384,0
SAU (%)	92,5	96,7	76,9	96,0	88,5
- dont cultures annuelles (%)	79,3	89,5	74,5	83,2	82,9
- dont surfaces en herbe (%)	20,7	10,5	25,5	16,8	17,1
bois (%)	0,3	0,1	0,0	0,2	0,0
urbain (%)	7,3	3,2	23,1	3,8	11,5
année de création	1994	2011	2012	2012	2012
début du suivi qualité	06/2007	12/2011	07/2012	na	na

Parmi eux, trois sites permettent un suivi de la qualité des eaux de ruissellements : BRVL, FDTL, et BRVU, comme indiqué dans le Tableau 1.

La localisation de ces sites et leurs équipements ont été choisis pour permettre plusieurs types d'analyses :

1. quantifier les ruissellements, l'érosion hydrique et les transferts de produits phytopharmaceutiques associés sur un bassin versant rural de 10 km² représentatif du pays de Caux, grâce aux données de BRVL ;
2. quantifier les ruissellements, l'érosion hydrique et les transferts de produits phytopharmaceutiques associés sur un bassin versant agricole de 1,5 km², proche des lignes de crête et sans zones tampons, grâce à FDTL ;
3. mesurer l'influence du changement d'échelle dans les transferts par ruissellements en comparant la quantité et la qualité des ruissellements de FDTL et BRVL ;
4. aborder le rôle de la spécialisation des territoires dans la production de ruissellements et les transferts de produits phytosanitaires, grâce à deux sous-bassins versants présentant chacun une occupation du sol dominante, relativement à l'ensemble du bassin versant (Tableau 1) :
 - a. une dominante agricole à FDTL,
 - b. une dominante urbaine à BRVU ;
5. spatialiser les sources de ruissellements et leur transmission jusqu'à l'exutoire, ou leur infiltration, grâce à l'ensemble des équipements de ce bassin versant :
 - a. les enregistrements du site FDCM permettent de savoir si les écoulements du talweg ouest, incluant le bassin versant de FDTL, ont été transmis jusqu'à BRVL,
 - b. les enregistrements de FDFB permettent de connaître la contribution du talweg ouest aux ruissellements enregistrés à BRVL ;
6. mesurer les pertes karstiques grâce au site de mesure double de FDCM ;
7. quantifier l'effet des zones tampons sur l'érosion hydrique et les transferts de produits phytopharmaceutiques associés sur un bassin versant agricole de 1,5 km², grâce à FDTL.

Lors de la rédaction de ce document, les données de BRVL et FDTL sont intégralement validées pour la période allant de septembre 2007 à septembre 2018. Les points 1, 2, 3, 4a et 7 seront donc traités. Les données des autres sites sont archivées, ainsi que les données de BRVL et FDTL de septembre 2018 à septembre 2019, mais la validation des données hydrométriques n'étant pas achevée, elles ne seront pas présentées ici.

1.2 Trois sites pour le suivi qualitatif des ruissellements

Les sites BRVL, FDTL et BRVU sont équipés de dispositifs permettant la mesure en continu du débit, de la turbidité, de la conductivité, ainsi que l'échantillonnage des ruissellements (Figure 2). Leur capacité de communication facilite les opérations de maintenance et de gestion. La pluviométrie est également enregistrée en continu à BRVL et FDTL.

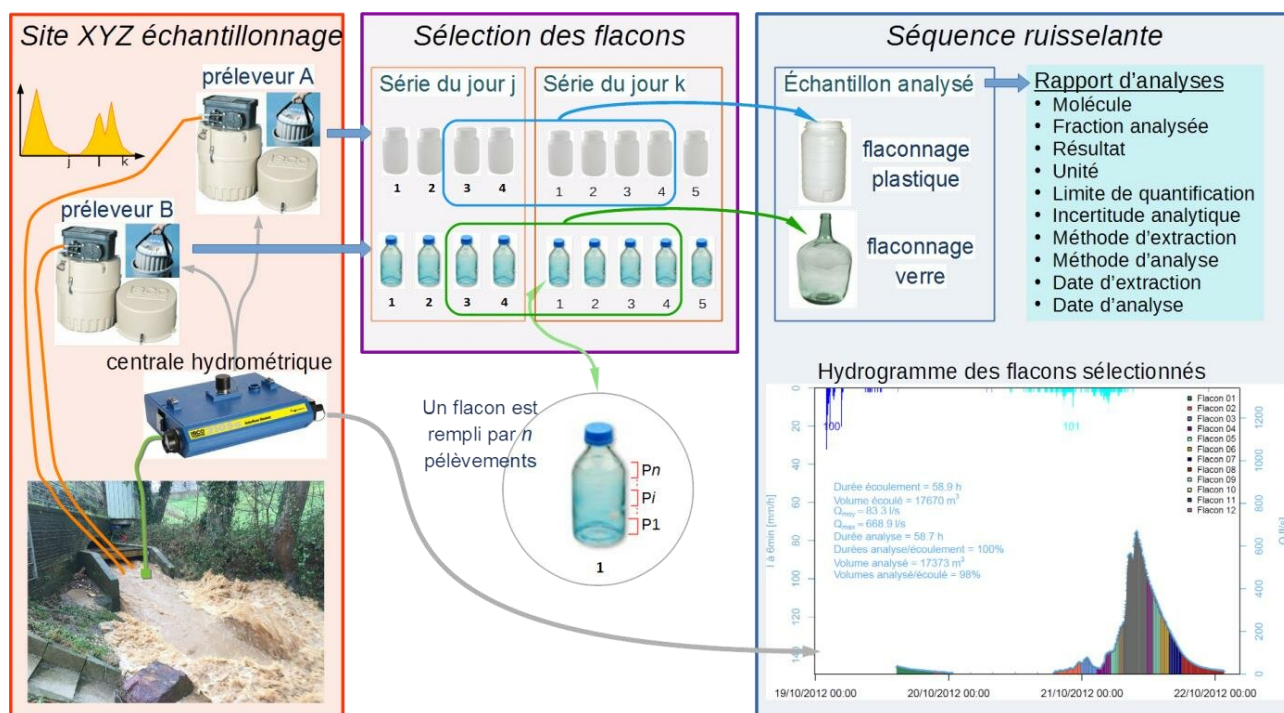


Figure 2 : schéma du dispositif d'échantillonnage, et constitution d'une séquence ruisselante

Sur chacun de ces sites, l'échantillonnage des eaux de ruissellement est réalisé par deux préleveurs automatiques, chacun disposant de 12 flacons de 1 l au sein d'un caisson isotherme. Ces préleveurs ont un fonctionnement synchrone, et sont asservis à un volume seuil de ruissellement écoulé, dont la valeur est adaptée à la variabilité saisonnière des écoulements. Chaque ordre de prélèvement entraîne une prise de 200 ml à BRVL et FDTL, et de 100 ml à BRVU, dans chacun des deux préleveurs. L'un est garni de flacons en verre et l'autre de flacons en polypropylène, afin que chaque molécule soit analysée à partir de flaconnage évitant son adsorption sur les parois du flacon.

Chaque échantillon analysé est constitué en regroupant plusieurs flacons consécutifs, comme le schématise la Figure 2. On définit ainsi des « séquences ruisselantes » (SR), dont les principaux attributs sont :

- le site de mesure,
- les horodates de début et de fin et l'hydrogramme de cette période,
- le volume échantillonné,
- les résultats des différents paramètres analysés.

Le choix de ces séquences ruisselantes tient compte des objectifs de ce programme, du volume minimal de 2,5 l recommandé par le laboratoire, ainsi que du budget alloué. Les principaux objectifs sont d'abord l'établissement de bilans de masse, et secondairement de permettre une analyse événementielle. La procédure de choix des séquences ruisselantes est détaillée ci-dessous à la section 3 *Les séquences ruisselantes analysées*, pages 21 et suivantes. La SR est l'unité de base pour l'analyse des transferts de produits phytosanitaires au sein du programme Pesticéros.

1.3 Procédures du terrain jusqu'au laboratoire d'analyse

La création des sites de mesures FDTL, FDCM, FDFB et BRVU a débuté à l'été 2011, ainsi que la rénovation du site BRVL. Depuis l'automne 2012, le fonctionnement de l'ensemble des sites de mesures est en phase de routine.

Une maintenance active a été assurée depuis 2007, préventive et curative. Outre les visites de routine, destinées à la maintenance préventive et effectuées environ une fois par mois, des interventions ciblées sont effectuées dès que nécessaire.

Les centrales d'acquisition transmettent des messages d'alerte, et poussent leurs enregistrements sur un serveur web. Ces informations sont consultées sur une base hebdomadaire, voire journalière en période de ruissellements, afin de décider des interventions nécessaires et de leur nature :

- opérations de maintenance (message d'erreur transmis par une sonde, incohérence des enregistrements entre les différentes stations, tension faible d'une batterie, etc.), ou
- opérations de gestion (récolte de flacons, ajustement des réglages selon les conditions climatiques).

Toutes causes confondues, le nombre d'interventions sur le terrain par an est d'environ 120, sans jamais être inférieur à 100, depuis l'automne 2012. L'état des données validées disponibles est décrit plus loin, à la section 0

Données validées disponibles.

Sur les limons battants de ce bassin versant, les coefficients de ruissellements varient fortement d'une période de l'année à l'autre. Pour maintenir un échantillonnage efficace tout au long de l'année, le volume seuil de déclenchement d'un prélèvement individuel est ajusté selon les saisons et les conditions climatiques. Par exemple, pendant les saisons sèches et peu ruisselantes du printemps et de l'été, les seuils de déclenchement des prélèvements sont divisés par deux par rapport au réglage médian ; en situation très ruisselante (croûtes de battance généralisées sur le bassin versant et sols saturés), ces seuils peuvent être augmentés jusqu'à un facteur 8 par rapport au réglage médian. Ces changements sont consignés, et il en est tenu compte lors du mélange du contenu des flacons d'une même séquence ruisselante.

Les flacons sont collectés rapidement dès que plusieurs flacons ont été remplis (généralement moins de 24h, exceptionnellement plus de 48h). Toutefois, plusieurs jours peuvent séparer le premier prélèvement du premier flacon et le moment de la collecte. L'ensemble des flacons collectés sur un site lors d'une visite est appelé *une série de flacons* (Figure 2). Au sein d'une série, chaque flacon est identifié, et ses métadonnées sont enregistrées. Une fois collectée, chaque série de flacons est conservée au réfrigérateur à $3 \pm 1^\circ\text{C}$. Dès que les séquences ruisselantes ont été définies, les séries de flacons sont transmises au laboratoire pour analyse, accompagnées des instructions de mélange et des demandes d'analyses.

1.4 Validation des données de terrain

L'ensemble des données acquises dans le cadre de ce programme sont rigoureusement validées.

1.4.1 Hydrométrie et Pluviométrie

Les données d'hydrométrie brutes subissent une série de vérifications et de corrections avant d'obtenir le statut de « données validées ».

Des périodes d'absence de données (ou périodes de *nodata*) sont renseignées dans les cas suivants :

- pannes répertoriées du matériel,
- suspicion de dysfonctionnement du matériel, établie lorsqu'un manque de cohérence est constaté entre les paramètres d'un site, ou des sites voisins,
- enregistrement perdu.

Des corrections des enregistrements bruts sont opérées pour tenir compte des dérives des capteurs. Ces dérives sont quantifiées lors des étalonnages des sondes, qui sont répétés deux fois par an.

Les courbes de tarage des divers sites de mesures ont également été établies progressivement au cours du programme. Les débits et les volumes présentés dans ce rapport sont tous issus des meilleures courbes de tarage disponibles au moment de sa rédaction.

Les pluviomètres situés à BRVL et FDTL enregistrent la pluviométrie toutes les minutes. Ils ont été étalonnés à deux reprises sur la période 2011-2016. Lors de chacun de ces étalonnages, le volume de bascule de l'auget a été établi à $0,2 \text{ mm} \pm 5 \%$ sur la gamme d'intensités de 0 à 140 mm/h. Aucune correction n'a été apportée aux enregistrements de pluviométrie, sur les périodes où le fonctionnement a été validé. Il a été renseigné comme « absence de données » sinon. En moyenne, on constate des dysfonctionnements des pluviographes pendant 1 à 3 % du temps. Une exception, le pluviographe de BRVL n'a pas fonctionné pendant 1,5 an de 2014 à 2015.

1.4.2 Échantillonnage

Chaque flacon fait l'objet de vérifications afin de déterminer s'il peut être utilisé pour composer une séquence ruisselante, ou s'il doit être écarté.

D'une part, le rapport de fonctionnement établi par le préleveur automatique est consigné. Celui-ci indique la réponse du préleveur à chaque demande de prélèvement (fonctionnement nominal ou erreur). D'autre part, une vérification visuelle est effectuée par l'opérateur, afin de vérifier la cohérence entre le volume attendu et le volume présent dans le flacon : une différence significative disqualifie le flacon, même si aucun dysfonctionnement n'est signalé par le rapport de fonctionnement du préleveur.

Les flacons remplis sans aucun dysfonctionnement sont validés comme utilisables. Les dysfonctionnements ayant eu pour conséquence de prélever un volume de liquide supérieur au volume programmé entraînent la disqualification du flacon entier, car son contenu n'est alors plus représentatif de l'écoulement. Les dysfonctionnements se traduisant par une absence de prélèvement ne disqualifient pas leurs flacons : les horodates des prélèvements individuels concernés sont notés, et les plages temporelles correspondantes dans la séquence ruisselante seront notées comme non échantillonnées.

1.4.3 Données validées disponibles

La Figure 3 montre le nombre de jours par campagne pour lesquels nous disposons de données validées d'hydrométrie et de pluviométrie, à BRVL et FDTL.

- À BRVL, les manques de données d'hydrométrie de 2015 sont dus à une panne de piézomètre. Pour le pluviomètre, il a été défaillant 1,5 an, de mi 2014 à début 2016. (A noter que les données existent à FDTL).
- À FDTL, les mesures n'ont commencé qu'en novembre 2011, expliquant l'absence de données hydrométrie et pluviométrie avant cette date.

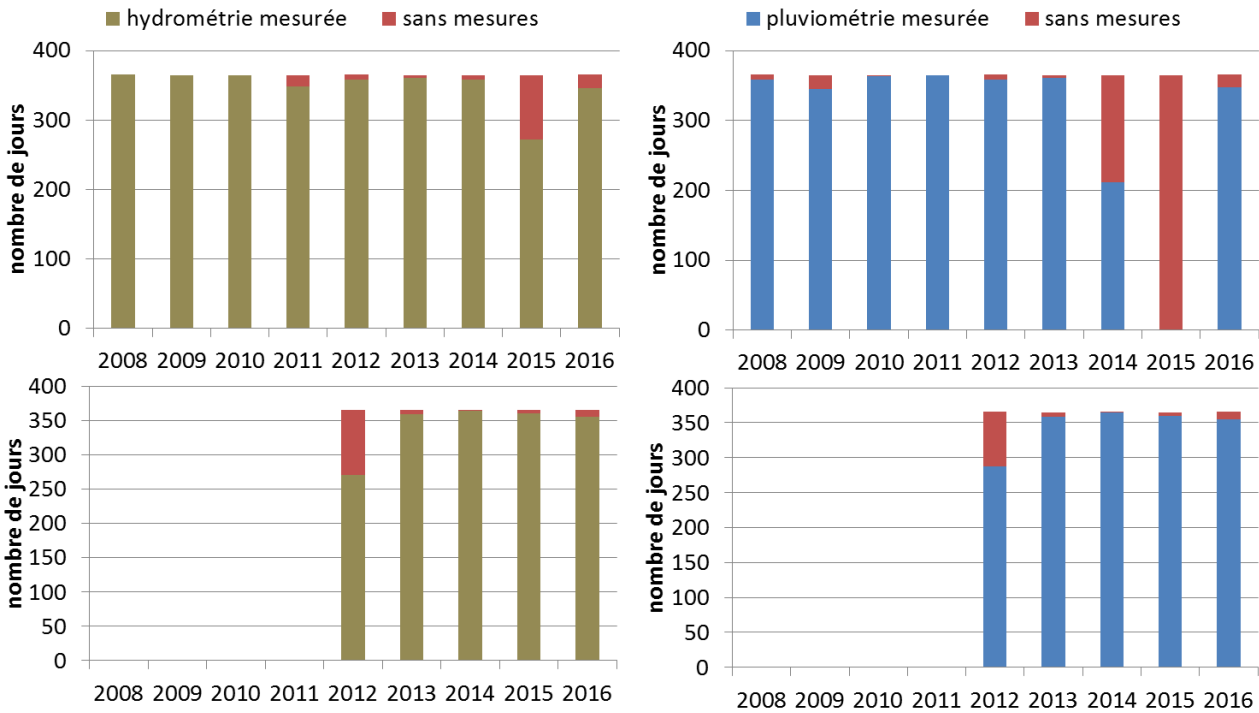


Figure 3 : nombre de jours avec données hydrométriques (à gauche) et pluviométriques (à droite) pour les sites de BRVL (en haut) et FDTL (en bas)

Tous les ruissellements mesurés n'ont pu faire l'objet d'analyses. La Figure 4 montre les valeurs de volumes mesurés et de volumes analysés pour les sites BRVL et FDTL, exprimés en mm, c'est-à-dire en litres par mètre carré.

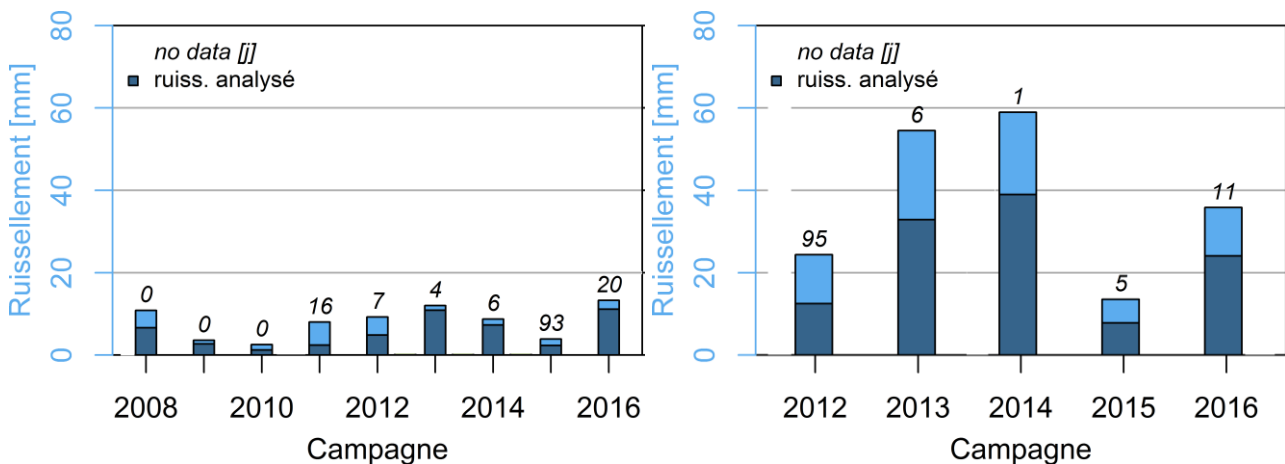


Figure 4 : volumes écoulés, volumes analysés et nombre de jours sans enregistrement de débit par campagne, pour BRVL (à gauche) et FDTL (à droite)

2 Détail du matériel par station hydrométrique

2.1 BRVL

C'est le site historique de mesures de ce bassin versant, dont l'ouvrage primaire a été réalisé en 1994. Il s'agit d'un déversoir à seuil court de forme triangulaire, visible sur la Figure 5. Cet ouvrage, installé à la sortie d'un ouvrage maçonné servant de passage sous voirie, permet de faire passer l'intégralité des ruissellements du bassin versant (absence de *by-pass*). Les mesures de hauteur d'eau se font dans un puit de tranquillisation. Prises d'échantillons et mesures physiques sont effectuées à une cote fixe, légèrement inférieure à celle du seuil.



Figure 5 : vue du site de mesure de BRVL depuis l'aval

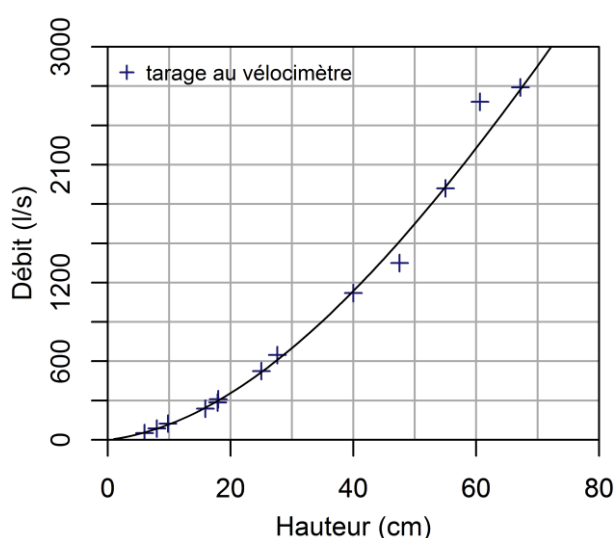


Figure 6. Courbe de tarage hauteur d'eau (h) et débit écoulé (Q) à BRVL : $Q = 2,31 \cdot 10^{-3} h^3 + 6,67 \cdot 10^{-1} h^2 + 5,42 h$ ($R^2 = 0,99$)

Un ensemble de jaugeages a pu être réalisé sur ce site, principalement au cours de l'hiver 2017-2018. La courbe de tarage qui en est issue est présentée sur la Figure 6.

L'équation de Débit (Q) en l/s est : $Q = 2,31 \cdot 10^{-3} h^3 + 6,67 \cdot 10^{-1} h^2 + 5,42 h$ ($R^2 = 0,99$) ou (h) est la hauteur d'eau en m. A noter que le débit est écrêté à partir de 5.5 m³/s. Pour ces crues très rares, les hydrogrammes sont reconstitués.

Tous les débits et les volumes présentés dans ce rapport sont issus de cette courbe de tarage. Les piézomètres ont été régulièrement étalonnés, afin de corriger les dérives de ces appareils (approximativement deux fois par an).

Le pluviomètre a été étalonné à trois reprises sur la période 2011–2018. Le volume de bascule de l'auge est de 0,2 mm ± 5 % sur la gamme d'intensités de 0 à 140 mm/h. Aucune correction n'a été apportée aux enregistrements de pluviométrie, sur les périodes où le fonctionnement a été validé. Il a été renseigné comme « absence de données » sinon.

		01/06/2007	08/11/2007	03/09/2011	01/09/2018
BRVL					
centrale	modèle	SAB600HDL	SAB600HDL	2105G	
pluviométrie	modèle	CASELLA	CASELLA	précis mécanique 3029	
	fréquence d'enregistrement	2min	2min	2min	
piézométrie	modèle	KELLER PR46-3000	SensorTechnics BTE6	INW PT12	
	précision	± 4 mm	± 5 mm	± 1,7 mm	
	fréquence d'enregistrement	1min	1min	2min	
préleveur	modèle	ISCO 3700	E+H asp port d	ISCO 3700	
	nb d'appareils sur site	1	2	2	
température	modèle			INW PT12	
	fréquence d'enregistrement			15min	
turbidité	modèle			PONSEL NumNep/TU	
	fréquence d'enregistrement			2min	
conductimétrie	modèle			PONSEL NumC4E	
	fréquence d'enregistrement			2min	

Figure 7 : paramètres enregistrés sur la station BRVL depuis juin 2007, modèles, précision et fréquences d'enregistrements

Au cours du temps, le matériel de mesure et de prélèvement a évolué, comme le montre la Figure 7. De juin 2007 à septembre 2011, les préleveurs étaient pilotés par une centrale SAB600HDL de marque CR2M. Depuis, l'ensemble du matériel est géré par une centrale 2105G de marque ISCO. Grâce à la connexion GSM de cette dernière, le rythme des interventions est adapté à l'état de la station (surveillance des pannes, du niveau des batteries par exemple) et à l'activité de la station (nombre de flacons remplis par exemple).

De juin à octobre 2007, un seul préleveur ISCO 3700 était présent sur site, garni de 12 flacons en verre. À partir de novembre 2007, deux préleveurs automatiques sont présents en permanence sur le site de mesures. Ils fonctionnent en parallèle, l'un étant garni de flacons en verre, et l'autre de flacons en plastique. De novembre 2007 à septembre 2011, les préleveurs installés étaient de modèle asp port d de la marque Endress+Hauser. Également équipés de 12 flacons de 1 l, ces préleveurs fonctionnent avec une pompe à vide, et mesurent le volume échantillonné à l'aide d'un verre doseur. Le volume dosé est précis, mais une surestimation des matières en suspension est possible (due à une sédimentation entre le remplissage du verre doseur et l'évacuation du surplus). Ce phénomène n'a pas été quantifié.

Le piézomètre utilisé à partir de septembre 2011 permet également une mesure de la température. La chronique de température qui est ainsi enregistrée correspond aux températures à l'ombre et au fond du puit de tranquillisation en l'absence d'écoulement, et à la température des eaux de ruissellements au cours des écoulements.

Le turbidimètre installé en septembre 2011 fonctionne par mesure optique, et ses mesures sont exprimées en NTU. L'émetteur et le capteur optique sont nettoyés tous les deux mois, et après chaque période ruisselante. L'appareil est étalonné environ deux fois par an.

Le conductimètre installé en septembre 2011 est étalonné environ deux fois par an.

2.2 FDTL

Il s'agit du site de mesures localisé au sud-est du bassin versant, en aval d'un secteur agricole. En amont de l'ouvrage primaire, un canal d'approche a été aménagé sur une longueur de 15 m. À l'entrée de ce canal, le talweg a été barré par un talus, afin de s'assurer que l'intégralité du ruissellement passe sur le site de mesures.



Figure 8 : le site de mesures de FDTL, vu de l'aval

L'ouvrage primaire est un canal trapézoïdal super-critique. Il permet à la fois d'éviter toute forme de sédimentation au point de mesure, de mesurer des débits importants, tout en conservant une sensibilité satisfaisante aux petits débits. C'est donc le canal de mesure le plus adapté à ce site. Les services techniques de l'USGS (United State Geological Survey) ont fourni les schémas de dimensionnement (Figure 10 et 11) ainsi qu'une courbe de tarage théorique qui a permis le pilotage des préleveurs automatiques.

Une courbe de tarage hauteur-débit établie expérimentalement est utilisée. Elle couvre entièrement la gamme des hauteurs mesurées entre 2011 et septembre 2018. Un ensemble de jaugeages a pu être réalisé sur ce site, principalement au cours de l'hiver 2017-2018. La courbe de tarage qui en est issue est présentée sur la Figure 9.

L'équation de Débit (Q) en l/s est : $Q = 0,502 \cdot 10^{-1} h^2 + 2,035 h$ ($R^2 = 0,93$) ou (h) est la hauteur d'eau en m.

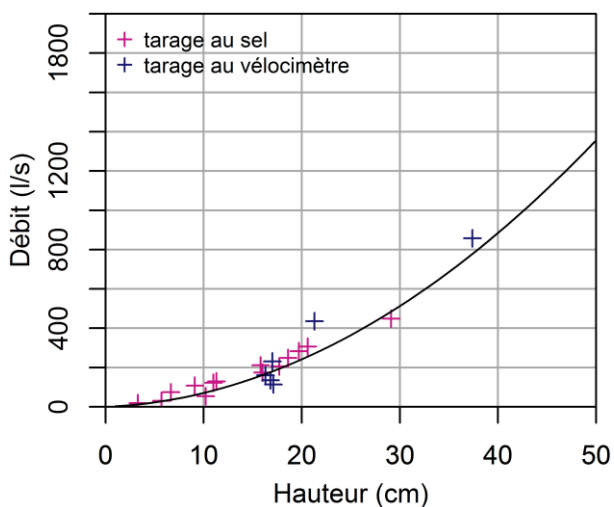


Figure 9 : Courbe de tarage hauteur d'eau (h) et débit écoulé (Q) à FDTL : $Q = 0,502 h^2 + 2,035 h$ ($R^2 = 0,93$)

Ce site est pleinement opérationnel depuis le premier novembre 2011.

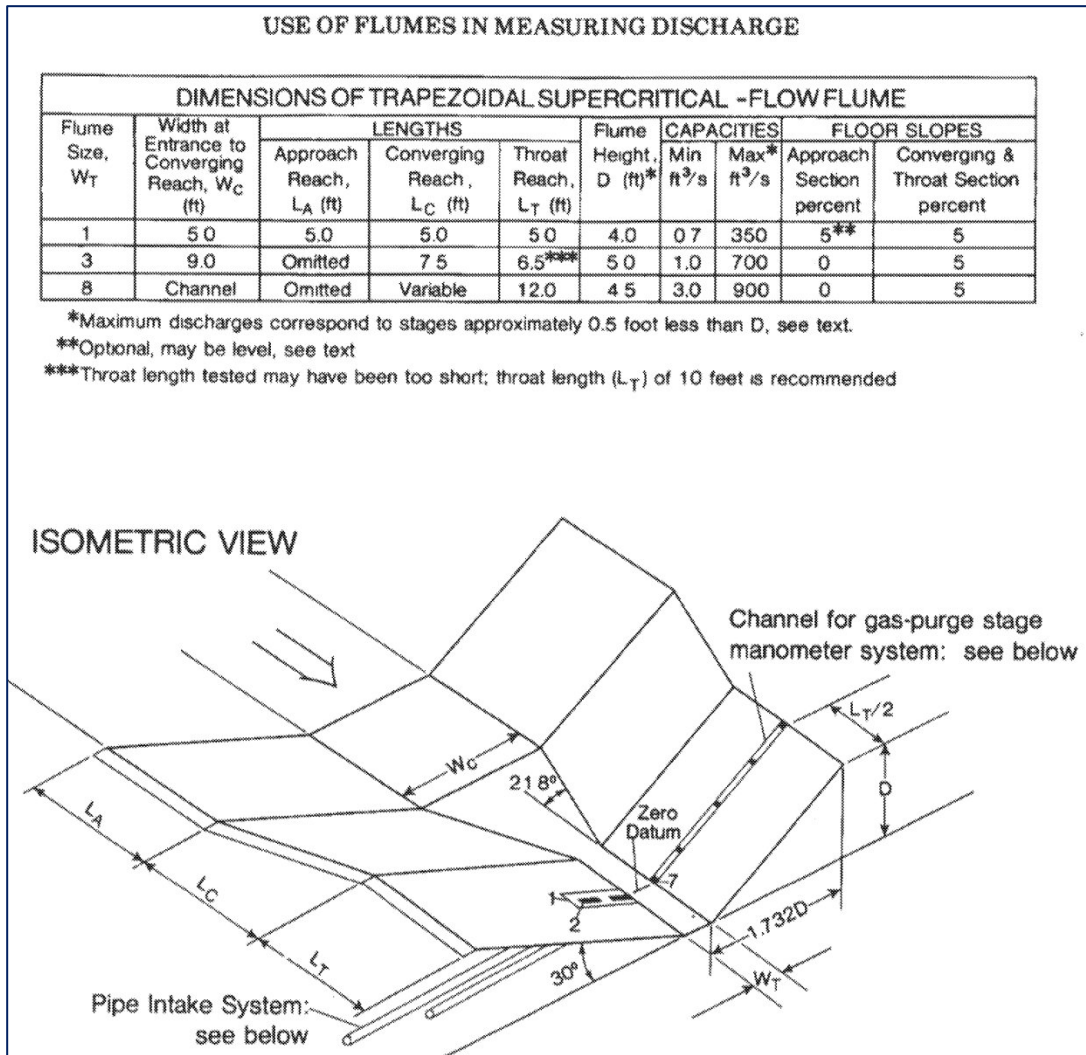


Figure 10 : dimensions et vue en volume du canal trapézoïdal supercritique (source : Kilpatrick, F.A., and Schneider, V.R., 1983, Use of flumes in measuring discharge: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 3, chap. A14)

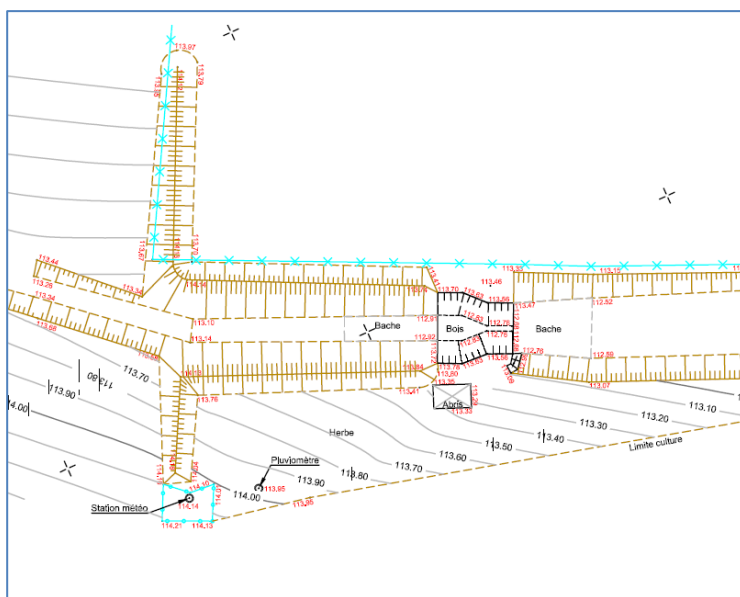


Figure 11 : chemin du canal trapézoïdal et son canal d'approche

La centrale d'acquisition, les capteurs, ainsi que le dispositif d'échantillonnage sont identiques au site de BRVL sur la même période (Figure 12).

Le pluviomètre a été étalonné à deux reprises sur la période 2011-2016. Le volume de bascule de chacun des augets est de 0,2 mm ± 5 % sur la gamme d'intensités de 0 à 140 mm/h. Aucune correction n'a été apportée aux enregistrements de pluviométrie.

Le matériel présent sur ce site de mesure a été stable depuis sa création à l'automne 2011 (Figure 12). Une mesure de hauteur d'eau complémentaire a simplement été ajoutée en février 2016.

		01/11/2011	22/02/2016	01/09/2016
FDTL				
centrale	modèle	2105G		
pluviométrie	modèle	précis mécanique 3039		
	fréquence d'enregistrement	2min		
piézométrie	modèle	INW PT12		
	précision	± 1,7 mm		
	fréquence d'enregistrement	2min		
préleveur	modèle	ISCO 3700		
	nb d'appareils sur site	1		
température	modèle	INW PT12		
	fréquence d'enregistrement	15min		
turbidité	modèle	PONSEL NumNep/TU		
	fréquence d'enregistrement	2min		
conductimétrie	modèle	PONSEL NumC4E		
	fréquence d'enregistrement	2min		
hauteur d'eau	modèle		IJINUS LNU300	
	précision		± 2 mm	
	fréquence d'enregistrement		2min	

Figure 12 : paramètres enregistrés sur la station FDTL depuis sa création, modèles, précision et fréquences d'enregistrements

2.3 BRVU

Ce site de mesures est installé à la sortie de la canalisation du réseau d'eau pluviale du bourg de Bourville. Il représente la partie la plus urbanisée du bassin versant BRVL, sans toutefois être entièrement urbain (Figure 13). Il comporte 47 habitations, dont 5 résidences secondaires, ainsi qu'un corps de ferme. L'église et son cimetière ne font pas partie du bassin versant. Quatre parcelles labourées sont également connectées à ce bassin versant. Deux sont au sud du bourg, le long de la route qui mène à Héberville. Le fossé qui borde cette route départementale est connecté au réseau d'eau pluviale du bourg. Toutefois, si les débits en provenance de ces parcelles et de la route sont importants, une part des écoulements déborde du fossé, traverse la route, et quitte le bassin versant vers le sud-est, en direction du Frébourg. Les deux autres parcelles labourées sont au nord. Pour celle qui borde la route qui mène au hameau de Gelleville, la route collecte les ruissellements du chemin agricole et d'une partie de la parcelle qui le longe. Les ruissellements de l'autre parcelle doivent traverser l'herbe d'un jardin avant de rejoindre le réseau pluvial. Le local phytosanitaire et l'aire de remplissage de la ferme sont inclus dans le bassin versant.

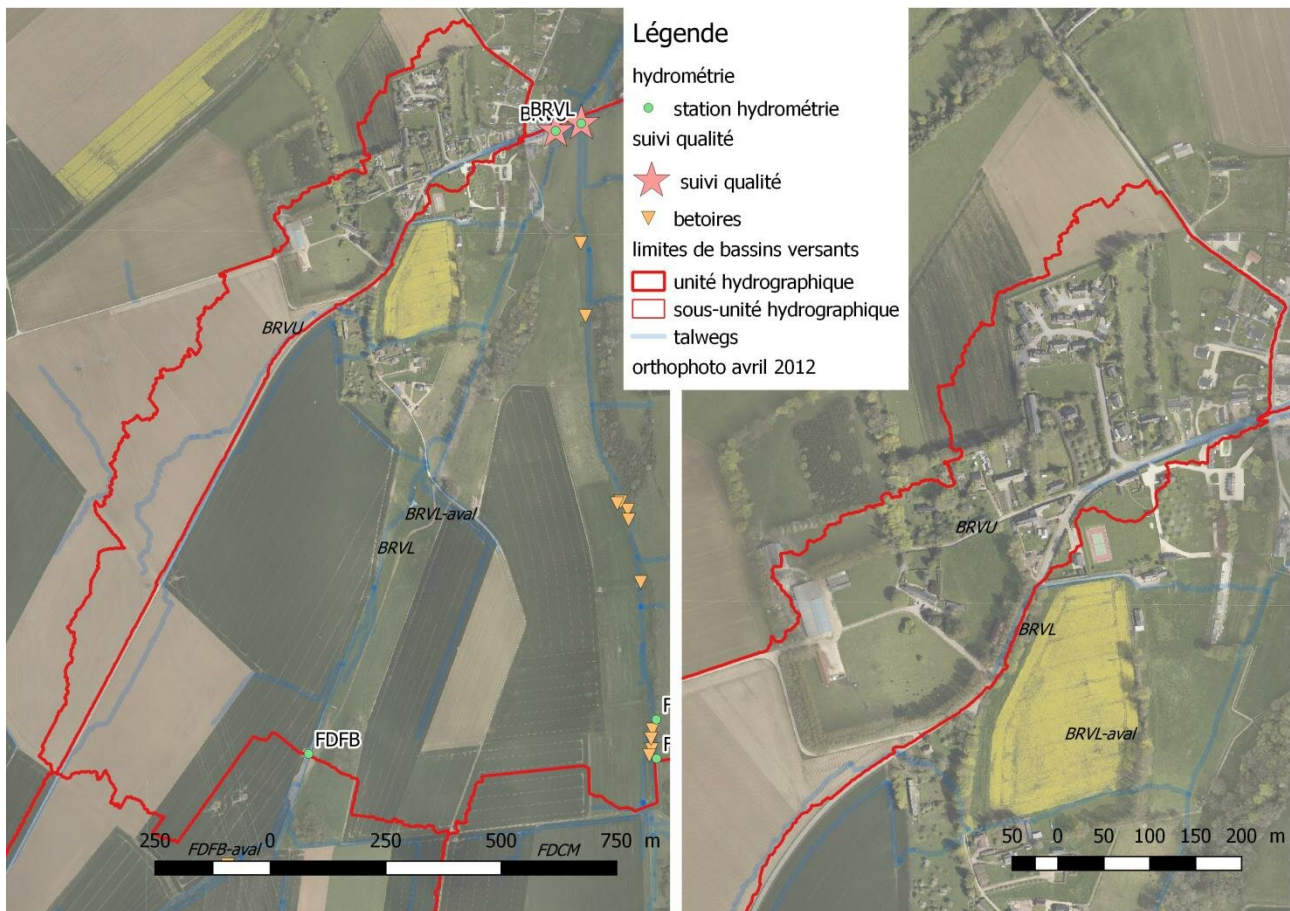


Figure 13 : localisation du site BRVU et son bassin versant. À gauche : vue générale ; à droite : vue détaillée du bourg



Figure 14 : le site de mesure BRVU

Ce site de mesures (Figure 14) a été mis en fonctionnement le 26 octobre 2011. La configuration du site n'a pas permis l'installation d'un ouvrage primaire. Les débits y sont calculés par une mesure simultanée de la hauteur d'eau et de la vitesse des écoulements à l'intérieur de la canalisation. La transformation de ces mesures en débit est effectuée par la centrale d'acquisition ISCO 2150, qui tient compte de la section de la canalisation. Nous ne disposons pas d'une évaluation de l'incertitude des valeurs de débit, car le passage de la vitesse mesurée à la vitesse moyenne de la section relève du secret industriel.

Les équipements du site (Figure 15) en matière de conductimétrie, de turbidimétrie et d'échantillonnage sont identiques à ceux de BRVL pour la même période.

		26/10/2011		01/09/2016
BRVU				
centrale	modèle	2105G + 2150		
vitesse	modèle	HV 60-2004-133		
	précision	± 2% de la lecture		
	fréquence d'enregistrement	2min		
piézométrie	modèle	HV 60-2004-133		
	précision	± 3 mm		
	fréquence d'enregistrement	2min		
débit	modèle	2150		
	fréquence d'enregistrement	1min		
préleveur	modèle	ISCO 3700		
	nb d'appareils sur site	2		
température	modèle	PONSEL NumNep/TU		
	fréquence d'enregistrement	15min		
turbidité	modèle	PONSEL NumNep/TU		
	fréquence d'enregistrement	2min		
conductimétrie	modèle	PONSEL NumC4E		
	fréquence d'enregistrement	2min		

Figure 15 : paramètres enregistrés sur la station BRVU depuis sa création, modèles, précision et fréquences d'enregistrements

La chronique de débitmétrie présente de nombreuses lacunes, car le capteur de vitesse a été régulièrement mis en échec par le dépôt de feuilles mortes ou par la sédimentation au fond de la canalisation. La validation et la pleine exploitation des données de ce site seront réalisées ultérieurement.

2.4 FDCM

Le fond du Clos des marnières est localisé sur d'épaisses colluvions de fond de vallée. Le fond du talweg y est très plat, et un chapelet de bétoires s'y est formé. Pour mesurer l'effet des bétoires sur le ruissellement, deux points de mesures ont été installés, l'un en amont, et l'autre en aval de ce chapelet de bétoires. Un talus a été constitué pour collecter les ruissellements de l'ensemble du fond de vallon et s'assurer qu'ils passent bien sur les points de mesures. Ces derniers sont formés par des fossés trapézoïdaux en béton. Les débits y sont mesurés à l'aide de capteurs de hauteur et de vitesse de l'écoulement, identiques à celui de BRVU. Le site est opérationnel depuis le 14 mai 2012.



Figure 16 : chenal et talus d'approche en amont des points de mesures



Figure 17 : vue de la zone de bétoires en chapelet avec le point de mesure en sortie de la zone

2.5 FDFB

L'installation du site de mesures FDFB est identique à celui de FDTL pour l'ouvrage primaire, la mesure de hauteur d'eau et le calcul du débit. Ce site est opérationnel depuis le 5 juin 2012.

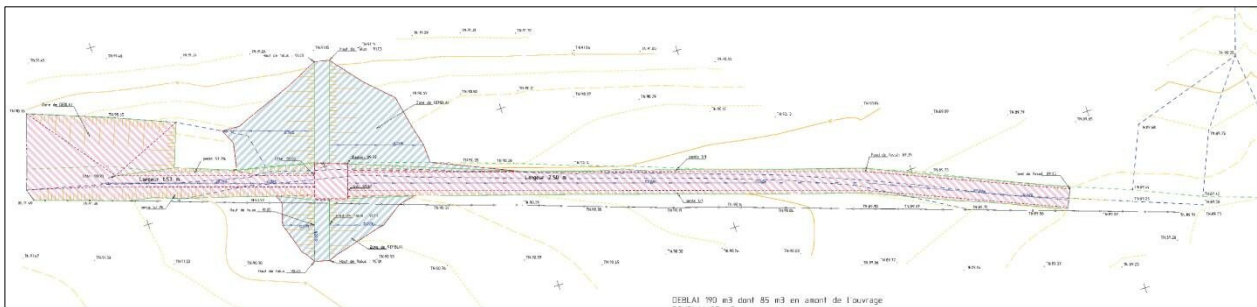


Figure 18 : Plan d'exécution d'implantation de l'ouvrage

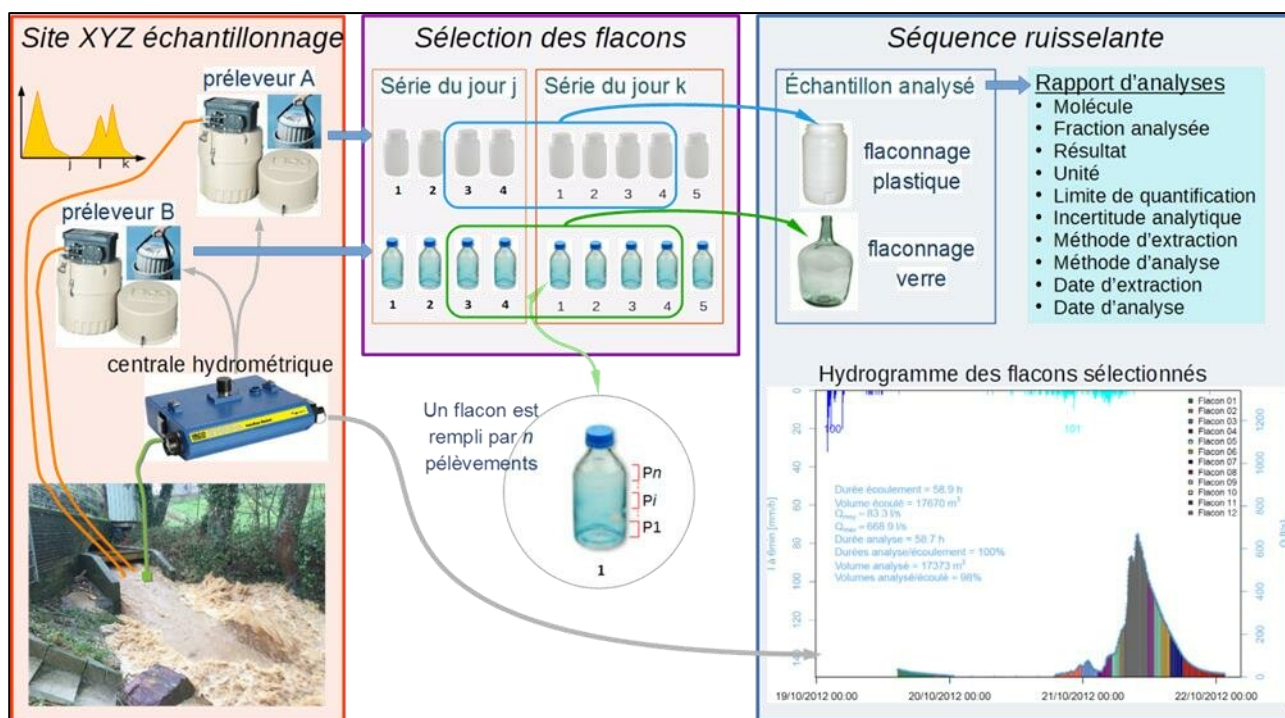


Figure 19 : vue du point de mesure

3 Les séquences ruisselantes analysées : Définition, Contraintes et Méthode

3.1 Méthode de définition des séquences ruisselantes

Les volumes échantillonnés sont répartis dans des flacons de 1 l, et il en est prélevé entre une et plusieurs centaines par an sur l'ensemble des sites de mesures depuis la campagne 2012. Le budget ne permettant d'analyser que 25 échantillons par an, ces flacons doivent être regroupés en échantillons qui seront analysés par le laboratoire. **Chaque regroupement permet de définir une séquence ruisselante, en fixant ses bornes temporelles et en y associant l'hydrogramme correspondant** (Figure 2 §1.2, dont rappel ci-dessous).



(Figure 2 présentée au paragraphe 1.2 : schéma du dispositif d'échantillonnage, et constitution d'une séquence ruisselante)

Cette section présente la méthode qui a été appliquée pour définir les séquences ruisselantes.

Le choix de ces regroupements est régi par un ensemble de 9 contraintes, et du compromis qui peut être trouvé entre elles. Certaines visent à satisfaire les objectifs du programme Pesticéros, d'autres sont purement techniques, d'autres encore sont liées aux exigences de fiabilité des résultats. Ce compromis est toujours ajusté aux conditions du moment, car plusieurs paramètres sont contingents, tels que le nombre de flacons disponibles ou la situation hydro-climatique.

Dans un premier temps (paragraphe 3.1.1), ces contraintes sont listées, et leurs implications sont présentées d'un point de vue théorique. Dans un second temps (paragraphe 3.1.2), nous présentons les mesures qui ont été prises pour satisfaire au mieux l'ensemble de ces contraintes.

3.1.1 Ensemble des contraintes présidant à la définition d'une séquence ruisselante

3.1.1.1 Permettre l'établissement de bilans de transfert

L'un des principaux objectifs de l'observatoire Pesticéros est d'établir des bilans de transferts sur de vastes plages temporelles, telles que la campagne culturale. Ces bilans doivent pouvoir être exprimés sous forme de bilans de masse. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de mesurer, prélever et analyser l'ensemble des écoulements.

Il en découle un ensemble d'exigences techniques : exhaustivité, fiabilité des mesures de volumes, fidélité de l'échantillonnage, précision des mesures de concentration.

3.1.1.2 Favoriser une analyse événementielle

Le second objectif de l'observatoire Pesticéros est d'analyser les transferts de produits phytopharmaceutiques à l'échelle événementielle, c'est-à-dire crue par crue. Cet objectif est donné comme secondaire vis-à-vis de l'objectif d'établir des bilans. Pour l'atteindre, il est nécessaire de donner aux échantillons analysés une cohérence hydrologique, c'est-à-dire qu'un échantillon doit :

- représenter une crue entière ;
- ou représenter une portion de crue, par exemple la montée de crue jusqu'au pic, ou la décrue.

Cependant, étant donné le fonctionnement des préleveurs, la plage temporelle représentée par un flacon peut ne pas respecter ces contraintes hydrologiques, et porter par exemple sur la fin d'une crue et le début de la suivante, ou sur une plusieurs crues.

3.1.1.3 Favoriser l'analyse des premiers ruissellements de chaque période de ruissellement

Cette exigence est également liée aux objectifs de l'observatoire. D'après la littérature, à l'échelle d'une saison, les premiers ruissellements sont généralement les plus concentrés en produits phytopharmaceutiques. Pour établir un bilan à l'échelle de la saison, il est donc nécessaire de correctement échantillonner et analyser ces premiers écoulements, même s'ils sont de faible volume. *Cette contrainte a été exprimée par le comité scientifique le 18 décembre 2014.*

3.1.1.4 Exhaustivité des mesures et de l'échantillonnage

Cette exigence est d'ordre technique. Elle découle de l'objectif d'établir des bilans de masse sur de vastes périodes. Pour disposer de flacons représentant l'ensemble des écoulements, il est nécessaire que l'ensemble de la station hydrométrique ait correctement fonctionné sur toute la durée du suivi. Il faut donc réduire au maximum la probabilité de survenue d'un dysfonctionnement. Les dysfonctionnements les plus fréquents sont :

- épuisement des batteries,
- dysfonctionnement du préleveur (prise d'eau bouchée, usure des tuyaux, etc.),
- mesure erronée des débits,
- arrêt du prélèvement lorsque tous les flacons sont pleins.

3.1.1.5 Fiabilité des mesures de volume

Cette exigence est d'ordre technique. Elle découle de l'objectif d'établir des bilans de masse. Le volume qui sera croisé par la concentration doit être connu précisément, afin de réduire l'incertitude sur la masse transférée. Le volume est obtenu par intégration des débits dans le temps. Les mesures de débits sont obtenues à partir de mesures de hauteur d'eau instantanées et d'une courbe de tarage. La fiabilité des

mesures de volumes repose donc sur la précision des mesures de hauteurs et de la courbe de tarage du site.

3.1.1.6 Bonne représentativité de chaque échantillon analysé

Cette exigence est en lien avec la fidélité de l'échantillonnage. Elle découle de l'objectif d'établir des bilans de masse. Pour que le transfert d'une molécule puisse être exprimé sous forme de masse, outre la mesure du volume qui a été échantillonné, il est nécessaire que la concentration mesurée dans l'échantillon soit fidèle à la présence de cette molécule au sein de l'écoulement échantillonné.

De plus, notre échantillonnage est doublé, avec deux préleveurs en parallèle (cf. 1.2). Une partie des paramètres chimiques est analysée sur l'échantillon issu des flacons en verre, une autre sur celui issu des flacons en plastique. Pour pouvoir les comparer, il est nécessaire qu'il n'y ait pas de différence entre les échantillons des deux préleveurs (mêmes flacons, résultats des prélèvements individuels identiques sur les deux préleveurs).

3.1.1.7 Préserver l'intégrité des échantillons

Cette exigence est en lien avec la fidélité de l'échantillonnage. Pour que le résultat d'un dosage soit fidèle à ce qui a réellement transité dans le ruissellement échantillonné, il est nécessaire que l'intégrité de cet échantillon soit préservée, c'est-à-dire qu'il n'évolue pas entre l'instant du prélèvement et le moment de l'analyse chimique. Les sources d'évolution possibles sont : la dégradation (photolyse, hydrolyse ou par le fait de l'activité biologique) ; l'adsorption sur les parois des flacons ; le changement de phase (entre la phase liquide et la phase solide de l'eau).

Le délai entre prélèvements et analyses, ainsi que les conditions de conservation (température, lumière, etc.), doivent garantir l'absence d'évolution des concentrations au sein des échantillons entre le prélèvement et l'analyse.

Afin de modifier le moins possible l'équilibre entre les fractions de l'eau, les échantillons ne sont pas congelés. Par conséquent, pour préserver l'intégrité d'un échantillon, il est nécessaire de réduire le plus possible la durée qui sépare le premier et le dernier prélèvement d'un échantillon, ainsi que le délai avant la remise de l'échantillon au laboratoire, et de conserver les échantillons à une température proche de 4°C.

3.1.1.8 Volume minimal pour analyser tous les paramètres

Cette exigence est d'ordre technique. Le laboratoire d'analyse a besoin d'un volume d'échantillon minimum de 2,5 l dans les flacons en verre et autant dans les flacons en plastique pour analyser tous les paramètres dans les conditions de référence sur eau brute. Pour une analyse conjointe des phases aqueuse et particulaire de l'eau, ces volumes doivent en outre présenter plus de 1,5 g de matières en suspension. En cas d'analyse sur un volume inférieur, l'analyse est possible, mais les limites de quantifications peuvent s'en trouver augmentées.

D'un point de vue théorique, pour tenir compte de cette contrainte, plusieurs mesures sont possibles :

- réduire le volume de déclenchement d'un échantillon, ou
- augmenter le volume prélevé à chaque prise, ou encore
- attendre les ruissellements suivants pour disposer du volume nécessaire.

3.1.1.9 Précision des mesures de concentration

Cette exigence est d'ordre technique. Elle découle de l'objectif d'établir des bilans de masse. La précision des valeurs de concentration doit être la meilleure possible pour déterminer les masses transférées avec le plus de précision possible. De plus, l'un des objectifs du programme Pesticéros est de quantifier le rôle de l'érosion dans les transferts de produits phytopharmaceutiques. Pour répondre à cet objectif, il est nécessaire de connaître la part des transferts qui a lieu adsorbée aux matières en suspension.

C'est pourquoi, depuis l'automne 2011, les dosages sont demandés à la fois sur la phase aqueuse de l'échantillon, et sur sa phase particulaire. Tous les laboratoires ne disposent pas de méthodes d'analyses sur eau filtrée et sur matières en suspension. C'est donc un critère discriminant lors de la sélection du prestataire.

3.1.1.10 Respecter le budget d'analyses

Cette exigence financière a des conséquences d'ordre technique. Le budget destiné aux analyses étant limité, il n'était pas envisageable de demander une analyse chaque fois que trois flacons étaient prélevés. Des regroupements sont nécessaires.

D'un point de vue théorique, il serait aisé de respecter le budget en attendant la fin de l'année hydrologique pour décider du nombre de séquences ruisselantes et les définir. Cependant, pour préserver l'intégrité des échantillons (3.1.1.7), les demandes d'analyses doivent être effectuées rapidement, sans attendre de connaître le volume de ruissellement de toute la saison.

3.1.2 Mesures prises pour assurer un fonctionnement optimal de l'échantillonnage

3.1.2.1 Procédure de prélèvement et réglage des préleveurs sur le terrain

Pour que les échantillons réalisés soient représentatifs du ruissellement, la méthode d'échantillonnage appliquée est celle de *l'échantillon composite proportionnel au débit*, s'inspirant de la norme ISO 5667-10, dédiée au prélèvement des eaux résiduaires. L'échantillon analysé est composé d'un ensemble de prélèvements ponctuels, de volume fixe, dont la date est déterminée par le dépassement d'un volume de ruissellement depuis le précédent prélèvement ponctuel.

Le volume seuil de déclenchement d'un prélèvement est adapté au site de mesure, et modulé au fil de l'année selon les conditions climatiques et les saisons (Tableau 2). Ces paramètres de réglage ont été éprouvés empiriquement, et sont restés assez stables depuis l'automne 2012. Ils représentent un bon compromis entre les contraintes techniques nécessaires à l'établissement de bilans de masse (3.1.1.1) : remplir les préleveurs assez vite pour pouvoir faire une analyse (3.1.1.8), les remplir suffisamment lentement pour ménager les batteries et éviter l'arrêt pour cause de préleveur plein (3.1.1.4), tout en assurant une bonne représentativité de l'échantillonnage (3.1.1.6). Une attention particulière est portée aux premiers ruissellements de printemps et d'automne (3.1.1.3), car ils suivent des périodes de travail du sol et de changements d'occupation du sol.

Tableau 2 : Volume écoulé entre deux prélèvements instantanés par site selon les conditions agro-pédo-climatiques (CV : couvert végétal)

Site	Surface (ha)	Volume ruisselé annuel moyen (mm [m ³])	Volume seuil de déclenchement d'un prélèvement (mm [m ³])			Volume échantillonné (mL)
			Battance faible, ou CV développé	Battance généralisée	Battance généralisée et sols saturés	
BRVL	1046	8,0 [83600]	0,02 [200]	0,08 [800]	0,11 [1200]	200
FDTL	144	37,4 [54200]	0,06 [80]	0,22 [320]	0,33 [480]	200
BRVU	33	Nd [nd]	0,03 [10]	0,06 [20]	0,12 [40]	100

Les conditions de battance faible ou de couvert végétal développé sont majoritaires au long de l'année, elles se rencontrent généralement au printemps et en été. Les conditions de battance généralisées se rencontrent généralement entre novembre et mars. Les sols sont généralement saturés lorsque le cumul de pluie sur 10 jours est supérieur à 70 mm.

Par ailleurs, disposer de deux préleveurs par site, l'un garni de flacons en verre, et l'autre de flacons en plastique, fonctionnant en parallèle, contribue à préserver l'intégrité de l'échantillon (3.1.1.7) : chaque molécule est recherchée dans un volume issu de flaconnages minimisant son adsorption sur les parois.

3.1.2.2 Métadonnées sur les prélèvements individuels

Pour que la représentativité d'un échantillon soit connue au plus juste (3.1.1.6), le fonctionnement de chaque préleveur est enregistré, notamment pour connaître le résultat de chaque prélèvement individuel au sein de chaque flacon (réussite ou échec). Ces informations sont incluses dans les métadonnées de la séquence ruisselante auxquelles elles sont associées.

Autre métadonnée notée pour chaque prélèvement individuel : le volume écoulé depuis le précédent prélèvement. Si, au sein d'un échantillon, des flacons de différentes séries sont mélangés présentant des volumes seuil différents, il en est tenu compte lors de la réalisation du mélange des flacons. La représentativité de l'échantillon est ainsi garantie (3.1.1.6).

3.1.2.3 Analyses physico-chimiques

A priori, les mesures physico-chimiques sont faites uniquement sur l'échantillon moyen issu des flacons en plastiques. Lorsque les deux préleveurs ont un fonctionnement symétrique (aucun dysfonctionnement, ou dysfonctionnements identiques sur les deux préleveurs, comme sur la Figure 2), alors ces valeurs sont valables pour l'échantillon issu des flacons en verre aussi bien que pour celui issu des flacons en plastique. Cette mesure permet de ménager le budget (3.1.1.10), et de réduire le volume d'échantillon nécessaire à une analyse (3.1.1.8).

Mais il arrive qu'un dysfonctionnement n'intervienne que sur un seul des deux préleveurs, comme illustré par la Figure 20, où le quatrième flacon en verre de la série du jour k n'est pas utilisable. Dans ce cas, deux échantillons distincts sont renseignés dans la base de données, et les mesures physico-chimiques sont faites sur chacun de ces échantillons.

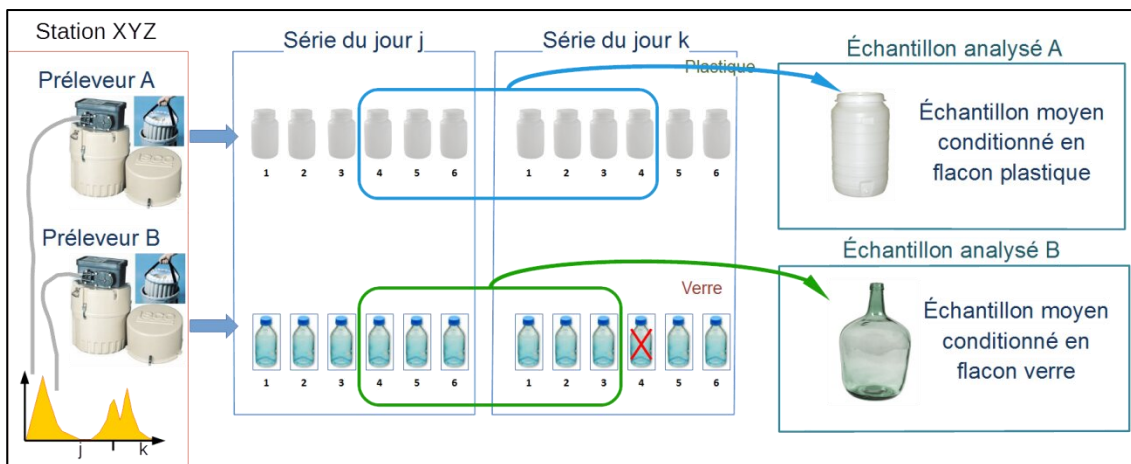


Figure 20 : composition d'échantillons moyens en cas de fonctionnement dissymétrique des préleveurs

Cette mesure contribue à la bonne représentativité des échantillons (3.1.1.6) et des analyses chimiques qui sont faites dessus.

3.1.2.4 Conservation des échantillons

Les préleveurs automatiques sont isothermes. Ceci écarte notre dispositif expérimental de la norme ISO 5667-10, qui suppose des préleveurs réfrigérés. Ce choix technique s'est imposé par l'absence d'alimentation secteur sur nos sites de mesures. Les économies d'énergie ainsi réalisées contribuent à l'exhaustivité des mesures et de l'échantillonnage (3.1.1.4). Pour préserver l'intégrité des échantillons (3.1.1.7), les flacons sont récoltés dès que possible sur site, puis conservés à +2°C jusqu'à leur transfert au laboratoire, comme précisé à la section 1.3.

La contrainte de respect du budget (3.1.1.10) peut parfois entrer en conflit avec la contrainte de préservation de l'intégrité des échantillons (3.1.1.7) : suivre cette dernière sans considération du budget amènerait à faire analyser un grand nombre d'échantillons moyens portant sur de courtes périodes. Le respect du budget nous amène à attendre la fin d'une série de ruissellements pour pouvoir décider du nombre de séquences ruisselantes qui sera défini sur cette période. De ce fait, les séries de flacons sont conservées plusieurs jours au réfrigérateur avant que la définition des séquences ruisselantes soit opérée, et que les flacons soient transmis au laboratoire.

3.1.2.5 Maintenance

Afin de tendre vers l'exhaustivité des mesures et de l'échantillonnage (3.1.1.4), une maintenance préventive et curative intense a été assurée sur toute la période, ainsi qu'un suivi en temps réel pendant les périodes de ruissellement, permettant d'intervenir opportunément pour éviter les pannes énergétiques et les ruptures de flacons.

Les données des stations de mesures sont poussées vers un serveur web tous les quarts d'heure dès qu'un ruissellement est en cours. Il est ainsi possible de savoir quasiment en temps réel l'état des batteries, le remplissage du carrousel de flacons, les débits en cours. En y ajoutant les prévisions météorologiques, il est possible de prévoir l'évolution de la situation, et de décider des interventions dès que c'est nécessaire, notamment pour récolter des flacons, changer des batteries, ou modifier le volume entre deux prélèvements individuels (3.1.1.4). Ceci a également rendu possible les jaugeages nécessaires à l'établissement des courbes de tarage des sites de mesures (3.1.1.5).

Comme indiqué en 1.3, environ 120 interventions sur site ont été effectuées chaque année. Les informations de la section 0 montrent les périodes où mesures et échantillons sont disponibles.

3.1.2.6 Exhaustivité des échantillons

Ce besoin d'exhaustivité (3.1.1.4), nécessaire à l'établissement de bilans (3.1.1.1), est généralement respecté. Cependant, au cours des périodes de ruissellements rares et de faibles volumes, il est antagoniste avec la préservation de l'intégrité des échantillons (3.1.1.7), du fait du volume minimal nécessaire à une analyse (3.1.1.8). Concernant ces périodes de petits ruissellements épars, un compromis a été recherché entre les contraintes 3.1.1.1 et 3.1.1.7, mais toutes n'ont pas pu être analysées.

3.1.2.7 Courbes de tarage

Afin de disposer de valeurs de volumes fiables (3.1.1.5), les courbes de tarages de BRVL et FDTL ont été consolidées par de nombreux jaugeages entre 2012 et 2018, permettant d'explorer toute la gamme des débits observés.

3.1.2.8 Choix du laboratoire d'analyse

Les analyses ont été réalisées par un prestataire. Jusqu'en 2011, les analyses étaient sous maîtrise d'ouvrage de la DIREN Haute-Normandie, et confiées au *laboratoire de Rouen*. Depuis, ces analyses sont commandées par l'AREAS, et le choix du prestataire a été renouvelé à deux reprises, en 2011 et en 2015, par appels d'offres. Les critères de sélection des candidats portaient principalement sur le nombre de paramètres chimiques analysés sur les phases aqueuses et particulières de l'eau, la précision de ces analyses (limites de quantification et incertitudes), et le coût des analyses. C'est à chaque fois le laboratoire *Alpa groupe, ex laboratoire de Rouen*, qui a remporté l'appel d'offre, à la fois par le nombre de paramètres analysés, la précision des résultats, ainsi que sur les critères financiers.

Ces procédures d'appel d'offre ont donc garanti la meilleure précision des mesures de concentration, ainsi que l'évaluation du rôle de l'érosion dans les transferts (3.1.1.9), tout en permettant l'établissement de bilans de transfert (3.1.1.1) pour le plus grand nombre de molécules possibles.

3.1.2.9 Gestion du budget

Le budget a permis d'analyser en moyenne 28 séquences ruisselantes par an de 2012 à 2018, tous sites confondus. Une souplesse budgétaire a permis d'ajuster le nombre d'échantillons analysés à la situation hydrologique, tout en respectant le budget sur l'ensemble de la durée du projet.

3.2 Métadonnées disponibles sur les séquences ruisselantes

De très nombreuses informations sont attachées à chaque séquence ruisselante, grâce à la structuration de l'information sous la forme d'une base de données relationnelle. Il est possible de remonter à toutes les métadonnées du moindre prélèvement élémentaire, et du moindre résultat analytique.

Concernant l'hydrométrie et l'échantillonnage, les métadonnées d'une séquence ruisselante sont synthétisées ainsi :

- site de mesures,
- horodates de début et de fin de la séquence ruisselante, durée de la SR,
- volume de la SR,
- pour le flaconnage en verre d'une part, et pour le flaconnage en plastique d'autre part :
 - périodes représentées par l'échantillonnage, durée du ruissellement analysé,
 - volume total correctement échantillonné, débit moyen, débit maximal,
 - nombre de flacons, nombre de prélèvements individuels.

La période représentée par l'échantillonnage peut être légèrement différente de l'ensemble de la période entre le début et la fin de la SR : certaines périodes peuvent être sans prélèvement. Cela se produit dans les cas suivants :

- lorsqu'un prélèvement individuel a échoué, ou qu'un flacon a cassé pendant le transport,
- lorsqu'une panne de courte durée se produit (par exemple lorsque les préleveurs sont pleins, et jusqu'à ce qu'ils soient remis en marche avec des flacons vides),
- lorsque le volume de ruissellement séparant deux prélèvements est ventilé sur deux ou plusieurs crues, séparées par une période sans aucun écoulement, on considère que le prélèvement individuel n'est représentatif que du début de la crue en cours lors du prélèvement.

Ces périodes sont horodatées avec une précision à la minute. Les dysfonctionnements, quoique rares, pouvant différer entre les préleveurs d'un même site, ces informations sont détaillées par préleveur, et attachées à un flaconnage.

3.3 Caractérisation des séquences ruisselantes sur la période d'étude

Sur la période de suivi, 90 séquences ruisselantes ont été analysées à BRVL et 48 à FDTL. Les séquences ruisselantes présentent des durées, des volumes et des nombres de flacons variables.

Pour ces deux sites, la plage temporelle sur laquelle porte une séquence ruisselante est en moyenne de 4,85 jours et varie entre une heure et 60 jours, avec une médiane à 1,51 jours. Le nombre de flacons a varié de 1 à 38, avec une médiane à 8. Le volume échantillonné est en moyenne de 4 995 m³, et varie entre 359 m³ et 74 563 m³, avec une médiane à 2 588 m³.

Les séquences ruisselantes peuvent porter sur une seule crue (Figure 21A), une portion de crue (Figure 21 B et C), ou encore une succession de crues (Figure 21D).

Parmi les séquences ruisselantes échantillonnées à BRVL entre 2008 et 2016, les proportions des situations A, BC et D de la Figure 21 sont de l'ordre de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$, respectivement. Pour le site FDTL, ces proportions sont proches de $\frac{2}{5}$, $\frac{1}{5}$, et $\frac{2}{5}$, respectivement.

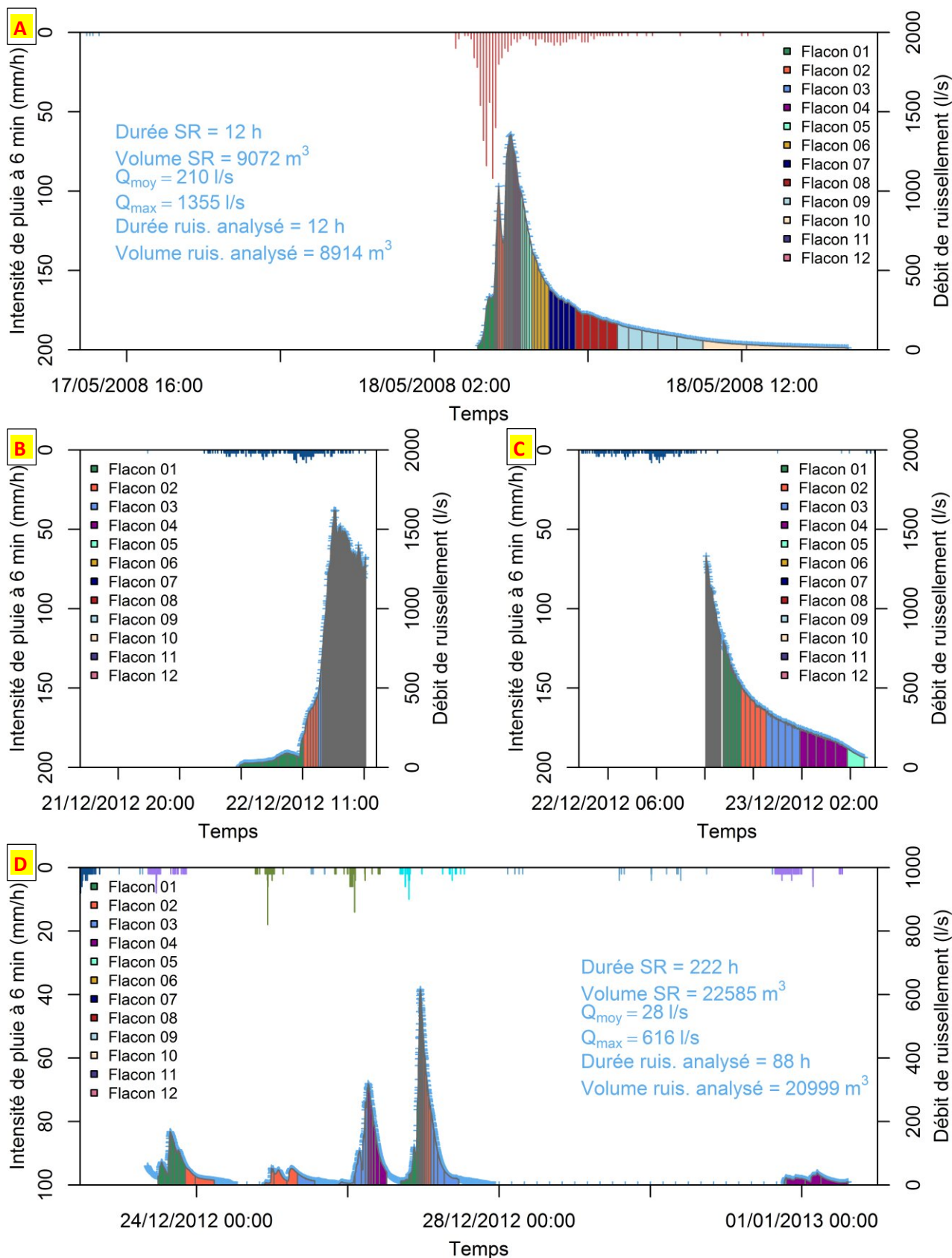


Figure 21 : pluie et ruissellements de diverses séquences ruisselantes issues de BRVL. A : une crue unique ; B et C : première et deuxième moitié d'une crue ; D : plusieurs crues. Chaque bande colorée de l'hydrogramme renvoie au remplissage d'un flacon, et indique le volume et la plage temporelle qu'il représente ; les parties de l'hydrogramme en blanc ne sont pas représentées dans l'échantillon analysé.

4 Paramètres chimiques analysés

Cette section décrit d'une part l'ensemble des paramètres chimiques (molécules et autres) qui ont été recherchés dans ce programme, et d'autre part les fractions de l'eau qui ont été analysées. Du fait de la longue durée dans laquelle s'inscrit ce suivi, des changements se sont produits. Ils sont précisés ici.

4.1 Liste des paramètres chimiques

La plupart des résultats d'analyse produits par le laboratoire concernent le dosage d'une molécule, mais pas tous. Certains concernent un facteur physico-chimique, tel le pH ; d'autres concernent un élément chimique sous toutes ses formes ; tel le *phosphore total*, ou un ensemble de molécules, tel les *dithiocarbamates* (ensemble des molécules organiques présentant un groupement CS₂). Pour généraliser, on parle de *paramètres chimiques*.

La liste des paramètres chimiques recherchés dans le cadre du programme Pesticéros est issue de la compilation de plusieurs listes :

- celle des molécules recherchées et régulièrement détectées dans les masses d'eaux souterraines de Seine-Maritime dans le cadre du suivi réglementaire,
- celle des molécules dont un usage est connu sur le bassin versant depuis 2007, et quelques-uns de leurs métabolites, et
- celle des paramètres physico-chimiques utiles à l'interprétation des dosages des molécules des deux précédentes listes.

Cette liste est ensuite confrontée aux capacités du laboratoire d'analyse retenu pour ce programme.

Au départ, en 2007, cette liste comportait 98 substances, et elle a été mise à jour régulièrement depuis. Deux sources d'ajout de substances ont été rencontrées : l'apparition de nouveaux usages sur le bassin versant, et le développement de méthodes d'analyses par le laboratoire pour des substances qui étaient souhaitées. En voici le détail :

- En mai 2008, 41 substances ont été ajoutées. Mais, parallèlement 50 ont été retirées (temporairement) de la liste, dont 47 substances sans apport connu, ainsi que le diméthénamide, l'imidaclopride et la téfluthrine,
- En janvier 2009, ces trois substances et les 47 autres ont été réintégrées,
- En novembre 2009, 56 nouvelles substances ont été ajoutées,
- En octobre 2011, 8 nouvelles substances ont encore été ajoutées,
- Durant la période 2012-2016, 6 substances ont été ajoutées,
- En mai 2016, 12 substances ont été finalement ajoutées, avec l'entrée en vigueur du nouvel appel d'offre.

Pour ce programme Pesticéros 2014-2018, ce sont donc 221 substances qui sont recherchées auxquelles s'ajoutent 11 paramètres physico-chimiques dans chaque crue et sur 2 sites de suivi principaux : BRVL, FDTL et partiellement sur BRVU.

La Figure 22 rend compte de cette évolution entre septembre 2007 et septembre 2016. La liste n'a pas changé depuis septembre 2016 jusqu'à l'automne 2018.

Le Tableau 15 en donne le détail molécule par molécule.

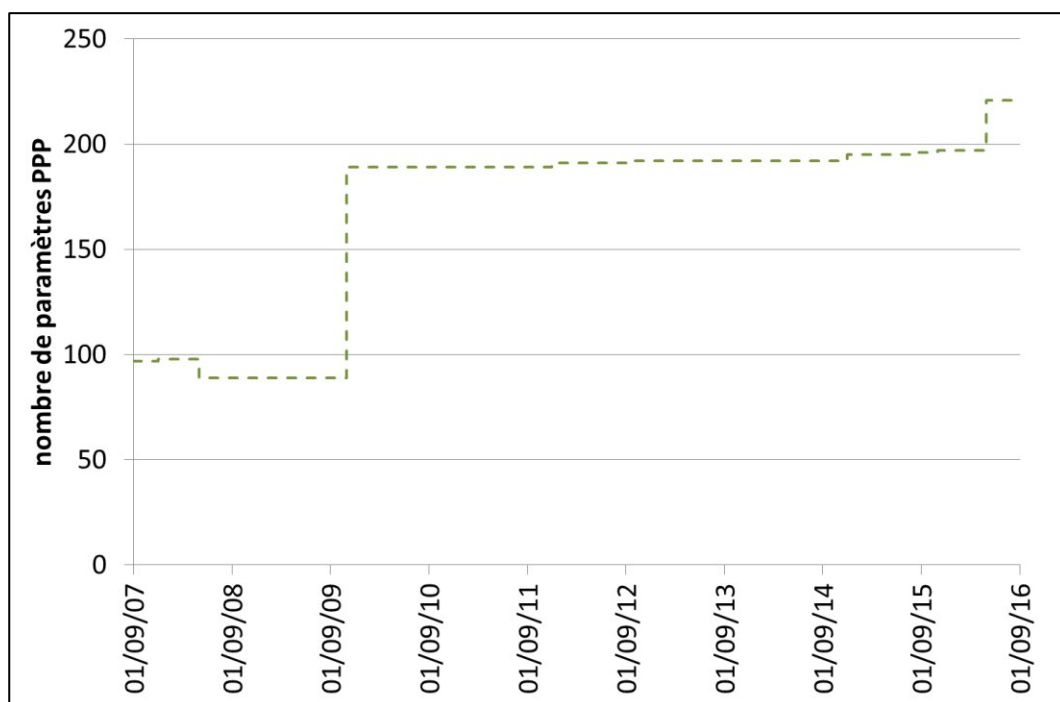


Figure 22 : nombre de paramètres phytopharmaceutiques présents dans la liste des demandes d’analyses au cours des campagnes 2008 à 2016

Le Tableau 3 donne la liste des paramètres physico-chimiques suivis. La nature du flaconnage est indifférente pour la fiabilité des résultats des paramètres physico-chimiques.

Tableau 3 : paramètres physico-chimiques suivis. Le nombre de SR analysé concerne la période 2008-2016 pour FDTL et BRVL. Le nombre total d’analyses concerne l’ensemble de la base de données, tous sites et toutes fractions confondues.

Paramètre	Code sandre	Mois de la première analyse	Nombre de SR analysées	Nb total d’analyses
ammonium	1335	2009/11	107	144
carbone organique	1841	2012/04	90	349
cuivre	1392	2012/09	82	117
matières en suspension	1305	2007/09	138	273
nitrate	1340	2009/11	107	144
nitrite	1339	2009/11	107	144
orthophosphate	1433	2009/11	107	144
pH	1302	2011/12	93	132
phosphore total	1350	2009/11	107	144

4.2 Choix des paramètres et fractions analysées par échantillon

Deux périodes sont à distinguer, avec une charnière en octobre 2011.

4.2.1 Période 2007-2011

Jusqu'à octobre 2011, seule la fraction eau brute du ruissellement a été analysée. *A priori*, pour chaque échantillon, la liste complète des molécules a été demandée au laboratoire. Cette liste a pu être réduite ponctuellement, dans les cas suivants :

- l'un des préleveurs n'a pas fonctionné, seuls les paramètres analysables sur le flaconnage disponible sont demandés, conformément à la colonne « flaconnage recommandé » du Tableau 15 ;
- le volume disponible dans les flacons est faible, alors certaines familles de molécules sont retirées de la liste.

Dans le cas de volume échantillonné inférieur aux recommandations du laboratoire, un autre choix a souvent été privilégié : toutes les familles sont demandées, mais les limites de quantifications sont relevées en proportion du volume disponible (si le volume de l'aliquote est deux fois plus faible que la valeur de référence, la limite de quantification est doublée).

4.2.2 Période 2011-2016

À partir de novembre 2011, la pratique par défaut est de faire analyser toutes les molécules de la liste en vigueur, d'une part sur la phase aqueuse de l'eau, et d'autre part sur la phase particulaire de l'eau. **La plupart des molécules phytopharmaceutiques ou métabolites analysés dans ce programme ont pu profiter de ce traitement, soit 222 sur 229.** Pour les sept molécules qui ne disposent pas de méthode d'analyse sur la phase particulaire de l'eau, les pratiques suivantes ont été adoptées :

- Lorsque le laboratoire dispose d'une méthode pour l'eau brute, elle est utilisée. C'est le cas de l'éthéphon, des dithiocarbamates et de la dimoxystrobine.
- Quelques paramètres ne sont analysés que sur la phase aqueuse, faute de méthode disponible sur eau brute : aminotriazole, 2-hydroxy-atrazine, et métaldéhyde.
- Le cléthodime, comme l'éthéphon, dispose de méthodes pour l'eau brute et la phase aqueuse. Mais pour des raisons de coût et de volume nécessaire, il n'est analysé que sur phase aqueuse lorsque les deux fractions sont demandées sur un échantillon, et sur eau brute lorsque l'ensemble de l'échantillon est analysé sur eau brute.

La famille chimique des ammoniums quaternaires (diquat, chloméquat, mépiquat), pour des raisons de coût, n'a plus été analysée que sur la fraction eau brute à partir de janvier 2015.

Ponctuellement, au cours de cette période, certains échantillons n'ont été analysés que sur eau brute, dans les cas suivants :

- la quantité de matières en suspension disponible dans l'échantillon est trop faible pour analyser la fraction particulaire de l'eau ;
- la durée entre le premier prélèvement et le dernier est longue (plusieurs semaines), risquant de modifier l'équilibre initial entre les deux fractions de l'eau.

La liste a pu être réduite ponctuellement, pour les mêmes raisons et dans les mêmes conditions qu'au cours de la période précédente.

4.2.3 Résultat

La Figure 23 montre le nombre de molécules phytosanitaires analysées par séquence ruisselante. On y voit que le nombre de molécules analysées est assez stable à partir de la campagne 2010 incluse. Les SR présentant moins de 10 molécules analysées ne disposaient que de volumes prélevés dans des flacons en plastique.

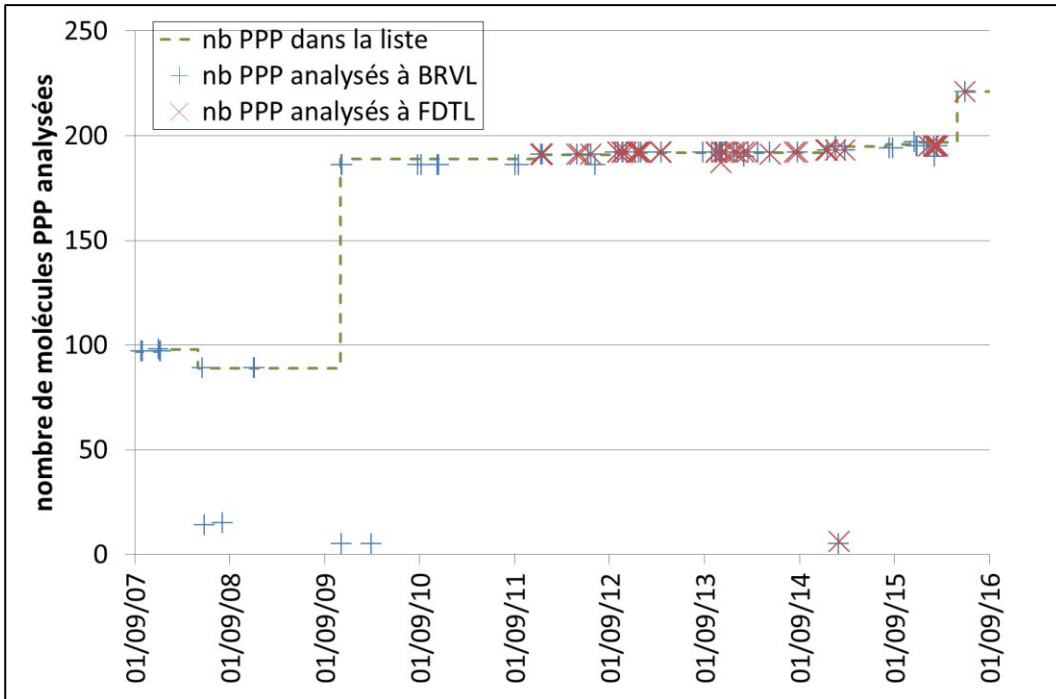


Figure 23 : nombre de molécules phytosanitaire analysées par séquence ruisselante à BRVL et FDTL pour les campagnes 2008 à 2016

Pour BRVL et FDTL entre 2008 et 2016, il y a eu 57 SR analysées sur eau brute, et 81 SR analysées à la fois sur les phases liquides et particulaires de l'eau. La Figure 24 en indique la répartition temporelle par site.

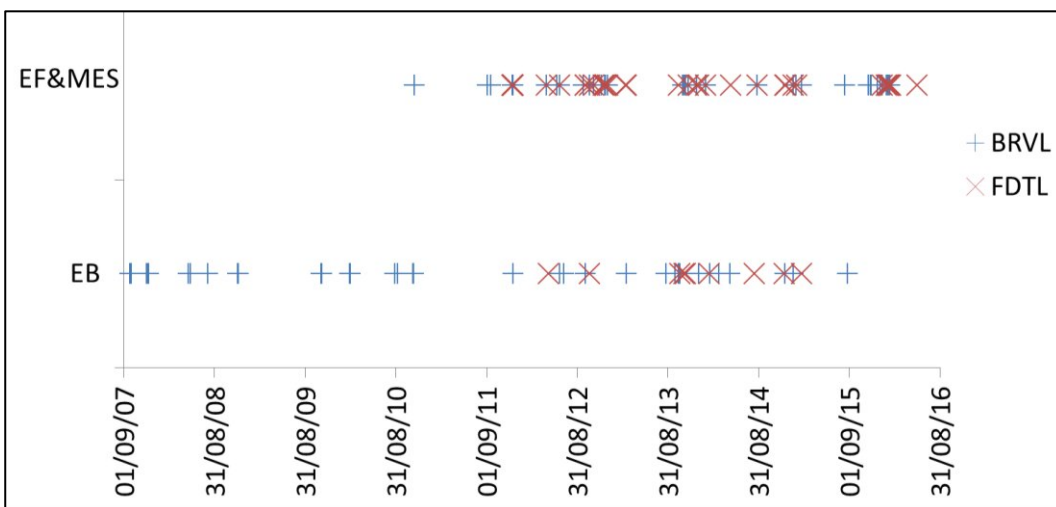


Figure 24 : type d'analyse des séquences ruisselantes de BRVL et FDTL au cours des campagnes 2008 à 2016. EB : analyse sur eau brute ; EF&MES : analyse sur la phase aqueuse et sur la phase particulaire de l'eau.

4.3 Métadonnées disponibles sur les dosages

Pour chaque résultat analytique, l'ensemble des informations suivantes est disponible :

- La séquence ruisselante,
- L'identifiant du laboratoire,
- Le flaconnage à partir duquel l'analyse a été faite,
- La fraction analysée,
- Date et heure de réception
- Date et heure d'extraction
- Date et heure de l'analyse
- Nom et code du paramètre selon le SANDRE
- Limite de quantification
- Code remarque SANDRE (< LQ / ≥ LQ / etc.)
- Résultat analyse
- Libellé et code SANDRE de l'unité du résultat
- Paramètre calculé (oui/non)
- Code méthode analyse SANDRE
- Code méthode extraction SANDRE
- Accréditation COFRAC (oui/non)
- Incertitude analytique

5 Les méthodes analytiques utilisées et leurs performances

5.1 Le laboratoire d'analyse et ses qualifications

Les flacons sont confiés pour analyse au même laboratoire depuis 2007, aujourd'hui dénommé *Alpa groupe*, situé au 49 rue Mustel, F-76022 Rouen (SIREN 44016080200078).

Le laboratoire est accrédité COFRAC pour de nombreux paramètres, et revendique l'application d'un seul mode de fonctionnement, quel que soit le client ou le paramètre analysé.

Les évaluations des candidats à l'accréditation COFRAC sont menées sur la base des normes européennes ou internationales en vigueur : NF X 50-091, NF EN ISO 14065, et des normes de la série NF EN ISO/CEI 17000. En particulier, pour les laboratoires d'essais, d'analyses ou d'étalonnage, la norme NF EN ISO/CEI 17025 est utilisée. Comme tous les laboratoires accrédités, *Alpa groupe* fait l'objet d'un contrôle régulier par des auditeurs et experts qualifiés reconnus (rythme annuel).

Agréé par le Ministère en charge de l'Environnement (ex-agrément 6, 7, 8), ce laboratoire réalise des suivis environnementaux pour des bureaux d'études et donneurs d'ordre publics, situés principalement dans les DOM-TOM, tels que l'ARDA et la DEAL Réunion. Une partie de ces mesures ont une visée réglementaire.

Le laboratoire participe régulièrement aux essais inter laboratoires organisés par AGLAE sur tout type de matrice et par QUASIMEME et IFREMER pour le milieu marin.

5.2 Les méthodes des paramètres physico-chimiques

5.2.1 Matières en suspension

Les concentrations en matières en suspension (MES) sont déterminées selon la norme NF EN 872 (code SANDRE 237), avec des filtres en fibre de verre présentant une taille de pores de 1,2 µm. La méthode a été identique tout au long de la période, et la qualité de filtre est restée inchangée (Millipore APFC 09050 en fibre de verre sans résine).

5.2.2 Turbidité

La mesure de turbidité livrée par le laboratoire est réalisée par la norme NF EN ISO 7027. Elle est exprimée en unité formazine néphélométrique (NFU). Le capteur utilisé a un seuil de saturation à 1000 NFU.

Pour procéder à la mesure, un aliquote représentatif est pris dans l'échantillon sous agitation électromagnétique, et disposé dans la chambre de mesure de l'appareil. Là, sans agitation, l'opérateur attend que la mesure donnée par l'appareil soit stabilisée.

Il y a donc une différence de nature entre la mesure de turbidité réalisée au laboratoire et celle réalisée sur site : sur site, la mesure se fait en continu dans un écoulement turbulent, au laboratoire, les fractions grossières sont décantées durant la stabilisation de la mesure, la turbidité mesurée au laboratoire n'est donc due qu'aux fractions fines.

5.2.3 Carbone organique

Trois mesures de carbone organique sont menées sur les échantillons depuis avril 2012 :

- sur eau brute, le carbone organique total (COT), selon la norme NF EN 1484 ;
- sur eau filtrée, le carbone organique dissous (COD), également selon la norme NF EN 1484 ;

- sur les matières en suspension, le carbone organique particulaire (COP), selon la norme NF ISO 14235.

La mesure de COP utilise une technique plus agressive pour extraire le carbone de l'échantillon, par oxydation sulfochromique. De ce fait, on constate généralement dans nos rapports d'analyses que $COP + COD > COT$.

5.2.4 Méthode d'échantillonnage et conséquences sur la fidélité des mesures physico-chimiques

Selon l'expertise du laboratoire d'analyse, nos conditions de prélèvements et conservation des échantillons n'induisent pas de biais sur les dosages de matières en suspension, de carbone organique, de cuivre, de nitrates, de phosphore total, d'orthophosphates, et de pH.

En revanche, ces conditions peuvent induire un biais sur les dosages de nitrites et d'ammonium, du fait de la présence d'air à l'intérieur des flacons, et des délais entre prélèvement et analyse. Ces derniers paramètres pourraient être sous-estimés.

5.3 Les méthodes de référence

Pour chaque paramètre et chaque fraction analysée, le laboratoire dispose d'une méthode *de référence*, décrite dans la réponse à l'appel d'offre actuellement en vigueur, qui a pris effet en janvier 2016. Ces méthodes sont décrites ici.

5.3.1 Préparation et méthodes d'analyses

5.3.1.1 Mélange et répartition

La préparation de l'échantillon à partir des flacons de 1 l est assurée par le laboratoire, en respectant la nature du flaconnage. Elle intervient dans les 24h qui suivent leur réception, hors week-end. Pour assurer une bonne transmission de l'information entre l'AREAS et le laboratoire, les instructions de mélanges et d'analyses sont fournies par l'AREAS grâce à un *bon de demande d'analyse* par échantillon. Il s'agit d'un formulaire *ad hoc* regroupant toutes les informations nécessaires au laboratoire sur une seule page. Le premier bon de demande d'analyses a été transmis en décembre 2014.

Pour permettre le dosage de chaque famille analytique, des aliquotes sont ensuite prises dans cet échantillon, comme indiqué sur la Figure 25. Ces aliquotes sont réalisées en respectant le flaconnage préconisé, et sous agitation électromagnétique. Elles sont aussitôt envoyées dans les différents services du laboratoire pour extraction et analyse.

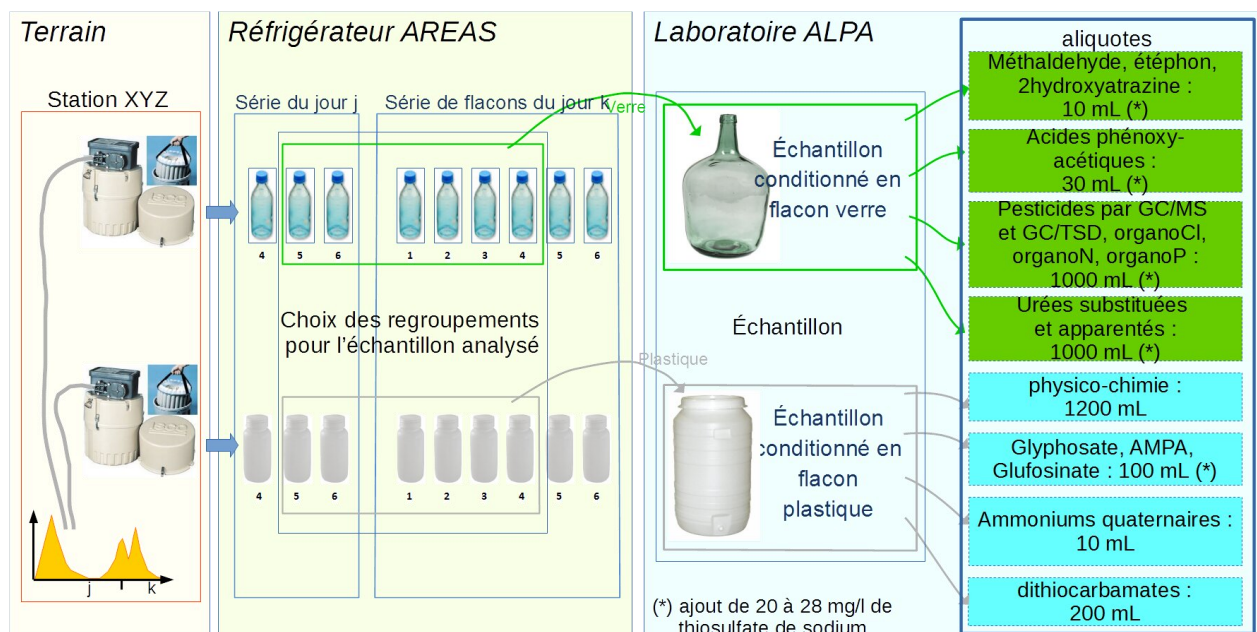


Figure 25 : composition d'un échantillon moyen et aliquotes par famille analytique

Pour une analyse sur eau brute, une aliquote est prélevée par famille analytique.

En cas d'analyse sur les phases aqueuse et particulaire de l'eau, une seule aliquote est nécessaire également, pourvu que la charge en matières en suspension soit supérieure à 500 mg/l. Chaque aliquote est filtrée sur des filtres Millipore APFC 09050 en fibre de verre sans résine, présentant une taille de pores de 1,2 µm. C'est ce même modèle de filtre qui est utilisé pour déterminer la concentration en matières en suspensions. Le filtrat est utilisé pour les analyses sur la phase aqueuse de l'eau, et le rétentat est utilisé pour les analyses sur la phase particulaire de l'eau.

Ainsi, la phase aqueuse de l'eau est assimilée à l'eau filtrée à 1,2 µm, et la phase particulaire de l'eau est assimilée aux matières en suspension retenues sur le filtre, de taille supérieure à 1,2 µm.

Le respect des flaconnages préconisés a très largement été respecté, afin d'éviter la perte de matière par adsorption sur les parois des flacons, comme le montre la colonne « % de SR analysées sur flaconnage conforme » du Tableau 15. Seuls l'AMPA et le glyphosate ont une valeur inférieure à 99 %. Les SR concernées par des analyses sur un flaconnage non conforme sont antérieures au 08/11/2007, alors qu'il n'y avait qu'un seul préleveur installé sur le site, garni de flacons en verre.

5.3.1.2 Les familles analytiques selon le laboratoire

Une famille analytique est un ensemble de molécules analysées par le même procédé. Cette définition est liée à la fraction analysée : une molécule peut être attachée à différentes familles pour des fractions différentes. Dans le Tableau 16, les familles sont désignées par leurs abréviations, qui sont détaillées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : libellé des familles analytiques définies par le laboratoire, et leurs abréviations

Libellé complet de la famille analytique selon ALPA	abréviation
2-hydroxyatrazine	2HA
Acides phénoxy acétiques et apparentés	APA a
Acides phénoxyacétiques dans les matières en suspension	APA p
Aminotriazole (Amitrole)	Amz
Ammoniums quaternaires	AmmlV
dimoxystrobine	Dms
Dithiocarbamates	CS2
Ethephon	Eth
Ethiofencarbe	Etf
Glufosinate d'ammonium	GLU
Glyphosate AMPA	GLY a
Glyphosate et AMPA	GLY p
Métaldéhyde	Meta
Pesticides Organoazotés	OrgaN a
Pesticides Organochlorés	OrgaCl a
Pesticides Organophosphorés	OrgaP a
Pesticides par GC/TSD	OrgaN p
Pesticides par GC/ECD	OrgaCl p
Pesticides par GC/MS	GC/MS
Urées Carbamates Sulfonylurées Divers LCMS	UCSD a
Pesticides par LC/MS/MS	UCSD p
Non analysée	n.a.

Le contour de ces familles analytiques est parfois contre-intuitif. Par exemple, le parathion est analysé avec les organophosphorés sur les fractions eau brute et phase aqueuse, mais avec les organoazotés sur la fraction phase particulaire de l'eau.

5.3.1.3 Extraction

L'extraction intervient dans les 48h suivant l'arrivée dans le service, soit dans les 72h suivant l'arrivée au laboratoire, hors week-end. Les tableaux suivants indiquent les méthodes d'extraction utilisées selon la fraction analysée. Pour le Tableau 5, dans le cas d'analyse de la phase aqueuse de l'eau, l'extraction est pratiquée sur le filtrat, le rétentat est utilisé pour les analyses sur la phase particulaire de l'eau, décrite au Tableau 6. Dans ces tableaux, les points d'interrogation marquent les cas en attente de confirmation par le laboratoire.

Tableau 5 : méthodes d'extraction pour les analyses sur eau brute et sur la phase aqueuse de l'eau

famille analytique	abrév.	nombre de paramètres	1 - méthode Keppel	1 - liquide/liquide	1 - SPE	1 - saponification	2 - acidification (ether éthylique + NaCl)	3 - évaporation (ROTAVAPEUR réglé sur 40°C pour descendre à 2 ou 3 ml)	4 - filtration à l'entrée du LC (fibre de verre 0,45µm)	4 - dérivation et injection SPE en ligne
Dithiocarbamates	CS2	1	X							
Glufosinate d'ammonium	GLU	1			X					X
Glyphosate AMPA	GLY a	2					X	X	X	
Aminotriazole	Amz	1							X	
Metaldéhyde	Meta	1							X	
2-hydroxyatrazine	2HA	1							X	
Ethephon	Eth	1		X					X	
Ethiofencarbe	Etf	1		X					X	
Dimoxystrobine	Dms	1		X					X	
Urées, carbamates, sulfonylurées, divers LCMS	UCSD a	87		X					X	
Acides phénoxy-acétiques et apparentés	APA a	17				X	X	X	X	
Ammoniums quaternaires	AmmIV	3			X				X	
Pesticides organochlorés	OrgaCl a	37		X						
Pesticides organoazotés	OrgaN a	22		X						
Pesticides organophosphorés	OrgaP a	3		X						
Pesticides par GC/MS	GC/MS	49		X						

Tableau 6 : méthodes d'extraction pour les analyses sur la phase particulaire de l'eau

famille chimique	abrév.	nombre de paramètres	0 - filtration fibre de verre 1,2 µm	extraction QUECHERS	extraction du filtre avec un solvant	ASE	SPE	dérivation et injection SPE en ligne
Glufosinate d'ammonium	GLU	1	X				??	??
Glyphosate AMPA	GLY p	2	X				??	??
Acides phénoxy-acétiques	APA p	17	X	X				
Ammoniums quaternaires	AmmIV	3	X		X			
Pesticides par LC/MS/MS (urées, carbamates, sulfonilurées, divers LCMS)	UCSD p	87	X			X		
Pesticides par GC/ECD (organochlorés)	OrgaCl p	36	X			X		
Pesticides par GC/TSD (organoazotés)	OrgaN p	24	X			X		
Pesticides par GC/MS	GC/MS	51	X			X		

À noter dans le Tableau 5 que trois molécules ne présentent aucune extraction spécifique, hormis la filtration à 0,45 µm imposée par l'emploi d'un chromatographe en phase aqueuse : l'aminotriazole, le métaldéhyde, et la 2-hydroxy-atrazine. Les résultats de ces dosages ont donc été affectés à la phase aqueuse de l'eau, même lorsque c'est l'eau brute qui était demandée. Cependant, parmi les résultats sur la phase aqueuse de l'eau, les résultats de ces trois molécules correspondent à une filtration plus forte : 0,45 µm au lieu de 1,2 µm pour le cas général.

5.3.1.4 Analyse proprement dite

Les deux tableaux suivants donnent le détail des méthodes analytiques de référence employées par famille analytique, selon la fraction analysée. Dans ces tableaux, les points d'interrogation marquent les cas en attente de confirmation par le laboratoire.

Tableau 7 : méthodes d'analyses pour les analyses sur eau brute et sur la phase aqueuse de l'eau

famille chimique	abrég.	nombre de paramètres	Nb param. COFRAC	les échantillons sont dopés par un étalon interne	résultat corrigé à l'aide du rendement d'extraction	libellé court de la méthode analytique	code sandre de la méthode analytique
Dithiocarbamates	CS2	1	0			colorimétrie	722
Glufosinate d'ammonium	GLU	1	0			LC/MS	640
Glyphosate AMPA	GLY a	2	2	X	X	LC/MS	640
Aminotriazole	Amz	1	0	X		LC/MS/MS	454
Metaldéhyde	Meta	1	0			LC/MS/MS	454
2-hydroxyatrazine	2HA	1	0			LC/MS/MS	454
Ethephon	Eth	1	0			LC/MS/MS	454
Ethiofencarbe	Etf	1	0			LC/MS/MS	454
Dimoxystrobine	Dms	1	0			LC/MS/MS	454
Urées, carbamates, sulfonilurées, divers LCMS	UCSD a	87	0	X		LC/MS/MS	454
Acides phénoxy acétiques et apparentés	APA a	17	12	X	X	LC/MS/MS	454
Ammoniums quaternaires	AmmIV	3	0	??		LC/MS/MS	454
Pesticides organochlorés	OrgaCl a	37	17			NF EN ISO 6468	340
Pesticides organoazotés	OrgaN a	22	12			NF EN ISO 10695	600
Pesticides organophosphorés	OrgaP a	3	2			NF EN 12918	346
Pesticides par GC/MS	GC/MS	49	14			Liq/liq - GC/MS	451

Tableau 8 : méthodes d'analyses pour les analyses sur la phase particulaire de l'eau

famille chimique	abrég.	nombre de paramètres	Nb param COFRAC	les échantillons sont dopés par un étalon interne	résultat corrigé à l'aide du rendement d'extraction	libellé court de la méthode analytique	code sandre de la méthode analytique
Glufosinate d'ammonium	GLU	1	0			LC/MS	640
Glyphosate AMPA	GLY p	2	0	X	X	LC/MS	640
Acides phénoxy-acétiques	APA p	17	0	??	X	LC/MS/MS	454
Ammoniums quaternaires	AmmIV	3	0	X		LC/MS/MS	454
Pesticides par LC/MS/MS (urées, carbamates, sulfonilurées, divers LCMS)	UCSD p	87	0	X		LC/MS/MS	454
Pesticides par GC/ECD (organochlorés)	OrgaCl p	36	0			GC/ECD	153
Pesticides par GC/TSD (organoazotés)	OrgaN p	24	0			GC/NPD	156
Pesticides par GC/MS	GC/MS	51	0			GC/MS	451

Pour les familles GLY a et p, APA a et p, les résultats sont reçus déjà corrigés par le rendement d'extraction. Les valeurs de rendement d'extraction ne sont pas disponibles.

Pour chaque paramètre, la méthode est validée pour une gamme de concentrations. Si la concentration de ce paramètre dans un échantillon est supérieure à la borne haute de sa gamme de validité, une nouvelle prise d'échantillon est faite dans l'extrait, diluée, et passée en machine pour une lecture au sein de la gamme de validité de la méthode.

Le résultat de l'analyse figurant sur le rapport correspond à une seule analyse.

5.3.2 Performance des méthodes d'analyse

Les indicateurs de performance des méthodes d'analyse dont nous disposons sont les limites de quantifications et les incertitudes. Ces valeurs sont établies une fois pour toute par le laboratoire lors du développement de la méthode, pour chaque molécule et chaque fraction. Le Tableau 17 page 71 en donne le détail pour chaque molécule. La valeur de limite de quantification (LQ), exprimée en μg par litre de solution brute, est valable pour chacune des trois fractions. Pour la phase particulaire de l'eau, afin d'obtenir une concentration en $\mu\text{g}/\text{kg}$, il est donc nécessaire de tenir compte de la concentration en matières en suspension de l'échantillon.

Parmi les 222 molécules disposant de méthodes d'analyses sur les trois fractions étudiées, on constate que :

- les incertitudes sont les mêmes sur eau brute et sur la phase aqueuse de l'eau ;
- l'incertitude moyenne est de 39 % sur la phase aqueuse, et de 45 % sur la phase particulaire ;
- 120 molécules présentent des incertitudes proches sur la phase particulaire et la phase aqueuse de l'eau (5 % de différence ou moins).

5.3.3 Contrôles qualité

Les contrôles qualité effectués par le laboratoire sont de trois ordres : blancs de procédure ou équivalent ; carte de contrôle par molécule ; contrôles sur les rendements d'extraction. Le Tableau 9 et le

Tableau 10 en donnent le détail par famille analytique et par fraction.

Dans ces tableaux, les points d'interrogation marquent les cas en attente de confirmation par le laboratoire. À ce jour, le laboratoire ne nous a apporté aucun détail sur ses pratiques de contrôles qualité sur la phase particulaire.

Tableau 9 : contrôles qualité effectués par famille analytique pour les fractions eau brute et phase aqueuse de l'eau

famille chimique	abrév.	Aucun blanc	Un blanc vaisselle par mois	Un blanc solvant tous les 30 échantillons ou à chaque série	Un blanc de procédure tous les 30 échantillons ou à chaque série	Un blanc de procédure avec un étalon interne tous les 30 échantillons ou à chaque série	Un étalon de contrôle à la LQ tous les 30 échantillons ou à chaque série (carte de contrôle)	un échantillon de contrôle (direct sans extraction) tous les 30 échantillons ou par série	un contrôle du rendement d'extraction une fois par trimestre (critère d'acceptation 40-160 %)	un contrôle du rendement d'extraction une fois par trimestre (critère d'acceptation 70-120 %)
Dithiocarbamates	CS2	X					?			
Glufosinate d'ammonium	GLU					X	?			
Glyphosate AMPA	GLY a		X	X			X			
Aminotriazole	Amz		X	X			X			
Metaldéhyde	Meta					X	?			
2-hydroxyatrazine	2HA					X	?			
Ethephon	Eth				X		?			
Ethiofencarbe	Etf				X		?			
Dimoxystrobine	Dms				X		?			
Urées Carbamates Sulfonylurées Divers LCMS	UCSD a				X		?			
Acides phénoxy acétiques et apparentés	APA a		X	X			X			
Ammoniums quaternaires	AmmIV		?	X			?			
Pesticides organochlorés	OrgaCl a		X	X			?	X	LQ	10 LQ
Pesticides organoazotés	OrgaN a		X	X			X	X	LQ	5 LQ
Pesticides organophosphorés	OrgaP a		X	X			X	X	LQ	5 LQ
Pesticides par GC/MS	GC/MS		X	X			X	X	LQ	5 LQ

Tableau 10 : contrôles qualité effectués par famille analytique pour la fraction phase particulaire de l'eau

famille chimique	abrév.
Glufosinate d'ammonium	GLU
Glyphosate AMPA	GLY p
Acides phénoxy-acétiques	APA p
Ammoniums quaternaires	AmmIV
Pesticides par LC/MS/MS (urées, carbamates, sulfonilurées, divers LCMS)	UCSD p
Pesticides par GC/ECD (organochlorés)	OrgaCl p
Pesticides par GC/TSD (organoazotés)	OrgaN p
Pesticides par GC/MS	GC/MS

En outre, une personne indépendante au sein du laboratoire est chargée de vérifier la validité des résultats analytiques livrés par les services, et de la rédaction du rapport d'analyse avant sa transmission au client. En cas de doute, elle fait procéder à une vérification des calculs, voire à une nouvelle analyse.

5.4 Évolution des méthodes dans le temps

5.4.1 Changements de méthode d'analyse

Sur la durée de l'observatoire Pesticéros, quelques changements de méthodes d'analyses se sont produits. Toutes causes confondues, et pour l'ensemble des molécules suivies, le Tableau 11 donne la proportion des analyses réalisées selon la méthode de référence, par fraction. Ainsi, 97 % des analyses ont été réalisées selon la méthode de référence.

Tableau 11 : analyses effectuées selon la méthode de référence, par fraction

	Eau brute	Phase aqueuse de l'eau	Phase particulière de l'eau	Ensemble
Nombre total d'analyses	11730	20259	19776	51765
Analysées selon la méthode de référence de 2016	92,2 %	97,3 %	99,0 %	96,8 %
Analysées selon une méthode différente	7,8 %	2,7 %	1,0 %	3,2 %

Deux sources de changement de méthode d'analyse ont pu se produire sur la durée du suivi.

- Un changement durable : le laboratoire développe une autre méthode d'analyse, qu'il juge plus fiable, et elle devient la nouvelle méthode de référence pour le paramètre concerné. Par exemple, pour le chlortoluron, l'analyse par chromatographie liquide à haute pression (HPLC, code SANDRE 377) a été abandonnée fin 2008 au profit d'une analyse par chromatographie liquide couplée à deux spectromètres de masse en tandem (LC/MS/MS, code SANDRE 454).
- Un changement ponctuel : pour un échantillon donné, la méthode de référence est inopérante (notamment en cas de matériel indisponible, ou d'effet matrice masquant le pic de la molécule recherchée), une méthode alternative est alors employée pour fournir un résultat. Par exemple, la pendiméthaline est normalement analysée par chromatographie en phase gazeuse (code SANDRE 600) sur les fractions eau brute et phase aqueuse de l'eau, et par GC/NDP (code SANDRE 156) pour la phase particulière de l'eau. Cependant, il a régulièrement été fait appel à la méthode GC/MS (code SANDRE 451) jusque début 2016 puis à la GC/MS/MS (code SANDRE 405) en avril 2016.

5.4.2 Variations de limites de quantification

Sur l'ensemble de la chronique des résultats de dosages, 92 % des résultats analytiques respectent la limite de quantification de référence, comme le montre le Tableau 12. Dans les rares cas où un résultat analytique est rendu avec une LQ supérieure à la valeur de référence de 2016 LQref, trois causes peuvent intervenir.

- Un changement de méthode peut amener une variation de limite de quantification. En effet, la limite de quantification est établie par le laboratoire lors du développement de la méthode d'analyse¹.

¹ La limite de quantification de référence pour la phase particulière de l'eau, quoique exprimée en µg/kg sec, est stable d'un échantillon à l'autre lorsqu'elle est exprimée en µg/l de l'échantillon brut.

- Dans certains échantillons, la matrice, c'est-à-dire l'ensemble des molécules organiques présentes dans l'échantillon, peut contenir en grande quantité des molécules ayant un comportement similaire à celui de molécules recherchées, masquant son signal (on parle d'effet matrice). Le laboratoire procède alors à des dilutions sur l'extrait, ce qui permet généralement de réduire cet effet. Il est alors possible de produire un résultat analytique, mais une dilution d'un facteur n provoque une augmentation de la limite de quantification du même facteur n.
- Lorsque le volume d'échantillon disponible dans les flacons est inférieur au volume minimal demandé par le laboratoire, mais que l'intérêt du ruissellement justifie une analyse (par exemple le premier ruissellement de la saison), une analyse est bien effectuée, mais la limite de quantification peut s'en trouver augmentée, en proportion de la réduction de la prise d'échantillon.

Toutes causes confondues, et pour l'ensemble des molécules suivies, le Tableau 12 donne la répartition des rapports de la limite de quantification à sa valeur de référence, selon la fraction analysée. Cependant, la fréquence de résultats présentant une limite de quantification supérieure à la valeur de référence est variable d'une molécule à l'autre. L'*effet matrice* est la cause la plus fréquente d'écart à la limite de quantification de référence, ainsi que la cause des plus grands écarts à cette référence.

Tableau 12 : nombre d'analyses par fraction, et proportion de ces analyses selon les limites de quantification relativement à la valeur de référence

	Eau brute	Phase aqueuse de l'eau	Phase particulière de l'eau	Ensemble
total	11730	20259	19776	51765
LQ ≤ LQref	80,0 %	95,3 %	94,6 %	91,6 %
LQref < LQ ≤ 2LQref	8,7 %	1,7 %	1,4 %	3,1 %
2LQref < LQ ≤ 5LQref	4,5 %	1,4 %	1,7 %	2,2 %
5LQref < LQ ≤ 10LQref	2,0 %	1,6 %	2,3 %	2,0 %
10LQref < LQ ≤ 20LQref	3,3 %	0,0 %	0,0 %	0,7 %
20LQref < LQ ≤ 200LQref	1,4 %	0,0 %	0,0 %	0,3 %

Au total, toutes fractions confondues, la moitié de ces dépassements de LQref est causée par 40 molécules parmi les 228 molécules analysées au moins une fois. Ces 40 molécules cumulent 20,4 % des analyses.

6 Création d'aménagements d'hydraulique douce sur le sous bassin versant de FDTL

6.1 Objectifs

Le sous bassin versant du *fond des tilleuls* (FDTL) a été instrumenté en 2012 dans l'objectif de pouvoir évaluer l'effet des aménagements d'hydraulique douce ou *zones tampons* (ZT), sur l'ensemble des transferts, tant en MES que pour les produits phytosanitaires.

Ainsi, au cours de la première période, pendant 5 campagnes, tous les ruissellements et transferts ont été suivis sur ce sous bassin versant sans aménagement particulier (Figure 26). Puis à l'automne 2016, des aménagements de zones tampons ont été réalisés sur le chemin de l'eau, dans les talwegs, pour réduire l'érosion, favoriser la sédimentation et la ré-infiltration des écoulements. Les campagnes 2017 et 2018 constituent donc une seconde période, avec ZT. Ainsi, l'ensemble du suivi sur les 2 périodes permettra d'évaluer comparativement les résultats de transfert avant et après aménagement des ZT, et de déduire l'effet de ces aménagements sur l'ensemble des transferts, tant en MES que pour les produits phytosanitaires.

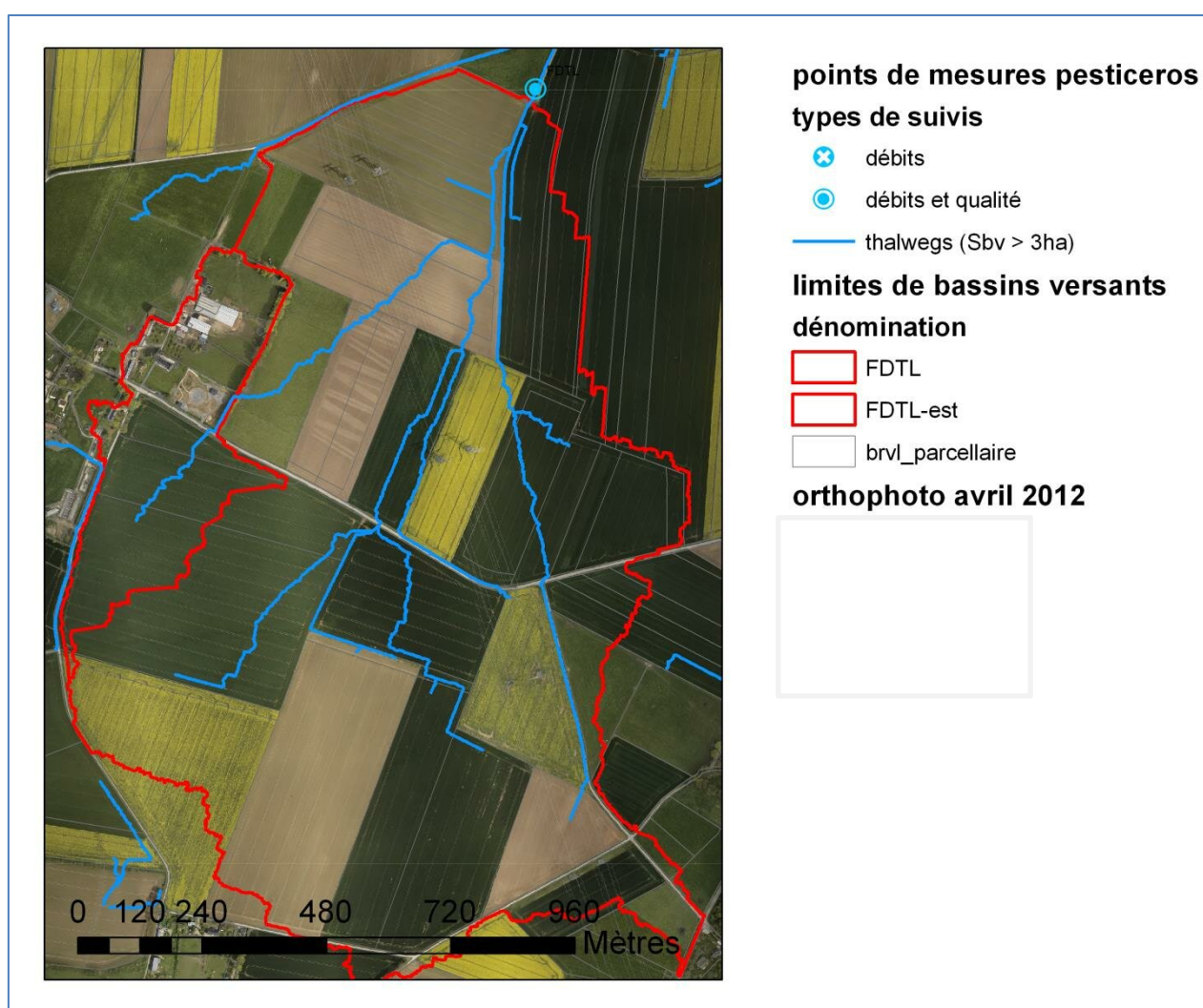


Figure 26 : Carte de localisation du sous bassin versant du fond des tilleuls (FDTL) sur ortho-photo, avec l'occupation du sol et les talwegs ou chemins de l'eau

6.2 Principes d'aménagement

La logique d'aménagement a été arrêtée en comité exécutif de juin 2015. La stratégie retenue est : **une stratégie facile à reproduire dans des contextes similaires, rapide à déployer, et avec une efficacité obtenue rapidement après implantation.**

La littérature et les premiers résultats du programme Pesticéros indiquent que l'essentiel des transferts de produits phytosanitaires n'est pas lié à l'érosion. Dans ces conditions, les principaux leviers pour réduire les transferts de produits phytosanitaires sont (1) la réduction des ruissellements, (2) l'infiltration des eaux ruisselées, (3) la création de zones tampons humides.

Compte tenu du choix des membres du comité, et selon les fonctions connues des zones tampons, seuls les bandes et chenaux enherbés, ainsi que les haies d'infiltration ont été privilégiés car ils permettent une meilleure infiltration. Cependant, l'efficacité sur l'abattement des transferts en produits phytosanitaires peut être limitée puisque ces aménagements sont à la base des solutions pour l'érosion. Pour parvenir rapidement à un aménagement cohérent et efficace sur l'ensemble du bassin versant, les travaux ont été pris en charge par l'AREAS, et les surfaces occupées ont été indemnisées. Ce point constitue une limite à la volonté d'une démarche reproductible, mais il est rendu nécessaire par le calendrier et le souci d'efficacité.

6.3 Choix des aménagements sur le SSBV de FDTL :

Le personnel de l'AREAS a réfléchi à plusieurs scénarios possibles. Une réunion a été organisée début 2016 avec les 5 agriculteurs du sous bassin versant pour leur présenter le but de cette opération, et leur demander de faire des propositions efficaces. Les membres du groupe se sont appropriés la question, et tous ensemble, ils ont fait des propositions et arrêté un programme satisfaisant allant dans le sens de l'effet recherché. C'est ce programme d'action qui a été réalisé à l'automne 2016 (Figure 27). Il s'appuie et complète des petits aménagements épars préexistants.

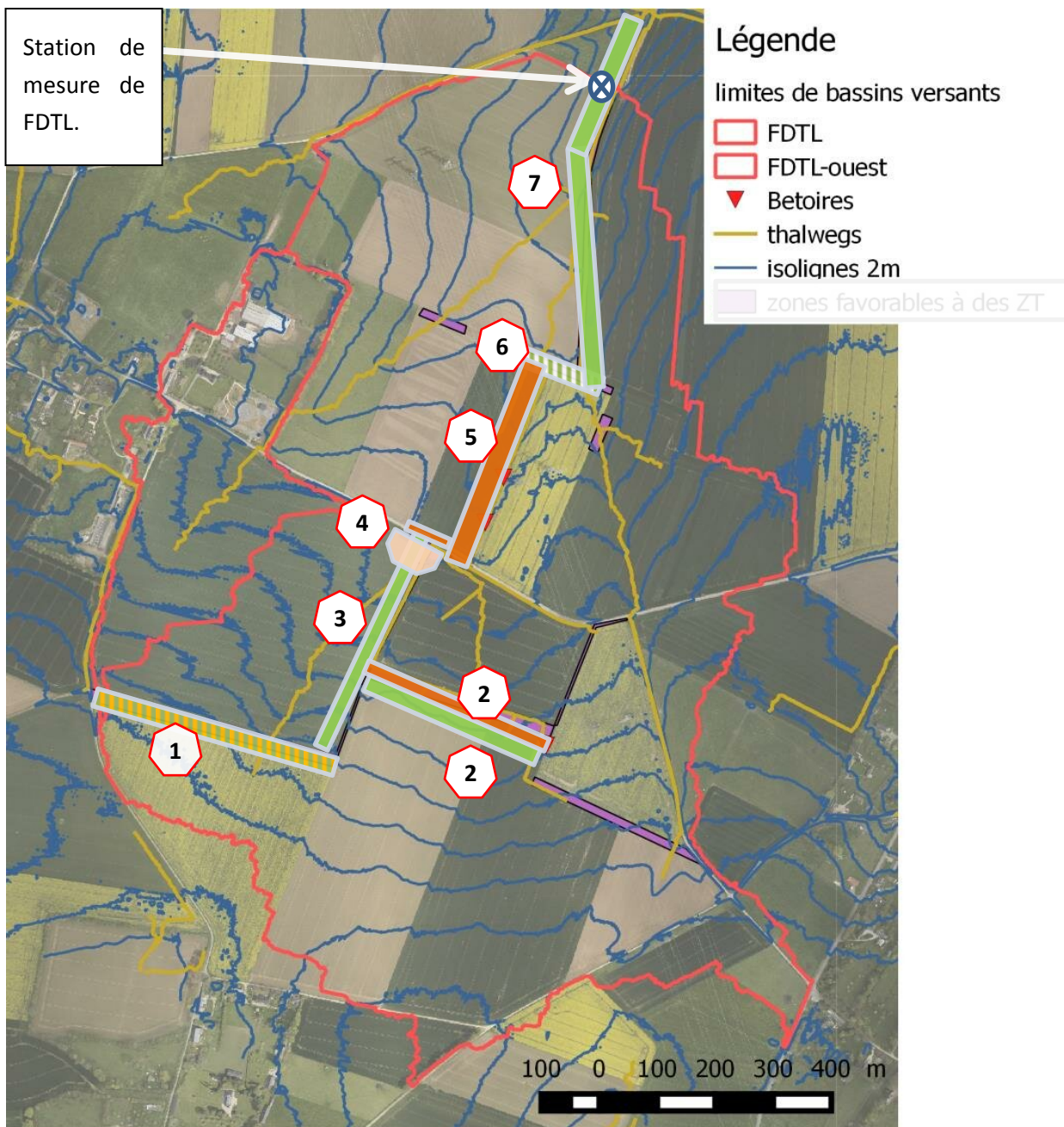


Figure 27 : localisation des zones tampons réalisées à l'automne 2016 sur le chemin de l'eau à FDTL

6.4 Présentation des aménagements de zones tampons sur le sous bassin versant FDTL.

Le Tableau 13 ci-dessous détaille les zones tampons mises en place sur le sous bassin versant visible sur la Figure 27.

Tableau 13 : Liste des aménagements réalisés et existants

N°	Aménagement réalisé	Aménagement existant
1		Bande enherbée de 3 m de large et 430 m de long, plantée de saules.
2	Bande enherbée sur 330 m de long et 5 m de large en amont du fossé de ceinturage.	Fossé de ceinturage sur 330 m de long et 2 m de large.
3	Création d'une cunette enherbée sur 230 m de long et 2 m de large. (<i>enherbement non efficace</i>)	
4	Curage et mise en herbe de la zone de dépôt sédimentaire inondable en amont de la chaussée, sur 500 m ² . (<i>enherbement non efficace</i>).	
5		Fossé ± enherbé sur 455 m de long et 2 m de large.
6	Fossé-merlon enherbé sur 6 m de large et 60 m de long.	
7	Chenal enherbé sur talweg de 6 m de large et 520 m de long en amont de la station de mesure.	

Le Tableau 14 ci-dessous présente le bilan foncier des emprises pour les aménagements d'hydraulique douce sur le chemin de l'eau.

Tableau 14 : Bilan des emprises foncières par les zones tampons à FDTL

N°	Création	Existant
1		1290 m ²
2	1650 m ²	660 m ²
3	460 m ²	
4	500 m ²	
5		910 m ²
6	120 m ²	
7	3120 m ²	
Total	5 850 m²	2 860 m²
Part du SSBV	0,60 %	

On constate que la part des aménagements d'hydraulique douce acceptés et mis en place avec et par les agriculteurs (0,6 %) reste très modeste sur le sous bassin versant, ce qui en limitera obligatoirement l'efficacité au plan de la réduction des transferts.

Les zones tampons implantées à l'automne 2016 ont été entretenues. Elles sont maintenant bien implantées. La zone 4 n'a été réalisée par l'agriculteur qu'en début d'année 2017.

Aucune donnée sensible (au sens où l'entend la CNIL) n'est collectée. L'AREAS s'engage auprès des agriculteurs à ne pas diffuser d'informations permettant de les identifier.

Les usages non agricoles ont été enquêtés au cours de l'été 2012. La proportion d'habitants ayant accepté de répondre s'est révélée faible, et les informations récoltées étaient trop peu précises pour permettre une quantification des apports. Ces enquêtes « habitants » n'ont pas été poursuivies.

7.2 Informations générales par exploitation agricole

L'enquête agricole permet d'obtenir les informations générales utiles au programme Pesticéros, pour chacune des exploitations agricoles intervenant sur le bassin versant :

- taille et orientation technico-économique de l'exploitation agricole ;
- caractéristiques du pulvérisateur ;
- modalités de stockage et de manipulation des produits phytosanitaires sur leur corps de ferme ;
- traitements de semences ;
- modes de conseils agricoles.

7.3 Données collectées à la parcelle

Parcelle par parcelle, et jour par jour, nous disposons de l'occupation du sol, des opérations de travail du sol, ainsi que des traitements phytosanitaires.

L'occupation du sol est connue dans sa succession annuelle (culture principale et les différentes intercultures). On connaît l'occupation du sol précise en tout point du bassin versant, pour n'importe quel jour de la période d'étude.

Les opérations de travail du sol (labour, semis, déchaumage, binage, etc.) sont également renseignées, ainsi que la date à laquelle elles interviennent, et les trains d'outils associés. Sont également recensées les autres opérations agricoles, telles que récolte ou apport de fumier. Les apports en engrais minéraux ne sont pas notés.

Les traitements phytosanitaires sont connus par les informations : date, produit, dose, mode d'application, parcelle.

Pour être extrêmement précis dans la base de données, l'unité géographique sous SIG n'est pas la parcelle vraie (parcelle culturale de l'année, dont les limites peuvent varier d'une campagne à l'autre au sein d'un îlot agricole), mais une partie d'un îlot agricole ayant toujours été homogène par son occupation du sol et son itinéraire technique. C'est un polygone du SIG. Les prairies sont aussi cartographiées (comme leur surface ne varie pas, ce sont des parcelles vraies). Ainsi, chaque année, la SAU est couverte par environ 180 parcelles vraies (dont une centaine de parcelles en culture annuelle) tandis que le bassin versant est couvert par environ 1200 polygones. Les routes, chemins, forêts, maisons et autres occupations du sol sont également renseignées sur le système d'information géographique

7.4 Qualité des données sur les itinéraires techniques

Les données recueillies sont proches de l'exhaustivité. Pour les campagnes de 2008 à 2014, la proportion du bassin versant BRVL sans itinéraire technique complet est comprise entre 4,9 ha et 47,2 ha, soit de 0,6 à 6 % des terres labourées selon les campagnes. Pour les campagnes 2015 et 2016, un agriculteur n'a pas répondu à notre enquête, et la proportion de terres labourées non renseignée est de 12,3 %.

Les données pour une culture sur une parcelle ne sont saisies que si l'on dispose d'informations complètes. La Figure 29 illustre ces données avec les cartes d'occupation du sol au 15 juin des campagnes 2008 à 2016.

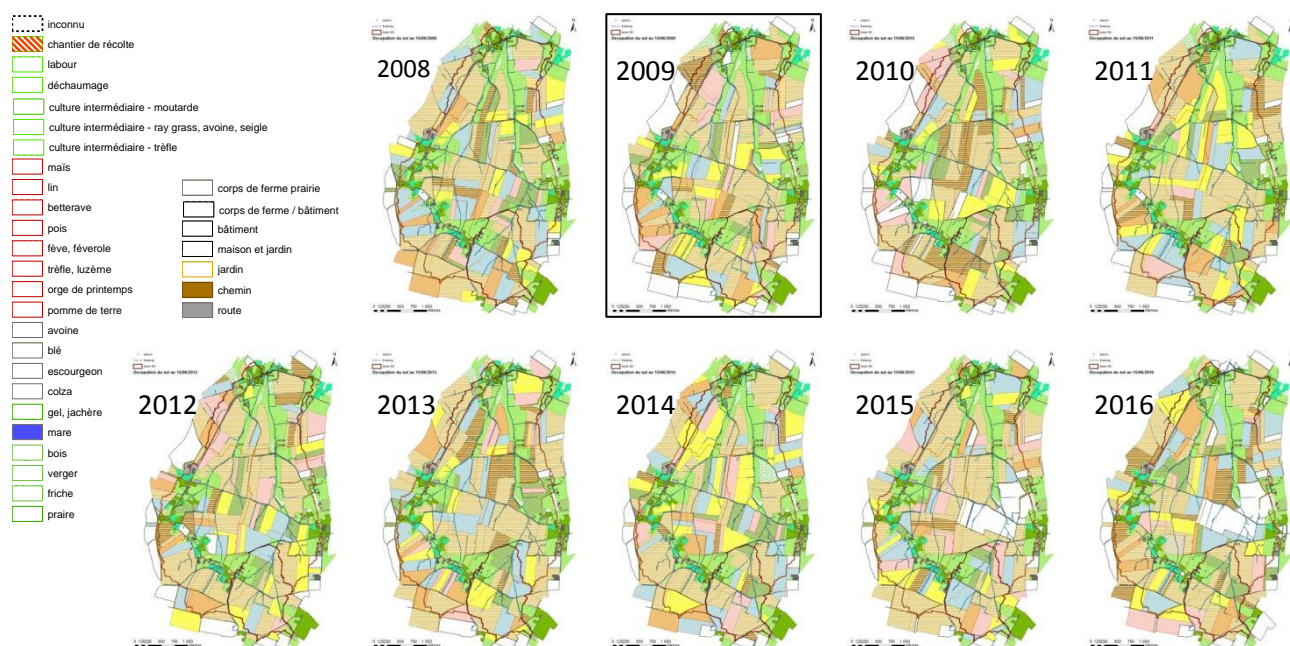


Figure 29 : cartes d'occupation du sol au 15 juin de 2008 à 2016

Une grande attention est portée à la qualité des données saisies. Ceci est justifié par la complexité des « itinéraires techniques ». Ainsi, de nombreuses vérifications de cohérence sont menées tout au long de leur saisie. Cohérence des dates d'occupation du sol, cohérence des dates des interventions mécaniques ou chimiques par rapport à l'occupation du sol, nom précis de la préparation commerciale, homologation du produit par rapport à l'occupation du sol, dose apportée par rapport à la dose homologuée, etc. En cas de doute, on se reporte au catalogue du fournisseur de l'agriculteur, à ses « habitudes » notées les années passées, ou on interroge directement l'agriculteur.

De l'avis de nos enquêteurs et des conseillers agricoles intervenant sur ce secteur, la grande majorité des agriculteurs interrogés est de bonne foi. La plupart des agriculteurs tient un cahier de traitements de façon régulière, certains sont informatisés, chez quelques-uns seul « l'agenda » est disponible. Par conséquent, la précision des dates est généralement bonne à la journée, parfois ± 2 jours, plus rarement ± 5 jours. Il en résulte que la précision des informations peut être variable d'un agriculteur à l'autre.

Pour les traitements de semences, nous avons constaté que l'information est difficile à obtenir. La majorité des agriculteurs utilise des semences certifiées, déjà traitées. Les traitements de semence sont réalisés par le fournisseur et peuvent varier d'un lot à l'autre, pour une même fonction, sans que l'agriculteur ne les note. Nous n'avons donc saisi que les traitements de semences dont nous sommes certains. Pour cette raison, dans la partie 3, il n'a pas été fait de bilan Apport/Export pour les traitements de semences, mais cela ne représente qu'une faible fraction des semis.

8 Base de données Pesticéros : un Outils de stockage, de saisie et de traitement des données

L'ensemble des informations à l'échelle du bassin versant sur les apports de produits phytopharmaceutiques, leurs transferts, et pendant plusieurs campagnes culturales, représente des données complexes et volumineuses. Pour les saisir, les stocker, et les interroger, une base de données et des interfaces spécifiques ont été développés.

8.1 Stockage des données

L'ensemble des données, qu'il s'agisse de la qualité des eaux de ruissellement, comme des apports sur le bassin versant, est stocké dans une base de données relationnelle. La Figure 30 présente une vue schématique de cette base de données et de sa structure. Chaque bloc y figure une table, ou un ensemble de tables relatif à un thème restreint, et les connecteurs rouges indiquent les relations entre ces blocs. Grâce à l'architecture postgresql/postgis, la dimension spatiale des apports et des sites de mesures y est également présente. L'annexe 3 présente le détail de cette base de données (Tableau 18).

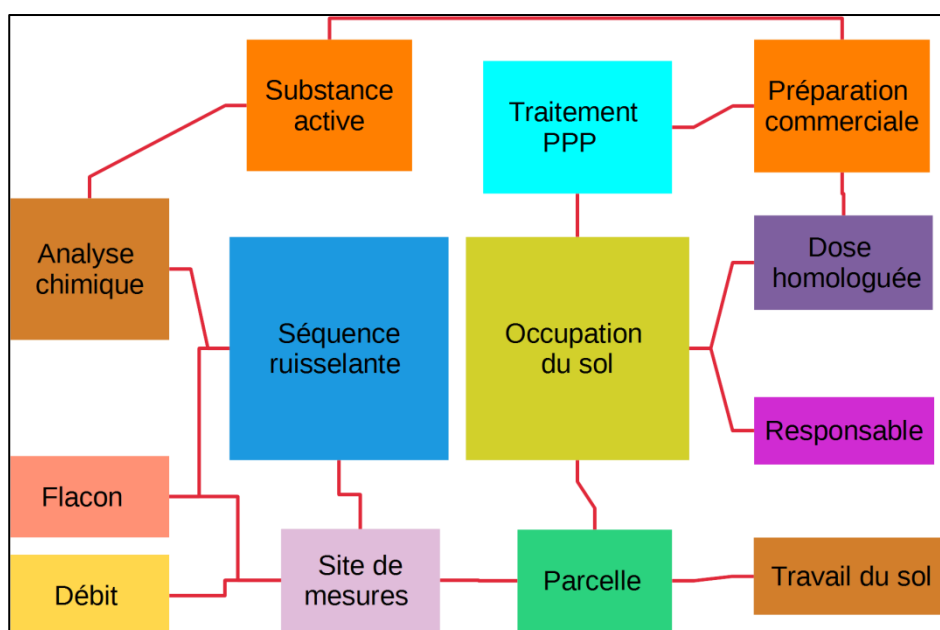


Figure 30 : schématisation de la base de données relationnelle Pesticéros

Cette base de données contient 13 blocs, 62 tables, rassemblant au total 250 champs de données. Uniquement, le bloc « Analyses chimiques » contient des dizaines de milliers de données.

8.2 Saisie et visualisation des données

Pour obtenir des données complètes et fiables, malgré leur complexité, il est essentiel de faciliter leur saisie, ainsi que leur visualisation. Plusieurs outils ont été créés pour cela.

L'outil principal consiste en une interface web. Elle permet de grandement simplifier la saisie des itinéraires techniques sur les parcelles, ce qui réduit le risque d'erreur de saisie, et garantit la cohérence des données. Cette interface permet une visualisation graphique des itinéraires techniques (Figure 31), mais aussi la consultation des rapports d'analyses chimiques, de la composition des préparations commerciales et de leurs doses homologuées, etc.

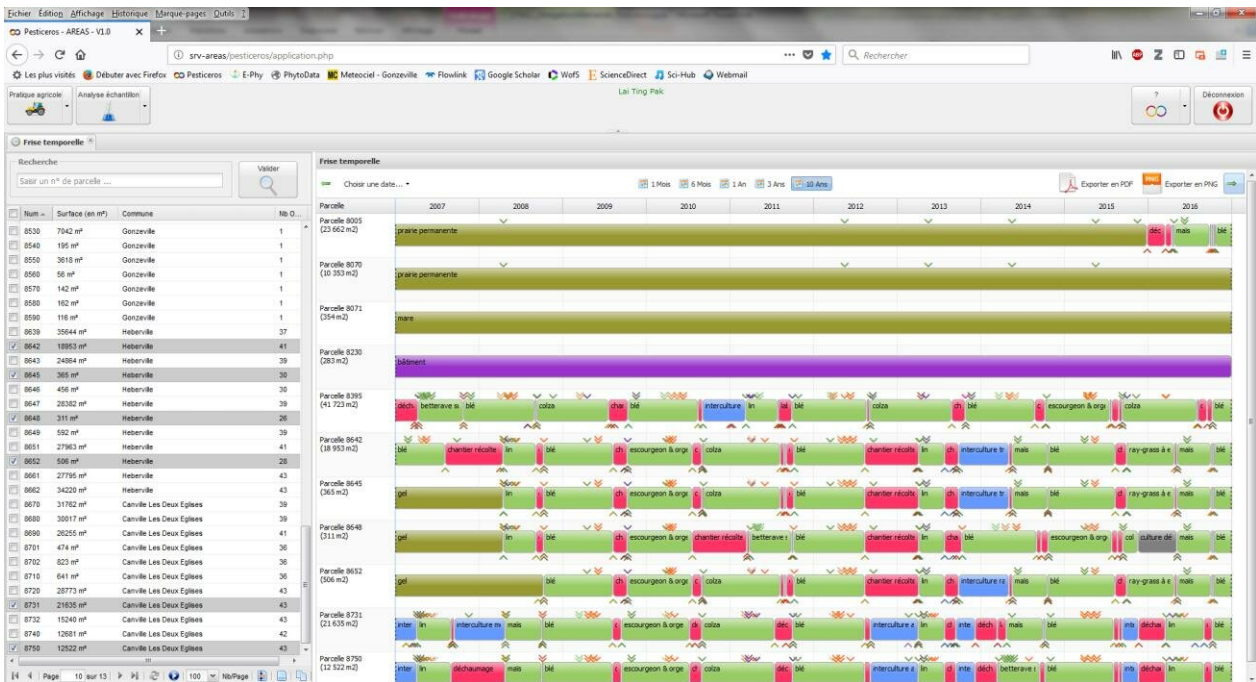


Figure 31 : visualisation de l'historique d'un ensemble de parcelles sur l'interface web Pesticeros

Pour faciliter l'analyse des transferts à l'échelle d'une crue, des scripts en pg/sql (un langage de programmation des bases de données postgresql) ont été développés, dont les résultats sont visualisables au sein d'un projet Qgis (un système d'information géographique), comme le montre la Figure 32. Pour chaque date et molécule choisie, une carte peut être produite, présentant les parcelles qui ont été traitées avant cette date, quand, et à quelle dose.

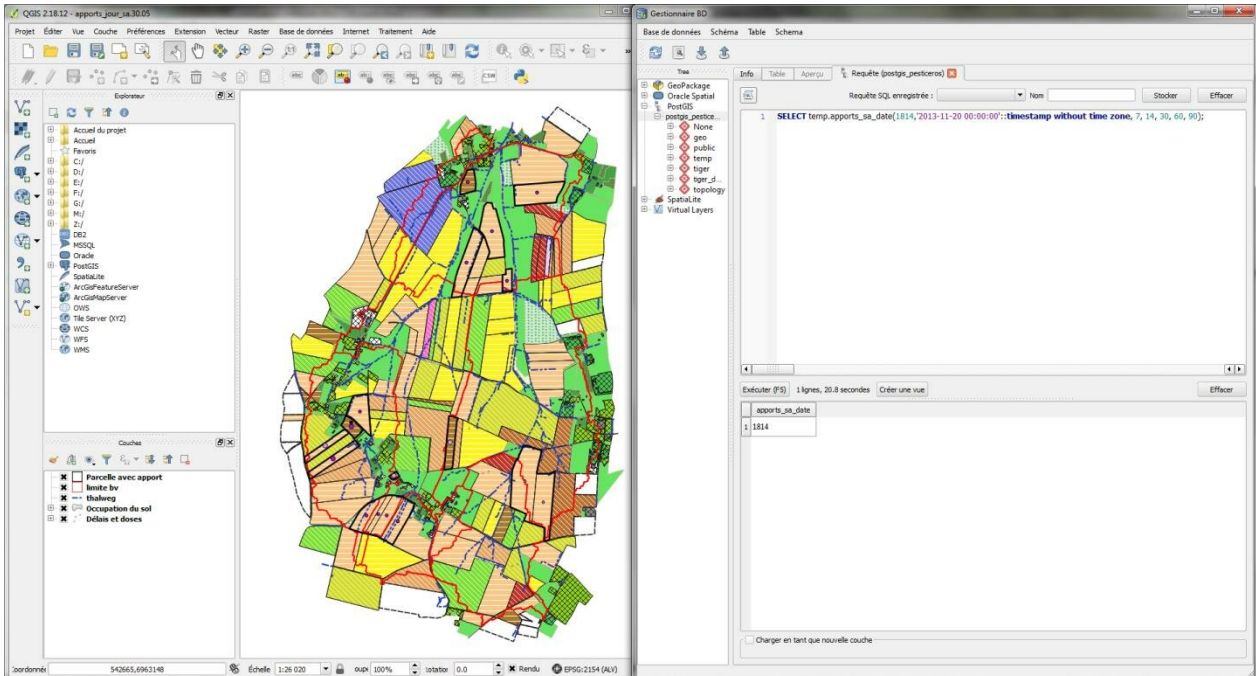


Figure 32 : visualisation spatiale des apports d'une molécule avant une date de ruissellement sous Qgis

8.3 Traitement des données

La base de données Pesticéros respecte le principe qui veut que les informations soient stockées sous leur forme la plus élémentaire, et que les données élaborées soient toujours recalculées à partir des données élémentaires, chaque fois qu'il en est besoin. Ainsi, la cohérence entre les données élaborées et les données élémentaires est garantie. Par exemple, les résultats des analyses chimiques sont stockés tels que livrés par le laboratoire : molécule, concentration, unité, et rattachés à une séquence ruisselante. Pour connaître la masse transférée au cours de cette séquence ruisselante, il faut multiplier cette concentration, présente dans le bloc « analyse chimique » de la Figure 30, par le volume du ruissellement échantillonné, présent dans le bloc « séquence ruisselante » du même schéma, en prenant soin de prendre les bons facteurs de conversion. La procédure de ce calcul peut être enregistrée, mais le résultat lui-même ne l'est pas au sein de la base de données. Il peut toutefois être exporté dans un fichier.

Les calculs de base sont effectués par un ensemble de requêtes dans un projet MS access accédant à la base de données postgresql (Figure 33). Une macro permet d'automatiser l'exécution des calculs et l'enregistrement de leurs résultats dans des fichiers texte.

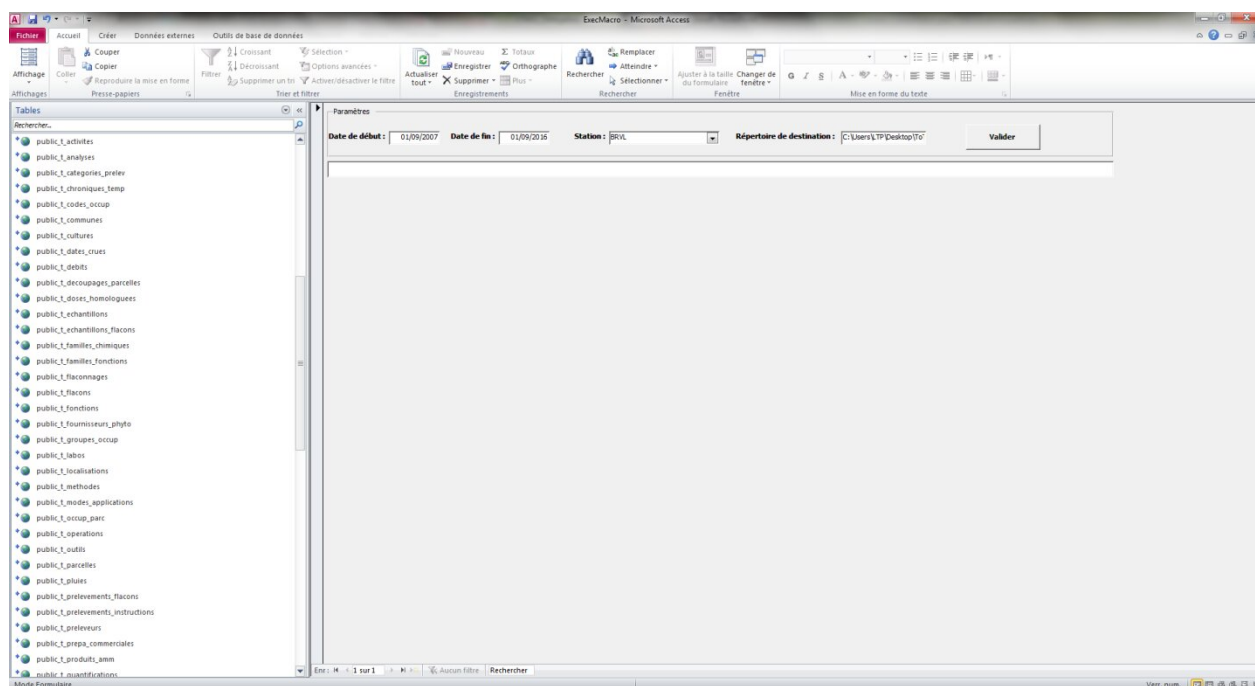


Figure 33 : saisie d'écran de l'interface MS access permettant d'accéder aux données de la base postgresql, et d'effectuer les calculs de base

Ces fichiers texte fournissent la matière à un ensemble de scripts R pour des traitements plus élaborés, et produire tableaux et graphiques (Figure 34).

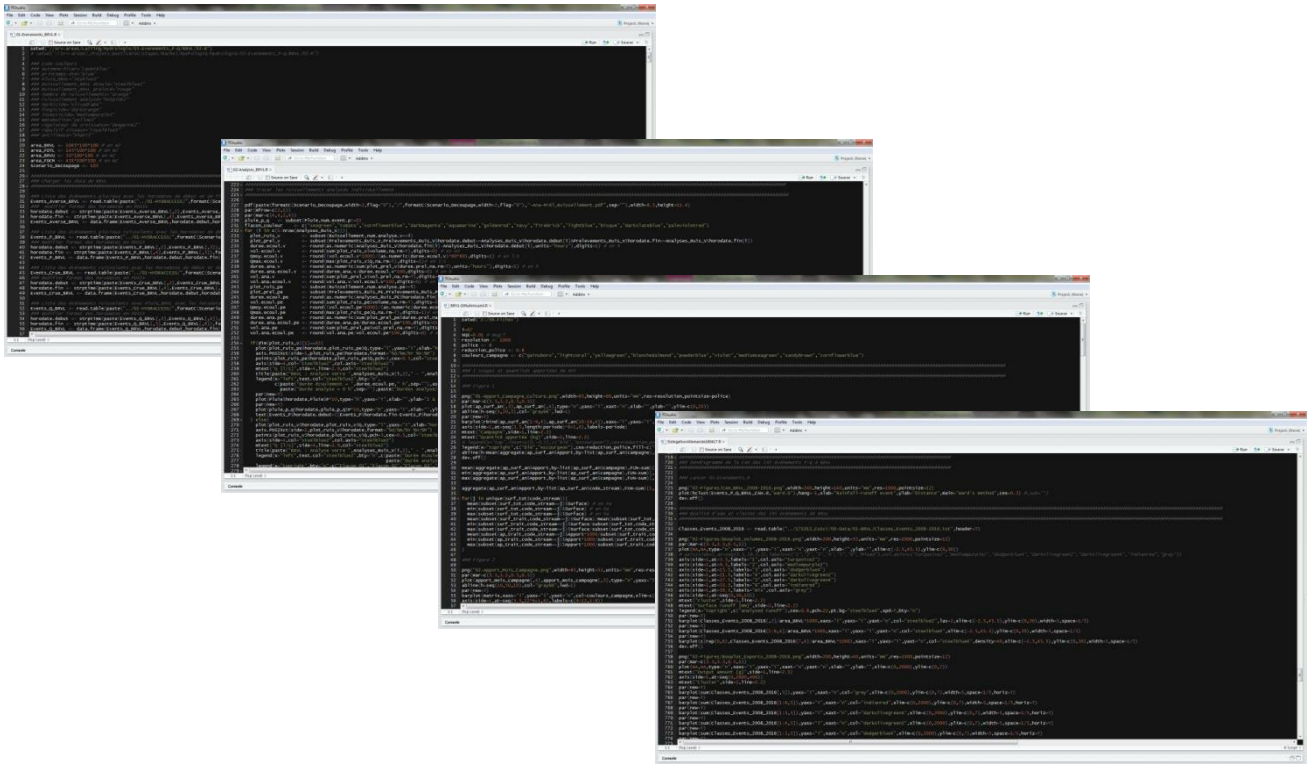


Figure 34 : divers scripts R pour automatiser les traitements, calculs, création de graphiques...

9 Annexes

Tableau 15 : liste des molécules phytopharmaceutiques et des métabolites suivis dans le cadre de Pesticéros, précisant le mois de la première analyse, et le nombre de séquences ruisselantes analysés sur les sites BRVL et FDTL au cours des campagnes 2008 à 2016

molécule	nombre de SR analysées	mois de la première analyse	flaconnage recommandé	% de SR analysées sur flaconnage conforme
2,4-D	132	09/2007	Verre	100
2,4-MCPA	132	09/2007	Verre	100
acetamipride	2	05/2016	Verre	100
acetochlore	118	05/2008	Verre	100
aclonifen	130	09/2007	Verre	100
alachlore	124	09/2007	Verre	100
aldrine	124	09/2007	Verre	100
alpha-cypermethrine	20	11/2015	Verre	100
ametryne	124	09/2007	Verre	100
amidosulfuron	112	11/2009	Verre	100
aminotriazole	133	09/2007	Verre	100
AMPA	126	09/2007	Plastique	90
anthraquinone	102	12/2011	Verre	100
atrazine	130	09/2007	Verre	100
atrazine deisopropyl desethyl	112	11/2009	Verre	100
atrazine desethyl	124	09/2007	Verre	100
atrazine hydroxy	86	11/2009	Verre	100
azoxystrobine	118	05/2008	Verre	100
benfluraline	124	09/2007	Verre	100
bentazone	132	09/2007	Verre	100
bifenox	120	09/2007	Verre	100
bifenthrine	108	05/2008	Verre	100
bitertanol	112	11/2009	Verre	100
boscalid	112	11/2009	Verre	100
bromoxynil	120	05/2008	Verre	100
carbaryl	124	09/2007	Verre	100
carbendazime	130	09/2007	Verre	100
carbetamide	112	11/2009	Verre	100
carbofuran	130	09/2007	Verre	100
carbofuran 3 hydroxy	112	11/2009	Verre	100
carboxine	102	12/2011	Verre	100
carfentrazone-ethyle	102	12/2011	Verre	100
chlordane	124	09/2007	Verre	100
chlolidazone	130	09/2007	Verre	100
chlormequat	121	05/2008	Plastique	99
chlorothalonil	130	09/2007	Verre	100
chlorprophame	114	09/2007	Verre	100
chlorpyrifos-ethyl	2	05/2016	Verre	100
chlorsulfuron	112	11/2009	Verre	100
chlorthiamide	124	09/2007	Verre	100

molécule	nombre de SR analysées	mois de la première analyse	flaconnage recommandé	% de SR analysées sur flaconnage conforme
chlortoluron	130	09/2007	Verre	100
clethodime	2	05/2016	Verre	100
clodinafop-propargyl	112	11/2009	Verre	100
clomazone	112	11/2009	Verre	100
clopyralid	119	05/2008	Verre	100
cloquintocet-mexyl	112	11/2009	Verre	100
cyanazine	124	09/2007	Verre	100
cycloxydime	12	11/2009	Verre	100
cyfluthrine	118	05/2008	Verre	100
cymoxanil	118	05/2008	Verre	100
cyperméthrine	118	05/2008	Verre	100
cyproconazole	130	09/2007	Verre	100
cyprodinil	130	09/2007	Verre	100
dalapon	12	11/2009	Verre	100
DDT et métabolites	124	09/2007	Verre	100
deltaméthrine	2	05/2016	Verre	100
desmediphame	118	05/2008	Verre	100
desmetryne	124	09/2007	Verre	100
diallate	124	09/2007	Verre	100
dicamba	132	09/2007	Verre	100
dichlorprop (acide) [2,4-DP]	132	09/2007	Verre	100
diclofop-méthyl	112	11/2009	Verre	100
dieldrine	124	09/2007	Verre	100
difenoconazole	118	05/2008	Verre	100
diflufenicanil	130	09/2007	Verre	100
diméthachlore	112	11/2009	Verre	100
diméthénamide	124	09/2007	Verre	100
diméthomorphe	118	05/2008	Verre	100
dimoxystrobine	2	05/2016	Verre	100
dinoterbe (acide)	112	11/2009	Verre	100
diquat	121	05/2008	Plastique	99
dithiocarbamates	118	05/2008	Plastique	100
diuron	130	09/2007	Verre	100
diuron deméthyl	112	11/2009	Verre	100
diuron dideméthyl	112	11/2009	Verre	100
endosulfan alpha	124	09/2007	Verre	100
endosulfan beta	124	09/2007	Verre	100
endosulfan sulfate	112	11/2009	Verre	100
endrine	116	12/2007	Verre	100
epoxiconazole	130	09/2007	Verre	100
esfenvalérate	118	05/2008	Verre	100
ethephon	85	11/2009	Verre	100
ethiofencarbe	12	11/2009	Verre	100
ethofumesate	130	09/2007	Verre	100

molécule	nombre de SR analysées	mois de la première analyse	flaconnage recommandé	% de SR analysées sur flaconnage conforme
famoxadone	2	05/2016	Verre	100
fenitrothion	118	05/2008	Verre	100
fenoxaprop-ethyl	112	11/2009	Verre	100
fenpropidine	120	09/2007	Verre	100
fenpropimorphe	130	09/2007	Verre	100
flazasulfuron	124	09/2007	Verre	100
florasulame	112	11/2009	Verre	100
fluazifop-butyl	31	12/2014	Verre	100
fluazinam	112	11/2009	Verre	100
fludioxonil	112	11/2009	Verre	100
flufenacet	31	12/2014	Verre	100
flupyrsulfuron-methyle-sodium	118	05/2008	Verre	100
fluquinconazole	112	11/2009	Verre	100
flurochloridone	124	09/2007	Verre	100
fluroxypyr	132	09/2007	Verre	100
flurtamone	112	11/2009	Verre	100
flusilazole	130	09/2007	Verre	100
flutolanil	2	05/2016	Verre	100
flutriafol	130	09/2007	Verre	100
fluvalinate	118	05/2008	Verre	100
folpel	118	05/2008	Verre	100
foramsulfuron	112	11/2009	Verre	100
glufosinate (sel d'ammonium)	119	05/2008	Plastique	100
glyphosate	134	09/2007	Plastique	90
haloxyfop	112	11/2009	Verre	100
HCH (somme)	124	09/2007	Verre	100
heptachlore	124	09/2007	Verre	100
heptachlore epoxyde endo trans	124	09/2007	Verre	100
heptachlore epoxyde exo cis	124	09/2007	Verre	100
hexachlorobenzene	124	09/2007	Verre	100
hexaconazole	130	09/2007	Verre	100
imazalil	2	05/2016	Verre	100
imazamethabenz-methyl	130	09/2007	Verre	100
imazamox	102	12/2011	Verre	100
imazaquine	112	11/2009	Verre	100
imidaclopride	124	09/2007	Verre	100
iodosulfuron-methyl	118	05/2008	Verre	100
ioxynil	132	09/2007	Verre	100
iprodione	118	05/2008	Verre	100
isodrine	114	09/2007	Verre	100
isoproturon	130	09/2007	Verre	100
isoproturon desmethyl	112	11/2009	Verre	100
isoproturon didemethyl	112	11/2009	Verre	100

molécule	nombre de SR analysées	mois de la première analyse	flaconnage recommandé	% de SR analysées sur flaconnage conforme
isoxaben	112	11/2009	Verre	100
isoxaflutole	130	09/2007	Verre	100
kresoxim-methyl	118	05/2008	Verre	100
lambda cyhalothrine	118	05/2008	Verre	100
lenacile	112	11/2009	Verre	100
linuron	118	05/2008	Verre	100
MCPP [mecoprop]	132	09/2007	Verre	100
mefenpyr-diethyl	2	05/2016	Verre	100
mepiquat (ion)	121	05/2008	Plastique	99
mercaptodimethur sulfone	118	05/2008	Verre	100
mercaptodimethur sulfoxide	118	05/2008	Verre	100
mesosulfuron-methyl	118	05/2008	Verre	100
mesotrione	118	05/2008	Verre	100
metalaxyl	118	05/2008	Verre	100
metaldehyde	113	11/2009	Verre	100
metamitron	130	09/2007	Verre	100
metazachlore	130	09/2007	Verre	100
metconazole	108	05/2008	Verre	100
methiocarb	118	05/2008	Verre	100
methoxychlore	114	09/2007	Verre	100
metolachlore	124	09/2007	Verre	100
metosulam	130	09/2007	Verre	100
metrafenone	31	12/2014	Verre	100
metribuzine	130	09/2007	Verre	100
metsulfuron-methyle	118	05/2008	Verre	100
monuron	124	09/2007	Verre	100
napropamide	112	11/2009	Verre	100
nicosulfuron	118	05/2008	Verre	100
nitrofen	12	11/2009	Verre	100
oxadiazon	80	09/2012	Verre	100
oxadixyl	124	09/2007	Verre	100
oxydemeton-methyle	130	09/2007	Verre	100
paclobutrazol	118	05/2008	Verre	100
parathion [parathion-ethyl]	114	09/2007	Verre	100
parathion methyl	112	11/2009	Verre	100
penconazole	124	09/2007	Verre	100
pencycuron	2	05/2016	Verre	100
pendimethaline	130	09/2007	Verre	100
permethrine	124	09/2007	Verre	100
phenmediphame	130	09/2007	Verre	100
picoxystrobine	112	11/2009	Verre	100
piperonyl butoxide	112	11/2009	Verre	100
pirimicarbe	130	09/2007	Verre	100
prochloraze	118	05/2008	Verre	100

molécule	nombre de SR analysées	mois de la première analyse	flaconnage recommandé	% de SR analysées sur flaconnage conforme
procymidone	112	11/2009	Verre	100
prometryne	124	09/2007	Verre	100
propachlore	12	11/2009	Verre	100
prophame	124	09/2007	Verre	100
propiconazole	130	09/2007	Verre	100
propoxur	12	11/2009	Verre	100
propyzamide	114	09/2007	Verre	100
prosulfocarbe	130	09/2007	Verre	100
prosulfuron	2	05/2016	Verre	100
prothioconazole	102	12/2011	Verre	100
pymetrozine	102	12/2011	Verre	100
pyraclostrobine	118	05/2008	Verre	100
pyrifenox	124	09/2007	Verre	100
pyrimethanil	130	09/2007	Verre	100
pyrimiphos-ethyl	12	11/2009	Verre	100
pyrimiphos-methyl	12	11/2009	Verre	100
quinalphos	12	11/2009	Verre	100
quinmerac	132	09/2007	Verre	100
quinoxifene	112	11/2009	Verre	100
quizalofop-ethyl	112	11/2009	Verre	100
sebumeton	124	09/2007	Verre	100
simazine	124	09/2007	Verre	100
simazine desethyl	124	09/2007	Verre	100
spiroxamine	112	11/2009	Verre	100
sulcotrione	118	05/2008	Verre	100
tebuconazole	130	09/2007	Verre	100
tebufenozide	12	11/2009	Verre	100
tebufenpyrad	12	11/2009	Verre	100
tebutame	124	09/2007	Verre	100
tebuthiuron	124	09/2007	Verre	100
tefluthrine	124	09/2007	Verre	100
terbumeton	124	09/2007	Verre	100
terbumeton-desethyl	112	11/2009	Verre	100
terbuthylazine	124	09/2007	Verre	100
terbuthylazine desethyl	12	11/2009	Verre	100
terbutryne	124	09/2007	Verre	100
tetraconazole	2	05/2016	Verre	100
thiamethoxam	22	08/2015	Verre	100
thifensulfuron-methyle	102	12/2011	Verre	100
triadimenol	124	09/2007	Verre	100
triallate	130	09/2007	Verre	100
triazoxide	112	11/2009	Verre	100
tribenuron-methyle	118	05/2008	Verre	100
triclopyr	132	09/2007	Verre	100

molécule	nombre de SR analysées	mois de la première analyse	flaconnage recommandé	% de SR analysées sur flaconnage conforme
trifloxystrobine	112	11/2009	Verre	100
trifluraline	130	09/2007	Verre	100
triflusulfuron-methyle	118	05/2008	Verre	100
trinexapac-ethyl	112	11/2009	Verre	100
triticonazole	102	12/2011	Verre	100
vinclozoline	124	09/2007	Verre	100

Tableau 16 : familles analytiques par molécule et par fraction

Molécule	code sandre	eau brute	phase aqueuse	phase particulière
2,4-D	1141	APA a	APA a	APA p
2,4-MCPA	1212	APA a	APA a	APA p
Acetamipride	5579	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Acetochlore	1903	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Aclonifen	1688	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Alachlore	1101	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Aldrine	1103	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
alpha-cypermethrine	1812	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
alpha-HCH	1200	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Ametryne	1104	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Amidosulfuron	2012	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Aminotriazole	1105	n.a.	Amz	n.a.
AMPA	1907	GLY a	GLY a	GLY p
Anthraquinone	2013	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Atrazine	1107	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
atrazine 2-hydroxy	1832	n.a.	2HA	n.a.
atrazine deisopropyl desethyl	1830	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
atrazine desethyl	1108	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Azoxystrobine	1951	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Benfluraline	1112	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Bentazone	1113	APA a	APA a	APA p
beta-HCH	1201	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Bifenox	1119	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Bifenthrine	1120	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Bitertanol	1529	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Boscalid	5526	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Bromoxynil	1125	APA a	APA a	APA p
Carbaryl	1463	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Carbendazime	1129	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Carbetamide	1333	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Carbofuran	1130	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Carbofuran 3 hydroxy	1805	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Carboxine	2975	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Carfentrazone-ethyle	2976	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Chlordane	1132	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Chloridazone	1133	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Chlormequat chlorure	2097	AmmIV	AmmIV	AmmIV
Chlorothalonil	1473	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Chlorprophame	1474	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Chlorpyrifos-ethyl	1083	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Chlorsulfuron	1353	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Chlorthiamide	1813	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Chlortoluron	1136	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Clethodime	2978	UCSD a	UCSD a	n.a.
Clodinafop-propargyl	2095	GC/MS	GC/MS	GC/MS

Programme PESTICEROS - Partie 2 : matériels et méthodes

Molécule	code sandre	eau brute	phase aqueuse	phase particulière
Clomazone	2017	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Clopyralid	1810	APA a	APA a	APA p
Cloquintocet-mexyl	2018	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Cyanazine	1137	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Cycloxydime	2729	UCSD a	UCSD a	UCSD p
cyfluthrine-beta	3209	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Cymoxanil	1139	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Cypermethrine	1140	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Cyproconazole	1680	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Cyprodinyl	1359	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Dalapon	2094	APA a	APA a	APA p
DDD op'	1143	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
DDD pp'	1144	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
DDE op'	1145	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
DDE pp'	1146	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
DDT op'	1147	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
DDT pp'	1148	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Deltamethrine	1149	OrgaCl a	OrgaCl a	n.a.
Desmediphame	2980	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Desmetryne	1155	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Diallate	1156	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Dicamba	1480	APA a	APA a	APA p
Dichlorprop	1169	APA a	APA a	APA p
Diclofop-methyl	1171	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Dieldrine	1173	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Difenoconazole	1905	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Diflufenicanil	1814	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Dimethachlore	2546	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Dimethenamide	1678	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Dimethomorpe	1403	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Dimoxystrobine	5748	Dms	Dms	n.a.
dinoterbe (acide)	1176	APA a	APA a	APA p
diquat (ion)	1699	AmmIV	AmmIV	AmmIV
Dithiocarbamates	2066	CS2	CS2	n.a.
Diuron	1177	UCSD a	UCSD a	UCSD p
diuron demethyl	1929	UCSD a	UCSD a	UCSD p
diuron didemethyl	1930	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Endosulfan alpha	1178	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Endosulfan beta	1179	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Endosulfan sulfate	1742	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Endrine	1181	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Epoxiconazole	1744	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Esfenvalerate	1809	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Ethephon	2093	Eth	Eth	n.a.
Ethiofencarbe	1874	Etf	Etf	Etf
Ethofumesate	1184	GC/MS	GC/MS	GC/MS

Molécule	code sandre	eau brute	phase aqueuse	phase particulière
Famoxadone	2020	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Fenitrothion	1187	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Fenoxaprop-ethyl	1973	APA a	APA a	n.a.
Fenpropidine	1700	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Fenpropimorphe	1189	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Flazasulfuron	1939	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Florasulame	2810	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Fluazifop-butyl	1825	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Fluazinam	2984	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Fludioxonil	2022	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Flufenacet	1940	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
flupyrsulfuron-methyle-sodium	2565	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Fluquinconazole	2056	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Flurochloridone	1675	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Fluroxypyr	1765	APA a	APA a	APA p
Flurtamone	2008	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Flusilazole	1194	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Flutolanil	2985	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Flutriafol	1503	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Fluvalinate	7032	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Folpel	1192	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Foramsulfuron	2806	UCSD a	UCSD a	UCSD p
glufosinate (sel d'ammonium)	2731	GLU	GLU	GLU
Glyphosate	1506	GLY a	GLY a	GLY p
Haloxyfop	2047	APA a	APA a	APA p
HCH-gamma [lindane]	1203	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Heptachlore	1197	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
heptachlore epoxyde endo trans	1749	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
heptachlore epoxyde exo cis	1748	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Hexachlorobenzene	1199	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Hexaconazole	1405	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Imazalil	1704	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Imazamethabenz-methyl	1911	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Imazamox	2986	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Imazaquine	2860	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Imidaclopride	1877	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Iodosulfuron	2563	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Ioxynil	1205	APA a	APA a	APA p
Iprodione	1206	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Isodrine	1207	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Isoproturon	1208	UCSD a	UCSD a	UCSD p
isoproturon desmethyl	2738	UCSD a	UCSD a	UCSD p
isoproturon didemethyl	2847	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Isoxaben	1672	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Isoxaflutole	1945	UCSD a	UCSD a	UCSD p

Molécule	code sandre	eau brute	phase aqueuse	phase particulière
Kresoxim-methyl	1950	UCSD a	UCSD a	UCSD p
lambda cyhalothrine	1094	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Lenacile	1406	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Linuron	1209	UCSD a	UCSD a	UCSD p
MCPP [mecoprop]	1214	APA a	APA a	APA p
Mefenpyr-diethyl	2930	UCSD a	UCSD a	UCSD p
mepiquat (ion)	1969	AmmIV	AmmIV	AmmIV
Mercaptodimethur sulfone	1803	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Mercaptodimethur sulfoxide	1804	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Mesosulfuron-methyl	2578	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Mesotrione	2076	UCSD a	UCSD a	UCSD p
metalaxyl	1706	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Metaldehyde	1796	n.a.	Meta	n.a.
Metamitron	1215	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Metazachlore	1670	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Metconazole	1879	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
methiocarb	1510	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Methoxychlore	1511	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Metolachlore	1221	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Metosulam	1912	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Metrafenone	5654	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Metribuzine	1225	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Metsulfuron-methyle	1797	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Monuron	1228	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Napropamide	1519	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Nicosulfuron	1882	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Nitrofen	1229	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Oxadiazon	1667	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Oxadixyl	1666	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Oxydemeton-methyle	1231	OrgaP a	OrgaP a	OrgaN p
Paclobutrazol	2545	UCSD a	UCSD a	UCSD p
parathion [parathion-ethyl]	1232	OrgaP a	OrgaP a	OrgaN p
parathion methyl	1233	OrgaP a	OrgaP a	OrgaN p
Penconazole	1762	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Pencycuron	1887	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Pendimethaline	1234	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Permethrine	1523	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Phenmediphame	1236	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Picoxystrobine	2669	UCSD a	UCSD a	UCSD p
piperonyl butoxide	1709	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Pirimicarbe	1528	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Prochloraze	1253	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Procymidone	1664	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Prometryne	1254	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Propachlore	1712	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Prophame	1534	UCSD a	UCSD a	UCSD p

Molécule	code sandre	eau brute	phase aqueuse	phase particulière
Propiconazole	1257	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Propoxur	1535	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Propyzamide	1414	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Prosulfocarbe	1092	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Prosulfuron	2534	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Prothioconazole	5603	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Pymetrozine	5416	UCSD a	UCSD a	UCSD p
pyraclostrobine	2576	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Pyrifenoxy	1663	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Pyrimethanil	1432	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Pyrimiphos-Ethyl	1260	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Pyrimiphos-Methyl	1261	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Quinalphos	1891	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Quinmerac	2087	APA a	APA a	APA p
Quinoxifene	2028	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Quizalofop-ethyl	2070	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Secbumeton	1262	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Simazine	1263	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
simazine Desethyl	1109	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Spiroxamine	2664	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Sulcotrione	1662	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Tebuconazole	1694	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Tebufenozide	1895	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Tebufenpyrad	1896	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Tebutame	1661	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Tebuthiuron	1542	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Tefluthrine	1953	OrgaCl a	OrgaCl a	OrgaCl p
Terbumeton	1266	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
terbumeton-Desethyl	2051	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Terbuthylazine	1268	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Terbuthylazine desethyl	2045	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Terbutryne	1269	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Tetraconazole	1660	OrgaN a	OrgaN a	GC/MS
Thiamethoxam	6390	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Thifensulfuron-methyle	1913	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Triadimenol	1280	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Triallate	1281	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Triazoxide	2990	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Tribenuron-methyle	2064	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Triclopyr	1288	APA a	APA a	APA p
Trifloxystrobine	2678	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Trifluraline	1289	OrgaN a	OrgaN a	OrgaN p
Triflusulfuron-methyle	2991	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Trinexapac-ethyl	2096	APA a	APA a	APA p
Triticonazole	2992	UCSD a	UCSD a	UCSD p
Vinclozoline	1291	GC/MS	GC/MS	GC/MS

Tableau 17 : limites de quantifications et valeurs d'incertitude par fraction

Molécule	code sandre	LQ (µg/l)	Incertain-tude eau brute	Incertain-tude phase aqueuse	Incertain-tude phase particulaire
2,4-D	1141	0,02	45 %	45 %	40 %
2,4-MCPA	1212	0,02	40 %	40 %	40 %
Acetamipride	5579	0,1	40 %	40 %	50 %
Acetochlore	1903	0,01	35 %	35 %	50 %
Aclonifen	1688	0,1	60 %	60 %	50 %
Alachlore	1101	0,01	50 %	50 %	50 %
Aldrine	1103	0,001	45 %	45 %	45 %
alpha-cypermethrine	1812	0,01	30 %	30 %	42 %
Ametryne	1104	0,02	40 %	40 %	40 %
Amidosulfuron	2012	0,005	40 %	40 %	40 %
Aminotriazole	1105	0,1	-	10 %	-
AMPA	1907	0,05	30 %	30 %	40 %
Anthraquinone	2013	0,01	40 %	40 %	50 %
Atrazine	1107	0,02	35 %	35 %	50 %
atrazine deisopropyl desethyl	1830	0,1	20 %	20 %	40 %
atrazine desethyl	1108	0,05	50 %	50 %	50 %
atrazine hydroxy	1832	0,05	-	20 %	-
Azoxystrobine	1951	0,005	40 %	40 %	35 %
Benfluraline	1112	0,05	40 %	40 %	40 %
Bentazone	1113	0,02	25 %	25 %	40 %
Bifenox	1119	0,05	35 %	35 %	50 %
Bifenthrine	1120	0,01	35 %	35 %	50 %
Bitertanol	1529	0,1	30 %	30 %	40 %
Boscalid	5526	0,01	40 %	40 %	40 %
Bromoxynil	1125	0,02	40 %	40 %	40 %
Carbaryl	1463	0,005	40 %	40 %	45 %
Carbendazime	1129	0,005	40 %	40 %	40 %
Carbetamide	1333	0,005	40 %	40 %	45 %
Carbofuran	1130	0,005	40 %	40 %	40 %
Carbofuran 3 hydroxy	1805	0,005	40 %	40 %	40 %
Carboxine	2975	0,005	40 %	40 %	30 %
Carfentrazone-ethyle	2976	0,02	30 %	30 %	35 %
Chlordane	1132	0,01	30 %	30 %	50 %
Chloridazone	1133	1	50 %	50 %	40 %
Chlormequat chlorure	2097	0,1	40 %	40 %	50 %
Chlorothalonil	1473	0,01	45 %	45 %	50 %
Chlorprophame	1474	0,005	40 %	40 %	50 %
Chlorpyrifos-ethyl	1083	0,02	30 %	30 %	50 %
Chlorsulfuron	1353	0,005	40 %	40 %	45 %

Molécule	code sandre	LQ (µg/l)	Incertitude eau brute	Incertitude phase aqueuse	Incertitude phase particulaire
Chlorthiamide	1813	0,1	25 %	25 %	50 %
Chlortoluron	1136	0,005	40 %	40 %	40 %
Clethodime	2978	0,02	40 %	40 %	-
Clodinafop-propargyl	2095	0,1	50 %	50 %	45 %
Clomazone	2017	0,01	40 %	40 %	40 %
Clopyralid	1810	0,05	30 %	30 %	40 %
Cloquintocet-mexyl	2018	0,05	30 %	30 %	40 %
Cyanazine	1137	0,02	50 %	50 %	40 %
Cycloxydime	2729	0,005	40 %	40 %	50 %
cyfluthrine-beta	3209	0,01	55 %	55 %	40 %
Cymoxanil	1139	0,03	40 %	40 %	50 %
Cypermethrine	1140	0,01	60 %	60 %	50 %
Cyproconazole	1680	0,1	40 %	40 %	35 %
Cyprodinyl	1359	0,005	40 %	40 %	50 %
Dalapon	2094	0,02	40 %	40 %	40 %
DDD 24'	1143	0,001	40 %	40 %	40 %
DDD 44'	1144	0,001	45 %	45 %	45 %
DDE 24'	1145	0,001	45 %	45 %	45 %
DDE 44'	1146	0,001	35 %	35 %	55 %
DDT 24'	1147	0,001	50 %	50 %	45 %
DDT 44'	1148	0,001	55 %	55 %	55 %
Deltamethrine	1149	0,01	50 %	50 %	50 %
Desmediphame	2980	0,02	30 %	30 %	40 %
Desmetryne	1155	0,02	30 %	30 %	41 %
Diallate	1156	0,005	30 %	30 %	45 %
Dicamba	1480	0,1	40 %	40 %	40 %
dichlorprop (acide) [2,4-DP]	1169	0,02	35 %	35 %	40 %
Diclofop-methyl	1171	0,01	40 %	40 %	40 %
Dieldrine	1173	0,001	40 %	40 %	55 %
Difenoconazole	1905	0,005	40 %	40 %	40 %
Diflufenicanil	1814	0,02	35 %	35 %	50 %
Dimethachlore	2546	0,01	40 %	40 %	40 %
Dimethenamide	1678	0,05	40 %	40 %	50 %
Dimethorphe	1403	0,005	40 %	40 %	50 %
Dimoxystrobine	5748	0,5	35 %	35 %	-
dinoterbe (acide)	1176	0,1	35 %	35 %	40 %
diquat (ion)	1699	0,1	40 %	40 %	50 %
Dithiocarbamates	2066	2,5	30 %	30 %	-
Diuron	1177	0,005	40 %	40 %	50 %
diuron demethyl	1929	0,005	30 %	30 %	40 %
diuron didemethyl	1930	0,005	40 %	40 %	40 %
Endosulfan alpha	1178	0,001	35 %	35 %	60 %

Molécule	code sandre	LQ (µg/l)	Incertitude eau brute	Incertitude phase aqueuse	Incertitude phase particulière
Endosulfan beta	1179	0,001	30 %	30 %	45 %
Endosulfan sulfate	1742	0,005	20 %	20 %	50 %
Endrine	1181	0,001	40 %	40 %	50 %
Epoxiconazole	1744	0,1	40 %	40 %	50 %
Esfenvalerate	1809	0,01	35 %	35 %	35 %
Ethephon	2093	0,01	35 %	35 %	-
Ethiofencarbe	1874	0,1	40 %	40 %	50 %
Ethofumesate	1184	0,01	35 %	35 %	50 %
Famoxadone	2020	0,1	40 %	40 %	50 %
Fenitrothion	1187	0,01	40 %	40 %	50 %
Fenoxaprop-ethyl	1973	0,1	30 %	30 %	40 %
Fenpropidine	1700	0,1	50 %	50 %	41 %
Fenpropimorphe	1189	0,01	40 %	40 %	50 %
Flazasulfuron	1939	0,005	40 %	40 %	40 %
Florasulame	2810	0,005	40 %	40 %	45 %
Fluazifop-butyl	1825	0,01	40 %	40 %	50 %
Fluazinam	2984	0,01	25 %	25 %	40 %
Fludioxonil	2022	0,005	40 %	40 %	50 %
Flufenacet	1940	0,05	40 %	40 %	50 %
flupyrsulfuron-methyle-sodium	2565	0,005	30 %	30 %	40 %
Fluquinconazole	2056	0,05	30 %	30 %	45 %
Flurochloridone	1675	0,02	60 %	60 %	40 %
Fluroxypyr	1765	0,02	40 %	40 %	40 %
Flurtamone	2008	0,005	40 %	40 %	40 %
Flusilazole	1194	0,1	50 %	50 %	40 %
Flutolanil	2985	0,005	40 %	40 %	50 %
Flutriafol	1503	0,1	40 %	40 %	40 %
Fluvalinate	7032	0,01	40 %	40 %	40 %
Folpel	1192	0,01	65 %	65 %	50 %
Foramsulfuron	2806	0,005	40 %	40 %	45 %
glufosinate (sel d'ammonium)	2731	0,1	45 %	45 %	40 %
Glyphosate	1506	0,05	35 %	35 %	40 %
Haloxyfop	2047	0,02	30 %	30 %	40 %
HCH-alpha	1200	0,001	40 %	40 %	70 %
HCH-beta	1201	0,001	50 %	50 %	60 %
HCH-gamma [lindane]	1203	0,001	50 %	50 %	50 %
Heptachlore	1197	0,001	50 %	50 %	55 %
heptachlore epoxyde endo trans	1749	0,001	40 %	40 %	40 %
heptachlore epoxyde exo cis	1748	0,001	45 %	45 %	50 %
Hexachlorobenzene	1199	0,001	55 %	55 %	60 %
Hexaconazole	1405	0,1	30 %	30 %	50 %
Imazalil	1704	0,1	40 %	40 %	50 %

Molécule	code sandre	LQ (µg/l)	Incertitude eau brute	Incertitude phase aqueuse	Incertitude phase particulière
Imazamethabenz-methyl	1911	0,1	30 %	30 %	50 %
Imazamox	2986	0,1	40 %	40 %	45 %
Imazaquine	2860	0,005	40 %	40 %	45 %
Imidaclopride	1877	0,01	40 %	40 %	40 %
Iodosulfuron	2563	0,005	40 %	40 %	35 %
Ioxynil	1205	0,02	35 %	35 %	40 %
Iprodione	1206	0,005	40 %	40 %	40 %
Isodrine	1207	0,001	40 %	40 %	50 %
Isoproturon	1208	0,005	40 %	40 %	50 %
isoproturon desmethyl	2738	0,005	40 %	40 %	40 %
isoproturon didemethyl	2847	0,005	40 %	40 %	40 %
Isoxaben	1672	0,005	40 %	40 %	35 %
Isoxaflutole	1945	0,005	40 %	40 %	40 %
Kresoxim-methyl	1950	0,005	40 %	40 %	50 %
lambda cyhalothrine	1094	0,01	20 %	20 %	50 %
Lenacile	1406	0,1	45 %	45 %	40 %
Linuron	1209	0,005	40 %	40 %	50 %
MCPP [mecoprop]	1214	0,02	30 %	30 %	40 %
Mefenpyr-diethyl	2930	0,01	40 %	40 %	50 %
mepiquat (ion)	1969	0,1	40 %	40 %	50 %
Mercaptodimethur sulfone	1803	0,005	40 %	40 %	50 %
Mercaptodimethur sulfoxide	1804	0,005	40 %	40 %	50 %
Mesosulfuron-methyl	2578	0,005	40 %	40 %	40 %
Mesotrione	2076	0,005	40 %	40 %	35 %
metalaxyl	1706	0,005	40 %	40 %	40 %
Metaldehyde	1796	1	-	20 %	-
Metamitrone	1215	0,1	40 %	40 %	35 %
Metazachlore	1670	0,02	55 %	55 %	50 %
Metconazole	1879	0,1	40 %	40 %	50 %
methiocarb	1510	0,005	40 %	40 %	50 %
Methoxychlore	1511	0,01	50 %	50 %	50 %
Metolachlore	1221	0,01	55 %	55 %	50 %
Metosulam	1912	0,005	40 %	40 %	40 %
Metrafenone	5654	0,005	40 %	40 %	40 %
Metribuzine	1225	0,02	35 %	35 %	40 %
Metsulfuron-methyle	1797	0,005	40 %	40 %	35 %
Monuron	1228	0,005	40 %	40 %	40 %
Napropamide	1519	0,005	40 %	40 %	50 %
Nicosulfuron	1882	0,005	40 %	40 %	50 %
Nitrofene	1229	0,02	35 %	35 %	50 %
Oxadiazon	1667	0,01	55 %	55 %	50 %
Oxadixyl	1666	0,005	40 %	40 %	50 %

Molécule	code sandre	LQ (µg/l)	Incertitude eau brute	Incertitude phase aqueuse	Incertitude phase particulière
Oxydemeton-methyle	1231	0,1	50 %	50 %	41 %
Paclobutrazol	2545	0,005	40 %	40 %	50 %
parathion [parathion-ethyl]	1232	0,02	35 %	35 %	50 %
parathion methyl	1233	0,02	45 %	45 %	50 %
Penconazole	1762	0,1	30 %	30 %	50 %
Pencycuron	1887	0,005	40 %	40 %	50 %
Pendimethaline	1234	0,05	50 %	50 %	50 %
Permethrine	1523	0,01	30 %	30 %	50 %
Phenmediphame	1236	0,01	30 %	30 %	50 %
Picoxystrobine	2669	0,005	40 %	40 %	40 %
piperonyl butoxide	1709	0,1	40 %	40 %	45 %
Pirimicarbe	1528	0,005	40 %	40 %	40 %
Prochloraze	1253	0,005	40 %	40 %	50 %
Procymidone	1664	0,02	40 %	40 %	50 %
Prometryne	1254	0,02	40 %	40 %	50 %
Propachlore	1712	0,01	40 %	40 %	50 %
Prophame	1534	0,01	40 %	40 %	35 %
Propiconazole	1257	0,1	40 %	40 %	45 %
Propoxur	1535	0,005	40 %	40 %	50 %
Propyzamide	1414	0,01	50 %	50 %	50 %
Prosulfocarbe	1092	0,005	40 %	40 %	50 %
Prosulfuron	2534	0,005	40 %	40 %	50 %
Prothioconazole	5603	0,1	40 %	40 %	50 %
Pymetrozine	5416	0,005	30 %	30 %	40 %
pyraclostrobine	2576	0,005	40 %	40 %	40 %
PyrifenoX	1663	0,1	15 %	15 %	40 %
Pyrimethanil	1432	0,005	40 %	40 %	50 %
Pyrimiphos-Ethyl	1260	0,02	30 %	30 %	50 %
Pyrimiphos-Methyl	1261	0,02	35 %	35 %	50 %
Quinalphos	1891	0,02	40 %	40 %	50 %
Quinmerac	2087	0,02	35 %	35 %	40 %
Quinoxifene	2028	0,05	40 %	40 %	50 %
Quizalofop-ethyl	2070	0,005	40 %	40 %	35 %
Sebumeton	1262	0,02	40 %	40 %	40 %
Simazine	1263	0,02	40 %	40 %	50 %
simazine Desethyl	1109	0,1	30 %	30 %	50 %
Spiroxamine	2664	0,01	40 %	40 %	45 %
Sulcotrione	1662	0,005	40 %	40 %	50 %
Tebuconazole	1694	0,1	50 %	50 %	50 %
Tebufenozide	1895	0,005	40 %	40 %	50 %
Tebufenpyrad	1896	0,005	40 %	40 %	50 %
Tebutame	1661	0,1	25 %	25 %	50 %

Molécule	code sandre	LQ (µg/l)	Incertitude eau brute	Incertitude phase aqueuse	Incertitude phase particulaire
Tebuthiuron	1542	0,005	40 %	40 %	40 %
Tefluthrine	1953	0,1	40 %	40 %	50 %
Terbumeton	1266	0,02	40 %	40 %	50 %
terbumeton-Desethyl	2051	0,1	40 %	40 %	50 %
Terbutylazine	1268	0,05	30 %	30 %	50 %
Terbutylazine desethyl	2045	0,01	40 %	40 %	50 %
Terbutryne	1269	0,02	45 %	45 %	50 %
Tetraconazole	1660	0,1	40 %	40 %	50 %
Thiamethoxam	6390	0,01	40 %	40 %	50 %
Thifensulfuron-methyle	1913	0,005	40 %	40 %	40 %
Triadimenol	1280	0,1	30 %	30 %	35 %
Triallate	1281	0,005	40 %	40 %	35 %
Triazoxide	2990	0,005	40 %	40 %	35 %
Tribenuron-methyle	2064	0,005	40 %	40 %	45 %
Triclopyr	1288	0,02	45 %	45 %	40 %
Trifloxystrobine	2678	0,005	40 %	40 %	35 %
Trifluraline	1289	0,03	50 %	50 %	50 %
Triflusaluron-methyle	2991	0,005	40 %	40 %	40 %
Trinexapac-ethyl	2096	0,02	30 %	30 %	40 %
Triticonazole	2992	0,01	30 %	30 %	50 %
Vinclozoline	1291	0,01	35 %	35 %	30 %

