



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

ÉCOLE DOCTORALE RP2E
UR-AFPA

THÈSE

présentée par :

Juliette GAILLARD

soutenue le : 16 décembre 2014

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Lorraine**

Discipline : Sciences agronomiques

Rôle des étangs de barrage à vocation piscicole dans la dynamique des micropolluants en têtes de bassins versants

RAPPORTEURS :

Stéphane BETOULLE

Professeur, UMR SEBIO, Université de Reims

Cécile GROSBOIS

Professeur, GÉHCO, Université François Rabelais de Tours

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Florent ARTHAUD

Maître de conférences, UMR CARRTEL, Université de Savoie

Marc BENOIT

Directeur de recherche, SAD-ASTER, INRA de Mirecourt

Jean-François MUNOZ

Directeur, Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, ANSES

Damien BANAS

Professeur, UR AFPA, Université de Lorraine (Co-directeur)

Cyril FEIDT

Professeur, UR AFPA, Université de Lorraine (Directeur)

Résumé

Rôle des étangs de barrage à vocation piscicole dans la dynamique des micropolluants en têtes de bassins versants

En Lorraine, environ 7000 ha d'étangs sont exploités pour la production piscicole. Ces étangs sont principalement des étangs de barrage construits en fond de vallée par aménagement d'une digue en travers d'un cours d'eau. Bien que généralement localisés en têtes de bassins versants hydrographiques, ces étangs comme la grande majorité des milieux aquatiques, peuvent être exposés aux micropolluants d'origine atmosphérique et agricole. Le présent travail a été consacré à la compréhension des mécanismes de transfert des micropolluants dans les étangs en mettant l'accent sur trois questions : (1) évaluer l'ampleur de la contamination métallique des étangs ; (2) évaluer l'influence des étangs sur les concentrations, le risque de toxicité et les flux de pesticides ; (3) évaluer l'importance relative des voies de transfert des PCB vers le poisson. (1) Un ensemble de sites (étangs et leurs bassins versants) (n=45) considérés comme représentatifs du contexte lorrain a été sélectionné, caractérisé (géologie, surface de l'étang et du bassin versant, occupation du sol) et la contamination métallique du compartiment sédimentaire a été évaluée. Les enrichissements calculés soulignent des contaminations généralement faibles à modérés à l'exception des étangs localisés dans la Vôge et de deux étangs localisés dans la Woëvre. Cet enrichissement est plus prononcé pour le Cd et semble être lié à la richesse du sédiment en matière organique et carbonates (perte au feu). Aucune relation n'a pu cependant être établie entre enrichissement en Cd, Cu ou Zn et occupation des sols sur les bassins versants. (2) Les concentrations d'une centaine de pesticides ont été mesurées deux fois par mois entre mars 2013 et mars 2014 en amont et en aval de trois étangs de barrage lorrains (FP0, FP1 et FP2) tandis que le débit était évalué en continu. Dans les cours d'eau de têtes de bassins versants sur lesquels s'inscrivent ces trois étangs de barrage, les concentrations les plus élevées étaient généralement réduites de plus de 90% entre l'amont et l'aval de l'étang. Les concentrations mesurées dans les cours d'eau étudiés ont été comparées avec des données de toxicité obtenues au laboratoire pour des organismes standards (algues, invertébrés, poissons) en suivant la méthode de l'unité toxique. Le risque de toxicité élevé était atténué en aval des étangs. Lorsqu'on considère les flux de pesticides, les résultats obtenus suggèrent que, selon les substances considérées, les charges en pesticides sont réduites de 10 à 100% entre l'amont et l'aval de l'étang. (3) Le transfert par voie orale de Polychlorobiphényles (PCB 138, 153, 180), depuis un sédiment contaminé où ils étaient accumulés, vers un poisson benthique (la carpe), a été étudié par la méthode de la biodisponibilité relative. Les résultats montrent que le sédiment contaminé n'a pas d'impact sur la biodisponibilité orale des trois congénères de PCB chez la carpe commune. L'effet géosorbant du sédiment, qui explique son rôle de réservoir environnemental de PCB, paraît insuffisant dans les conditions du tractus digestif de la carpe commune, pour éviter un transfert vers le poisson.

Mots clés : Etang, Micropolluants, Pesticides, Métaux, PCB, Bassin versant, Poisson, Transfert

Summary

Role of barrage fishponds in the dynamic of micropollutants in headwater streams

In the Lorraine Region, about 7,000 ha of ponds are exploited for fish production. These ponds are mainly barrage ponds built by the damming of valley streams. Although generally located in headwater streams, fishponds may be exposed to micropollutants through atmospheric deposits or agricultural inputs. The present work was dedicated to the understanding of micropollutants transfer mechanisms in freshwater fishponds focusing on three issues: (1) evaluate the extent of fishpond exposure to trace metals; (2) evaluate the influence of fishponds on concentrations, potential toxicity and mass flows of pesticides; (3) evaluate the relative importance of transfer pathways of PCBs to fish. (1) To assess the exposure of ponds to trace metals, fishponds and their watersheds ($n = 45$) considered representative of the Lorraine region were selected, characterized (geology, area of the pond, watershed, land use) and trace metal contamination of their sediment compartment was assessed. The enrichments measured were generally low to moderate with the exception of the sites located in the Vôge and two sites located in the Woëvre. Enrichment was particularly high for Cd and seemed related to the loss of ignition. No relationship between enrichment and land use could however be observed. (2) To investigate the role of fishponds in the pesticide dynamics of headwater streams, concentrations of a hundred molecules were measured twice a month between March 2013 and March 2014, upstream and downstream of three barrage fishponds (FP0, FP1 and FP2), while the flow rate was evaluated continuously. Highest pesticide concentrations were generally reduced by more than 90% between upstream and downstream location. The measured concentrations in the investigated streams were compared with laboratory toxicity data for standard test organism (algae, invertebrate, fish) under the toxic unit approach. The risk of toxicity was attenuated downstream of the ponds. When considering the flow of pesticides, the results suggest that, depending on the substances in question, 10 to 100% of the loads of pesticides are retained in fishponds. (3) The oral transfer of polychlorinated biphenyls (PCBs 138, 153, and 180) from a contaminated sediment to a benthic fish (carp) was studied by the *in vivo* relative bioavailability method. The results show that the contaminated sediment has no effect on the oral bioavailability of the three PCB congeners in common carp. The geosorbing effect of sediment, which explains its role as an environmental reservoir of PCBs, seems insufficient under the conditions of the digestive tract of the common carp, to prevent transfer to fish.

Keywords: Fishpond, Micropollutants, Pesticides, Trace metals, PCB, Watershed, Fish, Transfer

Remerciements

J'ai eu la chance d'être accompagnée et soutenue par trois encadrants, chacun avec ses propres forces et sa vision des étangs piscicoles. Merci à Damien Banas, Cyril Feidt et Marielle Thomas de m'avoir guidée pendant ces trois années. Nos discussions vont me manquer. Damien, je te suis reconnaissante de m'avoir donné les moyens de continuer à travailler sur les étangs. Merci d'avoir guidé ma compréhension de cet écosystème aquatique singulier en l'enrichissant de ta vision d'écologiste. Merci pour ton travail sur les manuscrits et tes encouragements à l'écriture. Marielle, merci d'avoir su donner une vision humaine à ces systèmes d'élevage par ton affection pour la terre, l'eau et les gens qui les cultivent. Merci d'avoir contribué à me faire connaître les forêts lorraines et les trésors qu'elle abrite. Cyril, merci pour ton accompagnement dans le développement de ma réflexion d'agronome, depuis les étangs piscicoles lorrains jusqu'aux exploitations de polyculture-polyélevage camerounaises en passant par la rizipisciculture philippine. Merci pour ton ouverture d'esprit et ton engagement.

Je remercie vivement les membres du jury, Cécile Grosbois (Professeur à l'Université François Rabelais de Tours), Stéphane Betoulle (Professeur à l'Université de Reims), Florent Arthaud (Maître de conférences à l'Université de Savoie), Marc Benoit (Directeur de recherche à l'INRA de Mirecourt), Jean-François Munoz (Directeur du Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, ANSES) d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie les institutions qui ont rendu ce travail possible. Merci à l'Agence de l'Eau Rhin Meuse, la Région Lorraine, l'Institut National de la Recherche Agronomique (Département Physiologie Animale et Systèmes d'Elevage), la Zone Atelier Moselle et le Conseil Général de Moselle. Je remercie les membres de ses institutions d'avoir accepté de suivre et d'enrichir notre réflexion au cours de ce travail. Merci à Marie Lemoine (Agence de l'Eau Rhin Meuse), Nadine Dellinger (Conseil Général de Moselle), Laurent Denis (Conseil Général de Moselle et actuellement Région Lorraine), Thibaut Glasser (Domaine de Lindre, Conseil Général de Moselle), Philippe Goetghebeur (Agence de l'Eau Rhin Meuse), Clarisse Sztuka (Conseil Général de Moselle), Nathalie Siefert (Région Lorraine).

Je remercie les personnes qui ont collaboré à ce travail. Merci beaucoup aux membres du Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (ANSES) et tout particulièrement à Virginie Boiteux, Xavier Dauchy, Caroline Hollard, Jean-François Munoz, Christelle Pallez, Laure Pasquini, d'avoir accepté de collaborer avec nous sur les pesticides et les perfluorés. Merci beaucoup pour votre sympathie, votre disponibilité et votre rigueur. C'est un vrai plaisir de travailler avec vous. Merci au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux et plus particulièrement à Jérôme Marin pour votre disponibilité et votre accueil toujours chaleureux. Je remercie les personnes qui ont accepté de partager leurs connaissances, leurs compétences et leur savoir-faire. Un grand merci à Luc Manceau (Centre de Recherche en Géographie) pour mon initiation à l'hydrologie. Merci à Béatrice Noirtin pour mon initiation aux

Systèmes d'Information Géographique. Merci aux membres du Domaine de Lindre et plus particulièrement à Dominique Bouchet, Thibault Glasser, Julien Periz, Henri Polinsky pour votre soutien et d'avoir essayé de jongler avec nos demandes parfois loufoques lors des expérimentations de terrain. Un immense merci aux agriculteurs et aux pisciculteurs d'avoir accepté de travailler avec nous. Je remercie plus particulièrement Alain L'Huillier, Hubert L'Huillier et Jean-Francis Huber pour votre aide, votre savoir-vivre et de m'avoir permis d'entrapercevoir votre savoir-faire piscicole.

Je remercie vivement tous les membres de l'Unité de Recherche Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux qui ont grandement contribué à ce travail. Merci à Guido pour ton accueil amical au sein du laboratoire. Merci à Cyril et Pascal pour votre accueil au sein des équipes « Micropolluants et Résidus dans la Chaîne Alimentaire » et « Domestication en Aquaculture ». Merci à Patricia, Catherine et Katy pour votre efficacité lors de la gestion administrative et votre sympathie. Je remercie particulièrement Catherine d'avoir su pallier à mes lacunes administratives avec patience et d'avoir rectifié le tir pour nous permettre de travailler dans les meilleures conditions possibles. J'en profite pour remercier Christine Fivet (Ecole Doctorale RP2E). Merci pour votre grande disponibilité et réactivité. Merci à Christine, Paméla, Claire pour votre aide, vos bons conseils et votre bienveillance. Merci à Christine pour ta bonne humeur et ta disponibilité. Merci à Paméla pour tes coups de main précieux sur le terrain, au laboratoire ou lors des expérimentations poissons. Merci à Claire pour ton implication dans la coordination et la sécurité de tous au laboratoire. Merci à Alain pour mon initiation à la construction des barrages, à la réparation des pannes électriques, à la conduite sur les chemins agricoles et forestiers, à la récolte des champignons, à l'expérimentation avec les poissons et au plaisir du travail bien fait ! Merci à Catherine, Stefan, Sylvain, Yves et Hervé pour les discussions scientifiques, les tuyaux bibliographiques et les aides statistiques ! Merci à Yannick, Dominique, Sylvain, Bérénice et Fabrice pour votre aide au cours de ces périodes de surveillance constante des poissons. Merci aux stagiaires qui ont mis toute la bonne volonté du monde à travailler sur les étangs. Merci à Fan, Haily, Bénilde, Isabelle et Marie. Je n'oublie pas toutes les personnes de l'ENSAIA avec lesquels j'ai pu partager des moments de joie, ou parfois de doutes. Merci à Matthieu, compagnon de cordée (ou de galère), parce qu'à plusieurs c'est plus facile de grimper (ou de ramer) ! Merci pour ton écoute et ta générosité. Merci aux anciens doctorants, Imen, Cécile, Guillemette, Agnès pour vos conseils avisés. Agnès, merci beaucoup pour ton soutien lors de ces derniers mois et vivement un autre Fish&Chips ! Courage aux autres, Sana, Marie-Laure, Elena, Maud vous y êtes presque ! Courage à Brian, déjà les mains dans les cours d'eau gelés des étangs, profite bien de ces jolis moments ! Merci à Adeline, Marion, Nicolas, Sonia et Thibault pour les bons moments passés autour d'un lac, d'un étang, d'un repas ou d'un verre. Enfin, mille mercis à Alain pour ton aide et ton soutien au cours de ces trois années, un cadeau infiniment précieux !

Merci à ma famille pour votre humanité, votre soutien et votre tendresse. Merci mes amis pour m'avoir apporté soutien, réconfort et pour m'avoir permis de m'échapper à l'occasion de week-ends ou de semaines, toujours trop courtes. Merci à Hélène, Ai Linh, Alain, Camille, Marion, Nicolas, Cécile, Sophie, Géraldine pour votre présence réconfortante et votre amitié malgré la distance. Merci à Marine pour m'avoir encouragée à donner le meilleur de moi même pour ce travail.

Je n'ai pas été aussi disponible que je l'aurai souhaité ces trois dernières années, on va se rattraper !

Noble lecteur attiré par les étangs, ne t'arrête pas là et continue ton chemin sur la digue, laisse-toi bercer par les vagues !

Valorisation scientifique des travaux de thèse

Articles

Gaillard J., Banas D., Thomas M., Fournier A., Feidt C., 2014. Bioavailability and bioaccumulation of sediment-associated PCBs to carp. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33 (6): 1324-1330.

Gaillard J., Thomas M., Iuretig A., Pallez C., Feidt C., Dauchy X., Banas D., 2015. Barrage fishponds: reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in downstream rivers. *Agriculture, Ecosystems and Environment* (soumis).

Gaillard J., Thomas M., Lazartigues A., Bonnefille B., Pallez C., Dauchy X., Feidt C., Banas D., 2015. Quantification of pesticide dissipation in a barrage fishpond collecting runoff from an agricultural catchment: field monitoring. *Environmental Science and Pollution Research* (soumis).

Communications orales

Internationales

Banas D., Lazartigues A., Thomas M., **Gaillard J.**, Masson G., Feidt C., 2012. Retention, sedimentation and discharge of contaminants from French extensive fishponds. Congrès international AQUA 2012, 2-5 septembre 2012, Prague, **Oral**.

Nationales

Banas D., Lazartigues A., Thomas M., **Gaillard J.**, Feidt C., 2012. Etangs piscicoles et contaminants : rétention, sédimentation, exportation. Colloque international avec actes Les étangs, 24-26 mai 2012, Châteauroux, **Oral**.

Banas D., Thomas M., Lazartigues A., **Gaillard J.**, Feidt C., 2012. L'étang piscicole de barrage face au bon état des masses d'eau : un rôle à élucider. Journée INRA Domestication et Système d'élevage, 30 mai 2012, Paris, **Oral**.

Banas D., Lazartigues A., Thomas M., **Gaillard J.**, Masson G., Feidt C., 2012. Etangs piscicoles extensifs : une complexité à maîtriser pour une production optimisant les services rendus. 3èmes Journées Recherche Filière Piscicole, 3-4 juillet 2012, Paris, **Oral**.

Gaillard J., Banas D., Thomas M., Feidt C., 2013. Etangs et qualité de l'eau. Journées scientifiques de la Zone Atelier Moselle et du réseau LorLux, 21-22 mai 2013, Pont-à-Mousson, **Oral**.

Banas D., **Gaillard J.**, Thomas M., Pallez C., Dauchy X., Feidt C., 2014. Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation de la contamination par les pesticides. Workshop Inter-ZA Micropolluants au sein des Zones Ateliers: Mesures, traitements et changements de pratiques, Strasbourg, 2 octobre 2014, **Oral**.

Communications affichées

Internationales

Gaillard J., Banas D., Thomas M., Lorgeoux C., Lazartigues A., Feidt C., 2012. Micropollutants dynamics in freshwater barrage fishponds in North East France (Lorraine Region). Colloque international European Pond Conservation Network, 4-8 juin 2012, Luxembourg, **Poster**.

Gaillard J., Banas D., Thomas M., Fournier A., Feidt C., 2013. Relative bioavailability of sediment-bound polychlorinated biphenyls in common carp. Colloque international Society of Environmental Toxicology and Chemistry, 12-15 mai 2013, Glasgow, **Poster**.

Nationales

Gaillard J., Bonnefille B., Thomas M., Pallez C., Feidt C., Dauchy X., Banas, D., 2014. Impact des étangs de barrage à vocation piscicoles sur les flux de pesticides : premières estimations en région Lorraine. 44^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides, 26-29 mai 2014, Schœlcher, **Poster**.

Table des matières

Résumé	i
Summary	ii
Remerciements	iii
Valorisation scientifique des travaux de thèse	vi
Table des matières	viii
Liste des tables	xii
Liste des figures.....	xiv
Liste des annexes.....	xviii
Liste des abréviations	xix

CHAPITRE I : Introduction générale - Vers une prise en compte des multiples rôles des étangs de pisciculture.....1

I. 1. Enjeux liés à la présence des étangs en têtes de bassins versants	2
I. 1. 1. Définitions et importance des têtes de bassins dans la gestion des ressources aquatiques	2
I. 1. 2. Les étangs de barrage à vocation piscicole : des surfaces singulières	4
I. 1. 3. Evolution des enjeux liés à la présence des étangs de barrage à vocation piscicole en têtes de bassins	8
I. 2. Enjeux "micropolluants" liés à la présence des étangs en têtes de bassins	12
I. 2. 1. Micropolluants potentiellement présents en têtes de bassins.....	14
I. 2. 2. Rôle des étangs dans la régulation de la qualité de l'eau	15
I. 2. 3. Bioaccumulation des micropolluants chez le poisson d'étang	15
I. 3. Démarche de la synthèse bibliographique	16

CHAPITRE II : Synthèse bibliographique - Sources, transferts et dynamiques des micropolluants : depuis le bassin versant jusqu'au poisson d'étang.....17

II. 1. Les étangs de pisciculture : un réceptacle de pollution.....	17
II. 1. 1. Origines des micropolluants présents sur les bassins versants d'étangs piscicoles.....	18
II. 1. 2. Transferts des micropolluants présents sur les bassins versants vers les étangs	24
II. 1. 3. Méthodes d'évaluation de l'exposition des étangs aux micropolluants et état de contamination des étangs lorrains	31
II. 2. Rôle des étangs dans la dynamique amont/aval des micropolluants	32
II. 2. 1. Caractéristiques des étangs propices à la modification de la qualité physico-chimique de l'eau.....	33
II. 2. 2. Processus de dissipation des micropolluants en étangs	38

II. 2. 3. Méthode d'évaluation du rôle des étangs.....	45
II. 3. Contamination du poisson d'étang	49
II. 3. 1. Processus en jeu dans la contamination du poisson d'étang	49
II. 3. 2. Importance relative des voies de transfert des micropolluants chez le poisson et facteurs de variabilité	56
II. 3. 3. Distribution des micropolluants dans les réseaux trophiques en eau douce	60
II. 4. Organisation du manuscrit.....	65
 CHAPITRE III : Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire des étangs en éléments traces.....	
III. 1 Résumé.....	68
III. 2. Introduction.....	69
III. 3. Matériels et méthodes.....	71
III. 3. 1. Zone d'étude.....	71
III. 3. 2. Prélèvements et analyses	71
III. 3. 3. Caractérisation des étangs et de leurs bassins versants	73
III. 3. 4. Calcul des facteurs d'enrichissement	73
III. 3. 5. Analyse des données	74
III. 4. Résultats et discussion	75
III. 4. 1. Teneurs en éléments traces et en éléments majeurs dans les sédiments d'étang.....	75
III. 4. 2. Variabilité spatiale des teneurs en éléments traces et en éléments majeurs dans l'étang	80
III. 4. 3. Facteurs d'enrichissement et origines potentielles des éléments traces.....	82
III. 5. Conclusion	85
III. 6. Remerciements.....	85
 CHAPITRE IV : Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation des concentrations en pesticides et du risque de toxicité associé.....	
IV. 1. Abstract.....	88
IV. 2. Introduction.....	89
IV. 3. Materials and methods	90
IV. 3. 1. Study area	90
IV. 3. 2. Sampling sites and strategy.....	91
IV. 3. 3. Quantification of pesticides in water upstream and downstream from ponds	92
IV. 3. 4. Data analysis.....	93
IV. 4. Results and discussion	95
IV. 4. 1. Pesticide occurrence, concentrations and associated risk of toxicity upstream of fishponds	95

IV. 4. 2. Spatio-temporal variability of pesticide concentrations and associated risk of toxicity upstream of fishponds	99
IV. 4. 3. Influence of barrage fishponds on pesticide occurrence and concentrations	100
IV. 4. 4. Impact of fishponds on pesticide potential toxicity	103
IV. 5. Conclusion	104
IV. 6. Acknowledgements	104
 CHAPITRE V: Rôle des étangs de barrage dans la réduction des flux de pesticides	 105
V. 1. Abstract	107
V. 2. Introduction	108
V. 3. Material and methods	109
V. 3. 1. Study area	109
V. 3. 2. Site selection and characterization	109
V. 3. 3. Sampling and stream flow measurement	111
V. 3. 4. Pesticide analysis	111
V. 3. 5. Pesticide selection	113
V. 3. 6. Calculation of pesticide load reduction	114
V. 4. Results and discussion	115
V. 4. 1. Hydrological context	115
V. 4. 2. Pesticide selection	117
V. 4. 3. Pesticide loads	118
V. 4. 4. Removal efficiencies	121
V. 5. Conclusion	122
V. 6. Acknowledgements	123
 CHAPITRE VI: Biodisponibilité relative des PCB présents dans un sédiment chez la carpe commune	 124
VI. 1. Abstract	126
VI. 2. Introduction	127
VI. 3. Materials and Methods	128
VI. 3. 1. Contaminated matrices	130
VI. 3. 2. Feed preparation	131
VI. 3. 3. Fish care and sampling	132
VI. 3. 4. Extraction and instrumental analyses	133
VI. 3. 5. Statistical analyses and data treatment	133
VI. 4. Results and discussion	135

VI. 4. 1. Contaminating matrices and experimental diets	135
VI. 4. 2. Fish performance	135
VI. 4. 3. Dose-response curves	136
VI. 4. 4. Relative bioavailability	137
VI. 4. 5. Environmental implications	137
VI. 5. Conclusion	138
VI. 6. Acknowledgments	138
 CHAPITRE VII : Conclusion générale.....	 139
VII. 1. Rappel des principaux résultats obtenus.....	140
VII. 1. 1. Présence des micropolluants dans les étangs piscicoles en têtes de bassins.....	140
VII. 1. 2. Rôle des étangs dans la régulation de la qualité de l'eau	141
VII. 1. 3. Bioaccumulation des micropolluants dans le poisson d'étang	141
VII. 2. Traiter la problématique du rôle des étangs à la bonne échelle spatiale et temporelle....	142
VII. 2.1. L'étang et les échelles spatiales : un plan d'eau en relation étroite avec son bassin versant	142
VII. 2. 2. L'étang et les échelles temporelles : des cycles saisonniers associés à des variations irrégulières et temporaires.....	145
VII. 3. Méthodes d'évaluation du rôle des étangs sur la qualité de l'eau.....	146
VII. 3. 1. Etude des compartiments abiotiques	147
VII. 3. 2. Etude des compartiments biotiques	149
VII. 4. Bilan et perspectives	149
Bibliographie.....	151
Annexes	i

Liste des tables

CHAPITRE I

Table 1.1.	Surface en eau exploitée et production issue de la pisciculture d'étang (Zones Humides Infos, 1998 ; Le Quéré et Marcel, 1999).....	7
Table 1.2.	Classification des services écosystémiques (Blayac et al., 2014 ; De Groot et al., 2007 ; Haines-Young et Potschin, 2011).....	9
Table 1.3.	Substances réglementées dans l'eau par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et dans le poisson destiné à la consommation humaine (Union Européenne, 2000, 2006, 2008, 2013).....	13

CHAPITRE II

Table 2.1.	Teneurs moyennes (mg/kg) en éléments traces de différents matériaux parentaux de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 2010 ; Taylor et McLennan, 1995).....	21
Table 2.2.	Intervalle (minimum-maximum) des teneurs ($\mu\text{g/g}$) en éléments traces dans différents engrais et teneurs habituellement mesurées dans les sols (Senesil et al., 1999).	22
Table 2.3.	Emissions naturelles et anthropogéniques de quelques éléments traces dans l'atmosphère et importances des émissions anthropiques par rapport aux émissions naturelles (dernière colonne) à l'échelle mondiale (Pacyna et Pacyna, 2001).....	24
Table 2.4.	Quelques exemples de valeurs de constantes d'équilibre pour les micropolluants organiques (Allison et Allison, 2005 ; European Chemicals Agency, 2008 ; INERIS, 2012 ; Li et al., 2003 ; Mackay, 2000 ; Sinkkonen et Paasivirta, 2000 ; Université d'Hertfordshire, 2014).	27
Table 2.5.	Caractéristiques principales des zones humides artificielles recensées dans la littérature	34
Table 2.6.	Rôles des macrophytes en zones humides artificielles (d'après Brix, 1997).....	36
Table 2.7.	Adsorption et phytoextraction de Cu et Ni dans une zone humide artificielle (Lee et Scholz, 2007).	42
Table 2.8.	Propriétés de partage entre l'eau et l'air pour une sélection de micropolluants organiques (Université d'Hertfordshire, 2014 ; Mc Kay, 2001 ; Li et al., 2003).	43
Table 2.9.	Tabulation des temps de dissipation (DT50) pour une sélection de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques (Université d'Hertfordshire, 2014 ; Sinkkonen et Paasivirta, 2000).	44
Table 2.10.	Taux de rétention (R) mesurés en zones humides artificielles et références (d'après O'Geen et al., 2010).....	48
Table 2.11.	Facteurs de bioconcentration et de bioaccumulation pour quelques micropolluants organiques (Arnot et Gobas, 2006 ; Li et al., 2003 ; National Library of Medicine, 2014 ; Université d'Hertfordshire, 2014).....	58

CHAPITRE III

Table 3.1.	Teneurs en éléments traces dans les sédiments d'étangs lorrains et valeurs de comparaison.	75
Table 3.2.	Teneurs en éléments traces métalliques dans les sédiments d'étangs piscicoles et comparaison avec des valeurs de toxicité (Allen Burton, 2002).....	76
Table 3.3.	Résultats de l'analyse en composantes principales : coefficient de corrélation des variables actives (éléments traces métalliques) et illustratives (teneurs en éléments majeurs, perte au feu) avec les composantes 1, 2 et 3.	77
Table 3.4.	Résultats des tests de comparaison de moyennes entre Amont (AM) et Aval (AV) ; Rive droite (RD) et Rive gauche (RG) et Etangs.	81

Table 3.5.	Facteurs d'enrichissement (Equation 1) pour les 45 étangs étudiés, proportion anthropique (Equation 2) et occupation du sol sur les bassins versants (A : zones agricoles ; Pr : prairies permanentes ; F : forêts ; SE : surfaces en eau et zones humides)....	84
-------------------	---	----

CHAPITRE IV

Table 4.1.	Summary of catchment and pond characteristics.....	92
Table 4.2.	Risk assessment procedure for the evaluation of the toxicological relevance of pesticide retention by fishponds.....	95
Table 4.3.	Detection frequencies, limits of quantification, quantification frequencies, median, mean, maximum concentrations, and maximum predicted toxicities, for the most frequently detected pesticides (detection frequency > 10%) upstream of the three investigated fishponds.....	98
Table 4.4.	Influence of fishponds on pesticide concentrations and potential toxicity measured in headwater streams.....	102

CHAPITRE V

Table 5.1.	Land uses on the three studied catchments of FP0, FP1 and FP2. Data refers to the surface area (in regular characters) and to the corresponding percentage of the watershed area (in brackets).....	111
Table 5.2.	Selected physico-chemical properties of the studied pesticides obtained from the Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environmental Research Unit (AERU) at the University of Hertfordshire.....	113
Table 5.3.	Water management and hydraulic data.....	116
Table 5.4.	Selection of the studied pesticides based on the criteria presented in Figure 5.2. The selected pesticides are in bold character. Results for all analyzed compounds can be found in the supporting information.	118
Table 5.5.	Quantities applied, load estimates of dissolved pesticides.....	121

CHAPITRE VI

Table 6.1.	Reported logarithm of octanol/water ($\log K_{ow}$), organic carbon/water ($\log K_{oc}$) and activated carbon/water ($\log K_{AC}$) partition coefficients for selected PCBs.	130
Table 6.2.	Formulation, contamination levels, and distribution profiles of PCB congeners in experimental diets.	131
Table 6.3.	Statistical parameters associated with the linear response of the PCB congener concentrations in muscle (ng/g fat) to the PCB congener concentrations in experimental diets (ng/g fat) originating from contaminated oil or sediment presented in Figure 5.2.....	136

CHAPITRE VII

Table 7.1.	Séparations physiques, chimiques et biologiques des micropolluants au sein des systèmes aquatiques.....	146
-------------------	---	-----

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure 1.1.	Représentation schématique des cours d'eau, plans d'eau et zones humides en têtes de bassins versants.	2
Figure 1.2.	Position des étangs par rapport aux cours d'eau (d'après Food and Agriculture Organization, 1984).	5
Figure 1.3.	Décomposition schématique d'un cycle de production piscicole en étang de barrage (d'après Banas, 2001).	6
Figure 1.4.	Les principales régions d'étangs et de production de poisson d'étang en France (Zones Humides Infos, 1998 ; Le Quéré et Marcel, 1999 ; carte d'après Bartout et Touchart, 2013).	7

CHAPITRE II

Figure 2.1.	Quelques traits de la géologie, de la lithologie et de la géographie physique de Lorraine et localisation des principales zones d'étangs (<i>e.g.</i> , Woëvre, Pays des étangs) (Ngo H., 2013).	19
Figure 2.2.	Sources potentielles de micropolluants sur les bassins versants d'étangs piscicoles.	20
Figure 2.3.	Itinéraires techniques pour les principales cultures présentes en Lorraine (en gris : déroulement, fertilisation, régulateurs de croissance ; en vert : herbicides ; en bleu : fongicides ; en rouge : insecticides / molluscicides) (d'après les informations fournies par les agriculteurs sur les bassins versants agricoles étudiées dans le cadre de ce travail de recherche).	23
Figure 2.4.	Caractéristiques des écoulements superficiels sur les bassins versants hydromorphes de fond de vallée.	25
Figure 2.5.	Diagramme circulaire de la distribution des flux annuels d'éléments traces à Chesterville Branch (Maryland) entre phase particulaire dans les écoulements directs (stormflow/particulate) (marron), phase particulaire dans les écoulements de base (baseflow/particulate) (orange), phase dissoute dans les écoulements directs (stormflow/dissolved) (bleu marine) et phase dissoute dans les écoulements de base (baseflow/dissolved) (bleu clair)(Miller et al., 2003).	29
Figure 2.6.	Flux de pesticides à l'échelle de bassin versant de 210 ha (a,b,c,d,e,f) et 46 ha (g,h,i). (A) Précipitations, (B) Débit, Concentrations en atrazine (C), dimethenamid-p (D) et métolachlore (E) et charges cumulées en herbicides à l'exutoire du bassin versant (F). Les prélèvements sont asservis au temps (point) ou au débit (ligne). L'événement pluvieux n°6 (export majeur) est surligné en gris (Leu et al., 2004). Débit (en bleu) et concentrations (en rouge) en isotroturon (G), metazachlore (H) et epoxyconazole (I) obtenus à partir de prélèvements asservis au débit (Passeport, 2010).	30
Figure 2.7.	Décomposition schématique d'un cycle de production piscicole en étang de barrage en fonction de son impact sur l'écoulement de l'eau.	33
Figure 2.8.	Processus en jeu dans la dissipation des micropolluants en zone humide.	38
Figure 2.9.	Nature et gammes de tailles de ligands organiques et inorganiques dans l'environnement (d'après Buffle et al., 1992).	39
Figure 2.10.	Corrélation entre éléments traces et éléments majeurs dans le sédiment de 20 lacs canadiens (El Bilali et al., 2002).	39
Figure 2.11.	Réactions simplifiées de dégradation de la matière organique selon le modèle de Froelich (1979) dans les sédiments (d'après Schulz et Zabel, 2000).	40

Figure 2.12.	Installations pour la mesure de débit et de concentration dans les ruisseaux. a) Seuil en V ; b) ruisseau à sec où l'on voit l'installation de la sonde piézzométrique (mesure de hauteur d'eau) et le tuyau de prélèvement automatique ; c) Cabane avec l'enregistreur de données, le préleveur automatique et leur alimentation.	47
Figure 2.13.	Schéma général du devenir des micropolluants dans l'organisme (Amiard, 2011).	50
Figure 2.14.	Prise en charge des éléments trace métalliques à travers la membrane cellulaire (i) diffusion passive pour les complexes métalliques neutres et lipophiles (MLn) ; (ii) transport facilité pour les cations (M^{Z+}) ; (iii) transport facilité d'un complexe anionique (M^{Z-}) impliquant un transport d'anions relativement peu sélectif (transport « accidentel » de l'anion et du métal qui y est associé) (Pelletier et Campbell, 2008).	51
Figure 2.15.	Représentation schématique des concepts de bioaccessibilité et de biodisponibilité. A (relargage de composés récalcitrant vers un état plus labile), B (complexation, sequestration, vieillissement), C (transport vers la membrane biologique), D (solubilisation à proximité des surfaces respiratoires ou dans le tube digestif), E (absorption à travers la membrane biologique), F (distribution et métabolisation), G (excrétion) (d'après Semple et al., 2004).	51
Figure 2.16.	Distribution des éléments traces métalliques chez la carpe. Les groupes associés à des lettres différentes sont significativement différents. (Čelechovská et al., 2007).	54
Figure 2.17.	Patron de distribution des PCB dans différents organes a) chez des espèces d'eau douce non prédatrices (carpe commune, brème commune, carassin, brème bordelière) et b) prédatrices (perche fluviatile, brochet, sandre, silure glane) (Brázová et al., 2012).	55
Figure 2.18.	Processus de biotransformation chez le poisson. Les réactions de phase I ajoutent ou révèlent des groupes fonctionnels polaires. Les réactions de phase II conjuguent les micropolluants ou leurs métabolites primaires à des substances endogènes. En général, les deux types de réactions conduisent à la formation de molécules plus hydrophiles que la molécule mère.	56
Figure 2.19.	Détermination des facteurs de bioconcentration pour a) l'atrazine et b) le chlorpyrifos chez le poisson zèbre (<i>Danio rerio</i>) (El Amrani et al., 2012).	57
Figure 2.20.	Représentation simplifiée du modèle biodynamique de Luoma et Rainbow (2005). Les termes sont définis dans le texte.	59
Figure 2.21.	Bioaccumulation prédite et observée pour le Sélénium (A) et le Cadmium (B) en considérant le vecteur alimentaire et le vecteur aqueux () ou le vecteur aqueux uniquement () (Luoma et Rainbow, 2005).	60
Figure 2.22.	Représentation schématique du réseau trophique en étang de pisciculture (Schlumberger et Girard, 2013 ; Angélibert et al., 2013).	61
Figure 2.23.	Description d'un réseau trophique dans un écosystème d'eau douce basée sur des analyses d'isotopes stables du carbone ($\delta^{13}C$) et de l'azote ($\delta^{15}N$) : un lac au sud ouest de la Finlande. Perche (<i>Perca fluviatilis</i>), gardon (<i>Rutilus rutilus</i>), sandre (<i>Sander lucioperca</i>), brochet (<i>Esox lucius</i>), brème (<i>Abramis brama</i>), rotengle (<i>Scardinius erythrophthalmus</i>), brème bleu (<i>Abramis ballerus</i>), aspe (<i>Aspius aspius</i>), aselle (<i>Asellus aquaticus</i>), anodonte (<i>Anodonta anatina</i>), moule d'eau douce (<i>Unio pictorum</i>), planorbe (<i>Planorbis sp.</i>), larve d'éphéméroptère (<i>Ephemeroptera sp.</i>) (Figueiredo et al., 2014).	62
Figure 2.24.	Relations entre teneurs en éléments traces et niveau trophique (estimé par $\delta^{15}N$) dans des étangs d'eau douce du delta de la Rivière des Perles pour différents groupes : zooplancton, mud carp (<i>Cirrhinus molitorella</i>), carpe de roseau (<i>Ctenopharyngodon idella</i>), carpe à grosse tête (<i>Hypophthalmichthys nobilis</i>), perche chinoise (<i>Siniperca chuatsi</i>) (Cheng et al., 2011, 2013a, 2013b).	63

CHAPITRE III

Figure 3.1.	Carte géologique de la Lorraine (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), localisation des étangs sélectionnés pour l'étude et des points de mesure du RMQS.....	71
Figure 3.2.	Localisation des points de prélèvement de sédiment en étang : RDAM (rive droite en amont), RGAM (rive gauche en amont), RDAV (rive droite en aval), RGAV (rive gauche en aval).....	72
Figure 3.3.	Représentation des teneurs en éléments traces, en éléments majeurs et en matière organique (perte au feu) selon trois composantes dans une ACP.	78
Figure 3.4.	Relations entre éléments traces et éléments majeurs.....	79
Figure 3.5.	Gamme de variation des facteurs d'enrichissement en éléments traces dans les sédiments d'étangs piscicoles en Lorraine.	80
Figure 3.6.	Variabilité spatiale des facteurs d'enrichissement (EF) des éléments traces dans les sédiments d'étangs lorrains.....	83

CHAPITRE IV

Figure 4.1.	Location of the study areas (a: France, b: Lorraine Region, c: Headwaters of the Seille River catchment) and land uses in the catchments with the sampling locations (d).	91
Figure 4.2.	Presentation of spatial and seasonal trends of pesticide concentrations and predicted toxicities in respect to the pesticide application periods for the three studied sites (FP0, FP1, FP2). Sum of pesticide concentration per sample, individual concentrations (selection of pesticides with the highest concentrations), maximum toxic units (mTU), and individual toxic units (TU) to algae (selection of pesticides with the highest TU), are plotted for FP0, FP1 and FP2 at the upstream (continuous line) and downstream (dotted line) locations, as a function of time.	100

CHAPITRE V

Figure 5.1.	Studied fishponds and catchments with sampling and measurement locations.	110
Figure 5.2.	Decision tree for individual pesticide selection with QA: quantity of pesticides applied on the fishpond's catchment ; FQ_{inlet} : frequency of quantification at the inlet location and QA_{inlet} : quantity of pesticides on the subcatchment converging to inlet location.....	114
Figure 5.3.	Time courses of a) discharge at the inlet and outlet of the fishponds and herbicide concentrations, b) cumulative herbicide loads; c) discharge at the inlet and outlet of the fishponds and fungicide concentrations and (d) cumulative fungicide loads. The pesticides with the highest concentrations were represented.	120

CHAPITRE VI

Figure 6.1.	Experimental design.	129
Figure 6.2.	Dose-response relationships between PCB concentrations in muscle (in ng/g fat) and the amounts of PCBs ingested via sediment or oil-dosed diets (ng/g fat). Linear models are calculated from the parameters presented in Table 5.4. for oil-dosed diets (continuous line) and sediment-dosed diets (dashed line). Error bars represent standard deviations (n-1) from the mean (n=3).	134

CHAPITRE VII

- Figure 7.1.** Définition de l'étang en fonction de ses échelles spatiales. L'étang est en relation étroite avec son bassin versant bien qu'une certaine autonomie puisse se développer à l'échelle de quelques jours (Touchart, 2007).142
- Figure 7. 2.** Différentes approches pour évaluer le rôle des étangs dans l'atténuation de la pollution. a) l'approche « boîte noire » appliquée aux étangs, les apports par ruissellement direct ne sont pas mesurés ; b) mise en place d'un fossé autour de l'étang pour limiter le ruissellement direct ; c) l'approche « boîte noire » appliquée au système étang-bassin versant.144

Liste des annexes

Annexe 1.	Réglementation des micropolluants dans les milieux aquatiques et dans le poisson destiné à la consommation humaine.	ii
Annexe 2.	Caractéristiques des 45 étangs étudiés : géologie et nature des roches, surface des étangs, surfaces des bassins versants et occupation du sol (A : zones agricoles ; P : prairies permanentes ; F : forêts ; SE : surfaces en eau et zones humides ; SA : surfaces artificialisées).....	iv
Annexe 3.	Teneurs moyennes en éléments traces et en éléments majeurs dans les sédiments d'étangs de barrage en Lorraine.....	v
Annexe 4.	Complete list of the analyzed compounds and limits of quantification (LOQ).	xi
Annexe 5.	Acute toxicity of the pesticides detected in the present study for four standard test organisms and Environmental Quality Standards (EQS) with Sources.	xiii
Annexe 6.	Individual pesticide occurrence (detected or quantified) and concentrations (mean and maximum) by considering simultaneously or individually the three studied sites (FP0, FP1 and FP2).	xv
Annexe 7.	Individual pesticide toxicity by considering simultaneously or individually the three studied sites (FP0, FP1 and FP2).	xvii
Annexe 8.	Relative retention rate for the 102 pesticides and metabolites that could be analyzed. (- : not detected).....	xix

Liste des abréviations

Al :Aluminium

AM :Amont

AMPA : acide 2-amino-3-(5-méthyl-3-hydroxy-1,2-oxazol-4-yl)propanoïque

ANSES :Agence Nationale de Sécurité Sanitaire

As : Arsenic

AV : Aval

AVS : Acid volatile sulfides

BAF :Facteur de BioAccumulation

BCF : Facteur de BioConcentration

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

BV : Bassin versant

Cd : Cadmium

CIPA : Comité Interprofessionnel des Produits de l'Aquaculture

CMR : Carré Moyen Résiduel

C_{organique} : Carbone organique

Cr : Chrome

CRPG : Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

DCE : Directive Cadre européenne sur l'Eau

DGT : Diffusive gradients in thin films

DT50 : Temps de Dissipation

EC50 : Median effect concentration

EEA :European Environment Agency

EQS :Environmental Quality Standards

ERL : Effect Range Low

ERM : Effect Range Median

ET : Élément Trace

ETM : Élément Trace Métallique

FAO :Food and Agriculture Organization

FE : Facteur d'enrichissement

FIAM : Free Ion Activity Model

FP : Fishpond

GLM : General Linear Model

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

Hg :Mercure

ICP-MS : Induced Coupled Plasma - Mass Spectroscopy

ICP-OES : Induded Coupled Plasma - Optic Emission Spectroscopy

IGN : Institut National de l'Information Géographique et Forestière

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

ITAVI : Institut Technique de l'AVIculture

K_d : Coefficient de partage eau/sédiment

K_{oc} : Coefficient de partage carbone organique/eau

K_{ow} : Coefficient de partage octanol/eau

LC50 : Median lethal concentration

LC-ESI-MS/MS : Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-tandem Mass Spectrometry

LC-MS : Liquid Chromatography–Mass Spectrometry

MCPA : acide 2-methyl-4-chlorophe-noxyacétique

MES : Matières En Suspension

Mg : Magnésium

Mn : Manganèse

Na : Sodium

Ni : Nickel

NQE : Normes de Qualité Environnementale

O : Oxygène

P : Phosphore

Pb : Plomb

PBDE : PolyBromoDiphénylEthers

PCB : PolyChloroBiphényle

pH : Potentiel Hydrogène

PRZHi : Pôle Relais Zones Humides intérieures

RD : Rive Droite

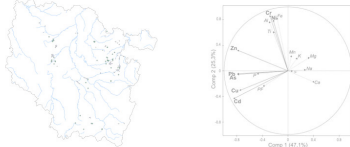
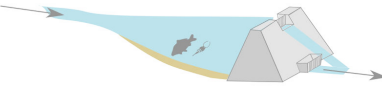
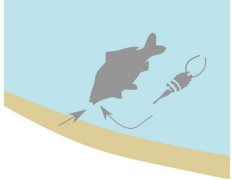
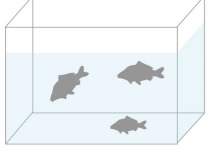
RG : Rive Gauche

RMQS : Réseau de Mesures de la Qualité des Sols
SARM : Service d'Analyse des Roches et des Minéraux
SAS : Statistical Analysis Software
SAU : Surface Agricole Utile
Sb : Antimoine
SEM : Simultaneously Extracted Metals
Si : Silicium
Ti : Titane
TMF : Trophic Magnification Factor
TRH : Taux de Rétention Hydrique
TU : Toxic Unit
US EPA : United States Environmental Protection Agency
WFD : Water Framework Directive
Zn : Zinc

Chapitre I

Introduction générale

Vers une prise en compte des multiples rôles des étangs de pisciculture

Chapitre I Introduction générale	
Chapitre II Synthèse bibliographique 1. Les étangs de pisciculture: un réceptacle de pollution 	Chapitre III Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire des étangs en éléments traces 
2. Rôle potentiel des étangs dans la réduction de la pollution de l'eau 	Chapitre IV Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation des concentrations en pesticides et du risque de toxicité associé
3. Contamination du poisson d'étang 	Chapitre V Rôle des étangs de barrage dans la réduction des flux de pesticides
	Chapitre VI Biodisponibilité relative des PCB présents dans un sédiment chez la carpe commune 
Chapitre VII Conclusion générale	

I. 1. Enjeux liés à la présence des étangs en têtes de bassins versants

I. 1. 1. Définitions et importance des têtes de bassins dans la gestion des ressources aquatiques

I. 1. 1. 1. Des territoires individuellement restreints mais dont l'étendu cumulée est importante

Le **réseau hydrographique** se définit comme l'ensemble des **cours d'eau** naturels ou artificiels, permanents ou temporaires, qui participent à l'écoulement (Musy et Higy, 2004). Ce réseau draine des surfaces aux limites précises : **les bassins versants**. Un bassin versant est déterminé pour un point unique (exutoire du bassin versant) localisé sur le réseau hydrographique et correspond à une aire limitée par le contour à l'intérieur duquel l'eau précipitée se dirige vers ce point (Roche, 1962). Depuis les sources jusqu'à la confluence avec le milieu marin, ces cours d'eau drainent un bassin versant de plus en plus étendu et sont de dimension croissante. L'**ordination** des cours d'eau de **Strahler** (1952) sert de cadre pour la description de cette architecture ramifiée : l'ordre 1 est assigné aux tronçons naissants puis l'ordre est augmenté d'une unité si les affluents sont de même ordre, dans le cas contraire, c'est l'ordre le plus élevé des deux affluents qui est conservé (Figure 1.1).

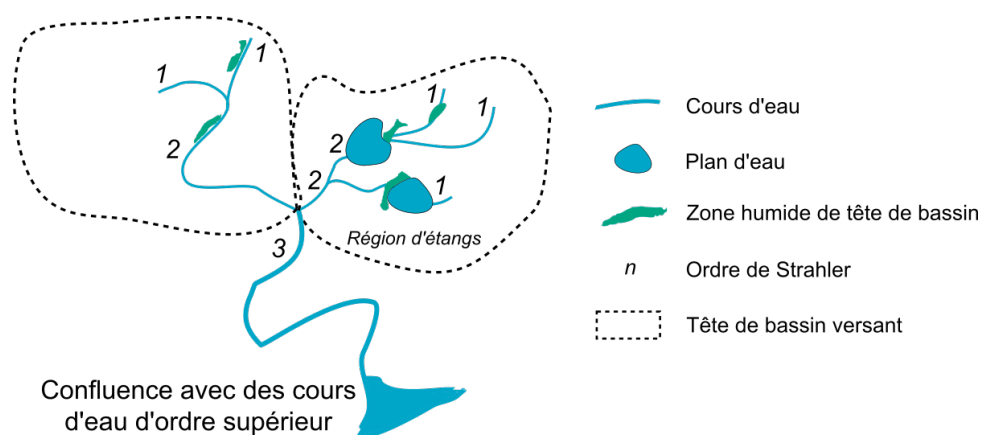


Figure 1.1. Représentation schématique des cours d'eau, plans d'eau et zones humides en têtes de bassins versants

Les **têtes de bassins versants** ont été définies comme :

- (i) des territoires drainés par des cours d'eau d'ordre 1 (Nadeau et Rains, 2007), d'ordre 1 et 2 (Benda et al., 2005 ; Gomi et al., 2002 ; Meyer et al., 2003 ; Strahler, 1957) ou d'ordre 1 à 3 (Vannote et al., 1980 ; Figure 1.1) ;
- (ii) des bassins versants de surface inférieure ou égale à 1 km² (100 ha) (Gomi et al., 2002 ; Wood et al., 1988 ; Woods et al., 1995).

La définition se rapportant aux ordres de Strahler semble bien établie. Toutefois, la délimitation des têtes de bassin versant peut varier selon les ordres considérés et la résolution spatiale de la carte

utilisée pour réaliser l'ordination (Benda et al., 2005 ; Meyer et Wallace, 2001). Bien que leur superficie soit individuellement restreinte, les cours d'eau de têtes de bassins versants représentent **50 à 80 % du linéaire cumulé** des réseaux hydrographiques (Benda et al., 2005 ; Leopold et al., 1964 ; Nadeau et Rains, 2007 ; Schumm, 1956) et ils drainent **de 50% à 80 % de la surface totale du bassin versant** (Leopold, 1994 ; Paracchini et al., 2000).

I. 1. 1. 2. Importance des conditions naturelles et anthropiques du bassin versant sur les cours d'eau de premiers ordres

Du fait de leur petit gabarit en regard de la surface totale du bassin versant et d'un potentiel limité de dilution par d'autres sources d'eau, les cours d'eau de têtes de bassins sont **fortement influencés par leurs bassins versants** (Alexander et al., 2007 ; Garmouma et al., 1997 ; Gomi et al., 2002 ; Leu et al., 2004). La lithologie, le climat, le relief et la végétation des bassins versants influencent ainsi fortement les conditions hydrologiques, physico-chimiques et biologiques des cours d'eau d'ordre 1 et 2 ainsi que la dynamique spatio-temporelle de ces conditions. Il est désormais reconnu qu'en plus des facteurs mentionnés ci-dessus, les **activités anthropiques** influencent fortement les transferts d'eau et d'éléments associés vers les cours d'eau de têtes de bassins versants, ce qui peut avoir des conséquences sur les écosystèmes aquatiques (Liess et Von der Ohe, 2005 ; Rasmussen et al., 2012). L'évolution des modes d'**occupation des sols** (cultures, prairies, forêts, espaces artificialisés, zones humides¹, surfaces en eau dont les cours d'eau et plans d'eau²) et des **techniques** agricoles, sylvicoles ou encore piscicoles sont ainsi considérés comme les principaux facteurs anthropiques de changement de ces écosystèmes aquatiques continentaux (Meybeck, 2003).

I. 1. 1. 3. Rôle fondamental des têtes de bassins versants dans le réseau hydrographique

Le réseau hydrographique est ainsi souvent comparé au **réseau vasculaire**. Les cours d'eau de têtes de bassins, de par leurs caractéristiques, pourraient alors en être le réseau de capillaires, essentiels aux échanges avec le bassin versant (Lhéritier, 2012 ; Lowe et Linkens, 2005). Depuis les années 2000, la communauté scientifique semble progressivement prendre conscience de l'importance des têtes de bassins versants dans la **gestion des ressources aquatiques** en raison de leur étendu et de leur rôle d'interface avec les écosystèmes terrestres (Meyer et al. 2003). Les changements occasionnés par les activités anthropiques sur ces têtes de bassins deviennent ainsi un enjeu majeur. La compréhension de l'influence des **plans d'eau** et des zones humides sur les cours d'eau de têtes de bassins, auxquels ils sont directement connectés constitue l'un des défis actuels (EEA, 2012 ; ONEMA, 2010).

¹ D'après le Code de l'environnement (Art L.211-1), les zones humides sont des zones habituellement inondées ou gorgées d'eau douce, saumâtre ou salée de façon permanente ou temporaire; la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année.

² D'après Bartout et Touchart (2013), les plans d'eau sont des collections d'eau stagnante, d'origine naturelle ou anthropique, retenue dans une cuvette ou derrière barrage, permanents ou en eau en toute période, hors vidange [...].

I. 1. 2. Les étangs de barrage à vocation piscicole : des surfaces singulières

I. 1. 2. 1. Les étangs : des plans d'eau peu profonds abritant des zones humides

Parmi les **plans d'eau**, les **étangs** se distinguent des **mares** par leur plus grande superficie, supérieure à 5000 m² pour Oertli (2013) et supérieure à 1000 m² pour le Pôle Relais Zones Humides intérieures (PRZHi, 2008). Les étangs se distinguent généralement des **lacs** et des **réservoirs** par leur faible profondeur. Ainsi, Oertli (2013) attribue aux étangs une profondeur inférieure à 8 mètres. Il est cependant difficile de fixer une limite arbitraire au delà de laquelle un étang devrait être dénommé "réservoir" dans le cas d'un plan d'eau artificiel ou "lac" dans le cas d'un plan d'eau naturel. Le Pôle Relais Zones Humides intérieures (PRZHi, 2008) n'utilise pas de seuil de profondeur mais s'appuie sur les caractéristiques physico-chimiques du plan d'eau pour distinguer les étangs des lacs, à savoir une stratification thermique verticale durable pour les lacs, alors qu'en étangs, on observe une **structuration irrégulière et temporaire** des masses à l'échelle de quelques jours, une **inertie** se développant face à son encadrement immédiat (Touchart, 2007). Ce paramètre caractérise bien les propriétés spécifiques de l'étang qui possède des propriétés hydrodynamiques et biologiques originales (Touchart, 2007). Les étangs peuvent également être considérés comme des **zones humides**, nombre d'entre eux abritant sur leurs bordures (le plus souvent en queue d'étang), des zones de végétation hygrophiles (Cizel, 2010). Certaines zones d'étangs françaises figurent ainsi dans la "liste des zones humides d'importance internationale " telles que la Woëvre, la Brenne ou la Champagne. Ce travail de recherche porte plus spécifiquement sur les étangs de pisciculture.

Les **étangs de pisciculture** se distinguent des autres étangs par leur origine **artificielle** et leur caractère **vidangeable**. En effet, les étangs piscicoles disposent d'aménagements spécifiques tels qu'un moine, qui permet d'abaisser le niveau du plan d'eau pour la pêche, et un ou plusieurs déversoirs qui permettent d'évacuer le trop plein en cas de crues ou de fortes pluies. Il existe deux principaux types d'étangs piscicoles selon leur disposition vis-à-vis du cours d'eau (Figure 1.2) :

(i) les **étangs de barrage** sont construits en fond de vallée par aménagement d'une digue en travers d'un cours d'eau. Ils sont généralement situés sur les **premiers cours d'eau des réseaux hydrographiques** (*i.e.*, en têtes de bassins versants), ce qui permet d'éviter que de fortes crues n'emportent la digue ;

(ii) les **étangs de dérivation** sont construits sur les flancs de vallées à pente faible. Ils sont alimentés en eau par dérivation d'un cours d'eau permanent à l'aide d'un canal, ce qui permet une plus grande maîtrise des apports en eau.

Les étangs traditionnels destinés à la production piscicole en **Lorraine** sont des **étangs de barrage**. La création de tels ouvrages n'est, à l'heure actuelle, plus autorisée (Loi sur l'Eau et le Milieu Aquatique, Ministère chargé de l'écologie, 2006).

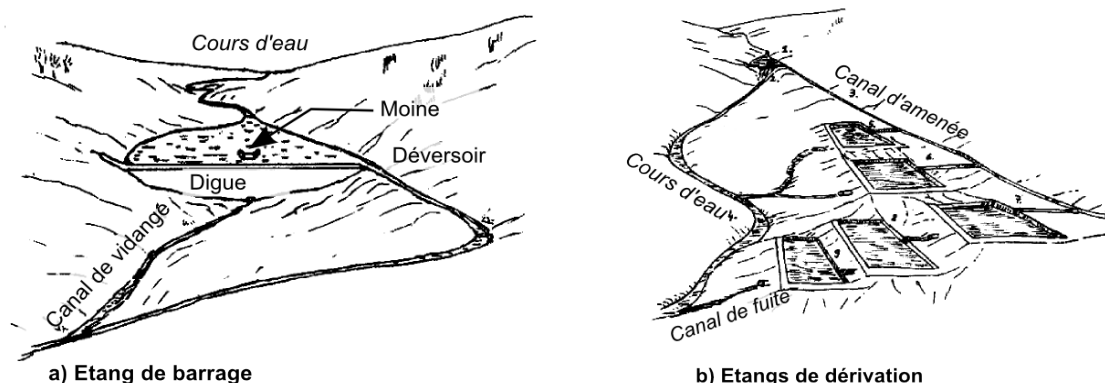


Figure 1.2. Position des étangs par rapport aux cours d'eau (d'après Food and Agriculture Organization, 1984).

I. 1. 2. 2. Des systèmes d'élevage extensifs

Les étangs sont des **systèmes d'élevage extensifs**. La production est donc basée sur la productivité naturelle de l'environnement, sans ou avec très peu d'apports d'intrants avec des rendements de l'ordre de 150 à 300 kg/ha/an (Dabbadie et al., 2002 ; Huet, 1970). La croissance du poisson repose sur une chaîne trophique issue d'une production primaire à partir de nutriments, le plus souvent présents naturellement dans le milieu ou plus rarement apportés par l'homme. Dans les étangs lorrains, l'apport de fertilisants organiques ou minéraux, de céréales ou d'aliments composés et la réalisation de traitements (*e.g.*, chaux vive) est une pratique rare (Chary, 2013 ; Schlumberger et Girard, 2013). On parle généralement d'**étangs de polyculture** puisque la carpe (*Cyprinus carpio*), la tanche (*Tinca tinca*), le gardon (*Rutilus rutilus*) ou le rotengle (*Scardinius erythrophthalmus*) sont maintenus avec des carnivores à valeur marchande plus élevée tels que le brochet (*Esox lucis*), la perche (*Perca fluviatilis*) ou le sandre (*Sander lucioperca*) (Barbe et al., 2000). La carpe est l'espèce emblématique de la pisciculture d'étang puisque c'est principalement pour son élevage que les moines du Moyen Âge ont creusé à partir de 1220 (Billard, 2010).

La production piscicole est conduite au cours de **cycles** qui peuvent durer jusqu'à 3 ans à l'issue desquels les étangs sont entièrement vidangés (Billard, 1995 ; Schlumberger et Girard, 2013). En général, les étangs de petite taille (moins d'un hectare), utilisés pour la reproduction et l'alevinage, sont vidangés annuellement. Les étangs de superficie plus importante, utilisés pour le grossissement, sont vidangés tous les 2 ou 3 ans (Billard, 2010). Le cycle de production peut être décomposé en différentes phases : (1) le **remplissage** qui commence lorsque la vanne qui permet la vidange est refermée ; (2) la phase de **pseudo-équilibre** qui débute lorsque le niveau de l'étang a atteint le seuil du déversoir, le pisciculteur peut alors empoissonner son étang ; (3) la **vidange** qui permet d'abaisser le niveau du plan d'eau pour permettre la pêche et enfin (4) la phase d'**assec** pendant laquelle l'écoulement de l'eau n'est pas entravé (Banas, 2001 ; Figure 1.3). En Lorraine, l'assec n'est jamais pratiqué sur 79% de la superficie des étangs alors que 95% des étangs de la Dombes sont périodiquement laissés en assec (Le Quéré et Marcel, 1999).

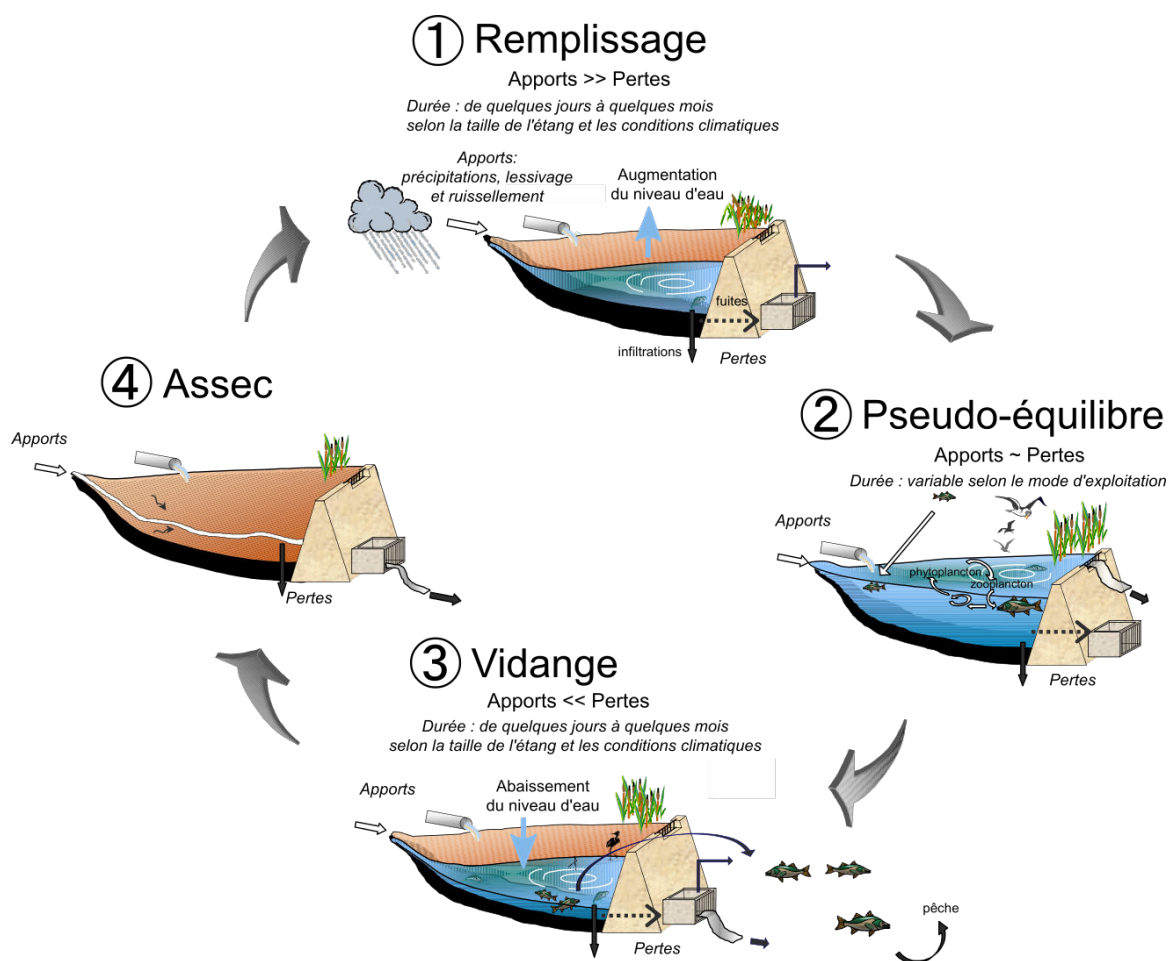


Figure 1.3. Décomposition schématique d'un cycle de production piscicole en étang de barrage (d'après Banas, 2001).

I. 1. 2. 3. Chiffres concernant les étangs de pisciculture en France

En France, la superficie d'étangs destinée à la production piscicole et la pêche de loisirs est estimée à 112 000 ha dont près de 70 000 ha sont exploités pour la pisciculture (Barbe et al., 2000 ; Le Quéré et Marcel, 1999). La pisciculture d'étang s'est développée dans quelques régions de plaines et de plateaux aux sols imperméables tels que le Centre, la région Rhône Alpes et la Lorraine (Billard, 2010 ; Table 1.1). Tous les ans, 83% des surfaces exploitables pour la pisciculture sont vidangées dont 4 800 ha en Lorraine (Le Quéré et Marcel, 1999). La pisciculture d'étang fournit 10 000 tonnes de poissons par an dont 1 100 tonnes produites en Lorraine, soit environ 140 kg de poisson par hectare d'étang en moyenne (Chambre Régional d'Agriculture de Lorraine, 2005 ; CIPA, 2010 ; Zones Humides Infos, 1998 ; Figure 1.4). Au niveau national, 71% de cette production est valorisée sur le marché du repeuplement (Lazartigues et al., 2013) suivi par celui de la consommation directe (ITAVI, 2007). Les principales espèces pêchées sont la carpe ($\approx 55\%$), le gardon ($\approx 25\%$), la tanche ($\approx 10\%$) et les carnassiers ($\approx 10\%$) tels que le brochet, la perche et le sandre (FAO, 2010). A titre de comparaison, la salmoniculture et la pisciculture marine françaises fournissent respectivement 37 400 tonnes et 7 600 tonnes de poisson par an (CIPA, 2010).

Table 1.1. Surface en eau exploitée et production issue de la pisciculture d'étang (Zones Humides Infos, 1998 ; Le Ouéré et Marcel, 1999)

Régions	Surface en eau exploitée (ha)		Production de poisson (tonnes)
	pêche et pisciculture	pisciculture	
Alsace	1 800	1 320	310
Aquitaine	5 500	2 500	190
Auvergne	5 382	1 346	156
Basse-Normandie	2 900		
Bourgogne	10 000	4 240	630
Bretagne	6 000		
Centre	24 500	23 200	3 076
Champagne			
Ardennes	6 100	3 928	534
Franche Comté	4 100	2 415	432
Languedoc			
Roussillon	300		
Limousin	9 087	5 270	530
Lorraine	7 200	7 000	1 115
Pays de la Loire	9 024		
Poitou Charente	6 000		
Rhône Alpes	14 100	13 000	2 340
Total	111 993		9 313

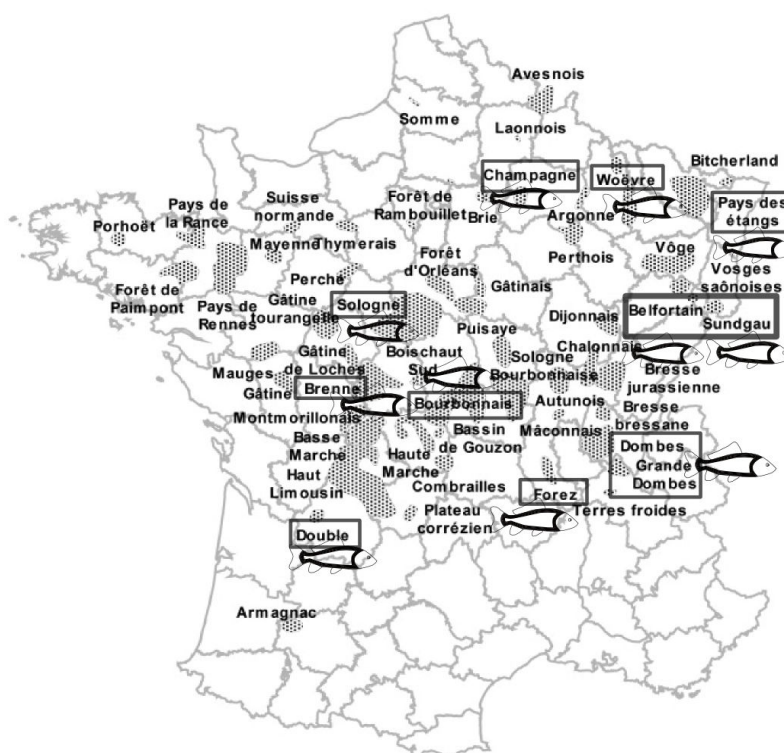


Figure 1.4. Les principales régions d'étangs et de production de poisson d'étang en France (Zones Humides Infos, 1998 ; Le Quéré et Marcel, 1999 ; carte d'après Bartout et Touchart, 2013).

Au même titre que l'agriculture ou la sylviculture, la **pisciculture d'étang** doit répondre à des **enjeux de plus en plus nombreux**. Les enjeux liés à la gestion des ressources aquatiques sont d'autant plus

importants que la pisciculture exploite directement la ressource en eau issue des têtes de bassins versants.

I. 1. 3. Evolution des enjeux liés à la présence des étangs de barrage à vocation piscicole en têtes de bassins

I. 1. 3. 1. Enjeux multiples autour des têtes de bassins versants

La **multiplicité des enjeux** associés aux territoires ruraux n'est pas récente. Ainsi, Rougier de la Bergerie (1819) écrivait que "la question des étangs, considérés sous leurs rapports avec l'agriculture et l'économie, offre par elle-même un très grand intérêt, si on la rattache aux abus excessifs de défrichements, à l'immense destruction des arbres, des bois et des forêts, à la diminution ou au tarissement des eaux vives [...]". Plus récente est la crainte de **dommages infligés aux écosystèmes** aux conséquences irrémédiables pour l'homme et la volonté politique de prise en compte de la "production des écosystèmes" par les décideurs publics ou privés (Evaluation des Ecosystèmes pour le Millénaire, 2005). Ainsi, le début du XXI^{ème} siècle a vu l'émergence du concept de "**services écosystémiques**" définis comme "les bénéfices que les humains tirent des écosystèmes".

Ce concept permet d'illustrer les multiples enjeux associés aux écosystèmes. Le rapport de synthèse concernant l'Evaluation des Ecosystèmes pour le Millénaire (2005) propose une classification de ces services et distingue :

- (i) les "**services d'approvisionnement**" (ou de prélèvement), qui conduisent à des biens appropriables tels que les aliments ou les matériaux ;
- (ii) les "**services de régulation**", qui ont une capacité à moduler dans un sens favorable à l'homme des phénomènes tels que le climat ou les régimes hydrologiques ;
- (iii) les "**services culturels**", qui sont les avantages non matériels découlant des écosystèmes à des fins récréatives, spirituels et esthétiques et enfin
- (iv), les "**services de support**" (ou d'auto-entretien), non directement utilisés par l'homme mais qui conditionnent le bon fonctionnement des écosystèmes.

Les services de support ne sont généralement pas évalués pour éviter les doubles comptes éventuels avec d'autres services (Maresca et al., 2011). La Table 1.2 présente une classification des services écosystémiques et des indicateurs de performance de ces services (Blayac et al., 2014 ; De Groot et al., 2007 ; Haines-Young et Potschin, 2013).

Table 1.2. Classification des services écosystémiques (Blayac et al., 2014 ; De Groot et al., 2007 ; Haines-Young et Potschin, 2011)

Services	Indicateurs de performance
(i) Services d'approvisionnement ou de prélèvement	
<i>Aliments</i>	
plantes et animaux terrestres ou aquatiques issus d'élevage	quantité et qualité
plantes et animaux terrestres ou aquatiques sauvages	prélèvement durable maximum
produits minéraux	quantité et qualité
eau de surface ou souterraine potable	quantité et qualité
<i>Matériaux</i>	
fibres d'origine végétale ou animale	quantité et qualité
matériel génétique	prélèvement durable maximum
eau non destinée à la consommation humaine	quantité et qualité
produits minéraux	quantité et qualité
<i>Energie</i>	
biomasse d'origine animale ou végétale	-
biens renouvelables (vagues, vent) ou non (pétrole, gaz)	-
(ii) Services de régulation	
<i>Flux</i>	
flux solides : régulation de l'érosion des sols et des sédiments	quantité de sol retenu ou de sédiment capté
flux liquides : régimes hydrologiques (crues, étiages), inondations	réduction du risque
flux d'air/gazeux : orages	réduction du risque
<i>Maintien des conditions physiques, chimiques et biologiques</i>	
des sols sédiments : structure, formation, matières nutritives, matière organique, polluants	quantité de produits extraits ; influence sur la qualité des sols
de l'eau : température, oxygène, matières nutritives, matières en suspension, polluants	quantité de produits extraits ; influence sur la qualité de l'eau
de l'atmosphère : captage des aérosols, substances chimiques de l'atmosphère	quantité de produits extraits ; influence sur la qualité de l'air
régulation du climat à l'échelle globale (gaz à effet de serre) ou locale (températures, précipitations)	quantité de gaz fixée, influence sur les paramètres du climat
contrôle des maladies et des nuisibles dont les espèces invasives	réduction des maladies et des nuisibles
cycles de vie et habitats : pollinisation, habitats de nourriceries	-
(iii) Services culturels	
<i>Interactions physiques</i>	
marche, escalade, plaisance, pêche et chasse de loisirs	nombre de personnes maximal durable ; utilisation réel
<i>Interactions intellectuelles et de représentation</i>	
éducation	nombre de classes venues en visite
scientifique	nombre d'études scientifiques
patrimoine culturel	nombre de personnes pour qui les écosystèmes font parti du patrimoine
<i>Spirituels</i>	
symbolique religieux	nombre de personne reconnaissant ce service, nombre de livres, tableaux inspirés

Les **agro-écosystèmes**, tels que les surfaces agricoles ou les étangs à vocation piscicole, doivent assurer des services d'approvisionnement en denrées alimentaires. Etant donné leur forte dépendance vis-à-vis de l'eau et du sol, les enjeux pour ces écosystèmes sont typiquement évalués en terme de compromis entre **services d'approvisionnement** en aliments, matériaux ou énergie et **services de régulation** des flux et des conditions physico-chimiques ou biologiques (Blayac et al., 2014 ; Power, 2010). En **têtes de bassins versants**, les enjeux liés aux **ressources aquatiques** sont cruciaux (paragraphe I.1.1.3). Ainsi, les étangs de barrage à vocation piscicole, au même titre que les autres modes d'occupation du sol, doivent répondre à ces enjeux (Table 1.2).

I. 1. 3. 2. Prise en compte d'enjeux multiples autour de la présence des étangs de barrage en têtes de bassins

Les caractéristiques de l'écosystème "étang" (composantes physiques, chimiques, biologiques et interactions entre ces composantes) permettent la production de services ou disservices écosystémiques.

Ainsi, en lien avec les **services d'approvisionnement** en produits aquatiques fournis par ces écosystèmes, Barbe et al. (1999) ont évalué l'influence de la production phytoplanctonique sur la production piscicole. De même, Avrimelech et Ritvo (2003) ont évalué l'influence des caractéristiques du sédiment d'étang sur la production de crevettes. Plus récemment, l'influence des pratiques agricoles sur les bassins versants d'étangs (utilisation de pesticides notamment) sur la production piscicole a été évaluée (Anuyisheva, 2012 ; Lazartigues, 2010, 2013a, 2013b). Le rôle des étangs dans la **régulation** des flux solides (Banas, 2001) et en terme de contrôle des crues (Lhotský, 2010) ont été localement évalués. Plusieurs auteurs ont également évalué l'influence des étangs sur les conditions physico-chimiques de l'eau telles que la température (Touchart et Bartout, 2011), l'oxygène (Raczyńska et al., 2012) ou les flux de nutriments (Banas, 2001 ; Banas et al., 2002, 2008 ; Barszewski et al., 2013, Kestemond et al., 1995 ; Knösche et al., 2000). Bien que les systèmes d'élevage aquacole extensif puissent avoir un impact sur le climat local ou global en lien avec l'émission de méthane ou la séquestration de carbone dans les sédiments d'étang, celui-ci n'a pas été évalué (Aubin et al., 2015). Enfin, les étangs pourrait avoir une influence variable sur la conservation des populations de macrophytes (Čížková et al., 1996 ; Navrátilová et al., 2006 ; Vanacker et al., 2015), d'amphibiens (Hartel et von Wehrden, 2013) ou d'oiseaux d'eau (Broyer et Calenge, 2010 ; Gayet et al., 2011).

Ce bref panorama n'a pas vocation à être exhaustif mais illustre la **diversité des enjeux associés aux étangs de pisciculture et à leur bassin versant** selon les contextes locaux et les préoccupations des sociétés. Les caractéristiques et les pratiques de gestion des bassins versants et des étangs influent sur la performance de ces services écosystémiques. Une meilleure compréhension du fonctionnement des étangs en vue de la maximisation de ces services ouvre de larges perspectives quant à la capacité d'évolution de ces systèmes pour répondre à des objectifs de productivité piscicole et d'optimisation des services de régulation.

I. 1. 3. 3. Cadre réglementaire associé à la prise en compte de ces multiples enjeux

La **multiplicité des enjeux** associés aux têtes de bassins versants et aux territoires ruraux plus généralement se traduit par la **diversité des règlements ou des directives européennes** qui s'articulent tels que la Politique Agricole Commune (PAC), la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), la Directive Habitats ou encore la Directive Oiseaux.

La **PAC** constitue la pierre angulaire de la politique alimentaire européenne. Dans sa conception initiale, la PAC était tournée vers un objectif primordial **d'augmentation de la productivité du travail**. Au cours des étapes successives de réformes de la PAC, des dispositifs destinés à soutenir des **rôles divers** autre que la productivité compétitive de denrées alimentaires ont été mis en place tels que les soutiens agro-environnementaux, les aides complémentaires aux systèmes bovins et ovins extensifs ou les soutiens à la mise au norme des bâtiments (Programme de maîtrise des pollutions d'origine agricole) (Kroll et al., 2002).

La **DCE**, établie en 2000, vise à l'atteinte du "bon état écologique et chimique" des masses d'eau de l'Union Européenne. Les éléments permettant de définir l'**état écologique** d'une masse d'eau sont constitués d'éléments biologiques, de paramètres physico-chimiques et de paramètres hydromorphologiques. Le "**bon état**" **chimique** implique la conformité des concentrations mesurées dans l'environnement (eau, biote) avec des normes de qualité environnementale (NQE), établie pour 45 substances ou groupes de substances (41 substances ou groupes de substances organiques et 4 éléments traces métalliques) considérées comme « prioritaires » ou « dangereuses prioritaires » dans les milieux aquatiques européens (Union Européenne, 2008, 2013, Table 1.3).

Les **Directives Habitats et Oiseaux** forment les piliers de la politique européenne en matière de conservation des milieux naturels avec la mise en place d'un réseau de sites protégés en raison de la rareté et de la fragilité des habitats qu'ils abritent (Natura 2000) et de zones de protection spéciale pour la protection et la gestion des oiseaux. En Lorraine, sur 79 sites protégés au titre de la Directive Habitats, 7 sont des zones d'étangs tandis que sur les 17 sites protégés au titre de la Directive Oiseaux, 7 sites sont des zones d'étangs.

Du fait de leur position apicale et de leur abondance, les têtes de bassins conditionnent quantitativement et qualitativement les ressources aquatiques de l'aval. Les **étangs de barrage piscicoles** lorrains sont généralement situés sur ces territoires. Ces **systèmes d'élevage** extensifs sont fondés sur l'**exploitation de la ressource en eau** et ont donc à répondre à des enjeux nombreux et cruciaux et notamment à un double objectif de **productivité piscicole** et d'optimisation des **services de régulation** des ressources aquatiques. La présence ubiquitaire des micropolluants dans l'environnement pose la question de la pérenité et de la performance de ces services.

I. 2. Enjeux « micropolluants » liés à la présence des étangs en têtes de bassins versants

La **contamination chimique** croissante des eaux continentales est une préoccupation majeure en France et en Europe. Les risques associés à une exposition aiguë et chronique à ces substances chimiques sont encore largement discutés par les scientifiques. Néanmoins, de nombreux travaux montrent qu'à faibles concentrations, certaines substances auraient des effets néfastes sur les organismes vivants. Le terme de **micropolluants** désigne l'ensemble de ces substances qui même à de faibles concentrations peuvent être toxiques. Les micropolluants sont généralement classés en fonction de (i) leur structure chimique : métaux, molécules organiques ; (ii) leur origine : naturellement présents et concentrés par l'activité humaine (*e.g.*, métaux, dioxines, hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP) ou issus de la chimie de synthèse (*e.g.*, polychlorobiphényles ou PCB, perfluorés) ou (iii) leur utilisation : plastifiants, retardateurs de flamme, tensioactifs, pesticides, produits cosmétiques, produits pharmaceutiques (Table 1.3). Certains auteurs distinguent les micropolluants "conventionnels" tels que les PCB et HAP des substances dites "émergentes", qui ne sont pas réglementées du fait d'un manque de connaissance des niveaux d'exposition et/ou de leur toxicité telles que les substances pharmaceutiques.

Cette préoccupation majeure est illustrée par le vaste ensemble de **textes législatifs** qui s'y rapporte bien que la notion de "micropolluants" ne soit pas définie en tant que telle par la réglementation (Schwarzenbach et al., 2006). Ces textes portent sur (i) les autorisations de mise sur le marché ou d'utilisation de substances chimiques (Règlement CE n°1907/2006 ou REACH, Règlement CE n°1107/2009 spécifique aux produits phytopharmaceutiques ou Règlement CE n°528/2012 spécifiques aux biocides) ; (ii) les autorisations de rejets (Directive 2010/75/UE relative aux émissions industrielles) ; (iii) l'environnement avec tout particulièrement la DCE qui établit des normes pour 45 substances chimiques dans l'eau et le biote ; (iv) les denrées alimentaires destinés à l'alimentation humaine avec le Règlement CE n°1831/2003 qui fixe les normes à ne pas dépasser dans les produits aquatiques pour trois éléments traces métalliques (Cd, Hg, Pb), les HAP, les dioxines et PCB ou encore (v) l'eau potable destinée à la consommation humaine (Directive 98/83/EC). Les réglementations se rapportant à l'environnement (DCE notamment) et aux produits aquatiques destinés à l'alimentation humaine (Règlement CE n°1831/2003) concernent directement les étangs piscicoles.

Lorsqu'on considère les services écosystémiques potentiellement portés par les étangs, **la présence des micropolluants dans l'environnement** pose plusieurs questions. (i) Quelles sont les potentielles sources et voies de transfert des micropolluants depuis les têtes de bassins versants vers les étangs? (ii) En lien avec les services de régulation : Quelle est l'influence des étangs sur les teneurs et les flux de micropolluants en têtes de bassins? (iii) En lien avec les services d'approvisionnement : Quelle est l'influence des micropolluants présents sur la production piscicole en terme de quantité et de qualité?

Table 1.3. Substances réglementées dans l'eau par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et dans le poisson destiné à la consommation humaine (Union Européenne, 2000, 2006, 2008, 2013). Les valeurs des normes sont présentées en Annexe 1.

Substances		Numéro CAS ^a	DCE P/DP ^b	DCE Biote ^c	Chair de poisson ^d
Métaux et métalloïdes					
	Cadmium	7440-43-9	DP		x
	Mercure	7439-97-6	DP	x	x
	Nickel	7440-02-0	P		
	Plomb	7439-92-1	P		x
Biocides					
Herbicides	Aclonifen	74070-46-5	P		
	Alachlor	15972-60-8	P		
	Atrazine	1912-24-9	P		
	Bifénox	42576-02-3	P		
	Diuron	330-54-1	P		
	Isoproturon	34123-59-6	P		
	Simazine	122-34-9	P		
	Terbutryne	886-50-0	P		
	Trifluraline	1582-09-8	DP		
Insecticides	Chlordane		P		
	Chlorfenvinphos	470-90-6	P		
	Chlorpyrifos-éthyl	2921-88-2	P		
	Cypermethrine	52315-07-8	P		
	Dicofol	115-32-2	DP	x	
	Endosulfan	115-29-7	DP		
	Heptachlore/ époxyde d'heptachlore	76-44- 8/ 1024-57-3	DP	x	
	Hexachlorocyclohexane	608-73-1	DP		
Fongicides	Quinoxifen	124495-18-7	DP		
Biocides	Cybutryne	28159-98-0	P		
	Tributylétain	36643-28-4	DP		
Composés organiques hors pesticides					
Dérivés de combustion	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)		DP	x	x
	Anthracène	120-12-7	DP		
	Benzène	71-43-2	P		
	Fluoranthène	206-44-0	P	x	
	Naphthalène	91-20-3	P		
	Dioxines et composés de type dioxine (furanes, PCB)		DP		x
Plastifiants	Di(2- ethylhexyl)- phthalate (DEHP)	117-81-7	DP		
Tensioactifs	Nonylphénols	84852-15-3	DP		
	Octylphénols	140-66-9	P		
	Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)	1763-23-1	DP	x	
Retardateurs de flamme bromés	Diphényléthers bromés (PBDE)	32534-81-9	DP	x	
	Hexabromocyclododécane (HBCDD)		DP	x	
Composés chlorés	1,2-Dichloroéthane	107-06-2	P		
	Dichlorométhane	75-09-2	P		
	Trichlorométhane	67-66-3	P		
	Trichlorobenzènes	12002-48-1	P		
	Hexachlorobenzène	118-74-1	DP	x	
	Hexachlorobutadiène (HCBd)	87-68-3	DP	x	
	Pentachlorobenzène	608-93-5	DP		
	Pentachlorophénol	87-86-5	P		
	Chloroalcanes C10-13	85535-84-8	DP		

^a Numéro d'enregistrement auprès de la banque de données du Chemical Abstract Service (CAS) ;

^b Substances prioritaires (P) et Dangereuses Prioritaires (DP) dans la Directive Cadre sur l'Eau (Union Européenne, 2008, 2013) ; ^c Substances pour lesquelles il existe une norme environnementale dans le biote (poisson, mollusques, crustacés) ; ^d Substances réglementées dans la chair de poisson destinée à la consommation humaine (Union Européenne, 2006).

I. 2. 1. Micropolluants potentiellement présents dans les étangs piscicoles en têtes de bassins versants

Les **industries** et les **municipalités** utilisent environ 70% des eaux de ruissellement accessibles contre 30% pour l'**agriculture** et génèrent des eaux usées (World Water Assessment Programme, 2003). Les stations d'épuration des eaux usées domestiques et industrielles n'ont pas été conçues pour traiter les micropolluants et sont considérées comme une des principales sources émettrices de micropolluants vers les milieux aquatiques. L'agriculture, avec l'utilisation d'amendements, de fertilisants organiques, d'engrais minéraux ou de pesticides, est également une source de pollution diffuse des milieux aquatiques *via* le lessivage des sols (Schwarzenbach, 2006).

Au niveau national, parmi les substances réglementées, celles principalement retrouvées dans les écosystèmes aquatiques continentaux en France sont les **pesticides** (Commissariat Général au Développement Durable, 2011). Ils sont présents dans 91% des points de suivi des cours d'eau et 75% des points de suivi des plans d'eau. D'autres micropolluants hors pesticides (HAP ; PolyBromoDiphénylEthers ou PBDE) sont sources de dépassement des NQE sur 40% des points cours d'eau et 7% des points plan d'eau tandis qu'au moment du bilan, il n'existe aucune norme pour les PCB. Les différents éléments traces³ suivis dans les eaux superficielles n'occasionnent que très peu de dépassements avérés des normes. Bien que les poissons d'eau douce ne fassent pas l'objet d'une surveillance spécifique, des études récentes ont mis en évidence des dépassements de teneurs en **PCB** dans la **chair de poisson** sur plusieurs cours d'eau (bassins de la Seine, de la Somme et du Rhône) (Mathieu et Babut, 2012). Dans les **étangs piscicoles** lorrains, les données actuellement disponibles montrent que la chair de poisson d'étang est peu contaminée par les polluants organiques persistants (*e.g.*, organochlorés, polychlorobiphényles) (Thomas et al., 2012) alors que des teneurs en **éléments traces métalliques** (ETM) supérieures aux limites fixées par la réglementation européenne pour l'alimentation humaine ont été enregistrées dans certains cas (Thomas et al., 2011).

Ainsi, ces réseaux de surveillance des milieux aquatiques et des denrées alimentaires en lien avec la réglementation permettent d'identifier des groupes de micropolluants potentiellement préoccupants : les pesticides, les ETM et les PCB. Cependant, ces réseaux de surveillance cible les cours d'eau ayant un bassin versant de plus de 10 km² et les plans d'eau de plus de 50 ha (Brock et al., 2006). En raison de leur position, les têtes de bassins devraient être peu soumis aux perturbations anthropiques et présenter des ressources aquatiques de bonne qualité chimique. Nous verrons par la suite quelles sources de pollution peuvent être présentes sur ces bassins versants et si ces groupes de micropolluants (pesticides, ETM, PCB) sont retrouvés dans les étangs piscicoles.

³ Le terme d'éléments traces (ou éléments en traces) désigne les 80 éléments chimiques constituant la croûte terrestre continentale, dont la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 0,1% (Baize, 1997).

I. 2. 2. Rôle des étangs dans la régulation de la qualité de l'eau

En fonction de leurs origines, de leurs propriétés (dégradabilité, volatilité, solubilité dans l'eau, capacité à se fixer à des matières complexantes) et des conditions du milieu, les micropolluants vont se distribuer dans les différents compartiments de l'environnement aquatique. Les mécanismes physiques (transport, diffusion, fixation sur particules), chimiques (hydrolyse, photolyse, liaisons covalentes) ou encore biologiques (biodégradation bactérienne, bioaccumulation, biotransformation) interagissent et transforment les micropolluants qui se distribuent dans l'environnement.

La présence des étangs de barrage induit une discontinuité de l'écoulement des eaux mais également une modification des conditions physico-chimiques et biologiques des cours d'eau de têtes de bassins versants. Cette discontinuité provoquée par l'étang est d'autant plus forte qu'il s'y pratique la pisciculture extensive et que le pisciculteur peut réguler le niveau d'eau dans l'étang. Un enjeu majeur lié à la présence des étangs piscicoles de barrage en têtes de bassins versants est donc leur influence sur les caractéristiques chimiques de l'eau, et dans le cadre de ce travail de recherche, sur les teneurs et les flux de micropolluants.

La question de ce rôle est légitime alors même que des préconisations d'effacement d'ouvrage sont envisagées, voire même réalisées afin de rétablir la continuité écologique des cours d'eau (EEA, 2012 ; ONEMA, 2010).

I. 2. 3. Bioaccumulation des micropolluants chez le poisson d'étang

L'ingestion d'aliments contaminés, et plus particulièrement de produits aquatiques est considéré comme une des sources principale de polluants organiques persistants chez l'homme (Corsolini et al., 2005). Après avoir traverser les membranes biologiques, les micropolluants présents dans l'environnement peuvent s'accumuler dans la chair des poissons et être ainsi transférés dans la chaîne trophique (Kelly et al., 2007). Les micropolluants peuvent pénétrer dans les organismes aquatiques par les branchies ou la voie orale, la peau étant considérée comme une voie de contamination mineure (Arnot et Gobas, 2004, McKim et al., 1996). L'importance relative de ces transferts est variable selon le micropolluant, l'espèce et l'écosystème considéré.

Contrairement à de nombreuses espèces piscicoles appréciées par le consommateur (*e.g.*, truite arc en ciel, saumon) et produites en systèmes d'élevage intensifs, la production de poissons d'étang ne s'appuie pas sur des apports exogènes d'aliments. Elle s'appuie sur une chaîne trophique issue d'une production primaire à partir de nutriments, le plus souvent présents naturellement dans le milieu. La qualité sanitaire des poissons d'étang apparait alors fortement liée à son environnement et aux voies d'expositions principales aux contaminants parmi lesquelles les voies branchiale et trophique sont déterminantes.

La question de la contamination des poissons d'étangs se justifie dans le cadre d'une politique santé incitant les consommateurs à manger davantage de poissons alors que des concentrations importantes en PCB dans les sédiments et le biote de nombreuses rivières françaises ont conduit à la publication de 108 arrêtés préfectoraux interdisant la pêche et/ou la consommation de poissons pêchés dans ces cours d'eau.

I. 3. Démarche de la synthèse bibliographique

Pour réaliser une synthèse de la bibliographie sur les problématiques présentées ci-dessus, nous avons construit une démarche portée à trois échelle différentes.

- (i) **L'échelle du bassin versant**, où sont évaluer les sources potentielles de micropolluants sur les têtes de bassins versants lorrains et leurs transferts potentiels vers les étangs de barrage ;
- (ii) **L'échelle de l'étang** où l'intérêt est porté sur le rôle de l'étang dans la dynamique des concentrations et des flux de micropolluants dans les cours d'eau de têtes de bassins ;
- (iii) **L'échelle du poisson**, pour laquelle nous traiterons du transfert et de la bioaccumulation des micropolluants chez le poisson d'étang.

Les **micropolluants** considérés dans le cadre de ce travail de recherche et dans la synthèse bibliographique sont les éléments traces, les pesticides et les PCB sur la base de considérations réglementaires (*e.g.*, des substances qualifiées de prioritaires selon la DCE et substances réglementées dans la chair de poisson destinée à la consommation humaine ; Table 1.3), de données contextuelles (*i.e.*, des substances potentiellement présentes sur les milieux étudiés) et les propriétés des molécules (*i.e.*, des substances qualifiées de modèles pour les processus étudiés).

- (i) Les **éléments traces** sont des substances réglementés dans la DCE et le poisson destiné à la consommation humaine et pour lesquelles des teneurs élevées dans le poisson d'étang ont été mesurées (Thomas et al., 2010) ;
- (ii) Les **pesticides** sont des substances réglementées par la DCE, ubiquitaires dans les eaux continentales françaises et dont la présence est avérée dans les étangs piscicoles lorrains (Lazartigues, 2010) ;
- (iii) Les **PCB** sont très présents dans l'environnement bien qu'interdits d'utilisation à partir des années 1980 et constituent des substances modèles pour l'étude de la bioaccumulation des micropolluants organiques chez le poisson (Giesy et Kannan, 1998).

Chapitre II

Synthèse bibliographique

Sources, transferts et dynamiques des micropolluants :
depuis le bassin versant jusqu'au poisson d'étang

Chapitre I

Introduction générale

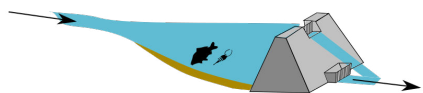
Chapitre II

Synthèse bibliographique

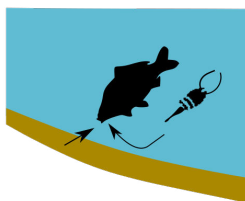
1. Les étangs de pisciculture:
un réceptacle de pollution



2. Rôle potentiel des étangs dans
la réduction de la pollution de l'eau

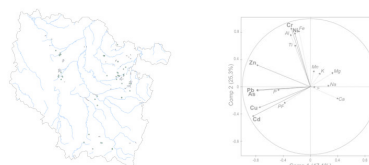


3. Contamination du poisson d'étang



Chapitre III

Evaluation de la contamination du
compartiment sédimentaire
des étangs en éléments traces



Chapitre IV

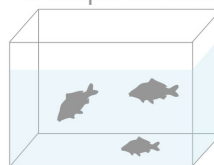
Rôle des étangs de barrage
dans l'atténuation des concentrations
en pesticides et du risque
de toxicité associé

Chapitre V

Rôle des étangs de barrage dans
la réduction des flux de pesticides

Chapitre VI

Biodisponibilité relative des PCB
présents dans un sédiment chez
la carpe commune



Chapitre VII

Conclusion générale

II. 1. Les étangs de pisciculture : un réceptacle de pollution

Les micropolluants parviennent aux étangs par les écoulements s'organisant sur le bassin versant et par dépôts atmosphériques à la surface de l'eau. En effet, l'utilisation de substances chimiques en étang de polyculture est une pratique peu courante en Lorraine (cf paragraphe I.1.2.2). En conséquence, les bassins versants constituent l'échelle spatiale de référence, hors du champ traditionnel de l'hydrologie, pour l'étude des flux et des transferts de micropolluants vers les étangs.

Il est donc essentiel (1) de déterminer l'origine et la nature des micropolluants potentiellement présents sur les bassins versants d'étangs piscicoles en Lorraine, (2) de déterminer le devenir de ces micropolluants et (3) d'en tirer les conséquences sur les méthodes d'étude de l'exposition des étangs aux micropolluants.

II. 1. 1. Origines des micropolluants présents sur les bassins versants d'étangs piscicoles

Ce paragraphe présente les spécificités des bassins versants des étangs piscicoles lorrains en termes de limites théoriques, de nature et d'occupation des sols. Les sources potentielles de micropolluants sur ces bassins versants sont ensuite évaluées.

II. 1. 1. 1. Caractéristiques des bassins versants des étangs piscicoles

Un **bassin versant (BV)** est déterminé pour un point unique (exutoire du BV) localisé sur le réseau hydrographique et correspond à une aire limitée par le contour à l'intérieur duquel l'eau précipitée se dirige vers ce point (Roche, 1962). Quelle que soit la taille du bassin versant, le tracé des frontières réelles du bassin versant reste délicat. Le bassin versant topographique des étangs est limité par la ligne de partage des eaux et son exutoire est positionné à la digue. Le bassin versant réel quant à lui prend en compte les échanges latéraux profonds ou les écoulements de subsurface aux bornes du bassin. Bien qu'il soit difficile de caractériser ces échanges non superficiels, ils doivent être impérativement pris en compte lorsqu'un sol perméable recouvre un substratum imperméable (*e.g.*, sols calcaires sur marnes) (Musy et Higy, 2004).

En Lorraine, les étangs de pisciculture sont principalement localisés dans la Woëvre, sur le Plateau lorrain (qui s'étend de la Moselle à la Montagne Vosgienne) et dans la Vôge (Figure 2.1). Les étangs ont été majoritairement construits sur des substrats imperméables tels que les marnes du Keuper (Trias supérieur) pour le pays des Etangs et les argiles du Callovien (Jurassique moyen) pour la Woëvre malgré quelques exceptions⁴. Les étangs sont généralement localisés dans les dépressions argileuses

⁴ C'est le cas par exemple de l'étang d'Amel, au Nord de la Woëvre, situé sur les calcaires du Bathonien (Manceau et al., 2011)

typiques des paysages de côtes dont le tracé suit celui des couches sédimentaires. En effet, la construction des étangs, en association avec l'installation de drains agricoles, a permis de pallier à l'engorgement des sols hydromorphes de fond de vallée. Ces caractéristiques ne favorisent pas les écoulements souterrains contraires à l'orientation naturelle du bassin versant et les drains agricoles suivent généralement la pente du terrain. **Pour la majorité des étangs lorrains, c'est donc le bassin versant topographique** qui constitue l'unité de référence pour l'étude du transfert des micropolluants. Ce sera en conséquence notre échelle d'étude.

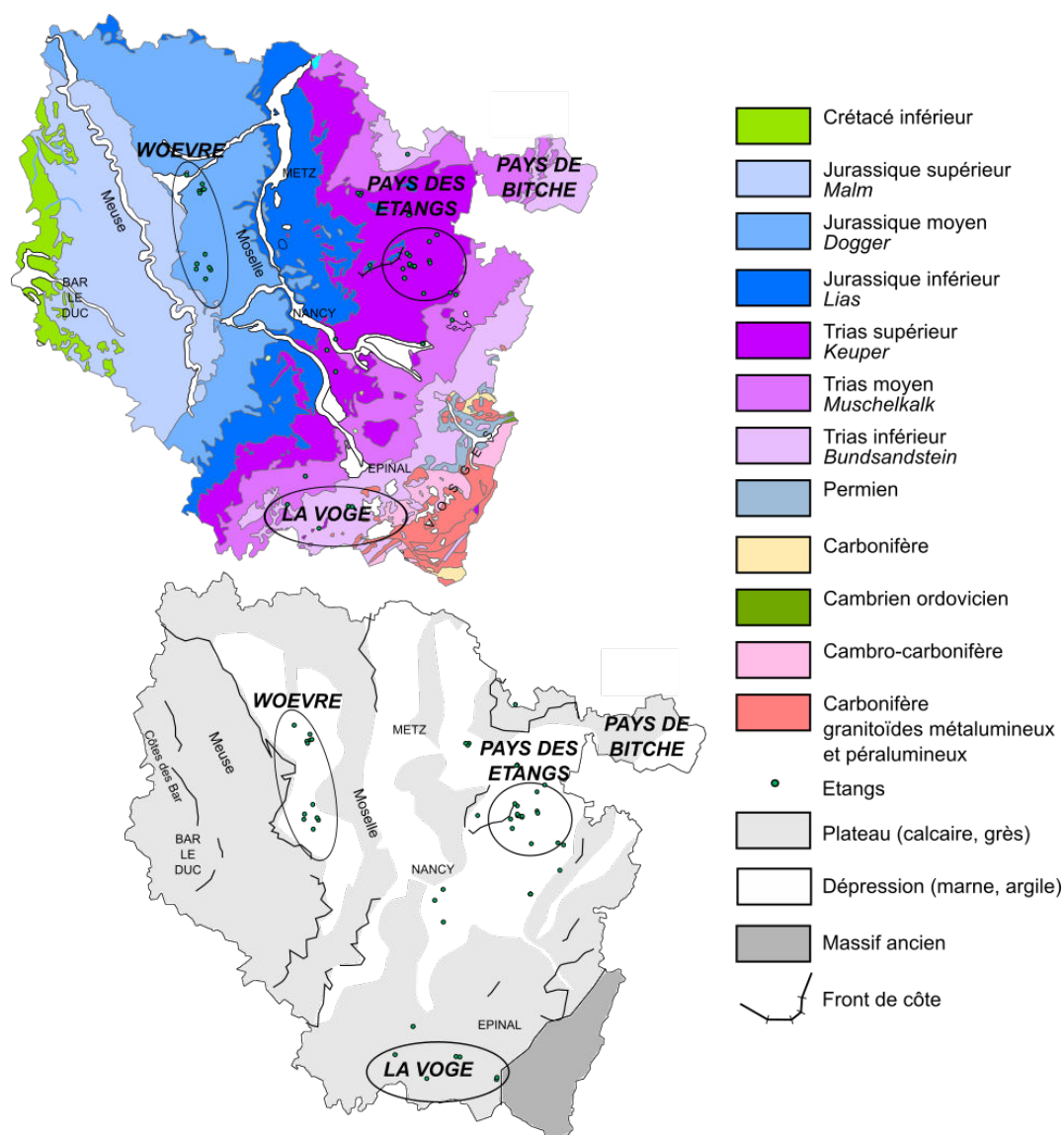


Figure 2.1. *Quelques traits de la géologie, de la lithologie et de la géographie physique de Lorraine et localisation des principales zones d'étangs (e.g., Woëvre, Pays des étangs) (Ngo H., 2013).*

Les modes d'occupation et les techniques de mise en valeur des sols constituent des indicateurs importants des pressions anthropiques exercées sur les écosystèmes. Malgré le peu de données disponibles sur ces indicateurs en têtes de bassins versants, il est possible de formuler des observations d'ordre général. Les étangs lorrains sont généralement localisés sur les **cours d'eau de premiers**

ordres (selon la classification de Strahler). Les têtes de bassins versants auxquels ils sont rattachés sont à dominante **agricole (cultures, prairies) et/ou forestière** (Lhéritier, 2012). Dans la Woëvre et sur le Plateau Lorrain, les surfaces agricoles sont dominées par les cultures de colza, de blé et d'orge (ces trois cultures occupent 76% des terres arables en Lorraine) ainsi que par l'élevage bovin alimenté en maïs ensilage et herbe (Agreste, 2013). Dans la montagne vosgienne, la Vôge et la frange Est et Sud du plateau lorrain, les exploitations sont majoritairement tournées vers l'élevage. Les surfaces forestières lorraines sont dominées par les feuillus, avec pour essences dominantes le hêtre, le chêne et le charme tandis que sur le Massif vosgien, les résineux dominent (Jamagne, 2011).

Sur la base de ces informations, nous comprenons qu'il n'y a généralement pas de rejets d'eaux usées d'origines domestique ou industrielle sur les bassins versants situés en têtes des réseaux hydrographiques. Les micropolluants présents sur les sols des bassins versants pourraient avoir une origine naturelle, anthropique ou bien encore avoir une origine atmosphérique. Ce sont ces trois sources potentielles (Figure 2.2) que nous allons à présent considérer, avec un intérêt plus spécifiquement dirigé sur les pesticides, les éléments traces et les PCB, comme argumenté plus haut. Les substances pharmaceutiques peuvent également être présentes en lien avec la présence d'animaux d'élevage sur les prairies mais ne sont pas étudiées en raison de leur caractère "émergent".

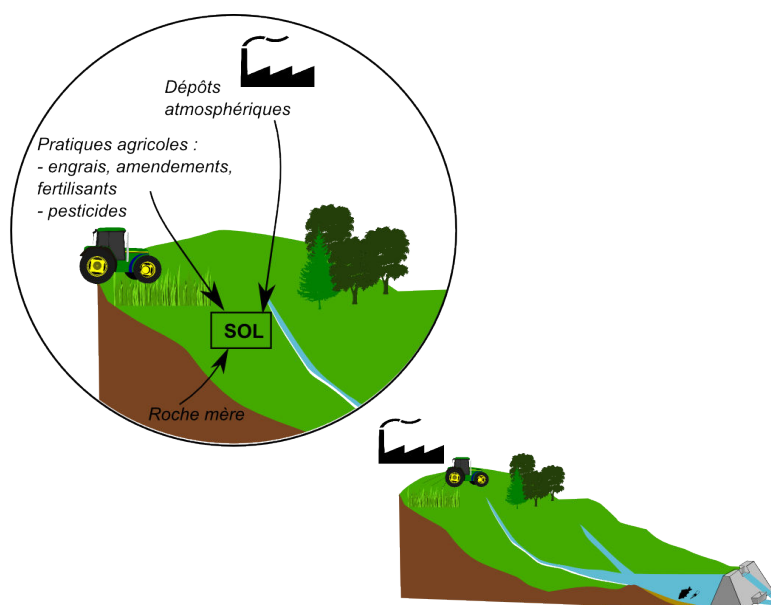


Figure 2.2. Sources potentielles de micropolluants sur les bassins versants d'étangs piscicoles.

II. 1. 1. 2. Micropolluants d'origine naturelle

Cette origine naturelle concerne pour l'essentiel les ET et renvoie au concept de fond pédogéochimique naturel. Celui-ci peut être défini comme la concentration d'un élément chimique dans un sol résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine anthropique (Baize, 1997). Ce fond dépend tout d'abord étroitement de la composition du matériau géologique dont le sol est issu. En effet, que ces roches soient d'origines magmatique ou sédimentaire, acides ou basiques, toutes contiennent des teneurs variables en ET (Table 2.1).

Table 2.1. Teneurs moyennes (mg/kg) en éléments traces de différents matériaux parentaux de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 2010 ; Taylor et McLennan, 1995).

Elément (mg/kg)	Croûte continentale supérieure	Roches magmatiques		Roches sédimentaires		
		Roches basiques	Roches acides	Roches sédimentaires argileuses	Grès	Carbonates
As	1,5	0,5-2,5	1-2,5	5-13	0,5-1,2	1-2,5
Cd	0,1	0,13-0,22	0,05-0,20	0,2-0,3	<0,04-0,05	0,04-0,1
Cr	35	170-3400	10-50	80-120	20-40	5-16
Cu	25	10-120	5-30	40-60	5-30	5-10
Hg	0,02-0,09	0,004-0,01	0,03-0,08	0,2-0,4	0,01-0,05	0,02-0,05
Ni	20	130-160	5-20	40-90	5-20	5-20
Pb	20	0,1-8	10-25	14-40	5-10	3-10
Sb	0,2			0,8-4	0,05	0,15-0,3
Zn	71	80-120	40-100	80-120	15-30	10-25

Parmi les roches magmatiques, les plus basiques contiennent généralement davantage d'ET (à l'exception du Pb et du Hg) que celles qui sont acides et riches en silice. Parmi les roches sédimentaires, la teneur en ET est d'autant plus élevée que la roche a une composition plus argileuse (Kabata-Pendias et Pendias, 2010). Ainsi, en France, les concentrations en Ni et Zn les plus élevées sont mesurées dans les sols issus des roches du Jurassique tandis que les concentrations les plus élevées en Pb sont mesurées sur les sols issus de roches cristallines (Saby et al., 2011). Ce fond dépend également des retombées atmosphériques des ET naturellement présents dans l'atmosphère (Table 2.3).

II. 1. 1. 3. Micropolluants d'origine agricole utilisés localement

Les micropolluants d'origine anthropique peuvent être de nature extrêmement variée. L'agriculture représente une source de pollution à travers l'utilisation d'amendements, d'engrais et de pesticides. A l'inverse, le pourcentage de surface de forêt publique française recevant annuellement des fertilisants ou des produits phytocides est compris entre 0,3 et 1% (Roman-Amat, 2002).

L'agriculture représente une source d'ET vers le sol par l'utilisation d'**amendements** (e.g., chaux, gypse, sable, argile qui visent à améliorer les propriétés physiques ou physico-chimiques du sol), d'**engrais minéraux** (e.g., nitrate d'ammonium, urée, superphosphate triple, composés NPK qui visent à augmenter la productivité du sol) et de **fertilisants organiques** (e.g., fumier, lisier). La Table 2.2 présente les quantités en grammes apportés par 1 tonne d'engrais (Senesil et al., 1999). En comparant ces données aux teneurs en ET habituellement mesurées dans les sols, il s'avère que l'épandage répété d'engrais minéraux pourrait entraîner une augmentation des teneurs en As, Cd et Hg des sols. En ce qui concerne les fertilisants organiques, des concentrations importantes en Cu et Zn peuvent être mesurées dans le lisier de porc en lien avec l'utilisation de compléments alimentaires pour le bétail (Jondreville et al., 2003). En effet, ces deux éléments sont des oligo-éléments essentiels qui participent

à de nombreuses fonctions physiologiques des animaux d'élevage dont l'intégrité ne peut être maintenue qu'en assurant un apport alimentaire suffisant. Enfin, l'épandage de boues issues du traitement des eaux usées vers les surfaces agricoles peut contribuer à l'accumulation progressive d'éléments traces métalliques (Programme INRA QualiAgro).

Table 2.2. Intervalle (minimum-maximum) des teneurs ($\mu\text{g/g}$) en éléments traces dans différents engrais et teneurs habituellement mesurées dans les sols (Senesil et al., 1999).

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Nitrate d'ammonium	2,7-119,7	0,08-8,5	1,0-4,2	3	0,30-0,75	7,0-34,2	1,9-27,8	3-7
Urée	5,6-33,4	0,22-3,2	8,0-16	<1,1	0,72-0,75	7,2-10,2	5,5-48,7	<1,1
Sulfate d'ammonium	4,2-29	0,08-4,80	1,0-4,4	<1,1	0,75-2,88	25,0-32,0	2,4-13,6	1-6
Composés NPK	3,0-282,4	0,04-7,8	27,0-178	4-23	0,24-2,70	9,7-43,5	0,0-24,4	19-78
Composés NP	3,3-126,9	0,06-9,30	31,8-110,6	11-22	0,30-0,72	27-36,2	0-9,9	16-122
Superphosphate	2,4-28,5	0,1-2,2	39,6-134,0	20-135	0,40-1,20	19,2-38,2	3,1-17,4	55-235
Superphosphate triple	321,5	3,25	190,0	138	3,20	44,2	13,9	138
Teneurs habituelles dans les sols ⁽¹⁾	1,0-50,0	0,01-0,7	5-1000	2-100	0,01-0,03	5-500	2-200	10-300

(1) Teneurs habituelles dans les sols (Aubert et Pinta, 1977 ; Bowen, 1979 ; Chapman, 1971 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1984 ; Swaine, 1955 in Senesil et al., 1999)

Le recours aux **pesticides** représente également une source d'ET et de composés organiques de synthèse. Lors de leur application, les pesticides sont dispersés en phase liquide (aérosol ou solution) ou en phase solide (poudre, poussière, microcapsule ou granule, enrobage) sur la végétation ou directement sur le sol. **En France**, l'utilisation de pesticides est de l'ordre de 2 à 2,7 kg de substances actives/ha de surface agricole utile (SAU) soit 3,3 à 4,3 kg /ha de terres arables (Le Gall et al., 2013). Du fait de leur surface importante ou de leur sensibilité particulière, certaines cultures sont particulièrement sujettes aux applications de pesticides. Ainsi, à l'échelle nationale, 80% des traitements sont réalisés sur quatre cultures : céréales (40%), vigne (20%), maïs (10%) et colza (9%) qui représentent respectivement 24%, 3%, 7% et 4% de la SAU (Aubertot et al., 2005). **En Lorraine**, les ventes totales de pesticides représentent 1 240 tonnes de substances actives dont 790 tonnes d'herbicides, 200 tonnes de fongicides (dont 30 tonnes de substances minérales), 20 tonnes d'insecticides, 30 tonnes de molluscicides et 200 tonnes de régulateurs de croissance (Groupe Régional d'Action Contre la Pollution Phytosanitaire de l'EAu, 2006). Parmi les 10 substances actives de synthèse les plus vendues en Lorraine, on retrouve le glyphosate, l'isoproturon, le chlortoluron, le métazachlore, le 2,4-MCPA et la napropamide. La Figure 2.3 présente les périodes d'application des intrants agricoles pour les principales cultures en Lorraine (*i.e.*, colza, blé, orge, maïs). L'application

d'herbicides a généralement lieu sur les périodes allant de septembre à octobre (céréales, colza) et de mars à avril (céréales, maïs). Les fongicides sont principalement épandus en avril et en mai. Enfin, les insecticides, bien que de tonnage relativement faible, sont appliqués sur les périodes qui s'étendent de septembre à novembre et de février à juin.

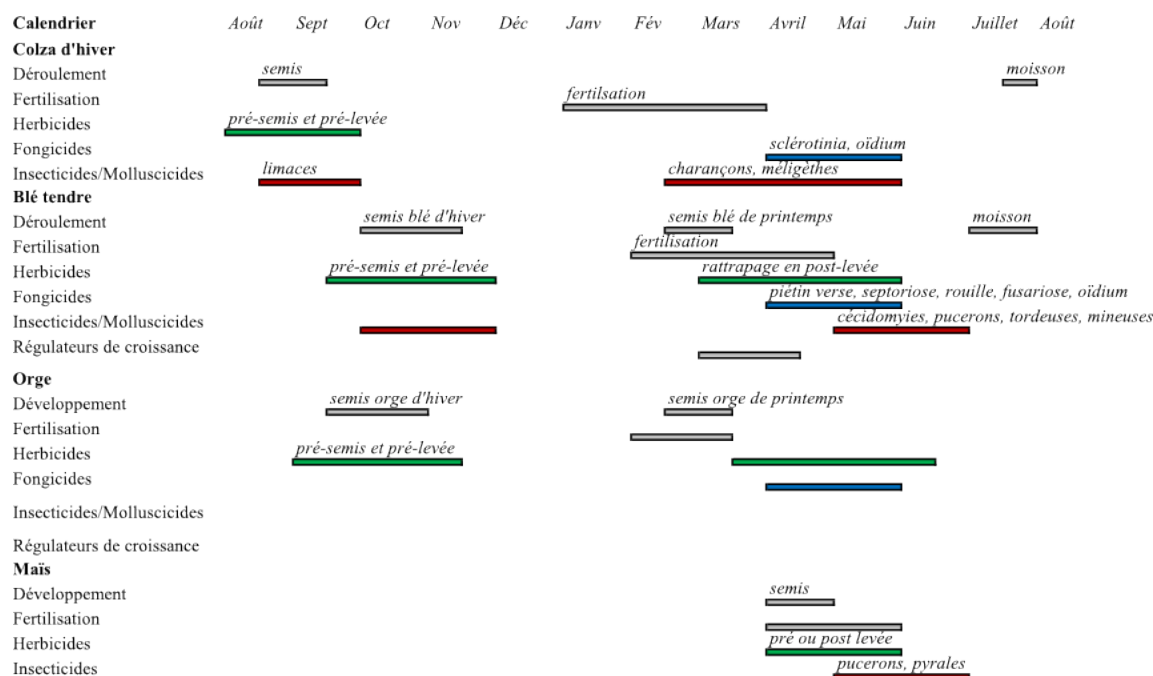


Figure 2.3. Itinéraires techniques pour les principales cultures présentes en Lorraine (en gris : déroulement, fertilisation, régulateurs de croissance ; en vert : herbicides ; en bleu : fongicides ; en rouge : insecticides / molluscicides) (d'après les informations fournies par les agriculteurs sur les bassins versants agricoles étudiées dans le cadre de ce travail de recherche).

Dans le cadre de notre étude, si l'unité de référence matérialisée par le bassin versant topographique nous amène à considérer à la fois la nature des roches mères (pour discerner l'origine naturelle d'ET) et l'occupation des sols (pour identifier des micropolluants d'origine anthropique), cela ne doit pas occulter la nécessité de prendre en compte également les dépôts par voie atmosphérique. C'est ce que rend compte le paragraphe qui suit.

II. 1. 1. 4. Micropolluants d'origine urbaine ou industrielle transportés par voie atmosphérique

La pollution de l'air est la résultante de multiples facteurs tels que la croissance de la consommation d'énergie, le développement des industries métallurgiques et chimiques, de la circulation routière et aérienne, de l'incinération d'ordures ménagères et de déchets industriels (Pacyna, 1984 ; Pacyna et Graedel, 1995). L'ensemble de ces sources émet vers l'atmosphère des micropolluants sous forme gazeuse ou d'aérosols (liquide, particulaire), de taille et de composition variables selon leurs origines. Les teneurs en Pb, Ni et Cd sont les plus sensiblement impactées par les émissions anthropiques respectivement en lien avec la circulation routière, le raffinage du pétrole et l'industrie métallurgique (Pacyna et Pacyna, 2001 ; Table 2.3). Les composés organochlorés (e.g., PCB) proviennent également

principalement du compartiment atmosphérique puisque leur utilisation en tant qu'agent dispersant dans les pesticides ou tout autre usage a été interdit à partir des années 1970 (Giesy et Kannan, 1998). La nature dynamique de l'atmosphère favorise le transport de ces substances depuis les zones urbaines et industrielles où ils sont émis jusque dans les zones rurales où ils peuvent se déposer (Azimi et al., 2003 ; Teil et al., 2004). Les pesticides peuvent également être transportés par voie atmosphérique. Le phénomène de dérive désigne le transport par voie aérienne, de gouttelettes ou de vapeurs de pesticides hors de la zone ciblée lors des traitements. Selon les propriétés des substances, les conditions climatiques lors de l'épandage et les pratiques agricoles, les pesticides peuvent être transportés sur des distances plus ou moins importantes (Dubus et al., 2000 ; Macdonald et al., 2000).

Table 2.3. Emissions naturelles et anthropogéniques de quelques éléments traces dans l'atmosphère et importances des émissions anthropiques par rapport aux émissions naturelles (dernière colonne) à l'échelle mondiale (Pacyna et Pacyna, 2001).

Elément	(1) Emissions anthropogéniques (en 10 ³ t/an)	(2) Emissions naturelles (en 10 ³ t/an)	Ratio (1)/(2)
As	5,0	12,0	0,42
Cd	3,0	1,3	2,3
Cr	14,7	44,0	0,33
Cu	25,9	28,0	0,93
Hg	2,2	2,5	0,88
Ni	95,3	30,0	3,2
Pb	119,3	12,0	9,9
Sb	1,6	2,4	0,67
Zn	57,0	45,0	1,3

II. 1. 2. Transferts des micropolluants présents sur les bassins versants vers les étangs

II. 1. 2. 1. Principales voies d'écoulement à l'échelle du bassin versant

Les **bassins versants hydromorphes de fond de vallée** sont caractérisés par une circulation de l'eau relativement superficielle en raison de la présence d'un niveau de faible perméabilité (*e.g.*, marnes) à faible profondeur (Durand et al., 2000 ; Kao, 2002). L'eau est donc principalement stockée dans la nappe superficielle, autrement appelée nappe libre ou zone saturée, dont le niveau varie au cours de l'année. La zone non saturée est la zone du sous-sol comprise entre la base du sol et la surface de la nappe libre (Figure 2.4). En Lorraine, les bilans hydriques mettent en évidence des excédents presque toute l'année et des déficits entre juin et août bien que des variations importantes puissent être observées d'une année sur l'autre (Jamagne, 2011). On peut donc assister à des inondations par remontée de la nappe libre entre décembre et mars tandis que la nappe alimente les ruisseaux en période d'étiage, pour une année climatique moyenne.

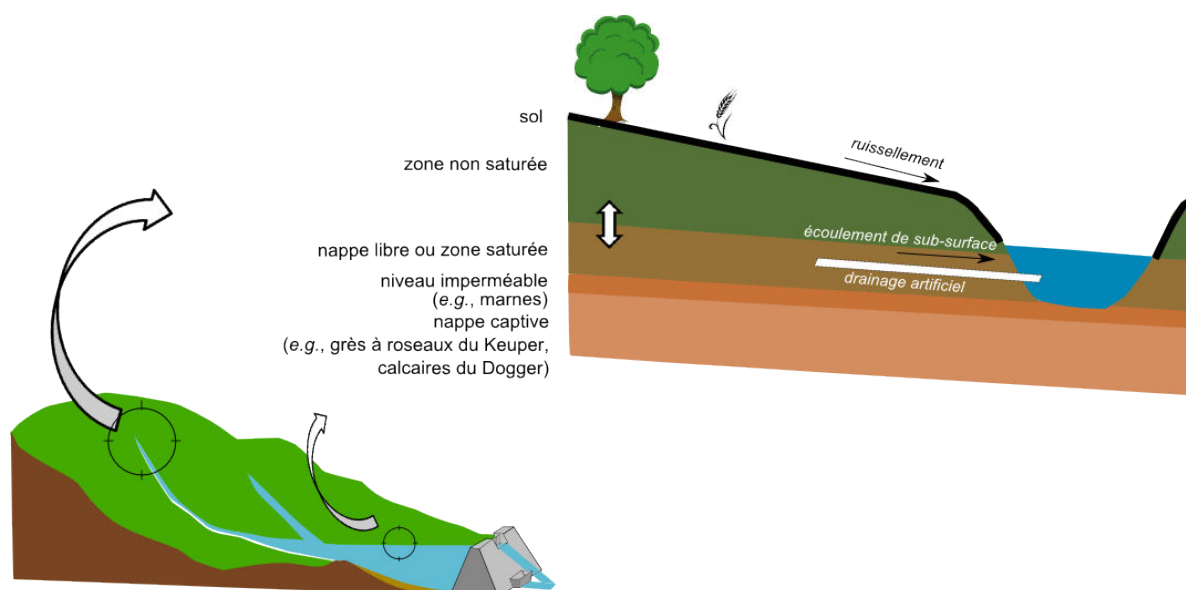


Figure 2.4. Caractéristiques des écoulements superficiels sur les bassins versants hydromorphes de fond de vallée.

Tout comme le sol, les composants du sous-sol ont un véritable rôle de filtration de l'eau. Les composantes du filtre hydrologique sont donc (1) la zone non saturée, (2) la zone saturée du sol avec des **écoulements de sub-surface** naturels ou artificiels (e.g., drainage agricole) et (3) le réseau hydrographique de surface, naturel ou anthropique (e.g., fossés d'assainissement). Ces zones peuvent jouer le rôle de filtres en série (e.g., zone non saturée – zone saturée - drainage – eaux de surface) (Figure 2.4). Cependant, il est fréquent qu'une part du flux ne passe pas par ces filtres en série. Ainsi, le **ruissellement de surface** peut être généré par une pluie d'intensité supérieure à la capacité d'infiltration instantanée du sol qui peut être diminuée par la formation d'une croûte de battance peu perméable (ruissellement hortonien, généralement observé en période estivale) ou par la saturation du sol (ruissellement sur zone saturée, généralement en période automnale et hivernale). La couverture du sol, la structure du sol et la matière organique du sol ainsi que la nature et la succession des pratiques culturales ont une influence souvent significative sur les processus de ruissellement. Ainsi, la présence d'une **couverture du sol** par des résidus de récolte limite les phénomènes de battance. L'équilibre entre les effets positifs et négatifs du **labour** varie en fonction des conditions locales (Hall et al., 1991 ; Flury, 1996). Ainsi, il crée lors de sa mise en oeuvre une macroporosité favorable à l'infiltration dans la couche de surface du sol. Cependant, le passage répétée des outils de travail agricole, notamment la charrue, peut induire la formation d'une semelle de labour imperméable en profondeur (entre 20 et 30 cm selon la profondeur du labour) qui réduit l'infiltrabilité global du profil de sol (Tebrugge et During, 1999).

Dans les cours d'eau, on distingue généralement les **écoulements de base** qui sont les écoulements lents observés de façon plus ou moins continue et les **écoulements directs** qui sont les écoulements rapides observés irrégulièrement à l'occasion des événements pluvieux (Hingray et al., 2009). Les écoulements lents sont souvent considérés comme résultants de la vidange des nappes tandis que les

écoulements rapides sont attachés aux ruissellements de surface (ruissellement hortonien ou sur surface saturée) résultants des précipitations récentes sur le bassin versant. Ces mécanismes d'écoulement peuvent entraîner les micropolluants sous différentes formes physico-chimiques. Dans ce paragraphe, seule la répartition physique entre phase dissoute et particulaire est abordée tandis que la spéciation chimique des ET et l'affinité des micropolluants pour différentes phases porteuses seront abordées plus en détail dans le paragraphe I.2.

II. 1. 2. 2. Formes des micropolluants présents dans les écoulements

En dehors des divers processus hydrauliques évoqués ci-dessus, le devenir des micropolluants sur le bassin versant est également piloté par leurs propriétés intrinsèques. On a généralement recours aux paramètres classiques que sont le **coefficient de distribution dissous/particulaire (K_d)** et le **temps de dissipation 50% (Dissipation Time 50, DT50)** pour évaluer le potentiel de transfert des micropolluants vers les eaux de surface ainsi que la forme de leur transport (Gouy et al., 1998). Le coefficient K_d évalue le degré de partition d'une substance entre phase dissoute et phase particulaire. Il correspond à la concentration totale (en mg/kg) de la substance considérée dans la phase particulaire (sol, sédiment ou matières en suspension) rapportée à la concentration totale (en mg/L) de cette même substance dans la phase dissoute. Le temps DT50 est le temps nécessaire pour que 50% de la concentration initiale soit dissipée. Contrairement à la demi-vie, le temps de dissipation ne suppose pas un modèle de dégradation spécifique. En effet, la **dissipation** d'une substance dans un volume donné (*e.g.*, sol, eau) est le résultat des processus de transformations et de transferts aux interfaces qui la font disparaître de ce volume (Calvet et Charnay, 2002). La mesure de la DT50 en laboratoire correspond le plus souvent à une mesure de dégradation. En revanche, en plein champ, se superposent les actions du transfert par ruissellement, lessivage ou volatilisation et de la rétention, si bien que l'on ne mesure plus une dégradation mais bien une dissipation.

Les propriétés de plusieurs ET et micropolluants organiques sont présentées dans la Table 2.4. Les micropolluants présentés sont ceux étudiés dans les différents chapitres de ce travail de recherche. Seuls les micropolluants organiques sont sensibles à des réactions de transformation. Ce point sera traité dans la suite de ce travail. Ces paramètres donnent des indications sur le comportement des micropolluants dans l'environnement mais ils doivent être considérés avec précaution étant donné que les valeurs de ces paramètres sont très dépendantes des caractéristiques du site considéré.

Table 2.4. Quelques exemples de valeurs de constantes d'équilibre pour les micropolluants organiques (Allison et Allison, 2005 ; European Chemicals Agency, 2008 ; INERIS, 2012 ; Li et al., 2003 ; Mackay, 2000 ; Sinkkonen et Paasivirta, 2000 ; Université d'Hertfordshire, 2014).

Substance	K _d (L/kg)	DT 50 au champ (jour)	
		laboratoire	champ
Eléments traces		-	
As	2 500	-	-
Cd	280	-	-
Cr (III)	7 900	-	-
Cr (VI)	12	-	-
Cu	2 120	-	-
Hg	6 310	-	-
CH ₃ Hg ⁺	631	-	-
Ni	631	-	-
Pb	6 400	-	-
Sb	251	-	-
Zn	158	-	-
Polychlorobiphényles			
PCB 28			26 000
PCB 101	810 – 9 540		87 600
PCB 180	4 640 – 16 000		330 000
Herbicides			
Bentazone	0,7	45	14
Chlortoluron	5,9	59	34
Diméthachlore	4,2	6,5	3,2
Diméthénamid-P	3,7	23	7
Isoproturon	13,7	12	23
MCPA	0,9	24	25
Métazachlor	0,8	10,8	6,8
Métolachlore	0,7	15	21
Fongicides			
Boscalide	12,6	246	118
Tébuconazole	12,7	365	47,1

Les ET sont généralement considérés comme non volatiles à l'exception du mercure et de certains composés organo-métalliques. Les valeurs de K_d mesurées *in situ* montrent la forte affinité des éléments traces pour les particules (European Chemicals Agency, 2008). Toutefois, les valeurs de K_d empiriques sont très variables car elles dépendent de la composition des phases aqueuse et particulaire (e.g., pH, teneur en matière organique) (Sauvé et al., 2000 ; Hernandez et al., 2003). **Nous retiendrons ainsi que les ET ont une forte affinité pour la phase particulaire (exprimée par le coefficient de distribution K_d) et que le transport particulaire est susceptible de constituer le principal flux d'ET dans le réseau hydrographique.**

Les propriétés tabulées pour les micropolluants organiques montrent que les PCB sont des molécules fortement persistantes et semi-volatiles ce qui permet leur transport sur de longues distances. **Les PCB sont également des substances qui ont une forte affinité pour la matière particulaire**, et qui sont, par conséquent, généralement transportés en association avec les matières en suspension.

Les herbicides présentés sont des molécules fortement hydrophiles et peu volatiles, à l'exception de l'isoproturon qui présente une affinité modérée pour la fraction particulaire. Parmi les herbicides, le chlortoluron et la bentazone sont les plus stables (DT50 d'environ 50 jours) tandis que le

diméthachlore et le métazachlore ont des DT50 relativement courtes (10 jours environ). Les fongicides sont davantage hydrophobes que les herbicides et relativement persistants. Même si les concentrations en pesticides dans la phase solide du sol peuvent être plus élevées, **la phase dissoute serait la forme majoritaire du transfert de pesticides dans l'eau de ruissellement** avec plus de 90% dans la phase liquide. Toutefois, lorsque la charge en matières en suspension est très élevée ($> 5 \text{ g/L}$) ou lorsque les pesticides présentent un K_d supérieur à 100 L/kg , les substances peuvent être mobilisées sur les particules de sol érodées (Wauchope, 1978 ; Louchart, 1999 ; Munoz, 1992).

II. 1. 2. 3. Dynamiques et facteurs de variabilité temporelle

Comme nous venons de le voir, les ET présentent une forte affinité pour les particules. Les **flux d'éléments traces** dans les eaux de ruissellement et les tributaires de l'étang sont donc dépendants de la quantité et de la nature des **flux de matières en suspension (MES)** (Horowitz, 2008). Ainsi, les pics de MES lors des épisodes de crue transportent généralement la plus grande partie des particules en suspension et des éléments traces associés (Chiffolleau et al., 1994 ; Lawson et al., 2001 ; Miller et al., 2003 ; Ollivier et al., 2011).

La Figure 2.5 présente la distribution des flux d'ET en phase dissoute (filtration à $0,45 \mu\text{m}$) ou particulaire (matières en suspension obtenues par centrifugation) entre les écoulements de base et les écoulements directs (liés au épisodes pluvieux) dans un bassin versant agricole à l'Est des Etats-Unis. A l'exception du sélénium (Se), l'ensemble des ET étudiés sont effectivement majoritairement transportés sous forme particulaire. L'importance des écoulements lents et directs dans le transfert des ET est variable selon les éléments considérés. Ainsi, Co, Cr, Pb et Zn sont principalement transportés par les écoulements directs tandis que As, Cd, Cu, Ni sont transportés par les écoulements de base et direct dans des proportions semblables. L'importance des crues dans le transfert des ET est donc variable selon l'élément considéré. Les PCB sont également associés à la phase particulaire. Il a été observé que les crues transportent donc la plus grande partie des PCB (Tlili et al., 2012).

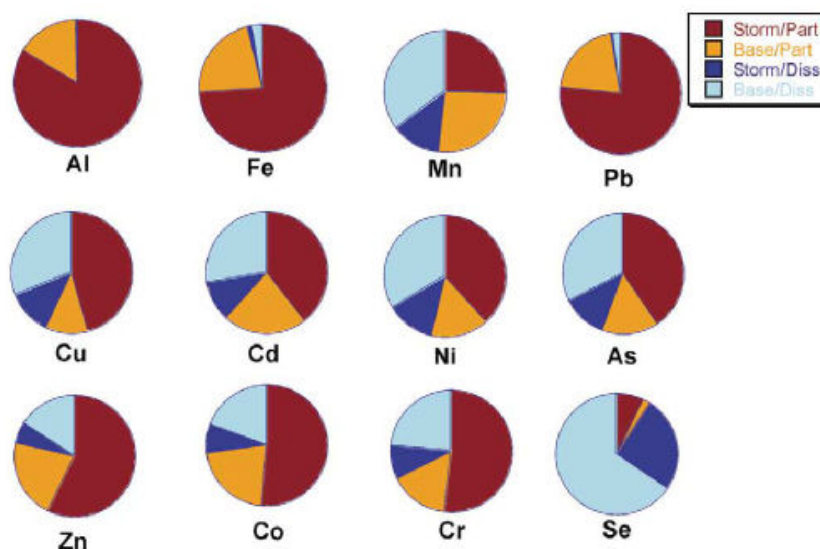


Figure 2.5. Diagramme circulaire de la distribution des flux annuels d'éléments traces à Chesterville Branch (Maryland) entre phase particulaire dans les écoulements directs (stormflow/particulate) (marron), phase particulaire dans les écoulements de base (baseflow/particulate) (orange), phase dissoute dans les écoulements directs (stormflow/dissolved) (bleu marine) et phase dissoute dans les écoulements de base (baseflow/dissolved) (bleu clair) (Miller et al., 2003).

Les flux et concentrations en pesticides les plus élevées sont en général observés lors de la première pluie d'intensité suffisante suivant l'application (Wauchope, 1978 ; Lecomte, 1999). Les concentrations sont donc généralement plus élevées pour les écoulements directs (ruissellement) que pour les écoulements de base (ruissellement de subsurface, écoulements à travers la matrice sol) en raison notamment du passage des substances au travers des « filtres » (Müller et al., 2002). Il est généralement constaté que les concentrations les plus importantes sont reliées aux bassins versants les plus petits et atteignent rarement plus de 10 µg/L (Squillace et Thurman, 1992 ; Wu et al., 1983). En effet, les concentrations diminuent au cours du transport par dilution par les apports d'eau peu ou pas concentrés en pesticides (*e.g.*, en provenance de prairies, de forêts ou de sources non contaminées). La Figure 2.6 présente des flux de pesticides mesurés à l'exutoire de deux bassins versants. L'étude de Leu et al. (2004) met en évidence que les concentrations en pesticides les plus élevées sont effectivement mesurées lors des premiers épisodes pluvieux qui suivent l'application. En revanche, on observe qu'un seul événement pluvieux provoque la majeure partie des quantités de pesticides exportés depuis le bassin vers les eaux de surface en lien avec une concentration et un débit élevés. Dans l'étude de Passeport (2010), l'augmentation des concentrations en pesticides à la suite de leur application est également observée.

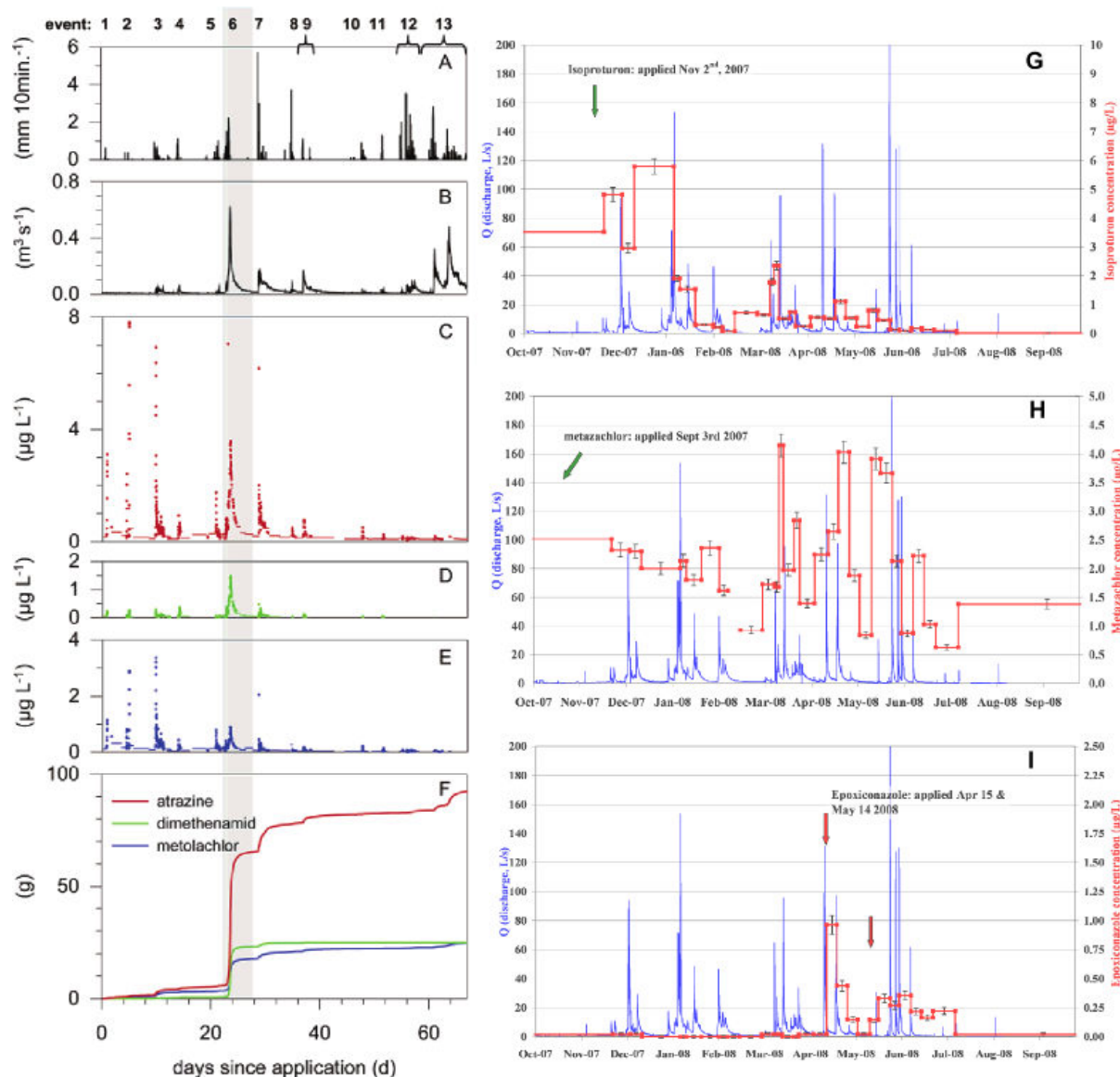


Figure 2.6. Flux de pesticides à l'échelle de bassin versant de 210 ha (a,b,c,d,e,f) et 46 ha (g,h,i). (A) Précipitations, (B) Débit, Concentrations en atrazine (C), dimethenamid-p (D) et métolachlore (E) et charges cumulées en herbicides à l'exutoire du bassin versant (F). Les prélèvements sont asservis au temps (point) ou au débit (ligne). L'évènement pluvieux n°6 (export majeur) est surligné en gris (Leu et al., 2004). Débit (en bleu) et concentrations (en rouge) en isoproturon (G), metazachlore (H) et epoxiconazole (I) obtenus à partir de prélèvements asservis au débit (Passeport, 2010).

La plupart des études montre que les quantités annuelles de pesticides exportées à l'échelle du bassin versant sont souvent inférieures à 10% des quantités appliquées. Sur des bassins versants de 22 ha (Haarstad et Braskerud, 2003) et 46 ha (Passeport, 2010), les quantités mesurées sont comprises entre 0 et 10% des quantités appliquées. Sur des bassins versants de 210 ha (Leu et al., 2004) et 900 ha (Kreuger, 1998), les quantités mesurées sont inférieures à 1%.

II. 1. 3. Méthodes d'évaluation de l'exposition des étangs aux micropolluants et état de contamination des étangs lorrains

Si pour évaluer l'exposition des étangs aux micropolluants nombre d'approches sont possibles, un point fait malgré tout consensus, celle de l'échelle d'étude qui doit être (comme expliqué plus avant) le bassin versant. Les **mesures directes** des teneurs en micropolluants dans différentes matrices abiotiques (eau, sédiment) représentent une approche couramment utilisée pour estimer l'état de contamination des milieux aquatiques. Ainsi, pour les **ET** et les **PCB**, généralement associés aux matières en suspension, la détermination des teneurs en micropolluants dans le **sédiment** peuvent constituer de bons indicateurs de la contamination des étangs. Ces prélèvements présentent l'avantage d'intégrer une période de temps longue, qui est fonction de la profondeur du prélèvement et du taux de sédimentation en étang. La représentativité spatiale des prélèvements de sédiment peut être augmentée par la réalisation de prélèvements dans les différentes zones de sédimentation de l'étang (Banas, 2007). Pour les **pesticides**, majoritairement présents dans la phase dissoute, des analyses d'**eau** permettent d'évaluer l'importance de la contamination. Cependant, un prélèvement discret et ponctuel peut présenter l'inconvénient d'une faible représentativité spatiale et temporelle. On peut y remédier par la réalisation de prélèvements dans différentes zones de l'étang et à différentes périodes en ciblant les périodes d'application de pesticides (Lazartigues, 2010). La technique des **échantillonneurs passifs** est fondée sur l'accumulation des micropolluants sur un dispositif immergé dans l'eau. Cette technique présente l'avantage de préconcentrer les polluants et de fournir une image représentative de la qualité chimique de l'eau en estimant une concentration moyenne en micropolluants au cours du temps d'exposition. Elle pourrait être un outil intéressant d'évaluation de l'exposition des étangs aux pesticides si tant est que leur applicabilité dans les milieux lenticques soit évaluée.

On déplore malgré tout le fait que ces mesures directes ne permettent pas d'évaluer les processus impliqués et qu'elles n'aient pas de pouvoir prédictif. Aussi est-ce en réponse à cette limite qu'on a vu se développer depuis une trentaine d'années des **modèles de simulation** des transferts des micropolluants sur les bassins versants (Holvoet et al., 2007). Cependant le problème d'accessibilité aux données et aux paramètres d'entrée, l'impact de la précision de ces données d'entrée sur les résultats sont le plus souvent des obstacles à leur utilisation pour un grand nombre de bassins versants (Wohlfahrt, 2008). Une approche intermédiaire consisterait à **mettre en relation des mesures directes avec différents descripteurs des bassins versants** (e.g., occupation du sol, pratiques agricoles, pente, ratio entre la superficie du bassin versant et celle de l'étang). Ainsi, Lazartigues (2010) a pu en partie relier diverses pratiques agricoles à la présence de pesticides en étangs.

De la considération de l'ensemble des approches possibles, le couplage de mesures directes (rendant compte d'une situation en un point et un temps donnés) à des processus en lien avec les propriétés intrinsèques des micropolluants considérés et les caractéristiques du milieu nous semble être

l'approche la plus adaptée pour traiter de la problématique des micropolluants au sein des étangs de barrage. Cette approche a été utilisée pour évaluer les facteurs de risque de l'exposition des étangs aux ET dans le chapitre III intitulé « Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire en éléments traces et sources de variabilité ». Ce chapitre présente les résultats obtenus sur 45 étangs de barrage dans lesquels des sédiments ont été prélevés. L'importance de la contamination du compartiment sédimentaire a été évaluée par le calcul de facteurs d'enrichissement. L'origine des éléments traces a été évaluée en comparant les facteurs d'enrichissement calculés avec les caractéristiques des bassins versants étudiés (localisation, lithologie, pédologie, occupation du sol).

Les têtes de **bassins versants** où sont localisés les étangs de barrage lorrains sont dominés par l'agriculture et/ou la forêt. L'**agriculture** constitue la première source de pollution avec l'utilisation de fertilisants et de pesticides. Les substances chimiques contenues dans ces produits ruissellent vers les eaux de surface. Les pesticides organiques constituent les micropolluants prioritaires pour ces milieux tandis qu'une **pollution par les ET est suspectée** (Lazartigues, 2010 ; Thomas et al., 2011). Ce **risque de pollution** est évalué dans le Chapitre III avec le prélèvement et l'analyse des teneurs en éléments traces dans le sédiment de 45 étangs lorrains.

II. 2. Rôle des étangs dans la dynamique amont/aval des micropolluants

Les eaux qui ruissellent sur le bassin versant jusqu'aux étangs sont principalement caractérisées par deux types de pollution : les ET qui sont majoritairement transportés par les matières en suspension et les micropolluants organiques, notamment les pesticides, qui peuvent être transportés sous formes dissoute ou particulaire. Ainsi, la présence de ces micropolluants peut entraîner une dégradation de la qualité des eaux en têtes de bassins versants.

L'implantation de zones humides artificielles a été proposée comme dispositif permettant d'atténuer la pollution (Grégoire et al., 2008 ; Imfeld et al., 2009 ; O'Geen et al., 2010). Or la région Lorraine compte déjà un grand nombre d'étangs avec une surface estimée à 10 800 ha (Bartout P., com. pers.) dont 7 200 ha d'étangs piscicoles (Le Quéré et Marcel, 1999). L'efficacité des étangs piscicoles lorrains en tant que systèmes tampons vis-à-vis de la réduction de la charge azotée et phosphatée a déjà été évaluée (Banas et al., 2002a ; Banas et al., 2008). Ces zones humides artificielles pourraient également avoir un rôle sur la dynamique des micropolluants en têtes de bassins versants.

Ce paragraphe présente (1) les caractéristiques des étangs qui peuvent avoir une influence sur la dynamique amont/aval des micropolluants ; (2) les principaux processus potentiels de dissipation (*i.e.*, dégradation ou transferts aux interfaces) des micropolluants en étang et (3) les méthodes d'évaluation des capacités d'atténuation de la pollution par les zones humides. La plupart des références concernent des études sur les zones humides artificielles à surface libre, étant donné qu'il n'existe que peu de références sur les étangs.

II. 2. 1. Caractéristiques des étangs propices à la modification de la qualité physico-chimique de l'eau

Les principales caractéristiques des étangs qui peuvent avoir un impact sur la dynamique amont/aval des micropolluants sont en lien avec (1) leur fonctionnement hydrologique ; et deux compartiments clés que sont (2) la végétation et (3) le sédiment.

II. 2. 1. 1. Fonctionnement hydrologique des étangs

Les étangs se différencient des eaux courantes par un temps de renouvellement de leurs eaux plus élevé et par une modification de la direction des flux, bien que ceux-ci soient généralement dirigés de l'amont vers l'exutoire (Touchart, 2007). La discontinuité des écoulements créée par l'étang est d'autant plus forte que le pisciculteur peut réguler le niveau de l'eau dans l'étang (Figure 2.7). La discontinuité des écoulements est la plus remarquable pendant les phases de remplissage et de vidange (cf paragraphe I.1.2.2. pour la décomposition d'un cycle de production piscicole en étang).

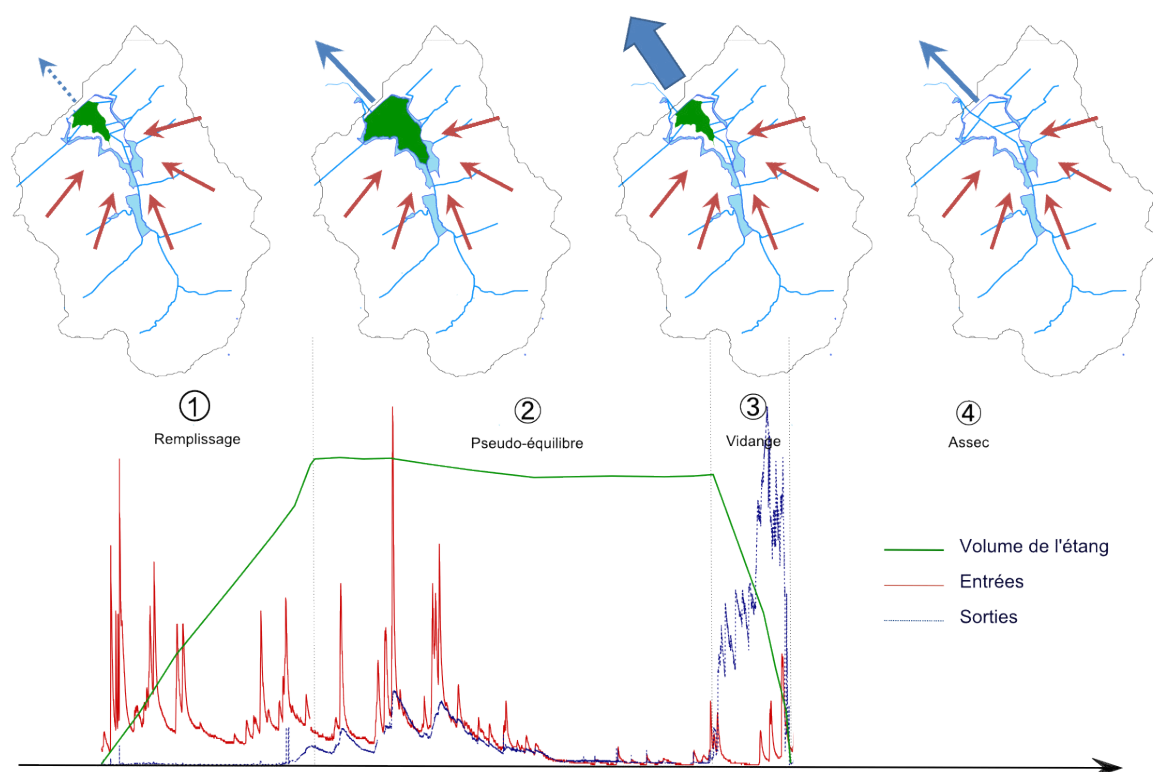


Figure 2.7. Décomposition schématique d'un cycle de production piscicole en étang de barrage en fonction de son impact sur l'écoulement de l'eau

Les **variables clés** qui caractérisent le fonctionnement hydrologique d'une zone humide sont (1) le temps de résidence hydraulique ; (2) l'hydropériode et (3) les modes d'écoulement en étang. Tous sont influencés par les dimensions et la morphologie de l'étang et de son bassin versant (Kadlec et Wallace, 2009).

Le **temps de résidence hydraulique** (TRH) (ou temps de séjour des eaux) est considéré comme un paramètre déterminant de la capacité des zones humides à l'atténuation de la pollution (Stehle et al., 2011). En théorie, le TRH peut être calculé comme le volume de la zone humide divisé par le débit entrant ou sortant. En pratique, le flux entrant n'est pas uniformément distribué dans l'ensemble du plan d'eau et l'existence de court-circuits dépend fortement de l'implantation de la végétation et de la morphologie de la cuvette. Le TRH théorique peut donc être grandement surestimé. Le temps de séjour réel peut généralement être mesuré *in situ* par l'utilisation de traceurs. La variabilité des flux entrants entraîne néanmoins de fortes variations du TRH au cours des saisons et nécessite la répétition de cette procédure pour une meilleure évaluation. Cette variabilité saisonnière doit également être prise en considération afin d'être juxtaposée à la saisonnalité des apports de micropolluants largement dépendante des pratiques agricoles sur le bassin versant ainsi que des conditions météorologiques.

Les surfaces du plan d'eau et du bassin versant qui l'alimente déterminent en partie le débit entrant et le temps de séjour des eaux dans l'étang. En Lorraine, la surface moyenne des étangs (n= 50 étangs étudiés dans le cadre du Chapitre III) est de 11,9 ha. Cette moyenne est représentative de la superficie moyenne des étangs lorrains estimée à 10,1 ha par Le Quéré et Marcel (1999) mais supérieure à la moyenne nationale (3,7 ha ; Le Quéré et Marcel, 1999). La surface moyenne des bassins versants des étangs étudiés ici est de 441,9 ha. Ainsi, en moyenne, les étangs occupent 2,7% de leur bassin versant. A titre de comparaison, la Table 2.5 présente des caractéristiques de zones humides artificielles, recensées dans la littérature et étudiées pour leur capacité à limiter les transferts de micropolluants. Les rapports de surface entre zone humide et bassin versant affichent des valeurs plus élevées dans le cas des étangs lorrains comparativement aux zones humides recensées dans la littérature. Les TRH sont donc potentiellement plus importants en étang.

Table 2.5. Caractéristiques principales des zones humides artificielles recensées dans la littérature.

Type	Zones humides			Bassin versant		Référence (zone d'étude)
	Surface (ha)	Profondeur (m)	Temps de séjour (j)	Surface (ha)	Pourcentage occupé par la zone humide (%)	
Zone humide artificielle	0,44	0,3 – 1	27 ^a	43	1	Moore et al., 2002 ; Schulz et al., 2001 ; Schulz et al., 2003 (Afrique du Sud)
Bassin de décantation ; Zone humide	0,084	0,3 – 0,5	0,3 - 0,4 ^a	22	0,4	Braskerud et Haarstad, 2003 (Norvège) ; Blankenberg et al., 2006
Bassin de décantation ; Filtres en parallèle	0,12	nr	nr	80	0,15	Blankenberg et al., 2006 (Norvège)
Bassin de décantation ; Zones humides	4,8	< 1	0,04 - 0,2	450	1	Budd et al., 2009 (Californie)
Lagunes en série	0,13	nr	2,8	46	0,3	Passeport et al., 2013 ; Tournebize et al., 2013

^a Temps de résidence hydraulique théorique, nr : non renseigné

L'hydropériode est définie par les variations temporelles du niveau de l'eau dans la zone humide (Mitsch et Gosselink, 2007). L'hydropériode est déterminée par les entrées et les sorties d'eau ainsi que la capacité de stockage des zones humides. L'hydropériode a une influence sur la surface de la zone humide, le développement de la végétation et le potentiel d'oxydo-réduction du sédiment. L'alternance de périodes de mise en eau et d'assec facilite la succession de conditions aérobies et anaérobies. Les études suggèrent qu'une hauteur d'eau de 15 à 50 cm est idéale pour permettre le développement des macrophytes tout en limitant les risques de remise en suspension et de recrudescence de plantes non désirées (Braskerud, 2002 ; Carty et al., 2008). Néanmoins, les zones humides artificielles sont en général plus profondes que la valeur mentionnée ci-dessus (Table 2.5). Dans le cas des étangs piscicoles, l'hydropériode est fortement conditionnée par le pisciculteur et ses interventions au niveau de la digue et des vannes d'évacuation des eaux (Figure 2.7.).

Le mode d'écoulement dans le plan d'eau, selon qu'il soit uniforme ou hétérogène, se traduira par une efficacité de réduction des flux plus ou moins homogène à la traversée du plan d'eau. L'atténuation de la pollution est fortement conditionnée par l'étendue réelle du plan d'eau et la distribution du flux dans l'ensemble du plan d'eau. La capacité de traitement des zones humides est diminuée s'il existe au sein de la masse d'eau des zones d'eau stagnante (zones mortes) qui conduisent à des phénomènes de court-circuit des écoulements qui réduisent le temps de séjour hydraulique réel. L'uniformité de la dispersion du flux dans la zone humide est largement définie par ses dimensions et les positions relatives des points d'entrée et du point de sortie. Des zones humides avec des entrées et des sorties multiples encouragent la présence de flux parallèles dans la zone humide et minimisent ainsi la surface des zones stagnantes (Kadlec et Wallace, 2009).

I. 2. 1. 2. Végétation

La végétation présente dans les plans d'eau peut être répartie en trois groupes : les algues (phytoplancton, algues du biofilm, macroalgues), les **macrophytes** (hélrophytes, hydrophytes à feuilles submergées ou flottantes) et la végétation ligneuse. En zones humides artificielles, il a été montré que la végétation intervient dans plusieurs **processus** qui permettent de réduire les flux de contaminants (Brix, 1997 ; Table 2.6). D'une part, le type et la densité de la végétation dans la zone humide peut avoir un impact sur la modification des écoulements et les processus de sédimentation. Ainsi, les macrophytes enracinés structurent les fonds et le sédiment et s'opposent à l'érosion des berges (Testard, 1995). L'évapotranspiration de ces organismes peut également avoir une influence significative dans les bilans hydriques des milieux lenticques peu profonds et/ou faiblement renouvelés (Testard, 1995). D'autre part, la décomposition de cette masse végétale libère dans l'eau de grandes quantités d'éléments minéraux et de carbone organique (Banas et al., 2002b) qui peuvent avoir un rôle dans la sorption des micropolluants. Le rôle des végétaux dans la régulation des flux de nutriments en étangs a été mis en évidence par Banas (2001) et Banas et al. (2002b).

Table 2.6. Rôles des macrophytes en zones humides artificielles (d'après Brix, 1997).

Tissus végétal	Rôles en zones humides artificielles
Tissus en contact avec l'air	- Augmentation de l'ombre - Réduction de la vitesse du vent - Isoler l'eau du gel - Aspect esthétique
Tissus en contact avec l'eau	- Sites d'adsorption (et désorption) - Support pour la croissance microbienne - Rugosité, réduction de la vitesse de l'eau et accroissement de la sédimentation - Production d'oxygène
Racines et rhizomes dans les sédiments	- Production d'oxygène - Assimilation de certains pesticides - Stabilisation des sédiments

En **étang**, les différents types de végétaux aquatiques structurent les écosystèmes au sein et à la périphérie des étangs, depuis les **communautés végétales intégralement submergées** jusqu'à la **ripisylve** en bordure d'étang (Angélibert et al., 2013). Au sein de l'étang, on distingue généralement une **zone littorale** où prolifèrent des végétaux (ceinture à macrophytes) et une **zone centrale**. En étangs, la hauteur de la colonne d'eau, plus faible qu'en lac, permet une production primaire sur l'ensemble de la superficie du plan d'eau et la totalité de la colonne d'eau (Balvay, 1980). Cette faible profondeur conduit également à accroître la surface de l'interface eau-végétaux proportionnellement au volume d'eau. En étangs piscicoles, le développement de la végétation peut avoir des effets négatifs dans l'étang car elle constitue le plus souvent une impasse trophique et gêne les opérations de pêche (Billard, 1995). Les pisciculteurs ont donc recours au faucardage suivi du ramassage des produits de découpe (Schlumberger et Girard, 2013). S'il apparaît nécessaire de préciser que selon les conditions hydrodynamiques dominantes dans l'étang, la photosynthèse, et donc la prolifération végétale, peut être compromise par une turbidité exacerbée par la remise en suspension des sédiments du fond, le développement végétal en étang constitue un élément majeur structurant les flux d'eau, de particules sédimentaires et d'éléments nutritifs (Banas, 2001 ; Banas et al., 2002b).

II. 2. 1. 3. Sédiment

- *Importance des échanges à l'interface eau-sédiment*

De la même manière, en raison de la faible hauteur de la colonne d'eau en étang, le ratio "surface de l'interface eau-sédiment"/"volume d'eau" s'avère être plus important qu'en lacs ou en réservoirs profonds. Les **interactions eau-sédiment** s'en trouvent alors facilitées d'autant qu'en milieux peu profonds, le compartiment sédimentaire se voit très exposé aux contraintes de cisaillement induit par le vent et est alors fréquemment soumis à des conditions favorables à la remise en suspension (Banas et al., 2005). Alors qu'en milieux profonds, les échanges de nutriments et de contaminants entre le compartiment sédimentaire et l'eau dominant dans les zones les plus profondes (hypolimnion), ces **échanges** sont largement favorisés dans l'**ensemble de la colonne d'eau** en étang par remobilisation des sédiments, que ce soit par le vent ou bien par bioturbation.

- *Rôle du sédiment dans l'immobilisation et la transformation des micropolluants*

Le compartiment sédimentaire joue un rôle important dans la dissipation des micropolluants en étang en influençant la spéciation des éléments traces et en contribuant à la dégradation des micropolluants organiques notamment. En effet, en milieux lenticques peu profonds, le rôle du compartiment sédimentaire dans les processus d'adsorption-désorption-remobilisation de nutriments et/ou de micropolluants prend une place prépondérante du fait que la faible hauteur de la colonne d'eau ne permet pas au processus de minéralisation de la matière organique d'opérer pleinement dans la colonne d'eau. En effet alors que dans les lacs se superposent à l'intérieur de la colonne d'eau une couche superficielle où s'effectue la photosynthèse (zone trophogène) et une couche plus profonde où est dégradée la matière organique (zone tropholytique) en lien avec la zonation lumineuse (zone euphotique vs aphotique), c'est pratiquement **le sédiment** seul qui joue ce **rôle de couche tropholytique** en étang (Touchart, 2007).

Ainsi, le fonctionnement hydrologique, la végétation et le sédiment de l'étang peuvent avoir un rôle dans la dynamique amont/aval des micropolluants. Un phénomène de **dilution** des micropolluants dans le volume d'eau de l'étang peut avoir lieu et contribue à la diminution de la **concentration** dans la colonne d'eau. Pour rappel, la dissipation d'une substance dans un volume donné est le résultat des processus de transformation et de transfert aux interfaces qui la font disparaître de ce volume (Calvet et Charnay, 2002). Seuls ces phénomènes de **dissipation** permettent la diminution des **flux** de micropolluants dans la colonne d'eau.

II. 2. 2. Processus de dissipation des micropolluants en étangs

II. 2. 2. 1. Définition et processus de dissipation pertinents selon les micropolluants considérés

Les processus intervenant dans la dissipation des micropolluants dans la colonne d'eau font intervenir (1) des **processus non destructifs** de transfert internes à l'étang (*e.g.*, immobilisation par sorption sur les sédiments, sorption et extraction par la végétation) et des processus de transfert aux interfaces (*e.g.*, volatilisation, phytovolatilisation) et (2) des **processus de transformations** biotiques et abiotiques (Figure 2.8 ; Gregoire et al., 2008 ; Imfeld et al., 2009 ; O'Geen et al., 2010).

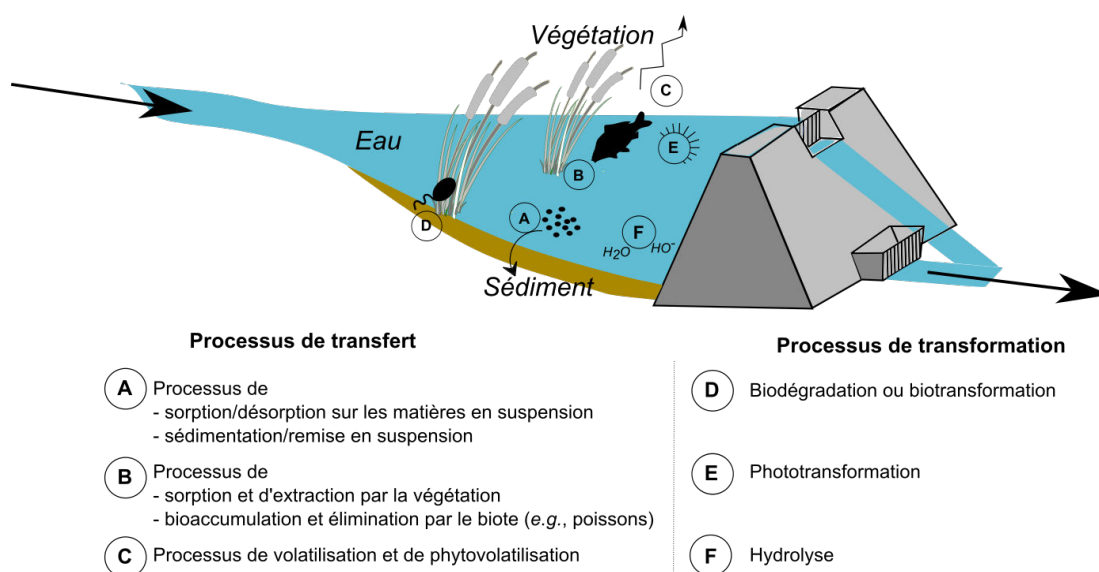


Figure 2.8. Processus en jeu dans la dissipation des micropolluants en zone humide.

II. 2. 2. 2. Processus de transferts

- *Processus de sorption*

Comme précédemment mentionné, les éléments traces et certains micropolluants organiques (*e.g.*, PCB) ont une forte affinité pour les matières en suspension et le sédiment. Les différentes **formes de liaisons chimiques** possibles entre les micropolluants et les éléments présents dans les milieux aquatiques sont présentées ici avec une attention plus particulière pour la spéciation des ET. La Figure 2.9 présente quelques exemples de tailles d'entités habituellement rencontrées dans l'environnement aquatique. Parmi ces entités, on retrouve généralement un mélange d'anions (Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-}), de cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), de molécules inorganiques et de matières organiques dissoutes (urée, acides aminés, acides humiques et fulviques). Il faut ajouter à cela les colloïdes et les particules en suspension inorganiques ainsi que des particules d'origines biologiques (bactérie, phytoplancton, certaines formes de zooplancton).

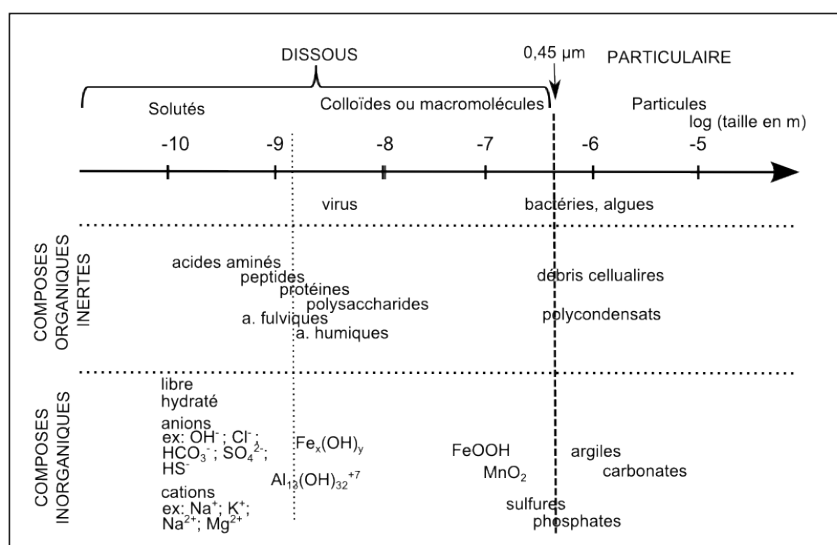


Figure 2.9. Nature et gammes de tailles de ligands organiques et inorganiques dans l'environnement (d'après Buffle et al., 1992).

Dans la **phase dissoute**, les ET peuvent être sous forme d'ions libres ou former des complexes avec les éléments et composés chimiques inorganiques et organiques (Van Ginneken et al., 2001 ; Vignati et al., 2005). Dans la **phase particulaire**, les ET peuvent être absorbés sur des colloïdes ou des particules inorganiques, précipiter ou coprécipiter, être absorbés sur les particules organiques ou être intégrés au réseau cristallin. La Figure 2.10 présente les relations entre éléments majeurs et traces dans le sédiment d'une vingtaine de lacs au Canada (Ontario) (El Bilali et al., 2002). Certains éléments (As, Cd, Hg, Sb, Zn) sont positivement corrélés à la fraction organique (appréciée par la teneur en carbone organique) et négativement corrélés à la fraction minérale (appréciée par la teneur en Al). D'autres éléments tels que Cr sont négativement corrélés au carbone organique et positivement corrélés à Al. Différentes techniques d'extraction séquentielle (*i.e.*, utilisation successive de différents réactifs afin d'extraire spécifiquement les ET fixés à une fraction du domaine particulaire) permettent d'évaluer l'importance relative des phases porteuses pour un élément trace donné (Tessier et al., 1979 ; Quevauvillier et al., 1994). Dans l'étude d'El Bilali et al. (2002), les éléments As, Cd, Hg, Sb, Zn sont principalement portés par les substances humiques, et, dans une moindre mesure, par les oxydes.

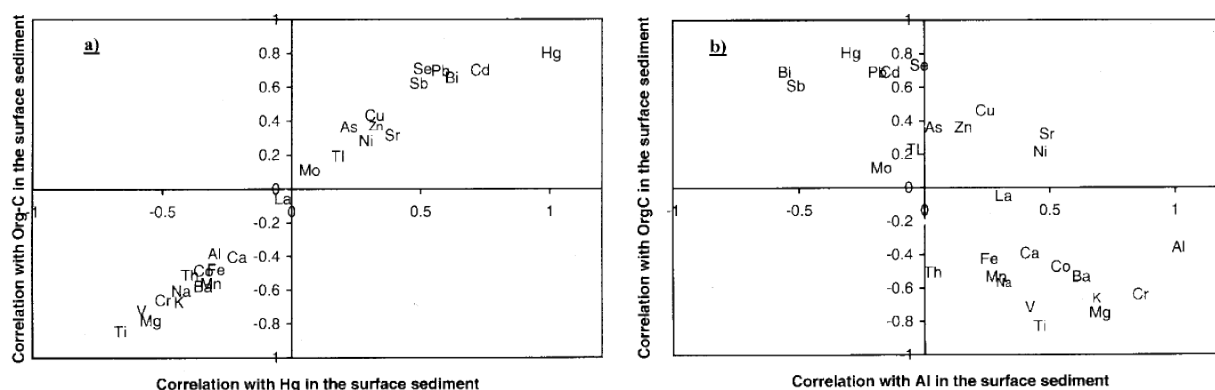


Figure 2.10. Corrélation entre éléments traces et éléments majeurs dans le sédiment de 20 lacs canadiens (El Bilali et al., 2002).

Les conditions physico-chimiques (pH et potentiel d'oxydo-réduction) ont également une importance fondamentale dans les processus de sorption et de désorption des éléments traces (Basta et al., 2005 ; Buffle, 1998 ; Du Laing et al., 2009; Gambrell, 1994 ; Olivie-Lauquet et al., 2001 ; Schulz-Zunkel et Krueger, 2009 ; Stumm et Morgan, 1996 ; Tessier et Turner., 1995). Dans la colonne sédimentaire, la minéralisation ou l'oxydation de la matière organique par les microorganismes fait intervenir une succession de **réactions d'oxydoréduction** qui nécessite un accepteur d'électrons ou oxydant. Les microorganismes utilisent préférentiellement l'oxydant qui produit la plus grande quantité d'énergie libre indispensable à leur développement (Figure 2.11). On observe ainsi, le long de la colonne sédimentaire, (1) une zone oxique où l'oxygène dissous est l'oxydant ; (2) une zone suboxique dans laquelle les oxydants secondaires (*e.g.*, nitrates, oxydes de fer et de manganèse) sont utilisés et (3) une zone anoxique où le sulfate est l'accepteur primaire (Froelich et al., 1979 ; Alagarsamy et al., 2005). En conditions anoxiques, les sulfates sont réduits en **sulfures** par les bactéries sulfato-réductrices. Ces sulfures peuvent former des **précipités avec les ET** tels que Cd, Cu, Ni, Pb ou Zn (Webb et al., 1998). C'est également dans ces conditions réductrices que Hg est méthylé par des bactéries sulfato-réductrices (Compeau, 1985 ; Warner et al., 2005).

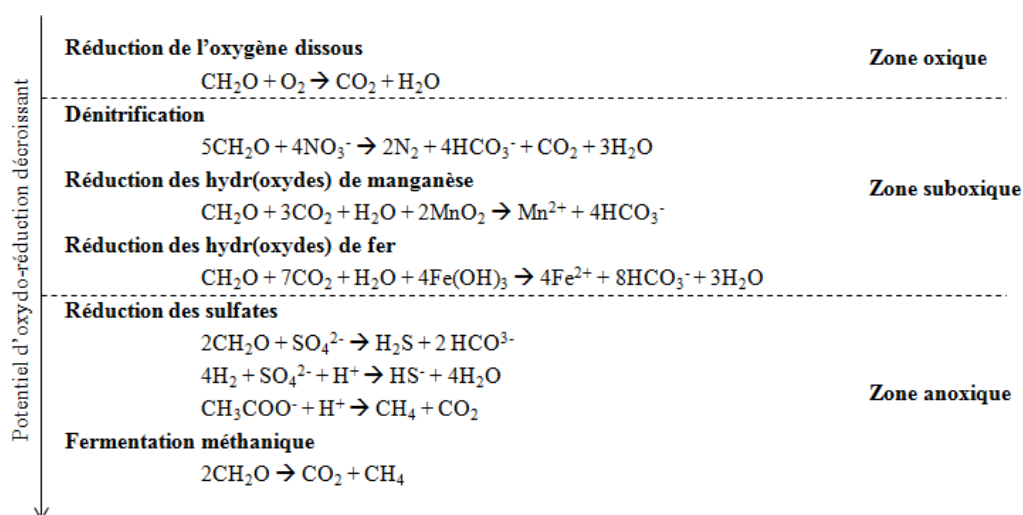


Figure 2. 11. Réactions simplifiées de dégradation de la matière organique selon le modèle de Froelich (1979) dans les sédiments (d'après Schulz et Zabel, 2000).

Les **micropolluants organiques** apolaires s'associent préférentiellement à la matière organique. Dans le cas où un coefficient de partage dissous/particulaire est déterminé expérimentalement, la concentration particulaire est généralement rapportée à sa teneur en **carbone organique** pour calculer le coefficient de partage carbone organique/eau (K_{oc}). Dans les étangs, la présence de **matériaux absorbants** (*e.g.*, sédiment riche en matière organique, biomasse végétale et microbienne autochtone) contribue ainsi à la sorption des micropolluants organiques hydrophobes.

- *Processus de sédimentation*

La sédimentation suppose soit l'aggrégation et la sorption (y compris la précipitation) des micropolluants sur les matières en suspension, soit l'assimilation des micropolluants par le biote et sa

sédimentation lors de la mort de celui-ci. La **sédimentation** survient lorsque, suite à la dissipation de l'énergie dans l'eau, la charge sédimentaire ne peut plus être maintenue en mouvement et les matériaux plus lourds que l'eau, tendent à rejoindre le fond. L'importance du couvert végétal peut avoir un effet sur la remise en suspension des sédiments (Madsen et al., 2001 ; James et al., 2004). Les tiges et les feuilles dans la colonne d'eau ralentissent le courant favorisant la sédimentation des particules et limitent la remise en suspension. Les plus grosses particules sont déposées en premier, suivies des éléments plus petits pouvant former dans certains cas un cône de déjection à l'arrivée de l'eau dans l'étang (queue d'étang). Les particules fines sont ensuite déposées de manière diffuse sur une plus grande étendue, avec la diminution progressive des courants et de la turbulence.

Si la superficie relativement faible des étangs (3,7 ha en moyenne en France ; Le Quéré et Marcel, 1999) pourrait présager d'une relative homogénéité des flux sédimentaires sur l'ensemble de la superficie du plan d'eau, la complexité et la présence de zones végétales et de zones fortement exposées aux vents conduit à l'observation d'une **forte variabilité spatiale des flux sédimentaires** (Banas, 2001). Dans le cadre de travaux menés sur un étang de pisciculture en Lorraine, Banas (2001) a mis en évidence un enrichissement hautement significatif de l'amont vers l'aval des teneurs en matière organique des particules. Au sein de ces étangs, un gradient similaire était observé des berges vers le centre.

Alors qu'en milieux lenticques profonds les particules sédimentaires ne sont **remises en suspension** dans l'ensemble de la colonne d'eau que lors des phases de mélanges des eaux (*i.e.*, deux fois par an en lacs dimictiques ; Pourriot et Meybeck, 1995) ou seulement dans la couche la plus profonde de la colonne d'eau lors de bioturbations ; en étangs, les séquences de dépôts et de remise en suspension se succèdent tout au long de l'année sous l'influence des forçages externes naturels (*e.g.*, vent, précipitations, bioturbation) et anthropiques (*e.g.* vidange de l'étang, pêche au filet, navigation) (Banas et al., 2001).

Les **taux de sédimentation** totaux (sédimentation primaire et remise en suspension) ont été estimés à l'aide de trappes à sédiments. Ces taux atteignaient des valeurs comprises en moyenne annuelles entre 38 et 62 g/m²/j selon la localisation spatiale de la trappe au sein de deux étangs piscicoles étudiés par Banas (2001). En réalisant un bilan annuel sur un ou deux cycles piscicoles, cet auteur a mis en évidence qu'en moyenne, 31 à 51% des matières en suspension étaient retenus en étang et que la phase de vidange constituait une phase majeure de l'exportation de matières en suspension. Dans une synthèse sur 9 zones humides, Phillips (1989) a montré qu'en moyenne, 62% des matières en suspension était retenus en zones humides artificielles. Selon Chary (2013), les sédiments accumulés dans les étangs lorrains sont extraits par curage tous les 5 à 10 ans.

Etant donné la forte affinité des éléments traces pour la phase particulaire, la sédimentation a été reconnue comme le principal processus responsable de la dissipation des métaux dans la colonne d'eau

dans des zones humides naturelles ou artificielles (Sheoran et Sheoran, 2006 ; Lee et Scholz, 2007 ; Table 2.7).

Table 2.7. Adsorption et phytoextraction de Cu et Ni dans une zone humide artificielle (Lee et Scholz, 2007).

	Apport (mg/L)	Abattement (%)	Adsorption sur le sédiment (%)	Extraction par la biomasse aérienne (%)
Cu	1	96	99,9	0,1
Ni	1	88	99,7	0,3

- *Processus de phytoextraction*

Les **macrophytes** ont la capacité à prélever les ET en solution dans l'eau ou après extraction lorsqu'ils sont associés au sédiment. Cette extraction (par solubilisation, complexation) peut être assurée par les macrophytes eux-mêmes, grâce aux acides organiques des exsudats racinaires et/ou aux phytosidérophores qui agissent sur la complexation des ET (Kurtz et al., 2003). Il a été démontré que l'utilisation de plantes hyperaccumulatrices (*e.g.*, *Typha latifolia*, *Phragmites australis*, *Glyceria fluitans*, *Eriophorum angustifolium*) était efficace dans la rétention d'ET tels que Cd, Cu, Pb, Zn, Hg en zones humides (Cheng et al., 2002a ; LeDuc et Terry, 2005 ; Liu et al., 2007 ; Matthews et al., 2005 ; Rai, 2009 ; Williams, 2002). Certains macrophytes ont également la capacité d'absorber les polluants organiques, notamment les pesticides. L'absorption par les plantes dépend entre autres des caractéristiques physico-chimiques des substances considérées (Stottmeister et al., 2003). Par exemple, avec un $\log K_{ow}$ inférieur à 0,5, les substances trop polaires ne se fixent pas suffisamment sur les racines et ne sont pas activement transportées. Pour un $\log K_{ow}$ supérieur à 3, elles sont au contraire trop hydrophobes et se fixent à la surface des racines sans pouvoir être absorbées par la plante (Lebeau, 2010).

- *Processus de volatilisation*

Les **éléments traces** sont généralement considérés comme **non volatiles** à l'exception du mercure et de certains composés organo-métalliques qui pourraient se volatiliser depuis la surface de l'eau (European Chemicals Agency, 2008). Pour les **micropolluants organiques**, la **constante de Henry** (H) (Pa.m³/mol) est considérée comme un indicateur valable pour prédire le potentiel de volatilisation (Imfeld et al., 2009). A une température donnée, la constante de Henry est calculée comme suit :

$$H = P_{VAP} / S_W$$

avec P_{VAP} , pression de vapeur (Pa) et S_W , solubilité dans l'eau (mol/m³). Une constante de Henry élevée (>1) indique que le composé aura tendance à s'échapper de la phase dissoute et à passer en phase vapeur (Imfeld et al., 2009). Les valeurs de constante de Henry présentées dans la Table 2.8 nous montrent que seuls les PCB ont un potentiel de volatilisation depuis la phase dissoute relativement important.

Table 2.8. Propriétés de partage entre l'eau et l'air pour une sélection de micropolluants organiques (Université d'Hertfordshire, 2014 ; Mc Kay, 2001 ; Li et al., 2003).

Substance	S_w (mg/L) à 20°C	P_{VAP} (Pa) à 25°C	H (Pa m ³ /mol)
Polychlorobiphényles			
PCB 28	9.10^{-2}	$1,5.10^{-2}$	26,75
PCB 101	1.10^{-6}	$9,6.10^{-4}$	28,8
PCB 180	$6,6.10^{-3}$	$1,3.10^{-4}$	53
Herbicides			
Bentazone	570	$1,7.10^{-4}$	$7,2.10^{-5}$
Chlortoluron	74	$5,0.10^{-6}$	$1,4.10^{-5}$
Diméthachlore	2300	$6,4.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$
Diméthénamid-P	1449	$2,5.10^{-3}$	$4,8.10^{-4}$
Isoproturon	70	$5,5.10^{-6}$	$1,5.10^{-5}$
MCPA	29390	$4,0.10^{-3}$	$5,5.10^{-5}$
Métazachlor	630	$9,3.10^{-5}$	$5,9.10^{-5}$
Métolachlore	530	$1,7.10^{-3}$	$2,4.10^{-3}$
Fongicides			
Boscalide	5	$7,2.10^{-7}$	$5,2.10^{-8}$
Tébuconazole	36	$1,3.10^{-6}$	$1,0.10^{-5}$

II. 2. 2. 3. Processus de transformation

Seuls les micropolluants organiques peuvent être sujets à des processus de transformation. Trois processus sont impliqués dans la **transformation microbienne** des micropolluants organiques (Calvet et Charnay, 2002) : (1) le métabolisme direct où les micropolluants peuvent servir partiellement ou totalement de substrat pour la croissance des micro-organismes ; (2) le co-métabolisme où le micropolluant est transformé par des réactions métaboliques mais ne sert pas comme source d'énergie pour les micro-organismes et (3) la conjugaison : ce sont des réactions chimiques catalysées par des enzymes exocellulaires, entre les micropolluants et d'autres substances présentes dans leur environnement immédiat. Les microorganismes peuvent également avoir un rôle d'accumulation des micropolluants et de modification de l'environnement chimique qui facilite les transformations. Certains micropolluants peuvent être sensibles à des **réactions abiotiques d'hydrolyse et de photolyse**. Le terme d'hydrolyse se réfère au clivage d'un pont de la molécule de pesticide et la formation d'un nouveau pont avec l'atome O de la molécule d'eau. Cette réaction se classe en trois catégories selon l'intervention d'un catalyseur (avec H^+ , elle est qualifiée d'« acide-catalysé » ; avec OH^- d'hydrolyse alcaline) ou non (qualifiée de neutre ou indépendante du pH). La photolyse (ou photodégradation) est le processus dans lequel la lumière ultraviolette ou visible cause une transformation des pesticides. Elle se déroule selon deux processus qualifiés de direct ou d'indirect (Miller et Chin, 2005). La photolyse directe requiert l'absorption de la lumière solaire par le pesticide, qui est alors transformé. La photolyse indirecte commence par l'absorption de la lumière par des substances autres que le pesticide. Cette absorption initie une série de réactions qui finalement amène une transformation du pesticide. Bien que les produits des 2 types des réactions soient souvent les

mêmes, les cinétiques sont généralement différentes et des deux, seule la photolyse directe est modélisée avec succès dans les eaux (Wolfe et al., 1990).

La Table 2.9 présente les temps de dissipation (DT50) de micropolluants organiques dans les systèmes aquatiques. Les PCB sont peu sensibles au processus de transformations biotiques ou abiotiques et sont considérés comme très persistants (Sinkkonen et Paasivirta, 2000). Les pesticides sont généralement peu sensibles à l'hydrolyse. Parmi les substances majoritairement présentes sous forme dissoute dans la colonne d'eau (voir K_d Table 2.4), la bentazone et le MCPA sont sensibles à la photolyse tandis que le métazachlore ($DT50_{\text{eau}} = 216$ jours) et le métolachlore ($DT50_{\text{eau}} = 88$ jours) sont relativement stables. Le chlortoluron, l'isoproturon et le diméthachlore se partagent entre eau et sédiment (K_d , Table 2.4). Le diméthachlore est vite dissipé ($DT50_{\text{eau/sédiment}} = 14$ jours) tandis que l'isoproturon (149 jours) et le chlortoluron (352 jours) sont relativement stables. Pour ces deux substances, la présence de sédiment contribue à fortement augmenter leur temps de dissipation. Il semble que dans les zones humides artificielles, les procédés microbiens de dégradation des pesticides semblent dominer par rapport aux processus de transformation abiotique (Reddy et Dangelo, 1997 ; Hijosa-Valsero et al., 2010).

Table 2.9. Tabulation des temps de dissipation (DT50 en jours) pour une sélection de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques (Université d'Hertfordshire, 2014 ; Sinkkonen et Paasivirta, 2000).

	Eau/sédiment	Eau	Photolyse	Hydrolyse
Polychlorobiphényles				
PCB 28	26 000	1 450		stable
PCB 101	87 600	60 000		stable
PCB 180	333 000	240 000		stable
Herbicides				
Bentazone	716	80	4	stable
Chlortoluron	352	42	0,1	stable
Diméthachlore	14,1	10	stable	200
Diméthénamid P	28	24	13,7	stable
Isoproturon	149	40	48	1560
MCPA	17	13,5	0,05	stable
Métazachlore	20,6	216	stable	stable
Métolachlore	365	88	stable	stable
Fongicides				
Boscalide	-	-	30	stable
Tebuconazole	365	42,6	stable	stable

La biodégradation des pesticides est généralement plus importante en milieu aérobie qu'anaérobie. Ainsi, la persistance du chlorpyrifos dans les sédiments est nettement plus élevée en conditions anaérobies ($DT50 = 746$ jours) en comparaison d'un sol ($DT50 = 1,8 - 4,9$ jours) (Bondarenko et Gan, 2004). Les sédiments des zones humides sont plutôt sous des conditions réductrices, toutefois, des zones aérobie subsistent notamment dans la rhizosphère (Mitsch and Gosselink, 2000). Par ailleurs, la

forte affinité des substances hydrophobes (*e.g.*, pyrèthrinoides) pour la phase particulaire peut limiter leur dégradation biotique (Lee et al., 2004).

II. 2. 3. Méthodes d'évaluation du rôle des étangs

L'estimation de la réduction (1) du risque de toxicité des micropolluants et (2) des flux de micropolluants est généralement évaluée en comparant l'entrée et la sortie des zones humides, considérées comme des boîtes noires, sans que l'on puisse précisément faire la part entre les différents processus en jeu au sein du système (Blankenberg et al., 2007 ; Braskerud et Haarstad, 2003 ; Budd et al., 2009 ; Moore et al., 2000 ; Passeport et al., 2013 ; Schulz et al., 2001). Elle permet néanmoins d'apporter des éléments de performance et de crédibiliser le rôle des étangs dans la dynamique amont/aval des micropolluants comme cela a été fait pour les zones humides artificiels. Bien que complexe, la connaissance des processus impliqués dans la dissipation des micropolluants est cependant nécessaire pour l'amélioration des performances des systèmes de traitement.

II. 2. 3. 1. Evaluation de l'impact de l'étang sur la toxicité des micropolluants

Lorsque l'objectif du travail de recherche est d'évaluer les relations entre la **présence des micropolluants** et d'éventuels **impacts écotoxicologiques**, les concentrations sont mesurées lors d'épisodes de crues (concentrations maximales) ou à l'aide d'échantillonneurs passifs et de prélèvements asservis au temps (concentrations moyennes dans le temps). L'efficacité des zones humides, à réduire ou accroître les risques d'exposition des organismes aquatiques à des seuils toxiques de micropolluants, peut alors être évaluée par la comparaison des concentrations mesurées avec des concentrations toxiques (EC50, median effect concentration) ou létales (LC50, lethal concentration) (Elsaesser et al., 2011).

Il est également possible d'évaluer directement l'influence de l'étang sur l'exposition du biote aux micropolluants à l'aide de **bioindicateurs** qui peuvent être collectés dans les cours d'eau en amont et en aval (utilisation d'organismes autochtones) ou en **exposant des organismes en cages** sur de courtes durées (caging). Ces expérimentations permettent d'apprécier la concentration d'un polluant dans l'environnement en prenant en compte les réponses d'organismes vivants (Moore et al., 2002 ; Schulz et al., 2001). Toutefois, la réponse des organismes exposés *in situ* sera également dépendante de nombreux paramètres (*e.g.*, pH, alcalinité, température, ressources nutritives) susceptibles d'influencer l'état physiologique du biote et par conséquent sa sensibilité aux toxiques ou l'accumulation de contaminants dans les organismes. L'interprétation des résultats obtenus s'en trouve alors grandement complexifiée.

Les concentrations en micropolluants sont généralement mesurées sur plusieurs semaines (pour les pesticides : Schäfer et al., 2007 ; Rasmussen et al., 2011) bien que les stratégies d'échantillonnage puissent varier selon les objectifs de l'étude (Bundschuh et al., 2014). Ainsi, une étude spécifique sur les risques associés à l'épisode de vidange (Banas, 2001) consiste en une à plusieurs semaines de

mesures à l'aval de l'étang. Ce type d'étude permet de proposer des mesures pour limiter le risque de transfert de polluants à l'aval. Elle ne permet cependant pas d'évaluer le rôle des étangs dans la dynamique amont/aval des polluants sur le long-terme.

Dans le Chapitre IV, le rôle des étangs sur la toxicité potentielle des pesticides est évalué par des mesures de concentrations en amont et en aval d'étang et la comparaison de ces mesures avec des seuils de toxicité. L'échantillonnage stratifié mis en place a consisté à mesurer les concentrations tous les 15 jours environ sur des périodes de 24 heures. Une attention particulière a été apportée à l'échantillonnage de périodes de basses eaux et de crues en asservissant le prélèvement à un dépassement de seuil de hauteur d'eau.

II. 2. 3. 2. Quantification de la réduction du flux de micropolluants par les étangs

Le **flux** (F) de micropolluants transportés pendant une période de temps (Δt), peut être estimé par intégration dans le temps des flux instantanés selon la formule suivante (Moutin et al., 1998 ; Banas et al., 2010) :

$$F = \Delta t * \sum QiCi$$

L'intervalle Δt doit être choisi assez petit pour que les débits (Qi) et les concentrations (Ci) puissent être raisonnablement considérées comme représentatifs de cet intervalle de temps. Lors d'une étude sur les flux, les **débits** sont généralement mesurés en **continu**. Etant donné les variations saisonnières des systèmes aquatiques (débit, turbidité, disponibilité en nutriments, végétation, climat), les études sur la rétention des micropolluants peuvent durer de **1** (Miller et al., 2003) à **3 ans** (Passeport et al., 2013) afin de mettre en évidence des variabilités inter-annuelles.

La technique usuellement utilisée consiste à mesurer en continu la hauteur d'eau à l'aide d'un capteur de pression et à corrélérer cette hauteur avec un débit au moyen d'une courbe de tarage établie grâce à des jaugeages (Hingray et al., 2009). La construction d'un déversoir ou d'un canal calibré pour la détermination des débits d'un cours d'eau a pour but l'obtention d'une relation entre la hauteur de l'eau et le débit aussi stable que possible. En principe, la construction d'un canal permet de s'affranchir des jaugeages sur le terrain. Dans les ruisseaux d'étang, l'installation d'un seuil en V permet de stabiliser les relations hauteur-débit mais ne permet pas de s'affranchir des jaugeages (Figure 2.12). Ceux-ci peuvent être réalisés directement au seau à partir du temps nécessaire pour remplir d'eau un récipient d'une contenance déterminée. La technique du moulinet consiste à explorer le champ de vitesse dans la section transversale du cours d'eau et ainsi évaluer le débit.

Pour acquérir les mesures de **concentrations** et estimer au mieux les flux, diverses stratégies d'échantillonnage sont mises en œuvre en fonction de la variabilité hydrologique du cours d'eau et des propriétés des micropolluants (Raymond, 2011). Pour les **pesticides**, un prélèvement **asservi au débit** peut être réalisé (Passeport et al., 2013 ; Blankenberg et al., 2006, Figure 2.6). A partir de ces échantillons, les flux sont calculés en multipliant les concentrations de chaque échantillon par le

volume d'eau écoulé au cours de la période de temps séparant deux prélèvements. Le prélèvement asservi au débit apparaît comme une méthode robuste pour l'évaluation des flux. D'un point de vue pratique, cette technique nécessite de connaître la variabilité des débits dans le ruisseau considéré pour pouvoir paramétrer correctement le préleveur automatique. Elle suppose également d'avoir recours à des préleveurs automatiques réfrigérés et donc d'avoir une source d'énergie à proximité de la station de prélèvement. Récemment, une étude sur la réduction du flux de pesticides en zone humide artificielle a été réalisée à l'aide d'échantillonneurs passifs (Page et al., 2010). Pour l'évaluation des **flux d'ET**, la question de la **conservation des échantillons** est d'autant plus critique que la filtration des échantillons pour déterminer la teneur en ET dissous doit être réalisée dans les 24 heures qui suivent le prélèvement. Etant donné l'importance des crues dans le transport des ET comme discuté dans le paragraphe I.1.2.3., c'est généralement l'échantillonnage stratifié qui est utilisé pour l'évaluation des flux d'ET dissous et particulaire (Miller et al., 2003, Figure 2.5).

Dans le **Chapitres V**, le rôle de l'étang sur les flux de contaminants est évalué par mesure des flux en amont et en aval d'étang en mesurant le débit en continu et en utilisant les concentrations en pesticides mesurées dans les prélèvements décrits ci-dessus.



Figure 2.12. Installations pour la mesure de débit et de concentration dans les ruisseaux. a) Seuil en V ; b) ruisseau à sec où l'on voit l'installation de la sonde piézométrique (mesure de hauteur d'eau) et le tuyau de prélèvement automatique ; c) Cabane avec l'enregistreur de données, le préleveur automatique et leur alimentation.

Afin d'estimer la capacité des zones humides à réduire les flux en micropolluants, des mesures sont réalisées en entrée et en sortie du site. A partir d'une analyse sur 188 **taux de rétention** en pesticides en zone humide artificielle, Stehle et al. (2011) ont déterminé que deux propriétés intrinsèques des substances, le coefficient de partage $C_{\text{organique-eau}}$ (Koc) et le temps de demi-vie (DT_{50} eau), et deux caractéristiques des zones humides, le couvert végétal et le taux de rétention hydraulique (TRH) avait une influence significative sur les taux de rétention. Les résultats obtenus dans le cadre de ces diverses études (Table 2.10) montrent que les zones humides peuvent présenter d'importantes capacités de rétention des micropolluants. Seules des études plus détaillées des mécanismes permettent cependant d'améliorer les systèmes de traitement (Wu et al., 2014).

Table 2.10. Taux de rétention (R) mesurés en zones humides artificielles et références (d'après O'Geen et al., 2010).

Substance	logK _{ow}	S _w (mg/L)	%R	Référence
Herbicides				
Aclonifen	4,4	1,4	80	Passeport et al., 2013
Ametryn	2.63	200	39	Borges et al., 2009
Atrazine	2.5	33	0–84	Moore et al., 2000 ; Runes et al., 2003 ; Passeport et al., 2013
Bentazone	0.46	570	2	Braskerud et Haarstad, 2003
Chlortoluron	2,5	74	84	Passeport et al., 2013
Dicamba	1.88	6100	0–3	Brakerud et Haarstad, 2003 ; Cheng et al., 2002b
Dichlorprop	1.77	350	35	Braskerud et Haarstad, 2003
Diflufenican	4,2	0,05	75	Passeport et al., 2013
Ethofumesate	2,7	50	96	Passeport et al., 2013
Fenpropimorph	4.2	4.3	10–50	Blankenberg et al., 2007 ; Braskerud et Haarstad, 2003
Fluroxypyr	1.24	91	0	Braskerud et Haarstad, 2003
Isoproturon	2,5	70,2	45	Passeport et al., 2013
Linuron	3	63.8	3–56	Blankenberg et al., 2007 ; Braskerud et Haarstad, 2003
MCPA	0.71	273.9	27–93	Braskerud et Haarstad, 2003 ; Cheng et al., 2002b ; Matamoros et al., 2008
Mecoprop	0.10	734	23–91	Braskerud et Haarstad, 2003 ; Matamoros et al., 2008
Metalaxyl	1.75	8400	0–41	Blankenberg et al., 2007 ; Braskerud et Haarstad, 2003
Metazachlor	2,5	450	70	Passeport et al., 2013
Metamitron	0.83	488	7–58	Blankenberg et al., 2007 ; Braskerud et Haarstad, 2003
Metribuzin	1.58	1050	11–40	Blankenberg et al., 2007 ; Braskerud et Haarstad, 2003
Napropamide	3,3	74	65	Passeport et al., 2013
Propachlor	1.4–2.3	580	14–67	Blankenberg et al., 2007 ; Braskerud et Haarstad, 2003
Prosulfocarbe	4,5	13,2	93	Passeport et al., 2013
S-metolachlore	3,4	530	80	Passeport et al., 2013
Terbutylazine	3.21	8.5	1–80	Matamoros et al., 2008
Fongicides				
Chlorothalonil	2,9	0,8	79	Passeport et al., 2013
Cyproconazole	3,1	93	44	Passeport et al., 2013
Epoxyconazole	3,3	7,1	71	Passeport et al., 2013
Fenpropidine	2,6	530	50	Passeport et al., 2013
Propiconazole	3.72	100	13–25	Braskerud et Haarstad, 2003
Tebuconazole	3,7	36	86	Passeport et al., 2013

II. 2. 3. 3. Ouvrir la "boîte noire"

La dissipation des micropolluants est complexe et dépend d'une variété de processus tels que la sorption, la sédimentation, la volatilisation, l'absorption par les plantes et divers procédés microbiens (Kadlec et Wallace, 2009 ; Vymazal et Březinová, 2015). Ces procédés sont généralement directement et / ou indirectement influencés par les taux de charge, les températures, les types végétation ou les conditions rédox du sédiment. A l'heure actuelle, des études ont permis de déterminer l'importance relative des compartiments "eau", "sédiment" et "végétation" dans la rétention des micropolluants (Moore et al., 2002 ; Moore et al., 2009). Cependant, celles-ci n'ont pas permis de déterminer quels étaient les processus les plus importants responsables de la dissipation. Une approche par modélisation combinant des résultats issus d'expériences de terrain et de laboratoire est alors rendue nécessaire par la complexité des processus impliqués dans la dynamique et l'équilibre de ces systèmes.

La présence des étangs induit une **discontinuité** des écoulements en têtes de bassins versants avec une augmentation du **temps de résidence hydraulique**. Des processus de sorption ou de biodégradation peuvent ainsi avoir lieu avant l'écoulement des eaux à l'aval de l'étang. Le **Chapitre IV** et **V** de la thèse ont pour objectif d'évaluer l'influence des étangs de barrage sur la **toxicité et les flux de pesticides**, micropolluants avérés des bassins versants d'étangs (Lazartigues, 2010).

II. 3. Contamination du poisson d'étang

La filière piscicole, au même titre que les autres filières de production animale, est confrontée aux exigences du consommateur et de la réglementation des denrées alimentaires destinées à la consommation humaine vis-à-vis des teneurs en micropolluants dans le poisson. L'objectif de ce paragraphe est donc d'éclaircir les mécanismes qui régissent le transfert des micropolluants vers le poisson.

II. 3. 1. Processus en jeu dans la contamination du poisson d'étang

Les micropolluants présents dans les différents compartiments abiotiques et biotiques de l'étang peuvent être potentiellement transférés vers les poissons. Les **voies d'exposition** du poisson sont les **surfaces respiratoires** telles que les branchies ou la peau (micropolluants présents dans l'eau) et les **parois digestives** (micropolluants présents dans leur alimentation). Lorsqu'un micropolluant pénètre dans un organisme, quelle que soit sa voie d'entrée, il parvient dans un premier temps dans la **circulation générale**. Puis, à partir de ce liquide interne, il se **distribue** dans les différents tissus et organes avant d'être éventuellement **métabolisé ou excrété** (Figure 2.13).

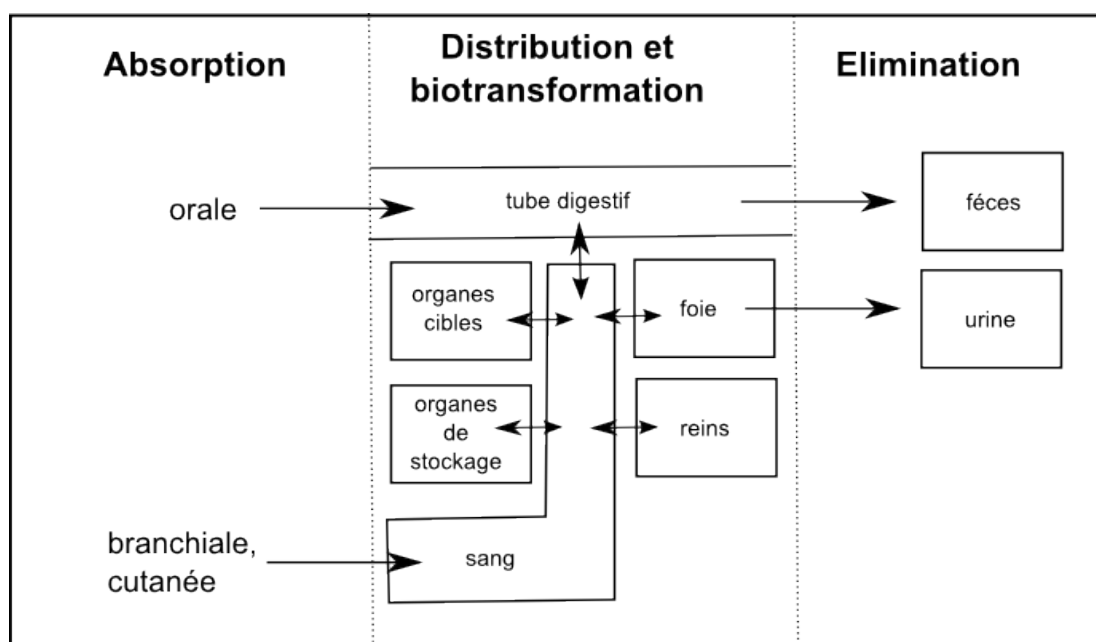


Figure 2.13. Schéma général du devenir des micropolluants dans l'organisme (Amiard, 2011).

II. 3. 1. 1. Absorption des micropolluants

L'**absorption** est le processus par lequel le micropolluant passe de la matrice d'exposition à la circulation générale. Le micropolluant doit donc passer à travers la membrane cellulaire de l'épithélium digestif ou branchial. La voie intraveineuse est la voie de référence puisque par définition, à la différence des autres voies, toute la dose administrée atteint la circulation générale.

Les **membranes cellulaires** sont des assemblages de phospholipides et de protéines. Les micropolluants peuvent traverser les membranes cellulaires par (1) diffusion passive pour les micropolluants organiques lipophiles (*e.g.*, PCB) et les complexes métalliques neutres et lipophiles (*e.g.*, méthylmercure) ou (2) passage impliquant un transporteur transmembranaire protéique ou un canal transmembranaire pour les molécules hydrosolubles (Figure 2.14). Les organismes aquatiques sont capables de maintenir leur concentration corporelle en éléments traces métalliques non essentiels tels que Cd et Pb ou essentiels tels que Cu et Zn à un niveau stable (Amiard et al., 1987). Ainsi, les propriétés de la surface épithéliale peuvent être modifiées pour limiter la prise en charge des métaux. En comparant des poissons récoltés dans un lac propre à ceux provenant d'un lac contaminé en éléments traces métalliques, Klinck et al. (2007) ont constaté d'importantes différences au niveau de l'affinité des branchies pour les métaux et la prise en charge des métaux, suggérant que les poissons vivant dans le lac contaminé s'étaient acclimatés pendant leur exposition chronique.

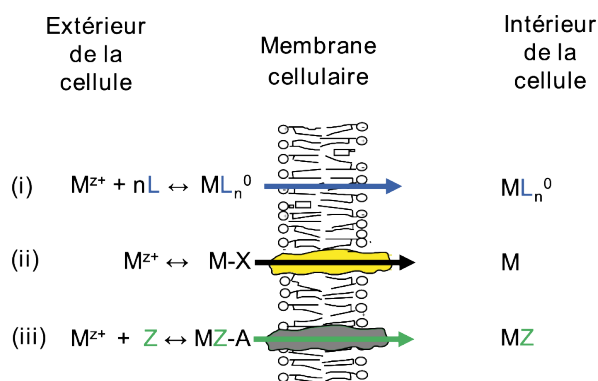


Figure 2.14. Prise en charge des éléments traces métalliques à travers la membrane cellulaire (i) diffusion passive pour les complexes métalliques neutres et lipophiles (ML_n^0) ; (ii) transport facilité pour les cations (M^{z+}) ; (iii) transport facilité d'un complexe anionique (MZ^-) impliquant un transport d'anions relativement peu sélectif (transport « accidentel » de l'anion et du métal qui y est associé) (Pelletier et Campbell, 2008).

L'absorption est conditionnée par la nature et la forme chimique (spéciation pour les éléments traces métalliques) du micropolluant considéré. A l'interface avec les surfaces respiratoires, la forme du micropolluant peut être influencée par le pH, la présence de matière organique dissoute ou de cations en compétition avec les micropolluants pour l'accès aux transporteurs transmembranaires. A l'interface avec l'épithélium digestif, des paramètres semblables peuvent influencer l'absorption en plus des processus digestifs. Ces considérations renvoient aux concepts de bioaccessibilité et de biodisponibilité (Figure 2.15). Il existe des définitions variables de ces concepts selon les domaines d'étude. Ainsi, en physiologie, la distinction entre bioaccessibilité et biodisponibilité est couramment utilisée tandis qu'en écotoxicologie aquatique, le terme de biodisponibilité recouvre largement les deux concepts. Dans cette thèse, ces termes sont définis dans le cadre de l'étude du transfert des micropolluants vers le poisson.

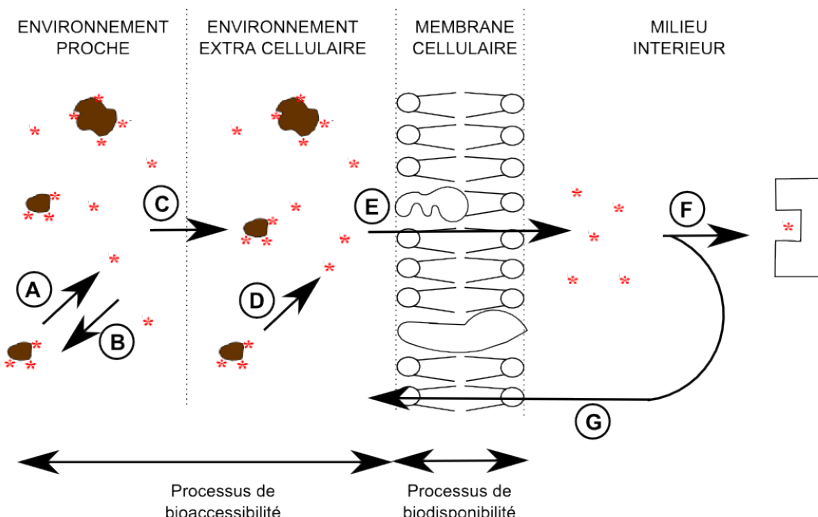


Figure 2.15. Représentation schématique des concepts de bioaccessibilité et de biodisponibilité. A (relarguage de composés récalcitrants vers un état plus labile), B (complexation, sequestration, vieillissement), C (transport vers la membrane biologique), D (solubilisation à proximité des surfaces respiratoires ou dans le tube digestif), E (absorption à travers la membrane biologique), F (distribution et métabolisation), G (excrétion) (d'après Semple et al., 2004).

Lorsqu'on considère l'exposition par les **surfaces respiratoires**, la fraction **bioaccessible** peut être définie comme la fraction du contaminant qui est disponible pour traverser la membrane cellulaire d'un organisme à partir de l'environnement. Pour les éléments traces métalliques, on considère que c'est généralement l'ion libre qui traverse la membrane. Ce mécanisme a été formalisé dans le modèle de l'ion libre ou Free Ion Activity Model (FIAM) (Anderson et al., 1978 ; Campbell, 1995 ; Morel 1983). Le modèle du ligand biotique ou Biotic Ligand Model (BLM) revu par Paquin et al. (2002) intègre les effets protecteurs des cations (entre M^{z+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) et de la matière organique ainsi que l'effet du pH. Ces modèles ont été validés par des tests de toxicité aiguë. Pour les micropolluants organiques, les matières organiques très fines (colloïdes, matières organiques dissoutes), peuvent fortement diminuer leur absorption pour des organismes, dont la principale voie de contamination est la respiration branchiale (Gourlay-Francé et al., 2010). Ainsi, seuls les contaminants organiques dissous libres sont considérés comme bioaccessibles pour les organismes par voie branchiale. Les mesures de l'ion métallique et du micropolluant organique libre dans l'eau brute n'est pas évidente. A titre d'exemple, pour les éléments traces métalliques, la technique de séparation *in situ* nommée DGT (Diffusive Gradients in Thin films) (Zhang et al., 1995) permet d'analyser des espèces moléculaires labiles (*i.e.*, l'ion libre ou les complexes inorganiques et organiques peu stables). Par abus de langage, il est fréquent que les éléments traces labiles soient dit biodisponibles alors que cette biodisponibilité n'est que potentielle et que le terme de bioaccessible pourrait être utilisé (Amiard, 2011).

L'évaluation de la fraction des éléments trace métalliques **bioaccessibles** dans le **sédiment** pour les invertébrés benthiques a été revue par Simpson et Batley (2007). Il est généralement considéré que seule la fraction des éléments traces métalliques présente sous forme libre dans l'eau interstitielle des sédiments est bioaccessible. Dans les sédiments anoxiques, les sulfures sont un des paramètres clés de la partition des éléments traces entre phase dissoute et particulaire (Ankley et al., 1993 ; Di Toro et al., 1990). Le modèle AVS (Acid Volatile Sulfides)-SEM (Simultaneously Extracted Metals) a ainsi été proposé par Di Toro (1992) afin de prédire la toxicité des éléments traces présents dans le sédiment pour les invertébrés aquatiques. Cette approche ne tient pas compte d'autres phases sédimentaires (oxyhydroxydes de fer ou de manganèse) qui peuvent contribuer à atténuer les concentrations de métaux dans l'eau interstitielle (Di Toro et al., 2005). Autant ce modèle a été validé pour des tests de toxicité, autant le lien entre AVS et bioaccumulation reste flou car l'accumulation dépend également du comportement alimentaire de l'organisme (De Jonge et al., 2010). Des protocoles d'extraction séquentielle (*i.e.*, utilisation successive de différents réactifs afin d'extraire spécifiquement les éléments traces fixés à une fraction du domaine particulaire) ont également été proposés afin de caractériser la contamination métallique particulaire (Tessier et al., 1979). Plusieurs auteurs ont essayé d'utiliser cette méthodologie pour corréliser les formes physico-chimiques des éléments traces avec leur biodisponibilité (Campbell et al., 1988 ; Fan et al., 2002). Pour les micropolluants organiques, la présence de géosorbants (*i.e.*, particules minérales ou organiques capables d'absorber les molécules hydrophobes tels que la matière organique ou le black carbon) contribue à la séquestration des

micropolluants organiques et peut contribuer à les rendre indisponibles pour les invertébrés benthiques (Jonker et Koelmans, 2002 ; Jonker et al., 2004). L'hypothèse sous-jacente est que les micropolluants associés aux matières organiques forment des complexes trop importants pour pouvoir traverser la membrane biologique.

Lorsqu'on considère **l'ingestion** d'aliment contaminé, celui-ci sera digérée et les polluants éventuellement présents dans l'aliment seront libérés dans la lumière du tube digestif soit sous forme libre, soit associés à de petites molécules et seront susceptibles de subir les divers mécanismes d'absorption à travers les membranes (diffusion passive, transport actif, transport facilité). Toutefois, lorsque la liaison chimique est suffisamment forte, la particule pourra simplement transiter dans le tube digestif et être éliminée sans avoir généré d'absorption par les organismes. La fraction **bioaccessible** est la fraction de polluant qui est extraite (mise en solution) par les fluides digestifs au niveau du système salivaire et du tractus gastrointestinal (Denys et al., 2009). La mesure se fait par l'utilisation de tests *in vitro*. De manière générale, ces tests consistent en une extraction séquentielle *ad hoc* du micropolluant contenu dans l'aliment (*e.g.*, proies, sédiment) avec des sucs digestifs artificiels ou récupérés par dissection au niveau du tube digestif du prédateur (Mayer et al., 2001 ; Zhong et Wang, 2008).

Une partie du polluant bioaccessible **traversera la barrière branchiale ou intestinale** (absorption) pour atteindre le sang : c'est la fraction **biodisponible**. Dans le domaine de la pharmacocinétique, il existe deux méthodes pour déterminer la biodisponibilité d'une substance : la biodisponibilité absolue et la biodisponibilité relative. Brièvement, la **biodisponibilité absolue** est le pourcentage de la dose administrée (de 0 à 100%), qui atteint la circulation générale. Son estimation implique la comparaison de la concentration dans le sang après exposition par voie extravasculaire avec celle qui est obtenue avec une voie intraveineuse qui sert de référence (car présumée être de 100%). La **biodisponibilité relative** implique la comparaison de deux formes du micropolluant (ou de deux voies d'exposition pour une même forme). L'objectif d'une biodisponibilité relative est de comparer, relativement, deux biodisponibilités en vue par exemple, d'évaluer quelle forme est la plus biodisponible. Si l'évaluation de la biodisponibilité d'un micropolluant présent dans l'environnement est commune chez les animaux terrestres (Feidt et al., 2013 ; Fournier et al., 2012 ; Ounnas et al., 2009), elle ne l'est pas pour les organismes aquatiques.

II. 3. 1. 2. Distribution et biotransformation dans l'organisme

Une fois la **circulation générale** atteinte, les micropolluants peuvent se lier aux protéines plasmatiques (*e.g.*, albumine, globulines, lipoprotéines), présentes en grande quantité, pour former des complexes. Il s'agit le plus souvent d'une liaison réversible et en équilibre. Le transport sanguin (ou l'équivalent) du micropolluant se réalise donc sous deux formes, une forme libre qui correspond à la fraction du polluant hydrosoluble dissoute dans la phase aqueuse du sang et une forme liée, qui résulte de la fixation sur certains constituants plasmatiques de la fraction non hydrosoluble. Pour des éléments

traces métalliques comme l'arsenic et le plomb, ce sont les éléments figurés du sang comme les globules rouges qui assurent le transport. Les PCB atteignent le flux sanguin en s'associant à des lipoprotéines (Gobas et al., 1993).

Pour **diffuser vers les organes**, les micropolluants doivent passer les membranes tissulaires. Pour certains tissus (*e.g.*, foie), la paroi vasculaire est composée de capillaires discontinus permettant une diffusion facile du micropolluant. A l'opposé, d'autres organes (cerveau et barrière hémato-encéphalique), la paroi vasculaire est composée de capillaires continus difficilement franchissables. Les mécanismes du passage transmembranaire des micropolluants sont identiques à ceux exposés pour l'absorption. La distribution tissulaire est donc dépendante des caractéristiques physico-chimiques du micropolluant, de la fixation protéique, des facteurs tissulaires spécifiques, des particularités d'organes et du débit sanguin tissulaire. Les molécules fortement fixées aux tissus sont en quelque sorte « aspirées » du compartiment sanguin et les concentrations totales circulantes décroissent fortement. A l'inverse, les molécules fortement liées aux protéines plasmatiques se trouveront essentiellement dans l'espace vasculaire. A titre d'exemple, le cadmium et le zinc s'accumulent préférentiellement dans le rein (Andres et al., 2000) et le mercure s'accumule dans le muscle (Maury-Brachet et al., 2006 ; Čelechovská et al., 2007) (Figure 2.16).

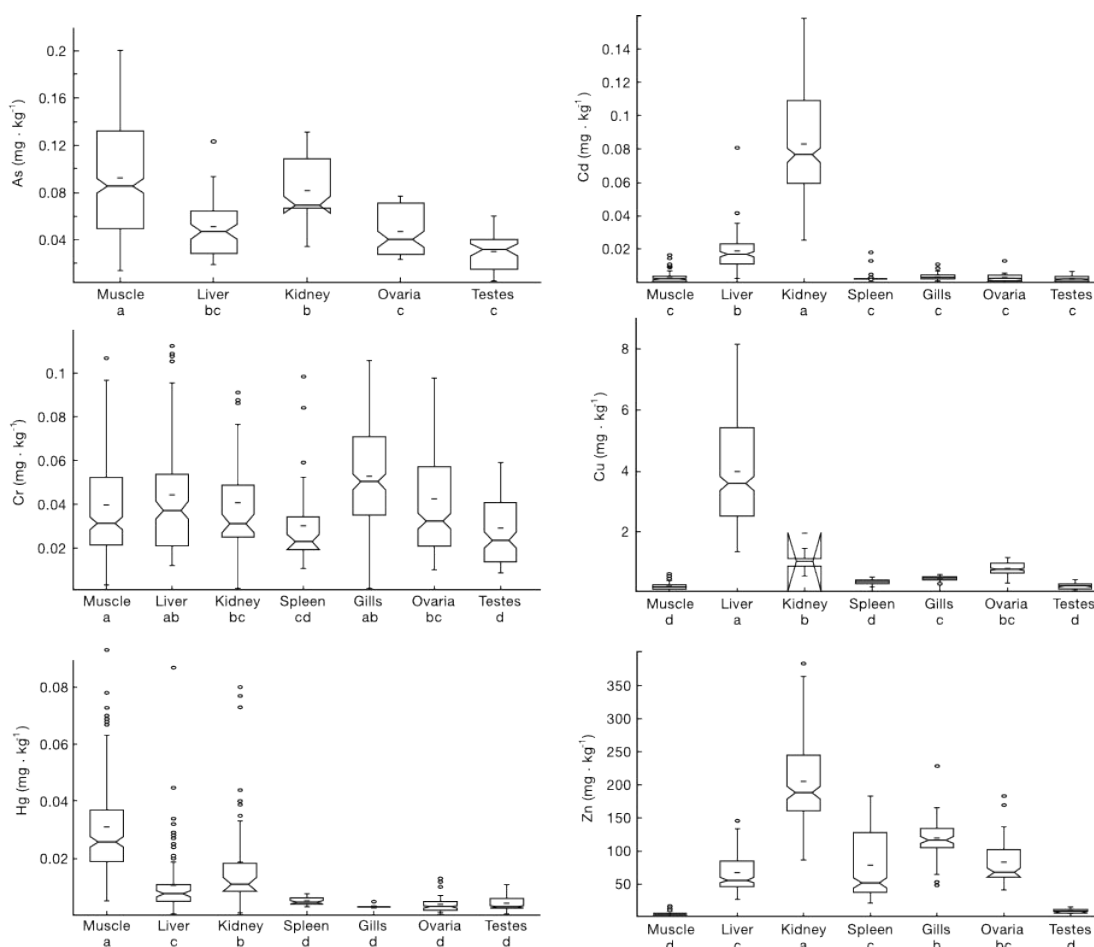


Figure 2.16. Distribution des éléments traces métalliques chez la carpe. Les groupes associés à des lettres différentes sont significativement différents. (Čelechovská et al., 2007).

Les polluants organiques qui pénètrent dans l'organisme sont essentiellement lipophiles et n'ont pas de rôle métabolique. Aussi, ils se concentrent principalement dans les tissus et organes les plus lipidiques (*e.g.*, muscle, gonade) et dans les organes ayant un rôle dans la biotransformation (foie) (Brázová et al., 2012 ; Teil et al., 2012 ; Figure 2.17).

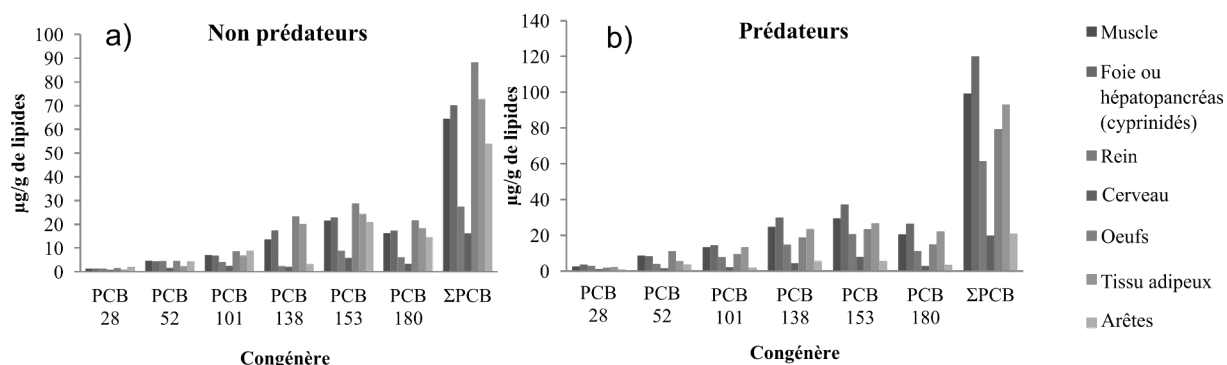


Figure 2.17. Patron de distribution des PCB dans différents organes a) chez des espèces d'eau douce non prédatrices (carpe commune, brème commune, carassin, brème bordelière) et b) prédatrices (perche fluviatile, brochet, sandre, silure glane) (Brázová et al., 2012).

En plus du contrôle homéostatique de l'entrée des éléments traces métalliques mentionné ci-dessus, les micropolluants présents dans l'organisme peuvent ensuite être **biotransformés** et éventuellement **éliminés** au niveau des branchies, des reins (urine) et par la voie hépatobiliaire (fèces) (Kennedy, 2011). Les **éléments traces métalliques** peuvent être **stockés** dans l'organisme sous une **forme non toxique** par complexation avec des protéines appelées métallothionéines ou par séquestration dans des granules ou des lysosomes (Depledge et Rainbow, 1990). Il faut noter que, si les éléments traces métalliques ainsi séquestrés n'induisent plus d'effet toxique pour l'organisme, ils ne sont pas pour autant nécessairement excrétés, et peuvent s'accumuler dans les tissus (McGeer et al., 2003). Les **micropolluants organiques** peuvent subir des **transformations chimiques** de nature souvent enzymatique qui aboutissent à de nouvelles molécules avec une polarité et une hydrosolubilité supérieures à celles de la molécule-mère, ce qui facilite leur élimination dans l'organisme. Williams (1959) a divisé les réactions de biotransformation en deux types principaux, les réactions de phase I (dégradation : oxydation, réduction et hydrolyse) et les réactions de phase II, qui sont des réactions de conjugaison (Figure 2.18). Les métabolites formés au cours de la phase I se lient avec certains constituants endogènes lors de la phase II. Ces réactions de conjugaison sont nombreuses comme la glucuronoconjugaison, la sulfoconjugaison, l'acétylation, la glycolconjugaison, la mercaptoconjugaison, la méthylation et la transsulfuration.

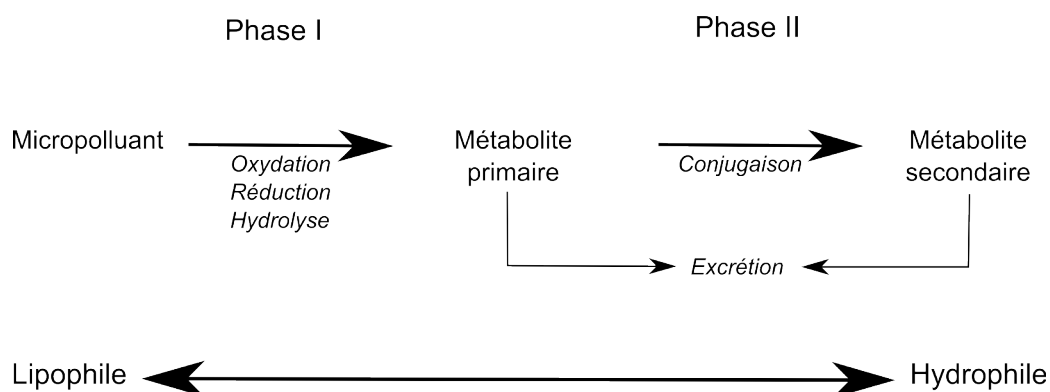


Figure 2.18. Processus de biotransformation chez le poisson. Les réactions de phase I ajoutent ou révèlent des groupes fonctionnels polaires. Les réactions de phase II conjuguent les micropolluants ou leurs métabolites primaires à des substances endogènes. En général, les deux types de réactions conduisent à la formation de molécules plus hydrophiles que la molécule mère.

II. 3. 2. Importance relative des voies de transfert des micropolluants chez le poisson et facteurs de variabilité

La **bioaccumulation** est le processus par lequel la concentration d'une substance chimique dans l'organisme est supérieure à celle de l'eau par l'ensemble des voies d'exposition (Gobas et Morrisson, 2000). La bioaccumulation d'un micropolluant est le résultat de deux flux : les flux d'entrée et les flux de sortie (*i.e.*, excrétion, métabolisation, dilution par la croissance). La différence entre ces deux flux correspond au flux de micropolluants stockés dans l'organisme. Selon les vitesses relatives de prise, de distribution dans l'organisme et d'élimination, les micropolluants peuvent s'accumuler dans l'organisme ou être rapidement éliminés. La bioaccumulation est un processus complexe influencé par de multiples sources d'exposition et des effets géochimiques sur la bioaccessibilité comme présenté au paragraphe précédent.

Pour les **micropolluants organiques**, la formalisation de la bioaccumulation se traduit par des modèles de compartimentation des micropolluants définis à l'équilibre entre le milieu et l'organisme et le calcul de facteurs de bioaccumulation ou de facteurs de bioconcentration. La théorie de la **fugacité** décrit ainsi la répartition des micropolluants entre un organisme et son environnement en utilisant ces facteurs de **partition à l'équilibre**.

Pour les **éléments traces métalliques**, en plus des multiples sources d'exposition et des effets géochimiques sur la bioaccessibilité, les patrons de bioaccumulation sont influencés par les mécanismes qui permettent aux organismes de réguler leur absorption de métaux essentiels et de contrôler la présence d'autres métaux. En plus des processus de partition chimique, il faut prendre en compte des processus physiologiques. Ainsi, selon les espèces, si la concentration d'un métal essentiel dans l'environnement est faible et que les besoins de l'organisme sont importants, le métal peut être activement absorbé. Cela peut se traduire par une valeur de bioaccumulation élevée. La mesure de facteur de bioaccumulation, tel qu'il est utilisé pour les micropolluants organiques, ne s'applique donc

pas aux éléments traces. Le **modèle** proposé par Luoma et Rainbow (2005) prend en compte l'aspect **biodynamique** de la contamination des organismes et raisonne en termes de flux d'entrée et de sortie des contaminants dans l'organisme.

II. 3. 2. 1. Bioconcentration et bioaccumulation des micropolluants organiques

Le **facteur de bioconcentration** (BCF) est le rapport des concentrations d'équilibre d'une substance dissoute dans un système constitué d'eau et d'un organisme. Le **facteur de bioaccumulation** (BAF) est le rapport des concentrations d'une substance dissoute et d'un organisme vivant mesurées sur le terrain ou en mésocosme.

Pour les micropolluants organiques, le **BCF** est évalué **en laboratoire** selon des protocoles standards (Organisation de Coopération et de Développement Economiques, 2012). Il est calculé comme le rapport entre la concentration de la substance dans l'organisme et sa concentration dans l'eau aux conditions d'équilibre. Etant donné qu'il n'est pas toujours possible d'atteindre l'équilibre en conditions expérimentales, la bioconcentration peut être estimée à partir des constantes cinétiques d'absorption et d'élimination (Figure 2.19). L'essai de bioconcentration chez le poisson se compose donc de deux phases : exposition (absorption) et post-exposition (élimination).

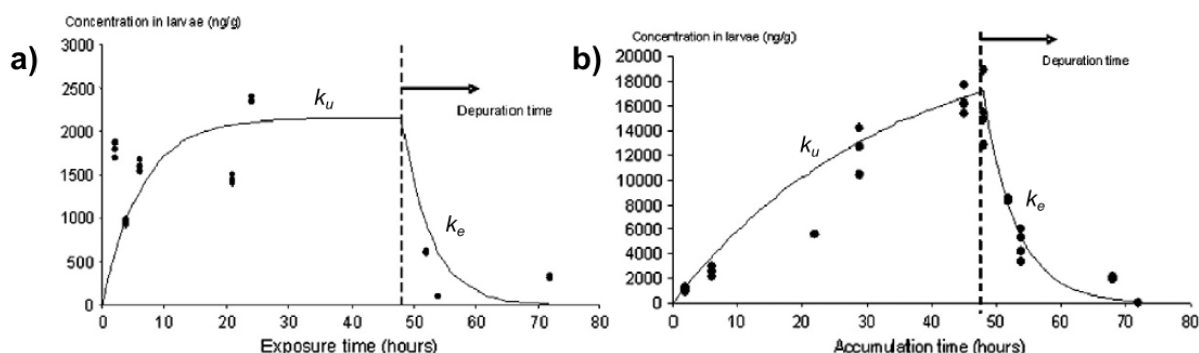


Figure 2.19. Détermination des facteurs de bioconcentration pour a) l'atrazine et b) le chlorpyrifos chez le poisson zèbre (*Danio rerio*) (El Amrami et al., 2012).

Le **BAF** est mesuré *in situ* en rapportant la concentration en micropolluant mesuré dans l'organisme à la concentration dans l'eau. La Table 2.11 présente le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}), les facteurs de bioconcentration et de bioaccumulation pour différents micropolluants organiques chez le poisson. D'une part, on peut constater une relation entre BCF et K_{ow} : les PCB fortement lipophiles sont fortement accumulés dans les organismes tandis que les pesticides, davantage hydrophiles, sont faiblement bioconcentrés. D'autre part, on remarque que les valeurs de bioaccumulation sont généralement supérieures aux valeurs de bioconcentration pour les PCB. Cela montre l'importance de la voie trophique lorsqu'on considère la contamination des poissons.

Table 2.11. Facteurs de bioconcentration et de bioaccumulation pour quelques micropolluants organiques (Arnot et Gobas, 2006 ; Li et al., 2003 ; National Library of Medicine, 2014 ; Université d'Hertfordshire, 2014).

Substance	logK _{ow}	logBCF	logBAF
Polychlorobiphényles			
PCB 28	5,55-5,66	-	5,14 – 5,89
PCB 52	5,91-6,00	3,47 – 4,83	4,31 – 6,11
PCB 101	6,15-6,33	3,20 – 4,11	4,88 – 6,57
PCB 118	6,49-6,69		5,01 – 6,87
PCB 138	7,00-7,22		5,43 – 7
PCB 153	6,71-6,87	3,62 – 5,69	5,44 – 7,11
PCB 180	7,16-7,29	3,51 – 3,99	5,51 – 7,33
Herbicides			
Bentazone	- 0,46	1,32	
Chlortoluron	2,5	1,60	
Dimethachlore	2,17	1,88	
Isoproturon	2,5	2,25	
MCPA	-0,81	0,00	
Metolachlore	3,4	1,84	
Fongicides			
Boscalide	2,96	2,03	
Tebuconazole	3,7	1,89	

II. 3. 2. 2. Modèle biodynamique d'accumulation des éléments traces métalliques

Le **modèle biodynamique** de Luoma et Rainbow (2005) prend en compte les deux vecteurs d'accumulation (voie dissoute et voie trophique) et une voie d'élimination (Figure 2.20). A l'équilibre :

$$C_B = [(k_u \times C_W) + (EA \times TI \times C_F)] / (k_e + g)$$

Avec C_B , la concentration du métal dans l'organisme à l'équilibre ($\mu\text{g/g}$) ; k_u , la constante de vitesse d'absorption à partir de l'eau ($\text{L/g}^{-1} \text{ j}^{-1}$) ; C_W , la concentration dans l'eau ($\mu\text{g/L}$) ; EA, l'efficacité d'assimilation, définie comme le pourcentage de métal ingéré qui traverse la paroi digestive (Wang et Fisher, 1999), elle est comprise entre 0 et 1 ; TI, le taux d'ingestion, défini comme la quantité d'aliment ingérée par poids sec de l'organisme et par unité de temps ($\text{g/g}^{-1} \text{ j}^{-1}$) ; C_F , concentration dans l'aliment (*e.g.*, phytoplancton, matières en suspension) ($\mu\text{g/g}$) ; k_e , constante de vitesse pour l'excrétion ; g, le taux de croissance (g/j).

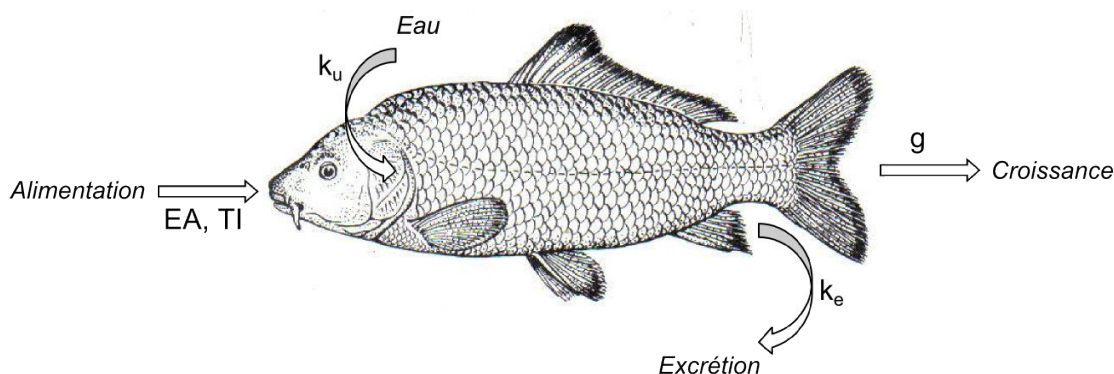


Figure 2.20. Représentation simplifiée du modèle biodynamique de Luoma et Rainbow (2005). Les termes sont définis dans le texte.

Les valeurs de k_u , k_e , EA et TI sont généralement déterminées dans des expériences au laboratoire (Wang et al., 1996). La constante de vitesse d'absorption à partir de l'eau (k_u) est déterminée par une exposition courte à de l'eau contaminée (Bourgeault, 2010). La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer l'efficacité d'assimilation et le taux d'ingestion est celle dite du « pulse-chase feeding » en utilisant des isotopes radioactifs (e.g., ^{109}Cd , ^{51}Cr , ^{103}Hg , ^{75}Se , ^{65}Zn). Elle consiste à exposer les organismes pendant une courte période à de la nourriture contaminée (« pulse », généralement 1 heure pour les poissons) suivie d'une exposition à de la nourriture non contaminée pendant une période longue (« chase » ou chasse, généralement 48 heures pour les poissons) (Chan et al., 2003 ; Wang et al., 2012 ; Zhang et al., 2006). L'efficacité d'assimilation est calculée comme le ratio entre la radioactivité des organismes après la chasse sur leur radioactivité initiale après exposition (« pulse »).

Luoma et Rainbow (2005) ont identifié 15 publications où ils ont pu comparer les prédictions du modèle avec les observations faites sur le terrain. Pour l'ensemble de 7 métaux et 14 espèces animales (parmi lesquelles une seule espèce de poisson), le coefficient de détermination globale (r^2) entre prédictions et observations étaient de 0,98. Dans la plupart des cas, l'écart entre l'observation et la prédiction était inférieur à un facteur de deux. La Figure 2.21 montre les prédictions du modèle en utilisant les vecteur aqueux et alimentaire comme source de contamination, ou en n'utilisant que le vecteur aqueux. Les prédictions qui prennent en compte uniquement le vecteur aqueux sont généralement en dessous des concentrations mesurées dans l'environnement, à l'exception de sites particuliers où les concentrations en éléments traces dans la fraction dissoute sont particulièrement élevées. Les écarts sont importants pour le Se, dont on sait que la voie trophique est prépondérante. Pour Cd, qui a un comportement plus typique d'élément trace métallique, les deux voies semblent avoir un rôle variable (Luoma et Rainbow, 2005).

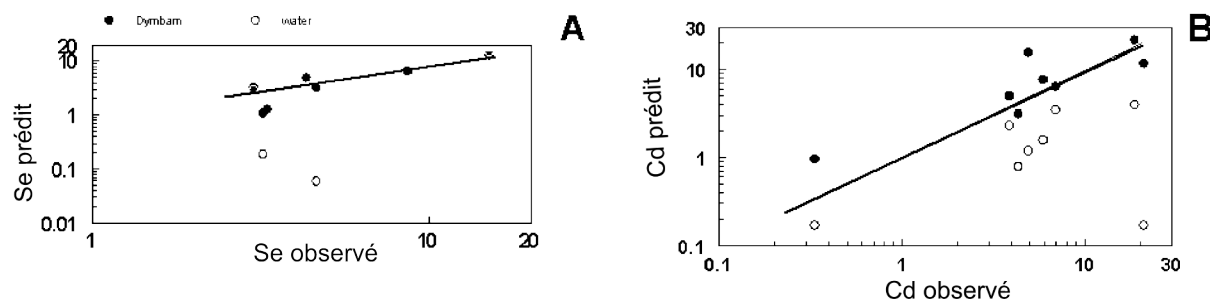


Figure 2.21. Bioaccumulation prédite et observée pour le Selenium (A) et le Cadmium (B) en considérant le vecteur alimentaire et le vecteur aqueux (●) ou le vecteur aqueux uniquement (○) (Luoma et Rainbow, 2005).

II. 3. 3. Distribution des micropolluants dans les réseaux trophiques en eau douce

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les poissons peuvent être exposés aux micropolluants par l'eau et leur alimentation. Selon leur **compartiment d'alimentation** et la **nature de leur alimentation**, les espèces piscicoles peuvent être exposées par des voies variables aux micropolluants présents dans les étangs.

La distribution des micropolluants dans les **réseaux trophiques** des écosystèmes d'eau douce a été particulièrement étudiée en vue d'évaluer leur potentiel de bioamplification. La bioamplification d'un micropolluant correspond à une augmentation de sa concentration dans la chaîne alimentaire. Ce processus est particulièrement étudié puisque de faibles concentrations dans l'environnement peuvent conduire à des fortes concentrations et à des effets potentiellement néfastes dans les niveaux trophiques supérieurs.

Le **facteur d'amplification trophique** (Trophic Magnification Factor, TMF) désigne la pente d'une droite de régression entre les concentrations tissulaires (normalisées par rapport à la fraction lipidique, dans la version courante) et le niveau trophique, les mesures étant faites sur au moins 3 niveaux trophiques (TL).

Après description du réseau trophique en étang, sont présentés des études sur la bioamplification des éléments traces et des micropolluants organiques dans les écosystèmes d'eau douce.

II. 3. 3. 1. Réseau trophique en étangs de pisciculture

La Figure 2.22 propose une **compartimentation** du réseau trophique en étang et ses différentes sources. Le premier niveau trophique en étang est constitué des producteurs autotrophes (*e.g.*, phytoplancton, périphyton, macrophytes) et de la matière organique en décomposition d'origine allochtone (*e.g.*, pollen, feuilles mortes) ou autochtone (*e.g.*, producteurs primaires en décomposition). Le deuxième niveau est constitué des consommateurs primaires (*e.g.*, certaines espèces de zooplancton, mollusques, zoobenthos omnivore). Le troisième niveau est constitué des consommateurs

secondaires (*e.g.*, certaines formes de zooplancton, zoobenthos prédateur, carpe, gardon, juvéniles de perche). Le quatrième niveau trophique est constitué de supers prédateurs (*e. g.*, perche et brochet adultes). On distingue généralement le compartiment pélagique (*i.e.*, zone de pleine eau), benthique (*i.e.*, au fond de l'étang) ou périphtyque (*i.e.*, ressources fixées sur ou à proximité de substrats immergés) (Dabbadie et al., 1996).

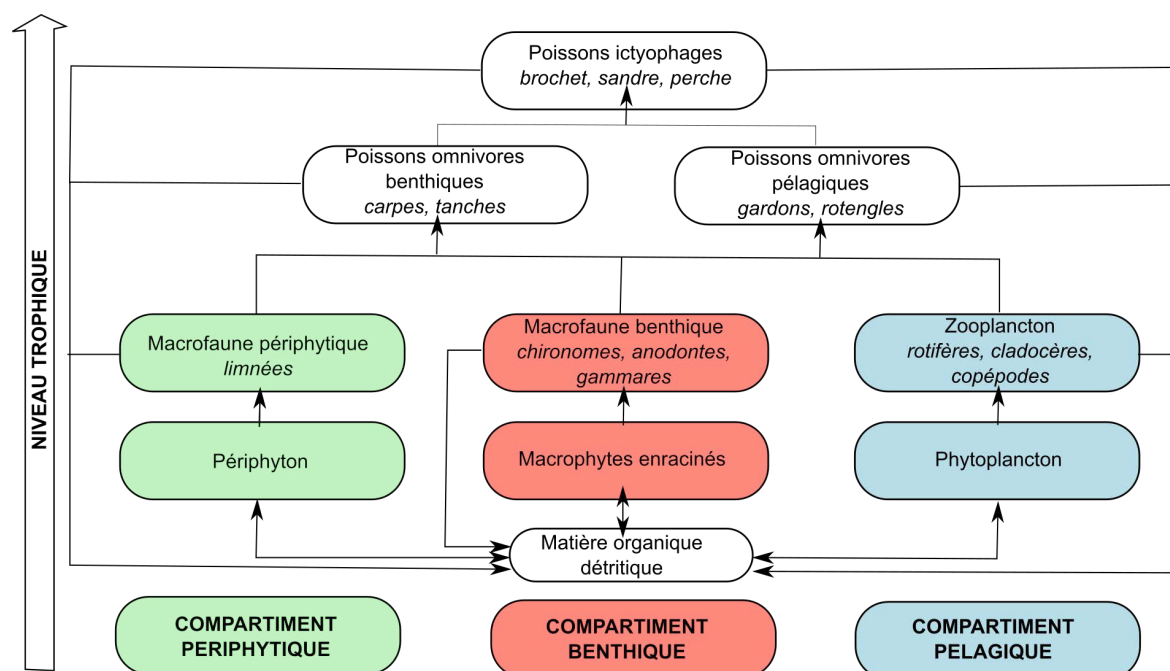


Figure 2.22. Représentation schématique du réseau trophique en étang de pisciculture (Schlumberger et Girard, 2013 ; Angélibert et al., 2013).

La Figure 2.22 met en avant l'importance de la matière organique en décomposition dans les réseaux trophiques des plans d'eau. Comme mentionné dans le paragraphe I.2.1.3, en étang, c'est pratiquement dans le **sédiment** seul que se déroulent les processus tropholytiques. Ainsi, les micropolluants piégés dans les sédiments sont en partie disponibles pour le compartiment benthique. De plus, en étang, la hauteur de la colonne d'eau, plus faible qu'en lac, favorise les échanges entre les compartiments benthique, périphtyque et pélagique. Par conséquent, l'ensemble des maillons du réseau trophique peut être impacté de manière plus ou moins forte, par la présence des micropolluants dans la matrice sédimentaire.

En effet, les réseaux trophiques ne peuvent pas être réduits à de simples chaînes trophiques. Les poissons exploitent tour à tour plusieurs ressources trophiques et les liens qui unissent les organismes sont donc complexes et peu marqués (Dabbadie, 1996). Les compositions isotopiques de carbone et d'azote des organismes peuvent être des indicateurs de position trophique (Peterson et Fry, 1987). Lors de l'incorporation de ces éléments dans les tissus, il se produit un enrichissement en isotopes lourds par rapport à la nourriture, qui est compensé par l'excrétion préférentielle des isotopes légers (Minagawa et Wada, 1984). L'utilisation des rapports isotopiques des isotopes stables de l'azote ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) et du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) permet de décrire la position d'un organisme dans les réseaux

trophiques aquatiques (Figure 2.23). L'enrichissement est faible pour le carbone ($\sim 1\text{‰}$ en général) (Vander Zanden et Rasmussen, 2001). Il est plus important pour l'azote ($\sim 3,4\text{‰}$ en général) (Cabana et Rasmussen, 1994 ; Peterson et Fry, 1987). Dans les lacs, il a été rapporté une différence d'enrichissement en ^{13}C entre les producteurs primaires d'origine benthique et ceux d'origine littorale (France, 1995 ; Post, 2002). Ainsi, les mesures d'enrichissement isotopique d'azote ($\delta^{15}\text{N}$) sont utilisées comme indicateurs de niveau trophique et les variations du rapport $\delta^{13}\text{C}$ comme témoins des différentes sources littorale ou pélagique de carbone primaire (Vander Zanden et Rasmussen, 1999).

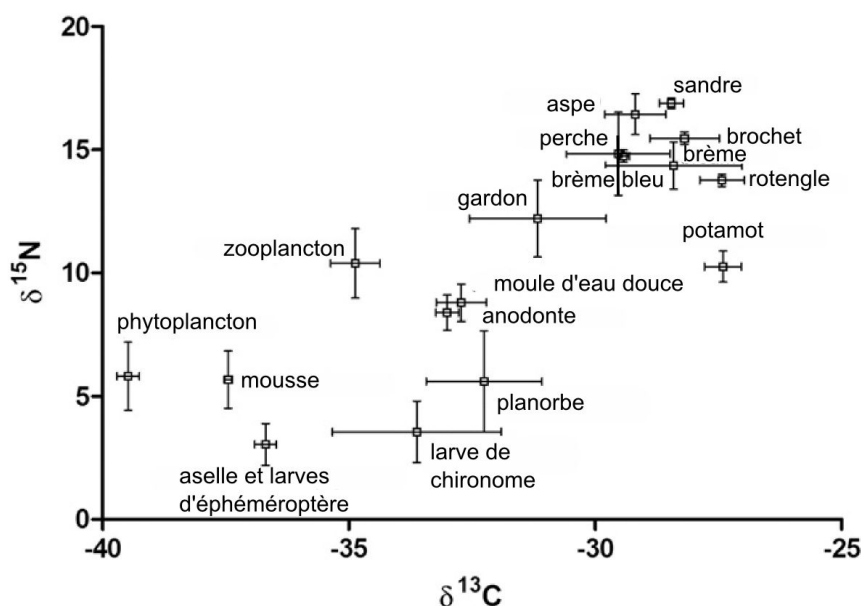


Figure 2.23. Description d'un réseau trophique dans un écosystème d'eau douce basée sur des analyses d'isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) : un lac au sud ouest de la Finlande. Perche (*Perca fluviatilis*), gardon (*Rutilus rutilus*), sandre (*Sander lucioperca*), brochet (*Esox lucius*), brème (*Abramis brama*), rotengle (*Scardinius erythrophthalmus*), brème bleu (*Abramis ballerus*), aspe (*Aspius aspius*), aselle (*Asellus aquaticus*), anodonte (*Anodonta anatina*), moule d'eau douce (*Unio pictorum*), planorbe (*Planorbis* sp.), larve d'éphéméroptère (*Ephemeroptera* sp.) (Figueiredo et al., 2014).

II. 3. 3. 2. Répartition des éléments traces métalliques dans les réseaux trophiques

La bioamplification n'est généralement pas observée pour les éléments traces à l'exception du mercure et du sélénium (Campbell et al., 2005 ; Nfon et al., 2009 ; Cheng et al., 2011, 2013a, 2013b, Figure 2.24).

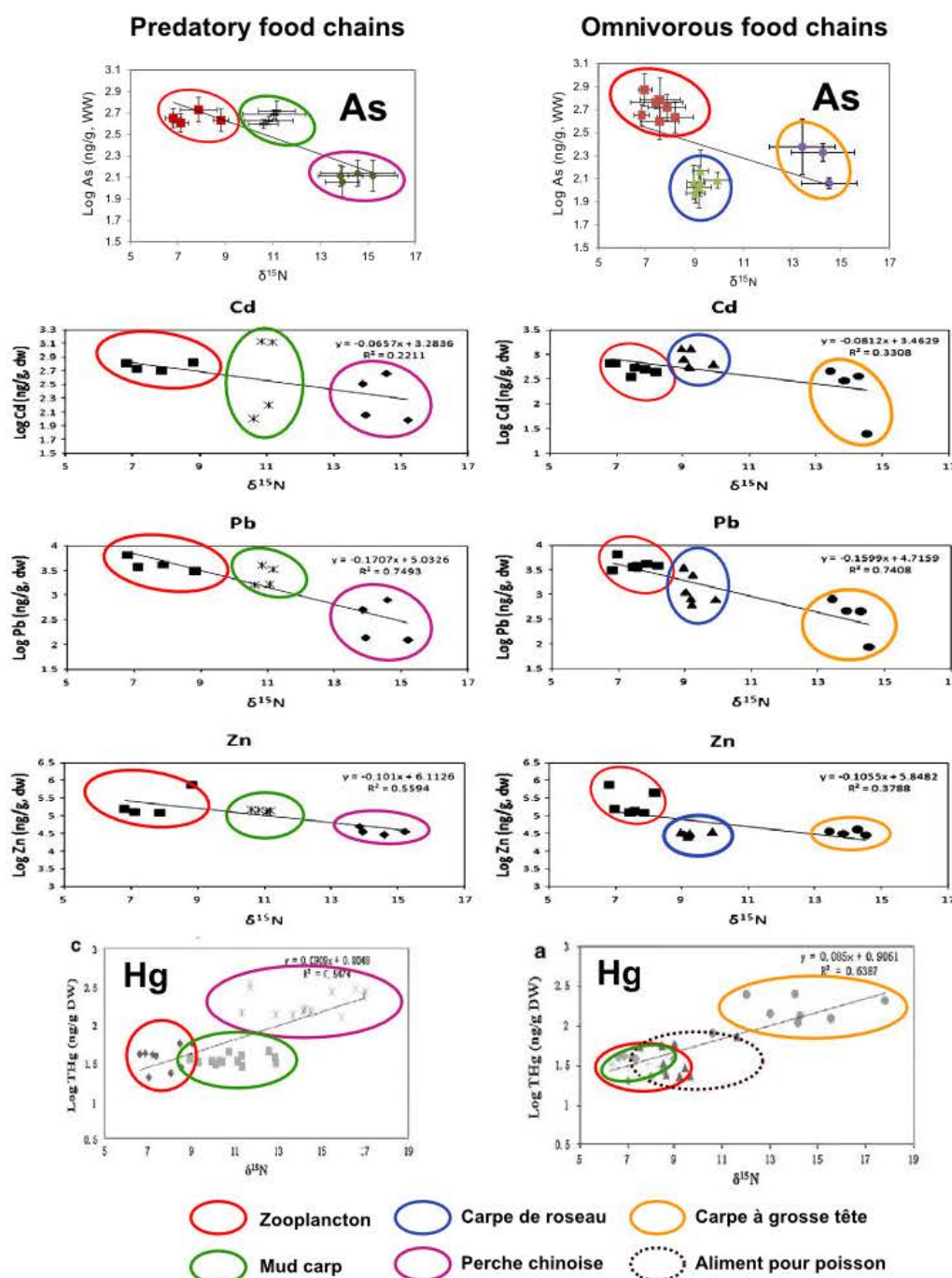


Figure 2.24. Relations entre teneurs en éléments traces et niveau trophique (estimé par $\delta^{15}\text{N}$) dans des étangs d'eau douce du delta de la Rivière des Perles pour différents groupes : zooplancton, mud carp (*Cirrhinus molitorella*), carpe de roseau (*Ctenopharyngodon idella*), carpe à grosse tête (*Hypophthalmichthys nobilis*), perche chinoise (*Siniperca chuatsi*) (Cheng et al., 2011, 2013a, 2013b).

La bioamplification du méthylmercure est bien connue. Ce phénomène s'explique par (1) l'abondance d'espèces chimiques neutres de petite taille (*e.g.*, CH_3HgCl , CH_3HgOH) dans l'environnement aquatique qui peuvent traverser les membranes cellulaires par diffusion passive ; (2) l'affinité du méthylmercure pour des substances intracellulaires, en particulier celles qui possèdent des fonction thiols (*e.g.*, glutathion, cystéine, métallothionéines). Même si les organismes supérieurs sont dotés de mécanismes de déméthylation et d'excrétion interstinale et rénale, la vitesse de sortie du mercure reste faible comparativement à la vitesse d'entrée. L'observation de la bioamplification est accrue chez les individus adultes lorsque la croissance des tissus n'est plus là pour jouer le rôle de dilution (Amiard, 2011).

II. 3. 3. 3. Répartition des micropolluants organiques dans les réseaux trophiques

Les PCB sont considérés comme des substances sujettes à la bioamplification (Olivier et Niimi, 1988). Cependant, tous les congénères ne vont pas se bioaccumuler de façon identique, les congénères les moins métabolisés, comme le PCB 153, vont être fortement bioaccumulés (Kannan et al., 1995), alors que des congénères plus métabolisés vont théoriquement peu à peu diminuer le long de la chaîne trophique.

Un rapport émis par Babut et Miège (2007) conduit à la classification des espèces d'eau douce en deux catégories : espèces fortement bioaccumulatrices (*e.g.*, brème, silure, carpe, barbeau, blangeon, varion, anguille) et espèces faiblement bioaccumulatrices (*e.g.*, sandre, brochet, perche, carassin, gardon, tanche, chevesne, rotengle). Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la contamination plus importante des espèces benthiques par rapport aux espèces pélagiques. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.1., les PCB sont généralement associés à la phase particulaire et donc accumulés dans le sédiment fond. Les poissons benthiques pourraient être exposés à ces micropolluants par la voie branchiale. En effet, en fouillant dans la vase à la recherche de nourriture, les espèces benthiques pourraient remettre en suspension les sédiments contaminés, ce qui pourrait conduire à un relargage des contaminants dans la phase dissoute puis vers les branchies. Une autre possibilité serait que les poissons benthiques soient exposés aux PCB par ingestion de sédiment contaminé. Le chapitre VI vise ainsi à évaluer la possibilité de transfert entre les PCB contenus dans le sédiment et le poisson par la voie orale.

Les micropolluants les plus fréquemment mesurés dans les organismes aquatiques d'eau douce sont les PCB, les pesticides organochlorés et les éléments traces. Ils sont transférés vers les organismes aquatiques par l'eau (voie branchiale) et leur alimentation (voie orale). L'importance relative de ces voies de transfert est variable selon le micropolluant, l'espèce ou l'écosystème considéré. Afin d'estimer l'importance relative de ces transferts, on a généralement recours à des expérimentations en milieu contrôlé. Le Chapitre VI propose une méthode *in vivo* d'évaluation de la biodisponibilité des PCB présents dans un sédiment contaminé chez la carpe commune.

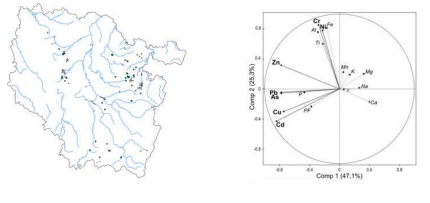
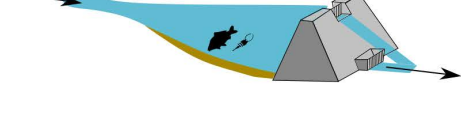
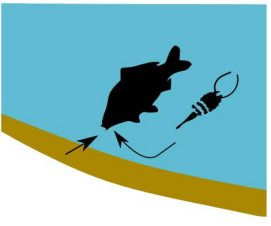
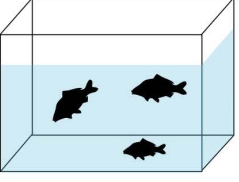
II. 4. Organisation du manuscrit

Le premier objectif de cette thèse est d'évaluer la contamination des étangs piscicoles lorrains en éléments traces. Celle-ci peut être reliée à la fois aux sources d'éléments traces sur le bassin versant et aux caractéristiques des sites, ce qui pourrait mettre en évidence des facteurs de risque de contamination. Par ailleurs, cette typologie des étangs les plus contaminés par les éléments traces devrait permettre d'identifier les sites prioritaires pour de futures actions de recherche mais aussi guider la prise de décision de gestion piscicoles (*e.g.*, sélection de sites destinés à l'application du cahier des charges "Bio"; sélection d'espèces piscicoles benthiques ou non). L'étendue de la contamination des étangs par les éléments traces est examinée dans le **Chapitre III**.

Le deuxième objectif de la thèse est d'évaluer l'impact des étangs de barrage sur la qualité de l'eau vis-à-vis des pesticides. En effet, de par leurs caractéristiques, la présence des étangs entraîne une discontinuité dans l'écoulement et la qualité physico-chimique des eaux. La question de l'influence de l'étang est d'autant plus légitime que les étangs se situent en têtes de bassins versants où se construit la qualité des eaux du réseau hydrographique (Gomi et al., 2002). L'évaluation du rôle de différents étangs piscicoles lorrains dans la réduction des concentrations et des flux de pesticides est présentée dans les **Chapitres IV et V**. En complément à ces travaux de thèse, des analyses sont actuellement menées en collaboration avec le service d'analyse des roches et des minéraux (SARM, CRPG Nancy) afin d'apprécier le rôle des étangs sur les flux amont-aval d'ET.

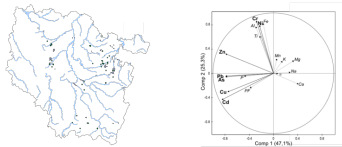
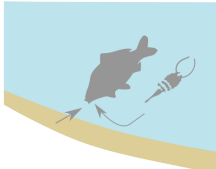
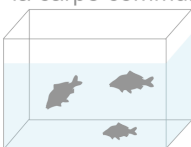
Le troisième objectif général de la thèse a été d'apprécier le transfert de micropolluants (PCB) depuis le compartiment sédimentaire vers la carpe et d'étudier la bioaccumulation de ceux-ci chez cette espèce. En effet, l'espèce majoritairement produite en étang de pisciculture est la carpe commune. Cette espèce omnivore est qualifiée de benthique car elle s'appuie très largement sur le compartiment sédimentaire pour s'alimenter. Contrairement à de nombreuses espèces piscicoles appréciées par le consommateur (*e.g.*, truite arc en ciel, saumon) et produites en systèmes d'élevage intensifs, la production de carpe ne s'appuie pas sur des apports exogènes d'aliments constitués pour partie de farine de poissons marins. La qualité sanitaire de ce poisson d'étang benthique apparaît alors totalement liée à son environnement et aux voies d'exposition principales aux contaminants parmi lesquelles l'alimentation à partir du compartiment benthique apparaît être déterminante. Dans ce cadre, le transfert de contaminants organiques hydrophobes depuis le sédiment, où ils sont accumulés, vers un poisson benthique a été étudié au laboratoire (**Chapitre VI**).

Organisation du manuscrit

Chapitre I Introduction générale	
Chapitre II Synthèse bibliographique	Chapitre III Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire des étangs en éléments traces
1. Les étangs de pisciculture: un réceptacle de pollution 	
2. Rôle potentiel des étangs dans la réduction de la pollution de l'eau 	Chapitre IV Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation des concentrations en pesticides et du risque de toxicité associé
3. Contamination du poisson d'étang 	Chapitre V Rôle des étangs de barrage dans la réduction des flux de pesticides
Chapitre VI Biodisponibilité relative des PCB présents dans un sédiment chez la carpe commune	
	
Chapitre VII Conclusion générale	

Chapitre III

Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire des étangs en éléments traces

Chapitre I Introduction générale	
Chapitre II Synthèse bibliographique	Chapitre III Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire des étangs en éléments traces
1. Les étangs de pisciculture: un réceptacle de pollution 	
2. Rôle potentiel des étangs dans la réduction de la pollution de l'eau 	Chapitre IV Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation des concentrations en pesticides et du risque de toxicité associé
3. Contamination du poisson d'étang 	Chapitre V Rôle des étangs de barrage dans la réduction des flux de pesticides
	Chapitre VI Biodisponibilité relative des PCB présents dans un sédiment chez la carpe commune 
Chapitre VII Conclusion générale	

III. 1. Résumé

Un ensemble de sites (étangs et leurs bassins versants) ($n=45$) considérés comme représentatifs du contexte lorrain a été sélectionné, caractérisé (surface de l'étang et du bassin versant, occupation du sol, géologie). Des prélèvements ont été réalisés avec une benne Eckman en 4 zones de l'étang pour chacun des 45 étangs et les teneurs en éléments traces métalliques ont été mesurées pour chacun des prélèvements. Les résultats obtenus suggèrent une variabilité spatiale intra-étang inférieure à la variabilité inter-étang. La contamination du compartiment sédimentaire en éléments traces métalliques a été évaluée par le calcul du facteur d'enrichissement (FE) qui correspond au ratio entre l'élément trace étudié (ET) et l'élément normalisant (N) dans l'échantillon divisé par ce même ratio dans un matériau de référence. Les enrichissements calculés soulignent des contaminations généralement faibles à modérés à l'exception des étangs localisés dans la Vêge et de deux étangs localisés dans la Woèvre. Cet enrichissement est plus prononcé pour le Cd et semble être lié à la perte au feu du sédiment. Aucune relation n'a pu cependant être établie entre enrichissement en Cd, Cu ou Zn et occupation des sols sur les bassins versants.

III. 2. Introduction

Les étangs piscicoles de barrage constituent des système d'élevage dont la biodiversité est largement reconnue (Robin et al., 2014 ; Wezel et al., 2013 ; Wilfart et al., 2013). Ces étangs, généralement localisés en têtes des réseaux hydrographiques, sont en étroites intractions avec leurs bassins versants. La topographie, la nature et l'occupation des sols dominante sur les bassins versants (*e.g.*, forêt ou surfaces agricoles) déterminent pour une large part l'exposition de l'étang aux contaminants qui sont transportés par les eaux d'alimentation de l'étang. Afin de développer la pisciculture d'eau douce en région Lorraine, il est important de sécuriser ces plans d'eau vis-à-vis de leur exposition aux micropolluants. Des rapports récents ont montré que des teneurs en éléments traces métalliques supérieures aux limites fixées par la réglementation européenne pour l'alimentation humaine pouvaient être ponctuellement mesurées dans le poisson d'étang (Thomas et al., 2011).

Les éléments traces présents dans les étangs peuvent avoir plusieurs origines : l'une naturelle, liée à l'altération des minéraux de la roche mère, aux émissions volcaniques ou à la diffusion des aérosols naturels à partir du sol et de l'eau ; et l'autre, anthropique, englobant les apports industriels et les apports agricoles (notamment par les engrais minéraux, les fertilisants organiques et les pesticides). La plupart des ET sont transportés jusqu'aux étangs en association avec la phase particulaire (Chiffolleau et al., 1994 ; Lawson et al., 2001 ; Miller et al., 2003 ; Ollivier et al., 2011). Par conséquent, les sédiments d'étangs constituent un compartiment d'accumulation des éléments traces et ont donc un rôle d'intégrateur temporel de la contamination du milieu. Ce stockage de matière est lié à la faible cinétique des eaux.

L'utilisation de la matrice sédimentaire afin d'apprécier la contamination du milieu nécessite cependant de prendre en considération les propriétés des sédiments (texture, composition) qui peuvent avoir une influence sur la capacité d'accumulation des contaminants. Ainsi, les particules les plus fines (argiles), en raison de leur surface spécifique importante, ont tendance à capter davantage les éléments traces dans les milieux aquatiques que les particules plus grossières (Windom et al., 1989 ; Loring, 1991). En plus de cet effet granulométrique, s'ajoute la capacité de certains complexants organiques (*e.g.*, acides humiques) ou inorganiques (*e.g.*, oxydes de fer et de manganèse) présents à la surface des particules fines, à capter les éléments traces. En étang de pisciculture, l'hétérogénéité spatiale de la granulométrie et de la teneur en matière organique du sédiment mise en évidence par Banas (2001) laisse présager d'une hétérogénéité de la distribution des éléments traces. Ainsi, un sédiment de texture fine sera généralement plus riche en éléments traces par rapport à un sédiment de granulométrie plus grossière. Pour contourner ces difficultés et permettre la comparaison de sédiments ayant des caractéristiques différentes, plusieurs auteurs ont recours à des techniques de normalisation. L'élément normalisant (*e.g.*, Al, Cs, Ti, Sc) est sélectionné car il a une origine essentiellement géogène (*i.e.*, il a pour principale origine le matériau parental et sa teneur est peu modifiée par les activités

humaines) et a une faible mobilité géochimique (Hernandez et al., 2003 ; Hissler et Probst, 2006 ; Nguessan et al., 2009 ; Roussiez et al., 2005 ; Sterckeman et al., 2007).

Les teneurs totales en éléments traces ne permettent pas de discriminer ceux qui ont une origine anthropique de ceux qui sont issus de processus naturels (Förstner et Salomons, 1980). Afin d'apprécier l'enrichissement des sols ou des sédiments imputable à l'activité humaine, la connaissance du fond géochimique est nécessaire. Afin d'évaluer celui-ci, certains auteurs utilisent les concentrations de la croûte continentale supérieure (Soto-Jiménez et Paez-Osuna, 2001 ; Pekey, 2006). Ce choix est certainement approprié pour des grands bassins fluviaux tels que celui de l'Amazonie ou du Congo qui se caractérisent par une grande diversité de roche mère. Ce choix est par contre plus contestable pour des rivières ou des cours d'eau de tailles plus modestes et pour lesquels la géologie locale doit être prise en compte (Reinmann et de Caritat, 2005 ; N'guessan et al., 2009). En France, peu de données pédo-géochimiques sont disponibles pour les sols des grands bassins sédimentaires (Sterckeman et al., 2004). Pour répondre à cette attente, un réseau de sites, dit « Réseau de Mesures de la Qualité des Sols » (RMQS) a été mis en place sur le territoire français. Il repose sur le suivi de 1600 sites répartis uniformément sur le territoire. Les teneurs en certains éléments traces et majeurs à la surface des sols et sur le profil pédologique ont été mesurées pour ces sites. La comparaison des teneurs en éléments traces entre le sol de surface et le sol profond a ainsi permis l'identification d'anomalies géologiques et/ou de sources anthropiques (Saby et al., 2009 ; Saby et al., 2011 ; Redon et al., 2013).

Ces différentes étapes renvoient au concept de facteur d'enrichissement (FE) qui correspond au ratio entre l'élément trace étudié (ET) et l'élément normalisant (N) dans l'échantillon divisé par ce même ratio dans le matériau de référence. Ainsi, le FE peut être calculé comme suit :

$$FE = \frac{([ET]/[N]) \text{ échantillon}}{([ET]/[N]) \text{ matériau de référence}}$$

L'objectif de ce chapitre est de permettre d'évaluer la variabilité de la contamination sédimentaire en ET des étangs des trois grandes zones d'étangs lorrains (Woëvre, Plateau Lorraine et Vôge), mais aussi d'apprécier la variabilité spatiale de la contamination au sein même de l'étang. Les étapes sont donc les suivantes :

- 1) Evaluation des teneurs en éléments traces en relation avec les éléments majeurs et la matière organique dans les sédiments d'étangs lorrains ;
- 2) Evaluation de la distribution spatiale intra-étang des éléments traces en relation avec les éléments majeurs ;
- 3) Comparaison des teneurs mesurées avec des seuils de toxicité pour les organismes aquatiques ;
- 4) Evaluation du facteur d'enrichissement en éléments traces des sédiments d'étang et discussion de l'origine potentielle des éléments traces présents à des teneurs supérieures au fond géochimique.

III. 3. Matériels et méthodes

III. 3. 1. Zone d'étude

Quarante-cinq étangs de barrage ont été sélectionnés pour représenter la variabilité des étangs lorrains en termes de substrats géologiques et d'occupations des sols (Figure 3.1). Dans la Woëvre, les étangs sont principalement localisés sur les argiles du Callovien (Jurassique moyen) et il s'agit majoritairement d'étangs forestiers. Sur le Plateau Lorrain, les étangs sont localisés sur les marnes du Keuper (Trias supérieur) pour le Pays des étangs ou sur les calcaires du Muschelkalk (Trias moyen). Ces zones sont caractérisées par des surfaces forestières (feuillus principalement) et agricoles (colza, blé, orge, maïs, prairies) (Agreste, 2013). Dans la Vôge, les étangs sont localisés sur les grès du Buntsandstein (Trias inférieur). Les exploitations sont majoritairement tournées vers l'élevage et les surfaces forestières sont dominées par les feuillus et les résineux.

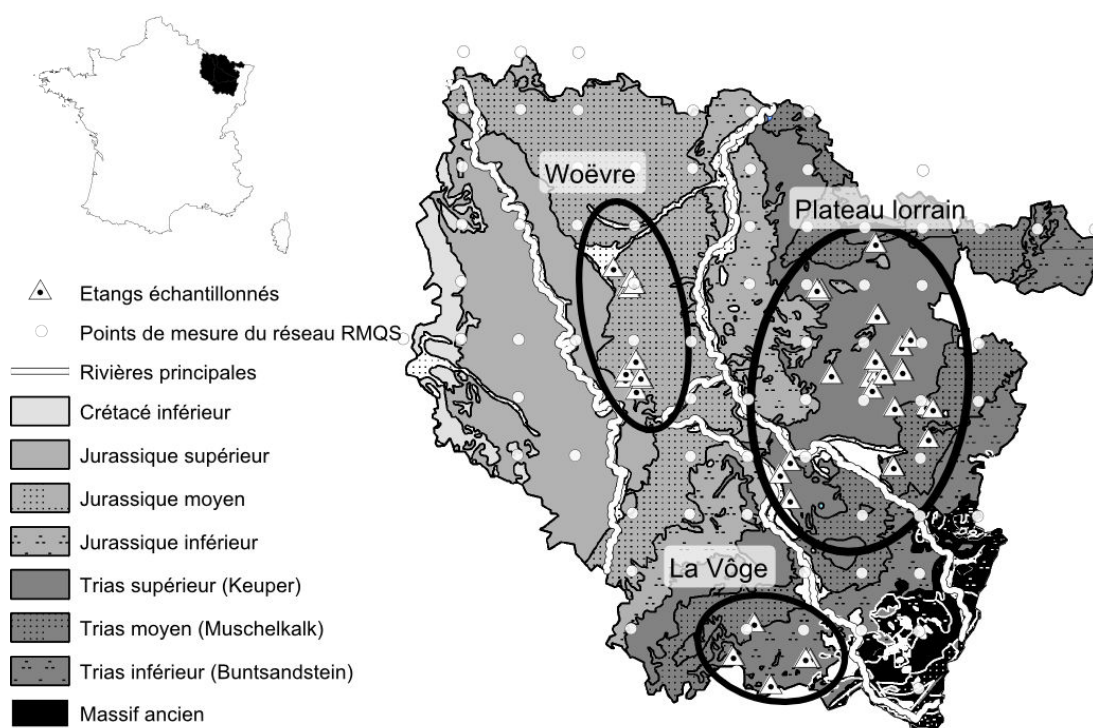


Figure 3.1. Carte géologique de la Lorraine (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), localisation des étangs sélectionnés pour l'étude et des points de mesure du RMQS.

III. 3. 2. Prélèvements et analyses

Les prélèvements de sédiment de surface (0-20 cm) ont été réalisés avec une benne Ekman. Ces sédiments sont régulièrement remis en suspension dans l'étang et sont en interaction avec la colonne d'eau. Compte tenu de l'hétérogénéité possible de cette matrice à l'échelle de l'étang (Banas, 2001), nous avons sélectionné quatre points de prélèvement. Ces prélèvements sont réalisés au niveau des deux principales zones de sédimentation mises en évidence par Banas (2001). Deux points sont ainsi localisés dans la partie amont de l'étang et permettent d'échantillonner la zone de sédimentation sous

influence de la végétation hélophytique. Les deux autres points de prélèvements sont localisés dans la zone qualifiée de pleine eau par Banas (2001) et caractérisée par la sédimentation de particules fines riches en matière organique d'origine autochtone. Pour les zones amont (AM) et aval (AV), les deux points de prélèvements ont été placés l'un en rive droite (RD) et l'autre en rive gauche (RG) du chenal principal (Figure 3.2). Un échantillon de sédiment est constitué de deux prélèvements homogénéisés à un point donné. Les échantillons sont transportés dans des glacières jusqu'au laboratoire où ils sont stockés en chambre froide (4°C) avant d'être tamisés (vide de maille de 2 mm), lyophilisés et broyés.

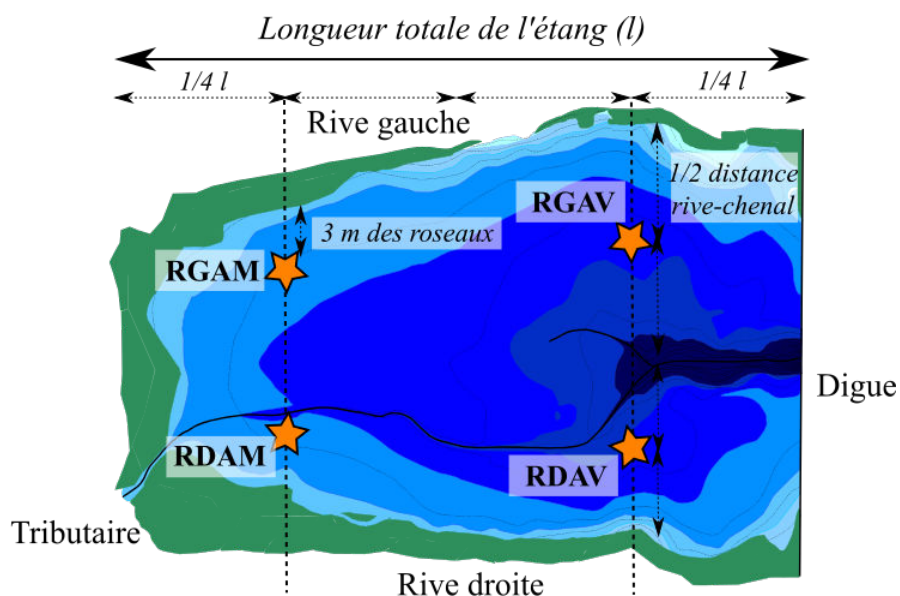


Figure 3.2. Localisation des points de prélèvement de sédiment en étang : RDAM (rive droite en amont), RGAM (rive gauche en amont), RDAU (rive droite en aval), RGAU (rive gauche en aval).

L'analyse des teneurs en éléments traces a été réalisée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, CNRS-Université de Lorraine) selon la méthode de Carignan et al. (2001). Les éléments traces métalliques analysés dans le sédiment sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). Les éléments majeurs analysés sont l'aluminium (Al), le calcium (Ca), le fer (Fe), le potassium (K), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le sodium (Na), le phosphore (P), le silicium (Si) et le titane (Ti). La détermination des concentrations a été réalisée par spectrométrie d'émission optique à source de plasma induit (ICP-OES : Optic Emission Spectroscopy) pour les éléments majeurs. Les éléments mineurs ont été analysés par ICP-MS (spectrométrie de masse à source de plasma induit). Les analyses sont réalisées après fusion alcaline d'environ 0,2 g d'échantillon au métaborate de lithium (LiBO_2) et mis en solution acide (HNO_3). Les composés volatils (assimilés à la matière organique sur nos échantillons lyophilisés) ont été déterminés par incinération par la méthode de la perte au feu (PF) qui correspond à la perte de poids d'un échantillon après calcination à 1000 °C rapportée au poids initial.

III. 3. 3. Caractérisation des étangs et de leurs bassins versants

Les étangs et leurs bassins versants ont été caractérisés à l'aide du logiciel d'information géographique ArcGIS (ESRI, ArcGIS 10.0). Les surfaces des étangs ont été obtenues à partir des bases de données topographiques départementales de l'Institut National de l'Information Géographique et Forestière (IGN) (BD TOPO). Les surfaces des bassins versants de chaque étang ont été obtenues en utilisant les modèles numériques de terrain départementaux au pas de 25 mètres (MNT BD ALTI, IGN) et l'outil ArcHydro.

La nature du matériau parental a été déterminée en utilisant les cartes géologiques du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et les données du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (RMQS) (Arrouays et al., 2002). L'occupation des sols de chaque bassin versant a été extraite de CORINE Land Cover 2006 (Agence Européenne pour l'Environnement). Les différentes classes d'occupation du sol ont été regroupées en cinq grandes catégories : 1) Terres agricoles, comprenant les terres arables, les cultures permanentes (*e.g.*, vignes, vergers) et les zones agricoles hétérogènes (*e.g.*, cultures annuelles associées à des cultures permanentes, systèmes culturaux associés à des parcellaires complexes) ; 2) Prairies permanentes ; 3) Forêts ; 4) Surfaces en eau et zones humides et 5) Surfaces artificialisées. Les proportions de chaque catégorie d'occupation du sol sont calculées par bassin versant (Annexe 2).

III. 3. 4. Calcul des facteurs d'enrichissement

Pour le calcul du FE, deux étapes sont incontournables : le choix du matériau de référence et le choix de l'élément normalisant. Ces deux choix vont déterminer la fiabilité et la représentativité de l'enrichissement calculé à l'échelle d'une région.

Nous avons choisi de normaliser les teneurs en éléments traces mesurées par rapport à l'aluminium, constituant majeur des minéraux argileux, qui s'avère être un bon traceur de la fraction fine (Loring, 1991). D'autre part, les teneurs en aluminium sont mesurées dans les échantillons du RMQS.

Dans le cadre de notre étude, les données issues du RMQS à des profondeurs comprises entre 30 cm et 50 cm ont été utilisées pour évaluer le fond géochimique (Arrouays et al., 2002). Ces données ne sont cependant pas disponibles pour As. Pour chaque étang, le site RMQS le plus proche du bassin versant a été sélectionné (Figure 3.1).

Ainsi, le FE a donc été mesuré comme suit :

$$FE = \frac{([ET]/[Al])_{sédiment}}{([ET]/[Al])_{matériau\ de\ référence}} \quad (Eq\ 1)$$

avec ET, élément trace étudié (*e.g.*, Cd, Pb, Zn) et Al, élément normalisant. Le ratio $[E]/[Al]$ mesuré dans le sédiment d'étang est comparé au ratio $[E]/[Al]$ mesuré dans les sols du RMQS à la profondeur 30-50 cm.

Pour compléter les informations fournies précédemment par le facteur d'enrichissement, nous avons tenté d'estimer la part anthropique dans les teneurs en ET mesurées dans les sédiments d'étang (Hernandez et al., 2003).

La concentration lithogénique de l'ET dans l'échantillon peut être calculé comme suit :

$$[ET]_{\text{sédiment, lithogénique}} = [Al]_{\text{sédiment}} \times ([ET]/[Al])_{\text{matériau de référence}}$$

Alors la concentration anthropogénique en ET peut être estimée comme :

$$[ET]_{\text{sédiment, anthropogénique}} = [ET]_{\text{sédiment, total}} - [ET]_{\text{sédiment, lithogénique}}$$

Ainsi, la contribution anthropique peut être calculée comme :

$$\%[ET]_{\text{sédiment, anthropogénique}} = ([ET]_{\text{anthropogénique}}/[ET]_{\text{total}}) \times 100 \quad (Eq\ 2)$$

III. 3. 5. Analyse des données

Les paramètres de position et de dispersion (moyenne, écart-type, minimum, médiane, maximum) des teneurs en éléments traces sont présentés et comparés avec ceux mesurés dans les sols dans le cadre du RMQS (Arrouays et al., 2002), celles de roches sédimentaires (Kabata-Pendias et Pendias, 2010) et celles de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995). Les teneurs en éléments traces sont également comparées avec des seuils de toxicité proposés dans la littérature (Burton, 2002).

L'analyse en composante principale (ACP) est un outil statistique utilisé dans les études géochimiques pour simplifier le nombre de variables et faciliter l'interprétation des données (N'Guessan et al., 2009). Les relations entre éléments traces et éléments majeurs dans les sédiments d'étang ont été évaluées une analyse en composante principale en considérant les teneurs en éléments traces comme variables actives (n=7) et les teneurs en éléments majeurs comme variables illustratives (n=11) afin de mettre en évidence les corrélations entre l'ensemble des éléments traces et majeurs.

La variabilité spatiale des teneurs en éléments traces au sein des étangs de pisciculture a été évaluée à l'aide d'un test paramétrique permettant d'évaluer l'influence des modalités « amont/aval » (AM/AV) et « rive droite/rive gauche » (RD/RG) sur les teneurs en éléments traces mesurées. La variabilité intra et inter-étang des teneurs en éléments traces est ainsi évaluée par une analyse de variance avec les facteurs AM/AV, RD/RG, l'interaction entre ces facteurs et en considérant l'étang comme un bloc.

Enfin, les facteurs d'enrichissement en éléments traces sont calculés pour chaque étang en considérant la moyenne des quatre points de prélèvement. Les facteurs de variabilité de cet enrichissement à l'échelle de la région sont discutés.

III. 4. Résultats et discussion

III. 4. 1. Teneurs en éléments traces et en éléments majeurs dans les sédiments d'étang

- *Teneurs en éléments traces*

La Table 3.1 présente les teneurs en éléments traces mesurées dans les sédiments des étangs lorrains ainsi que les teneurs dans différents matériaux de référence (croûte continentale supérieure, roches sédimentaires, sols lorrains) recensées dans la littérature (Arrouays et al., 2002 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2010 ; Taylor et McLennan, 1995).

Table 3.1. Teneurs en éléments traces dans les sédiments d'étangs lorrains et valeurs de comparaison.

	Etangs piscicoles lorrains 0-20 cm (n = 45 * 4) Moy ± écart-type (min-méd-max)	Croûte continentale supérieure ^a	Roches sédimentaires ^b			Sols lorrains ^c 30-50 cm (n = 69) Moy ± écart-type (min-méd-max)
			Roches argileuses	Grès	Carbona- tes	
As ($\mu\text{g/g}$)	12,1 ± 3,96 (4,64 - 11,5 - 27,3)	1,50	5-13	0,5-1,2	1-2,5	-
Cd ($\mu\text{g/g}$)	0,44 ± 0,32 (0,12 - 0,35 - 2,43)	0,098	0,2-0,3	<0,04-0,05	0,04-0,1	0,16 ± 0,16 (<0,02 - 0,11 - 1,02)
Cr ($\mu\text{g/g}$)	81,2 ± 21,0 (25,3 - 84,1 - 133)	35,0	80-120	20-40	5-16	72,1 ± 31,1 (7,36 - 75,0 - 162)
Cu ($\mu\text{g/g}$)	25,5 ± 15,4 (8,18 - 23,0 - 115)	25,0	40-60	5-30	5-10	19,2 ± 15,6 (1,92 - 17,2 - 128)
Ni ($\mu\text{g/g}$)	32,9 ± 9,81 (7,48 - 32,5 - 85,3)	20,0	40-90	5-20	5-20	36,1 ± 18,8 (3,36 - 34,2 - 91,0)
Pb ($\mu\text{g/g}$)	29,9 ± 13,8 (8,26 - 27,0 - 96,1)	20,0	14-40	5-10	3-10	26,1 ± 7,13 (13,1 - 25,0 - 50,6)
Zn ($\mu\text{g/g}$)	100 ± 32,6 (31,4 - 96,4 - 186)	71,0	80-120	15-30	10-25	77,9 ± 35,2 (14,1 - 76,4 - 190)

^a Teneurs dans la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995); ^b Teneurs dans les roches sédimentaires (Kabata-Pendias et Pendias, 2010) ; ^c Teneurs dans les sols du RMQS à la profondeur 30-50 cm.

La Table 3.1 indique qu'en moyenne, l'élément trace métallique le moins abondant dans les sédiments d'étang piscicole est Cd (0,44 $\mu\text{g/g}$) alors que Zn (100 $\mu\text{g/g}$) est le plus abondant. En moyenne, la concentration des éléments traces suit cet ordre : Cd<As<Cu<Pb<Ni<Cr<Zn. Dans l'ensemble, les valeurs moyennes sont proches de la médiane, ce qui indique une faible dispersion des teneurs en éléments traces à l'échelle de la région. Les plus faibles coefficients de variation (*i.e.*, l'écart-type rapporté à la moyenne) sont obtenus pour Cr et Ni tandis que les plus fortes variations sont obtenues pour Cd et Cu. Dans la croûte continentale supérieure, l'ordre d'abondance des éléments traces est Cd<As<Pb=Ni<Cu<Cr<Zn (Taylor et McLennan, 1995). A l'exception du Cu, les teneurs moyennes et médianes en éléments traces mesurées dans les sédiments d'étangs lorrains sont supérieures aux valeurs mesurées dans la croûte continentale supérieure. Les plus fortes augmentations entre la croûte continentale et les sédiments étudiés sont observées pour As et Cd. Lorsqu'on compare les valeurs

mesurées en étangs avec la gamme des valeurs mesurées dans les roches sédimentaires (Kabata-Pendias et Pendias, 2010), les teneurs moyennes en As, Cd, Cr, Pb et Zn sont dans la gamme des teneurs mesurées dans les roches argileuses tandis que les teneurs moyennes en Cu et Ni sont en dessous de ces valeurs. Lorsqu'on compare les sédiments d'étangs avec les valeurs mesurées dans les sols lorrains à la profondeur 30-50 cm par le RMQS, on constate que les teneurs en ET dans le sédiment sont généralement supérieures à l'exception de Ni.

Pour évaluer la qualité environnementale des sédiments d'étangs piscicoles, les teneurs en éléments traces mesurées sont comparées à des seuils de toxicité proposés dans la littérature (Burton, 2002). Cet auteur définit 1) une gamme basse de concentrations (ou ERL pour Effect Range Low) en dessous de laquelle des effets biologiques sont rarement observés et 2) une gamme médiane de concentrations (ou ERM pour Effects Range Median) au dessus de laquelle des effets biologiques sont fréquemment observés. Entre ces deux gammes, des effets biologiques peuvent être occasionnellement observés. Ces gammes de concentration sont basées sur des corrélations de mesures *in situ* de teneurs en ET dans le sédiment et d'effets biologiques observés au laboratoire sur des populations d'invertébrés exposées à ce sédiment. Les concentrations moyennes obtenues dans les sédiments d'étangs lorrains sont inférieures à l'ERL pour As, Cd, Pb et Zn. Elles sont supérieures pour Cr, Cu et Ni (Table 3.2). Lorsqu'on considère les teneurs maximales mesurées dans les étangs lorrains, Cd, Cu, Pb et Zn sont ponctuellement au dessus des valeurs seuils proposées. Seule une étude sur la biodisponibilité et la toxicité des éléments présents dans le sédiment prélevé en étang permettrait d'évaluer plus précisément le risque d'effets biologiques néfastes.

Table 3.2. Teneurs en éléments traces métalliques dans les sédiments d'étangs piscicoles et comparaison avec des valeurs de toxicité (Allen Burton, 2002).

	Etangs piscicoles lorrains	Amérique du Nord		Flandre (Belgique)	
	moyenne (min--max)	ERL	ERM	ERL	ERM
As ($\mu\text{g/g}$)	12,02 (4,64 - 27,31)	33	85	28	69
Cd ($\mu\text{g/g}$)	0,43 (0,12 - 2,42)	5	9	1	2
Cr ($\mu\text{g/g}$)	81,57 (25,29 - 132,60)	80	145	43	107
Cu ($\mu\text{g/g}$)	25,38 (8,18 - 115)	70	390	20	50
Ni ($\mu\text{g/g}$)	33,16 (7,48 - 85,34)	30	50	28	69
Pb ($\mu\text{g/g}$)	29,82 (8,26 - 96,12)	35	110	35	88
Zn ($\mu\text{g/g}$)	98,92 (31,44 - 185,80)	120	270	168	422

- *Relations entre éléments traces et éléments majeurs*

Les résultats de l'analyse en composantes principales ayant les teneurs en éléments traces comme variables actives (n=7) et les teneurs en éléments majeurs comme variables illustratives (n=11) sont présentés dans la Table 3.3 et la Figure 3.4. Selon ces résultats, les trois premières composantes (1, 2 et 3) expliquent plus de 80% de la variance totale observée. La première composante principale domine largement les deux autres et explique 47% de la variance totale. Elle montre une forte

corrélation entre As, Cd, Cu, Pb et Zn. Les teneurs en phosphore et la perte au feu⁵ sont faiblement associées à cette composante. Lorsqu'on observe leur distribution dans le plan (C1-C2), on remarque que Zn est plus influencé par Al et Fe alors que le groupe constitué d'As, Cd, Cu et Pb est plus influencé par la perte au feu. Ainsi, la corrélation entre Cd, Cu et Pb pourrait s'expliquer en partie par l'association de ces éléments avec la matière organique et les carbonates. La deuxième composante principale (25% de la variance) montre une forte corrélation avec Cr et Ni et une forte association avec Al, Fe et Ti. Or ces trois éléments majeurs sont des traceurs de la fraction fine du sédiment (Ackerman, 1980). Ainsi, la forte association de Cr et Ni avec Al et Fe exprime l'action des particules fines. La troisième composante représente environ 10% de la variance et est corrélée avec les éléments traces Cu et Ni et les éléments majeurs Mg et Mn. Ceci pourrait souligner l'association relativement faible entre ces éléments traces et les oxydes de manganèse.

Table 3.3. Résultats de l'analyse en composantes principales : coefficient de corrélation des variables actives (éléments traces métalliques) et illustratives (teneurs en éléments majeurs, perte au feu) avec les composantes 1, 2 et 3.

Libellé de la variable	Composante 1	Composante 2	Composante 3
Valeur propre	3,3	1,8	0,7
Pourcentage de variance expliquée	47,1	25,3	10,4
Pourcentage cumulé	47,1	72,5	82,8
Variables actives			
As	-0,79	-0,06	-0,06
Cd	-0,85	-0,43	-0,01
Cr	-0,28	0,87	-0,25
Cu	-0,75	-0,31	0,52
Ni	-0,23	0,79	0,51
Pb	-0,79	-0,05	-0,33
Zn	-0,79	0,32	-0,16
Variables illustratives			
Si	0,07	0,00	-0,26
Al	-0,29	0,77	0,13
Fe	-0,17	0,83	0,04
Mn	0,05	0,24	0,42
Mg	0,33	0,21	0,55
Ca	0,41	-0,18	0,11
Na	0,28	0,02	-0,08
K	0,14	0,20	0,32
Ti	-0,23	0,62	-0,18
P	-0,48	-0,05	0,06
PF	-0,39	-0,24	0,14

⁵ La perte au feu regroupe toutes les matières organiques, l'eau de constitution des minéraux argileux et le dioxyde de carbone libéré lors de la décomposition des carbonates (Baize, 2000).

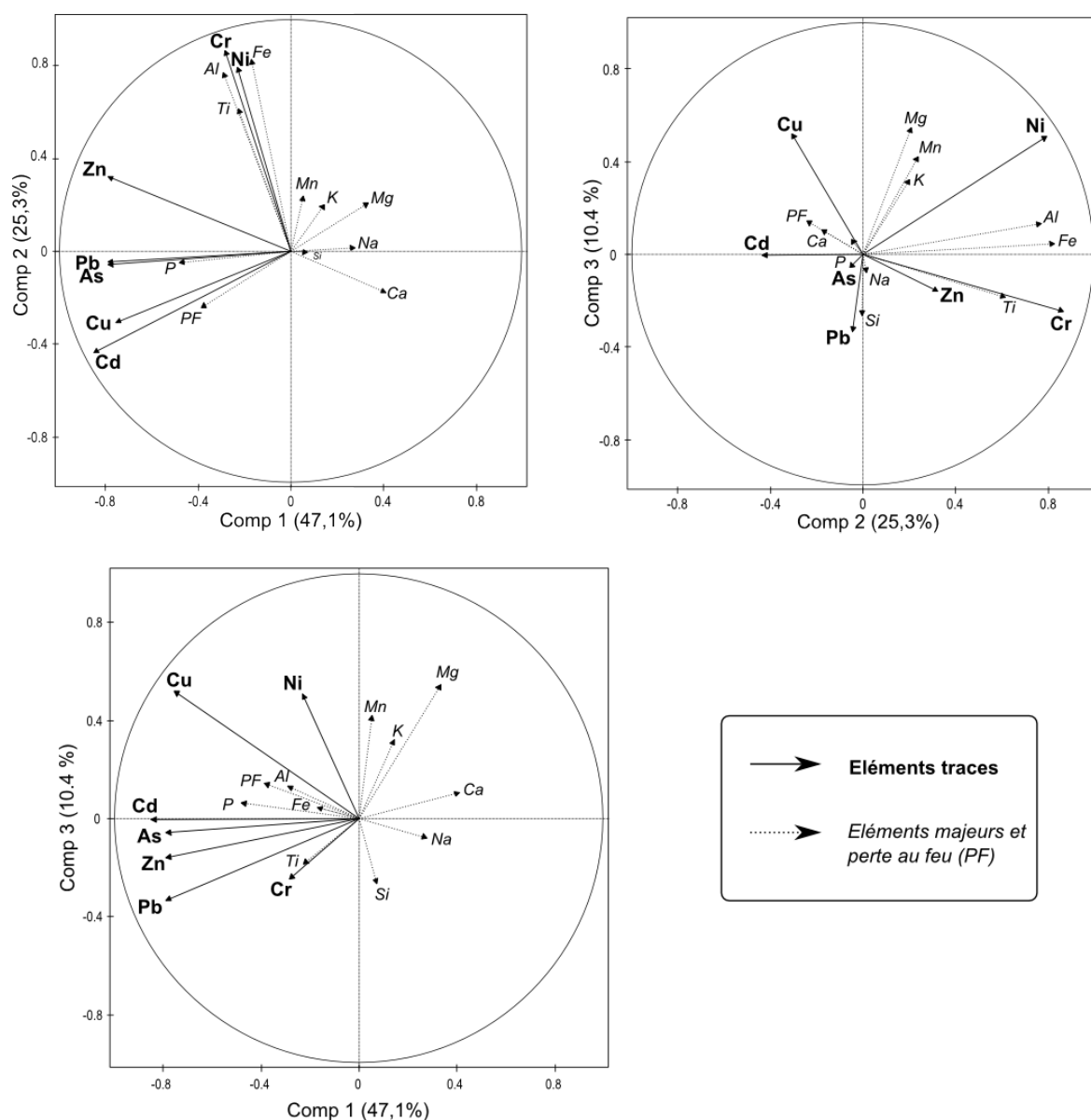


Figure 3.3. Représentation des teneurs en éléments traces, en éléments majeurs et de la perte au feu dans les sédiments d'étang ($n=45 \times 4$) selon trois composantes dans une ACP.

Il convient cependant de se méfier de certaines corrélations qui pourraient être liées à l'existence de quelques individus aux teneurs très fortes en les deux éléments concernés. Inversement, quelques points sortant de l'alignement général peuvent abaisser notablement la corrélation entre deux éléments. L'observation de diagrammes bivariés permet d'évaluer la signification des corrélations observées. La Figure 3.4 présente les diagrammes bivariés pour certains éléments traces et majeurs. Il existe bien une corrélation entre Al, Fe, Cr et Ni pour l'ensemble des sédiments à l'exception d'un échantillon anormalement riche en Ni (VIC/RGAV). Les relations en As, Cu, Cd et Pb sont observées en lien avec les fortes concentrations observées pour un petit nombre d'étang. Ainsi, l'étang HAR présente une forte teneur en Cd et une perte au feu élevée tandis que la relation entre ces deux paramètres n'est pas

observée pour les autres étangs. De cette étude statistique, on peut retenir que les concentrations en Cr et Ni sont principalement contrôlée par l'importance de la fraction de particules fines dans le sédiment tandis que les teneurs en As, Cd, Cu, Pb et Zn ne sont pas corrélés à un élément en particulier.

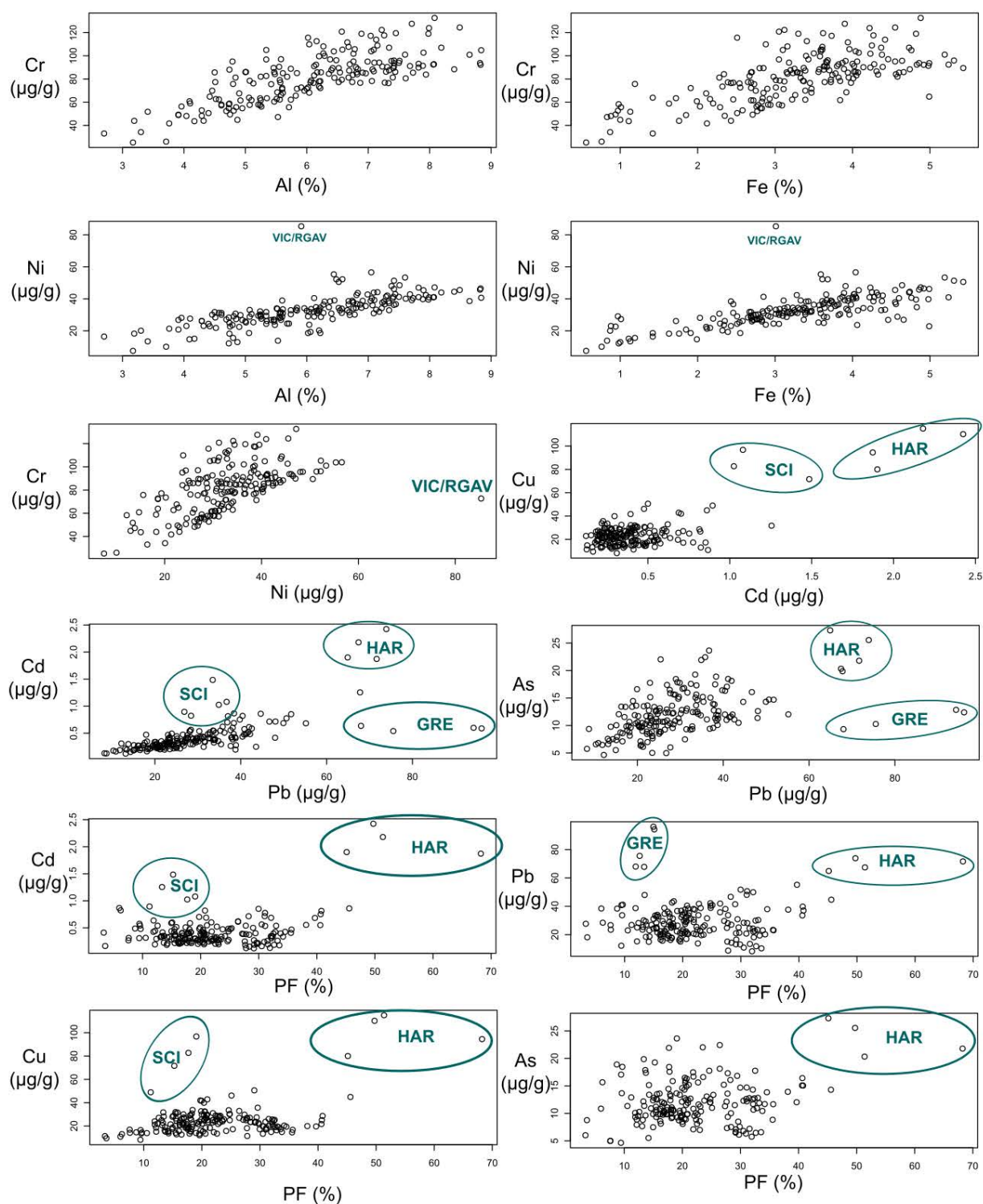


Figure 3. 4. Relations entre éléments traces et éléments majeurs

III. 4. 2. Variabilité spatiale des teneurs en éléments traces et en éléments majeurs dans l'étang

Les résultats de l'analyse de variance qui vise à évaluer l'hétérogénéité spatiale des teneurs en éléments traces au sein des étangs piscicoles sont présentés dans la Table 3.4. En moyenne, les coefficients de variation inter-étangs (*i.e.*, écart-type rapporté à la moyenne pour l'ensemble des étangs) sont 2 à 4 fois plus importants que les coefficients de variation intra-étangs (*i.e.*, écart-type rapporté à la moyenne des quatre points de prélèvement pour un étang). L'étude de la variabilité spatiale intra-étang montre qu'il n'y a pas de différences significatives des teneurs en éléments traces entre les points de prélèvements localisés à droite et à gauche du chenal principal. Ces résultats sont cohérents avec la variabilité spatiale de la sédimentation en étang mise en évidence par Banas (2001). En effet les deux points de prélèvements localisés en amont ont été placés de manière à caractériser la zone de sédimentation influencée par la végétation hélophytique (phragmitaie). Les deux points localisés en aval (à droite et à gauche du chenal) ont quant à eux été placés dans la zone de "pleine eau" caractérisée par la sédimentation de particules plus riches en matière organique d'origine autochtone (phytoplancton et hydrophytes) et en éléments nutritifs. En revanche, on observe une variabilité entre l'amont (zone sous influence de la ceinture helophytique) et l'aval (zone de "plein eau") pour les éléments traces Cr, Ni et Pb et les éléments majeurs Al, Fe, K, P, PF et Ti. Les plus fortes teneurs en Cr, Ni, Al et Fe mesurées à l'aval pourraient s'expliquer par la présence de particules plus fines à l'aval qu'à l'amont. Pour le Pb, il n'y a pas de tendance claire entre l'amont et l'aval avec des différentiels moyen et médian de signe opposé. La plus forte teneur en matière organique mesurée à l'amont par rapport à l'aval laisserait présager des teneurs en Pb plus importantes à l'amont.

En résumé, les variabilités inter-étang des teneurs en ET sont plus importantes que les variabilités intra-étang. Ainsi, une seule analyse dans l'étang peut être considérée comme suffisante pour évaluer la contamination du milieu. Etant donnée l'existence d'une hétérogénéité entre l'amont et l'aval pour Pb, un prélèvement composé de sédiment collecté en amont et en aval de l'étang doit fournir une appréciation réaliste de la contamination du compartiment sédimentaire.

Table 3.4. Résultats des tests de comparaison de moyennes entre Amont (AM) et Aval (AV) ; Rive droite (RD) et Rive gauche (RG) et Etangs.

	Moyenne (µg/g ou %)	Ecart- type (µg/g ou %)	RDRG p-value	AMAV p-value	ΔAMAV ^a (µg/g ou %)	ETANG p-value	RDRG: AMAV p-value	CMR _b	RCMR _c
As	12,1	3,96	0,17	0,62		<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,349	4,74	2,18
Cd	0,44	0,32	0,37	0,66		<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,156	0,01	0,1
Cr	81,2	21,0	0,92	5,4.10 ⁻⁴ ***	-3,35 ± 10,53 (-5,20)	<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,69	88,5	9,41
Cu	25,4	15,4	0,77	0,17		<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,364	33,2	5,76
Ni	33,2	9,81	0,66	4,06.10 ⁻³ **	-2,77 ± 8,04 (-1,80)	3,23.10 ⁻¹⁵ ***	0,589	46,9	6,85
Pb	29,9	13,8	0,90	0,04 *	-0,84 ± 6,36 (0,14)	<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,60	27,7	5,26
Zn	98,9	32,6	0,81	0,08		<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,33	457,7	21,39
Al	6,08	1,27	0,60	3,1.10 ⁻³ **	-0,60 ± 2,05 (-0,66)	<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,66	2,578	1,61
Ca	4,86	5,08	0,75	0,15		<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,370	8,17	2,86
Fe	3,27	1,03	0,45	0,001 **	-0,40 ± 1,06 (-0,37)	<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,68	0,738	0,86
K	2,17	0,59	0,24	0,001 **	-0,15 ± 0,36 (-0,15)	<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,29	0,11	0,33
Mg	1,44	0,93	0,92	0,26		<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,698	0,293	0,54
Mn	0,06	0,03	0,08	0,53		<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,830	0,0031 8	0,02
Na	0,28	0,16	0,94	0,72		1,15.10 ⁻¹⁴ ***	0,747	0,023	0,15
P	0,09	0,04	0,25	3,66. 10 ⁻⁴ ***	-0,03 ± 0,08 (-0,01)	<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,94	0,0033 8	0,06
PF	22,2	9,12	0,96	1,04.10 ⁻³ **	1,71 ± 5,52 (0,52)	<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,523	21,16	4,60
Si	22,5	6,14	0,83	0,14		<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,816	48,2	6,94
Ti	0,37	0,10	0,63	2,41.10 ⁻³ **	-0,02 ± 0,07 (-0,02)	<2.10 ⁻¹⁶ ***	0,693	0,005	0,07

^aΔAMAV : moyenne ± écart-type de la différence (AM-AV) par étang et médiane ; * : <0,01 ; ** : 0,001 ; *** : 0,0001 ; ^bCarré Moyen Résiduel (CMR) ; ^cRacine carrée du CMR

III. 4. 3. Facteurs d'enrichissement et origines potentielles des éléments traces

Les facteurs d'enrichissement pour chaque élément trace (Equation 1) sont présentés dans la Figure 3.5. Les facteurs d'enrichissement sont calculés par étang comme la moyenne des 4 points de prélèvement. Compte tenu des incertitudes, il est généralement admis qu'un facteur d'enrichissement inférieur à 2 reflète la variabilité naturelle inhérente à la composition minéralogique de l'échantillon. Au delà, un enrichissement significatif est suspecté (Sutherland, 2000 ; Hernandez et al., 2003).

Le calcul du facteur d'enrichissement dans les étangs lorrains montre que l'enrichissement est inférieur à 2 pour Cr, Ni et Pb. En effet, comme discuté précédemment, les faibles enrichissements en Cr et Ni proviennent de leur caractère essentiellement géogène. La même constatation a été faite par Hernandez et al. (2003) et Roussiez et al. (2005).

Trois éléments présentent ponctuellement des facteurs d'enrichissement supérieurs à 2. Il s'agit de Cd (FE compris entre 2,3 et 74,9), Cu (0,8 - 7,9) et Zn (0,5 - 2,5) (Figure 3.5). Lorsqu'on considère Cd, les 45 étangs étudiés ont des facteurs d'enrichissement supérieurs à 2 et 20 ont des facteurs d'enrichissement supérieurs à 5. Lorsqu'on considère Cu, quatre étangs ont des facteurs d'enrichissement supérieurs à 2. Enfin, Zn n'est fortement enrichi que dans un seul étang.

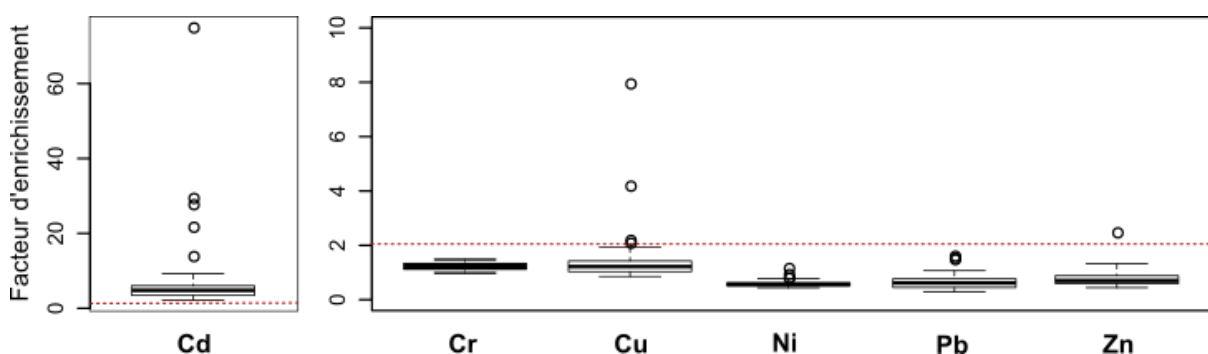


Figure 3.5. Gamme de variation des facteurs d'enrichissement en éléments traces dans les sédiments d'étangs piscicoles en Lorraine.

Néanmoins, la distribution spatiale des EF (Figure 3.6) montre quelques disparités significatives parmi les étangs. Globalement, on observe que l'enrichissement est plus prononcé dans la Vôge. Les étangs HAR, NOE et SCI y sont les plus enrichis en Cd et Cu tandis que seul HAR est plus enrichi en Zn. Dans la Woëvre, les étangs sont ponctuellement fortement enrichis en Cd (GER) et en Cu (COM).

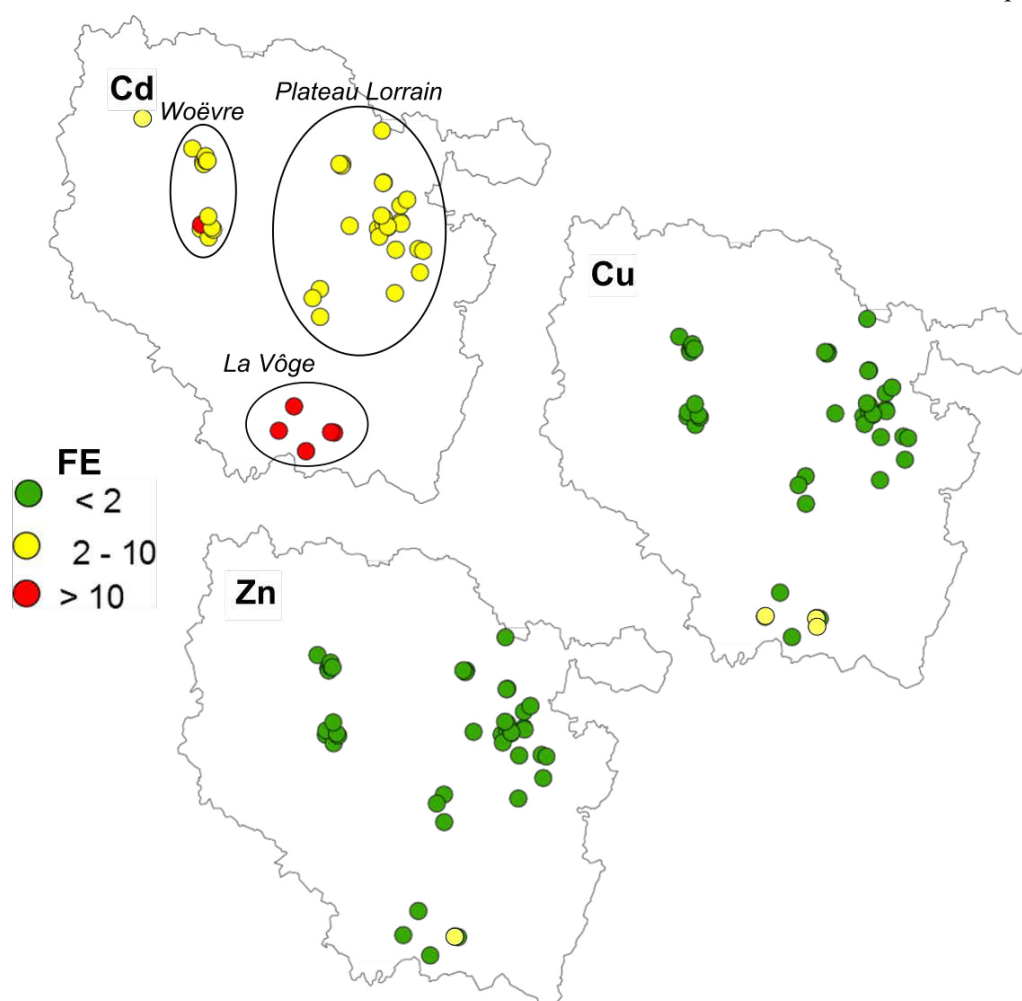


Figure 3.6. Variabilité spatiale des facteurs d'enrichissement (FE) pour Cd, Cu et Zn

Pour compléter les informations fournies précédemment par le facteur d'enrichissement, nous avons tenté d'estimer la part anthropique dans les teneurs en ET mesurées dans les sédiments (Equation 2) (Hernandez et al., 2003). Les résultats sont présentés dans la Table 3.5.

L'enrichissement en Cd est généralement lié aux fertilisants et aux dépôts atmosphériques (Senesil et al., 1999 ; Pacyna et Pacyna, 2001). Dans la Vôge, il n'existe cependant pas de relation entre l'enrichissement en Cd et le pourcentage de terres agricoles sur le bassin versant (Table 3.5). Dans la Woëvre, le plus fort enrichissement en Cd est observé pour un étang forestier (GER). On peut cependant noter que les plus forts enrichissements en Cd par région d'étang (GER dans la Woëvre, HAR dans la Vôge) sont mesurés dans des sédiments où la perte au feu est la plus importante.

L'enrichissement en Cu peut être lié à l'utilisation de fertilisants organiques sur les bassins versants (Jondreville et al., 2003). Dans la Woëvre, un seul sédiment d'étang est enrichi en Cu et présente une perte au feu importante. Dans la Vôge, les sédiments d'étang les plus enrichis en Cd sont également les plus enrichis en Cu.

Une étude plus approfondie des étangs enrichis et de leurs bassins versants permettrait d'évaluer l'origine et le comportement du Cd dans cette zone.

Table 3 5. Facteurs d'enrichissement (Equation 1) pour les 45 étangs étudiés, proportion anthropique (Equation 2) et occupation du sol sur les bassins versants (A : zones agricoles ; Pr : prairies permanentes ; F : forêts ; SE : surfaces en eau et zones humides).

ID	Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn		PF	A (%)	Pr (%)	F (%)	SE (%)
	FE	% Anth	FE	% Anth	FE	% Anth	FE	% Anth	FE	% Anth	FE	% Anth					
Woèvre	BEU	5,0	80	1,2	1,6	0,6	0,8	0,9	33,8	49	19	30	2,5				
	BOUC	2,9	64	1,4	1,4	0,6	0,5	0,6	17,0	0	0	100	0				
	BOUT	4,9	79	1,3	1,7	0,5	0,8	0,9	24,4	62	0	38	0				
	COM	6,8	85	1,2	2,1	53	0,5	0,9	39,4	46	16	34	3,8				
	DON	3,5	71	1,4	1,2	0,5	0,7	0,7	17,5	100	0,3	0	0				
	GEO	2,3	55	1,1	1,1	0,6	0,4	0,6	18,6	17	32	51	0				
	GER	9,1	89	1,4	1,9	0,5	1,6	1,3	32,9	0	0	73	27				
	MIN	4,4	77	1,3	1,4	0,4	0,9	0,7	28,2	0	7,1	93	0				
	PICA	6,0	83	1,3	1,8	0,5	0,8	0,9	28,7	45	16	34	4,7				
	SOU	4,5	78	1,4	1,8	0,5	0,9	0,9	22,3	0	0,4	100	0				
	VER	3,0	66	1,3	1,2	0,5	0,6	0,8	17,3	2,8	19	76	2,3				
	WAC	3,3	69	1,3	1,3	0,5	0,7	0,6	13,9	8,4	20	68	4,4				
Plateau Lorrain	ANG	5,1	80	1,4	1,0	0,6	0,7	0,5	14,7	12	88	0	0				
	AXI	4,6	78	1,3	1,0	0,5	0,7	0,7	18,4	89	3,1	0	7,9				
	BEB	3,6	72	1,2	0,9	0,5	0,4	0,6	18,5	41	14	46	0				
	BEH	2,6	62	1,2	0,8	0,5	0,4	0,6	16,1	41	15	44	0				
	BOUL	6,7	85	1,2	1,4	0,6	0,7	1,1	29,7	83	7,9	2,1	3,9				
	BRU	6,5	85	1,2	0,9	0,4	0,5	0,7	23,0	55	36	0	9,1				
	CHAR	3,4	70	1,2	1,0	0,5	0,5	0,6	20,1	36	38	26	0				
	CHAT	4,6	78	1,3	1,0	0,4	0,7	0,7	15,1	53	47	0	0				
	DOM	4,8	79	1,1	1,0	0,5	0,5	0,9	23,2	36	54	10	0				
	GEL	4,6	77	1,1	1,2	0,5	0,6	0,8	28,2	61	23	9,6	5,1				
	GFR	5,2	81	1,2	1,0	0,6	0,7	0,6	23,0	13	39	39	9,1				
	GRE	6,7	85	1,2	0,9	0,4	1,5	0,8	13,6	5,1	22	66	3,6				
	GVI	3,2	68	1,2	1,1	0,5	0,5	0,6	22,2	36	34	30	0				
	HOL	4,1	76	1,2	0,9	0,5	0,5	0,7	15,0	78	11	1,6	9,1				
	LAN	4,0	75	1,2	1,3	0,4	0,6	0,7	17,4	9,9	16	67	6,9				
	LOR	2,6	61	1,1	1,2	0,5	0,4	0,8	28,6	86	5,4	9	0				
	LOU	7,5	87	1,2	1,8	0,5	0,8	0,9	23,7	11	4	73	12				
	MOI	5,1	80	1,1	1,2	0,5	0,7	0,8	24,6	43	23	25	9,7				
	MOUS	3,0	66	1,2	1,0	0,5	0,5	0,5	17,2	32	11	58	0				
	OMM	3,4	70	1,1	1,1	0,5	0,5	0,8	25,5	46	37	11	6,5				
	OST	5,1	80	1,3	1,0	0,5	0,9	0,7	18,7	1,8	0	98	0				
	PIC	5,9	83	1,3	1,2	0,7	0,6	1,0	22,3	78	14	2,1	6,2				
	PVI	2,8	64	1,0	0,9	0,5	0,3	0,6	21,3	22	3,9	74	0				
	STA	5,5	82	1,3	1,1	0,6	1,1	0,9	23,1	3,3	74	0	0				
	STG	6,0	83	1,5	1,3	0,8	0,7	0,6	16,3	2,4	84	0	14				
	VIC	3,8	74	1,1	1,0	0,7	0,4	0,6	16,7	73	0	28	0				
	VID	4,0	75	1,1	1,2	0,5	0,4	0,8	31,7	59	23	12	4,8				
	VOI	5,3	81	1,4	1,0	0,4	0,8	0,7	10,1	17	0	83	0				
Vôge	HAR	74,9	99	1,3	7,9	87	1,1	1,6	2,5	79	53,6	57	0	43	0		
	NOE	21,6	95	1,1	2,0	51	0,6	0,7	1,0	25,6	62	1,9	36	0			
	PUT	13,8	93	1,5	0,9	0,6	0,6	0,8	9,4	0,4	22	78	0				
	SCI	29,3	96	1,3	4,1	76	0,9	0,5	1,3	15,8	23	2,3	62	13			
	TRE	27,6	96	1,5	1,1	0,7	0,8	1,0	7,2	3,5	34	63	0				

III. 5. Conclusion

Sur l'ensemble de la région Lorraine, les enrichissements calculés soulignent des contaminations généralement faibles à modérés à l'exception de trois étangs localisés dans la Vôge et de deux étangs de la Woëvre. Cet enrichissement est plus prononcé pour Cd. Des études complémentaires sur la spéciation des éléments traces et la caractérisation de la matière organique dans le sédiment des étangs *a priori* contaminés sont recommandées pour évaluer l'effet potentiel des fortes concentrations mesurées. Par ailleurs, l'échantillonnage du biote présent dans ces étangs pourrait permettre de statuer sur la bioaccessibilité des éléments traces mesurés.

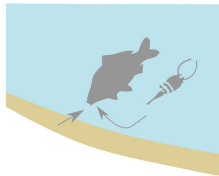
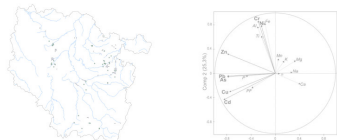
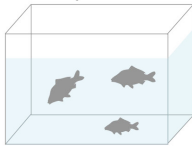
Des résultats acquis lors de la thèse sur la contamination des poissons d'étang (tanches) suggèrent que les teneurs en éléments traces mesurées dans la chair sont généralement inférieures aux limites fixées par la réglementation européenne (Règlement CE n°1881/2006). Une campagne de prélèvement additionnelle dans la Vôge lors des vidanges d'étangs devrait permettre d'évaluer le risque de bioaccumulation du Cd dans le poisson d'étang. Enfin, le mercure, élément trace également réglementé dans le poisson destiné à la consommation humaine, devrait faire l'objet d'une étude.

III. 6. Remerciements

Merci à T. Gaillard, M. Grosdidier, Y. Ledoré, A. Iuretig, I. Kozon, H. Ngo pour leur aide précieuse sur cette étude de longue haleine. Merci aux pisciculteurs pour leur disponibilité et leur participation lors des campagnes de prélèvement de sédiments et de poissons.

Chapitre IV

Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation des concentrations en pesticides et du risque de toxicité associé

Chapitre I Introduction générale	
Chapitre II Synthèse bibliographique 1. Les étangs de pisciculture: un réceptacle de pollution  2. Rôle potentiel des étangs dans la réduction de la pollution de l'eau  3. Contamination du poisson d'étang 	Chapitre III Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire des étangs en éléments traces  Chapitre IV Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation des concentrations en pesticides et du risque de toxicité associé Chapitre V Rôle des étangs de barrage dans la réduction des flux de pesticides Chapitre VI Biodisponibilité relative des PCB présents dans un sédiment chez la carpe commune 
Chapitre VII Conclusion générale	

Barrage fishponds : reduction of pesticide concentration peaks and associated risk of adverse ecological effects in downstream rivers

Auteurs : Juliette Gaillard^{a,b}, Marielle Thomas^{a,b}, Alain Iuretig^{a,b}, Christelle Pallez^c, Cyril Feidt^{a,b}, Xavier Dauchy^c, Damien Banas^{a,b}

^a Université de Lorraine, UR Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux, EA 3998, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^b INRA, UR Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux, USC INRA 340, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^c ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, Nancy, France

IV. 1. Abstract

Barrage fishponds are man-made shallow waterbodies formed by constructing dams across streams. The influence of barrage fishponds (n=3) on the dissolved concentrations of 100 pesticides was investigated in streams of the Lorraine region (North East France) during one year. Highest concentrations were detected for herbicides (maximum of 26.5 µg/l for MCPA). Fishponds reduced peak exposure levels considering high pesticide concentrations were generally reduced by more than 90% between upstream and downstream locations. The measured concentrations in the investigated streams were compared with laboratory toxicity data for standard test organisms (algae, invertebrate and fish) under the toxic unit approach. When considering the threshold levels set by the European Union under the first tier risk assessment procedure for pesticide registration (Commission Regulation (EU) N° 546/2011), exceedances were observed for 22 pesticides upstream from fishponds and for 9 pesticides downstream. Therefore, the investigated barrage fishponds contributed to the reduction of pesticide peak concentrations and potential risk of adverse effects for downstream ecosystems.

Keywords: Pesticide, Toxic units, Fish ponds, Shallow lakes, Headwater streams.

IV. 2. Introduction

Diffuse sources of pesticides used in agricultural areas are widely acknowledged as one of the greatest stressors to stream ecosystems in European Union with more than 300,000 tons of active substances applied yearly (European Crop Protection Association, 2010; Vörösmarty et al., 2010). Pesticide loss from agricultural catchments to water bodies occurs mainly through surface water runoff, flow through tile drains and spray-drift (Brown and Van Beinum., 2009; Kreuger, 1998; Ng and Clegg, 1997; Novak et al., 2003). In headwater streams (*i.e.*, first or second order streams according to the Strahler classification) located on agricultural catchments, pesticide concentrations are subject to considerable and fast temporal variations due to strong connectivity with surrounding agricultural areas and limited dilution potential by other water sources (Garmouma et al., 1997; Leu et al., 2004; Meyer et al., 2007; Rabiet et al., 2010). Because aquatic ecosystems contain species related to the target organisms of pesticides, undesirable side effects may occur in headwater streams in relation to high pesticide exposure (Liess and von der Ohe, 2005). The preservation of these headwater streams in terms of water quality is essential at the river basin scale considering they make up the majority of the total river length and catchment area and they are critical areas for pollutant biodynamics as well as biodiversity support (Alexander et al., 2007; Gomi et al., 2002; Meyer et al., 2007).

To control the risk associated to pesticide occurrence in European surface waters, different legislations have been developed with specific methodologies (Brock et al., 2006). The Water Framework Directive (WFD) aims to maintain and improve the aquatic environment in the European Union so that a "good ecological status" and a "good chemical status" are achieved (European Union, 2000). The chemical status depends on compliance with Environmental Quality Standards (EQS) for 45 so-called priority substances including 19 pesticides (European Union, 2008, 2013). These priority pesticides are already used or are now banned and form potential problems in one or more European water basins (Brock et al., 2006). The European prospective procedure for the registration of pesticides, referred to as the Uniform Principles (UP) allows an assessment of the risks of pesticides that are not regulated by the WFD (European Food Safety Authority, 2013 ; European Union, 2009, 2011). In the first tier of this risk assessment, environmental concentrations are compared with some threshold for adverse effects calculated from acute laboratory toxicity tests and the application of safety factors. Both these legislations (WFD and UP) may be used to identify impaired headwaters that are candidates for the implementation of Best Management Practices to eliminate or minimize diffuse sources of pesticides (Stehle et al., 2011; Ensminger et al., 2013).

To limit surface water contamination, several measures have been suggested at the farm scale (*e.g.*, active substance selection and substitution, proper use of pesticide spraying equipment), plot scale (*e.g.*, conservation tillage) or catchment scale (*e.g.*, grassed buffer strips, forest riparian buffers, constructed wetlands) (Grégoire et al., 2009; Reichenberger et al., 2007). These Best Management

Practices have been shown to be effective in reducing surface water contamination by pesticides (Anbumozhi et al., 2005; Lacas et al., 2005; Vyzamal and Březinová, 2015). Yet, in many agricultural areas, artificial lentic water bodies are already present. Commonly referred to as shallow lakes or ponds, the effect of these constructed water bodies on pesticide contamination remains poorly known (Anyusheva et al., 2012; Banas et al., 2010; Downing, 2010). Among the lentic waterbodies already in place, barrage fishponds result of dam construction across valley streams and are, in many regions, located in headwater streams. Fishponds represent a significant area of surface waterbodies in France (1,200 km²), Czech Republic (410 km²) and Germany (420 km²) (Le Quéré and Marcel, 1999). Given the crucial role of headwater streams in determining downstream aquatic resources, knowledge of the ecosystem services and disservices provided by fishponds is essential to appropriate water resource management (Banas et al., 2002, 2008; Barszewski et al., 2013; Broyer and Curtet, 2012; Lazartigues et al., 2012, 2013a, 2013b; Wezel et al., 2014).

To our knowledge, although pesticides are considered as a major stressor in agricultural headwaters, the influence of fishponds on this chemical stress has not been investigated yet. The present monitoring study applied the aforementioned regulatory protection goals to pesticide concentrations measured upstream and downstream of three barrage fishponds to allow for an assessment of the capacities and toxicological relevance of pesticide retention by these waterbodies (Elsaesser et al., 2011; Hunt et al., 2008; Stehle et al., 2011).

IV. 3. Materials and methods

IV. 3. 1. Study area

The field campaigns were conducted in the Lorraine Region, North Eastern France (Figure 4.1). The 30-year average annual air temperature in the study area was 10.7°C with average minimum and maximum monthly temperatures of 2.2°C in January and 19.7°C in July, respectively. The average annual precipitation was 800 mm, well distributed over the year (30-year average, Château-Salins, MétéoFrance, 2011). During the studied period (March 2013 – March 2014), the cumulated precipitation were 946 mm with 29 rainfall events above 10 mm, including 17 events above 15 mm. At the gauging station managed by the DREAL Lorraine located on the Seille river at approximately 15 km downstream of the studied fishponds (Figure 4.1), annual water flows calculated for the period 1986 – 2014 ranged between 45.10⁶ m³/yr (2005) to 160.10⁶ m³/yr (1986). The annual waterflow during the investigated period was 126.10⁶ m³/yr which is in the range of relatively wet years.

The Lorraine Region has a high density of fishponds which cover around 7,000 ha and supply 1,100 tons of fish yearly (Lorraine Regional Chamber for Agriculture, 2005; Le Quéré and Marcel, 1999). Barrage fishponds are commonly exploited for fish production and managed accordingly. Management operations include (1) drainage (during which all the water is discharged downstream in

order to allow fish harvest) every one to three years during late autumn or early spring, (2) filling up of the pond from tributaries and (3) subsequent stocking when the pond is full. The hydrological cycles of fishponds are therefore largely defined by rules of water management by the fishpond operators. The use of supplemental feeding or fertilizers in ponds is not a common practice in the region and similarly pesticides were never applied to the ponds (Chary, 2013).

“Le pays des étangs” (literally “The fishpond country”) is a zone with a high density of ponds, developed on outcroppings of the Keuper Marls, located at the head of the Seille River catchment. On these hydric soils, agricultural drainage is often used to remove excess water and allow agricultural production. The area is characterized by three year rapeseed (*Brassica napus* L.) – wheat (*Triticum aestivum* L.) – barley (*Hordeum vulgare* L.) sequences as well as fodder maize, large pasture areas for livestock and large forests (Xiao et al., 2014). Typical spraying season for pesticides lasts from March to November (Joulin et al., 2006).

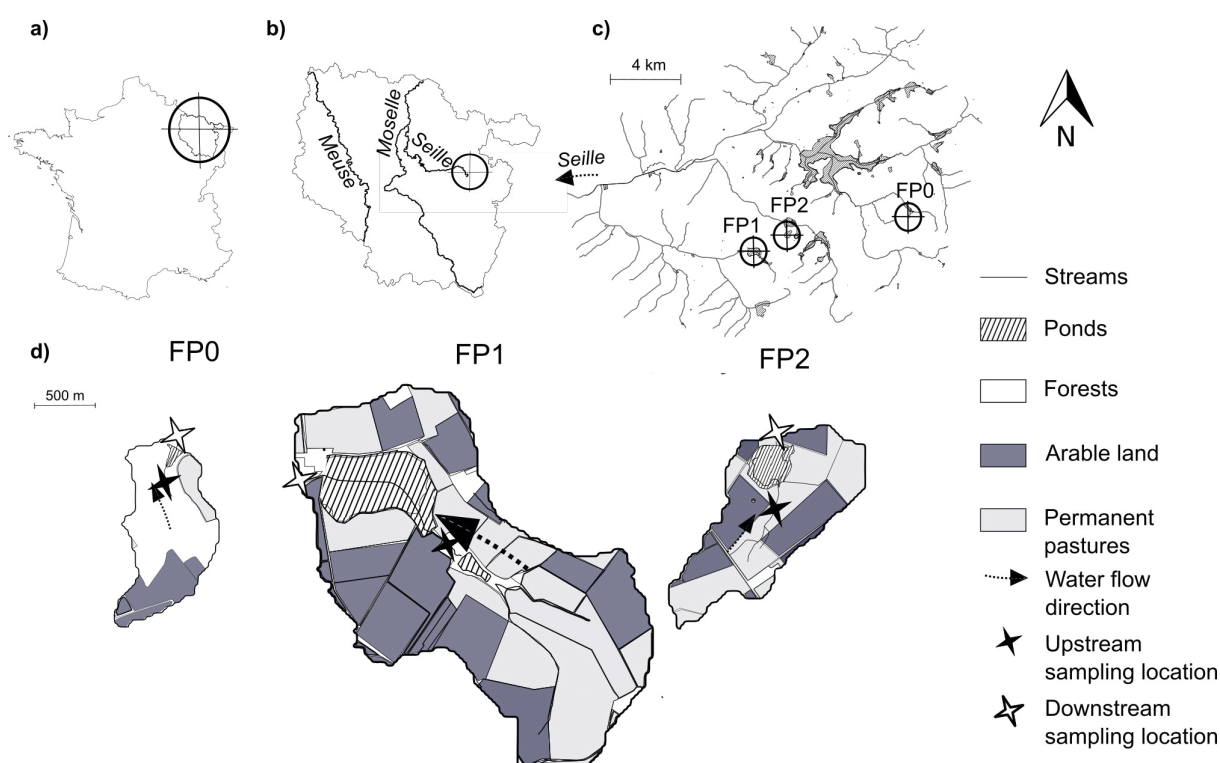


Figure 4.1. Location of the study areas (a: France, b: Lorraine Region, c: Headwater of the Seille River catchment) and land uses on the catchments with the sampling locations (d)

IV. 3. 2. Sampling sites and strategy

Three sites, named FP0, FP1 and FP2, were studied. Each site consists of a fishpond and its catchment. They are located on the watershed of the Seille River and selected on the basis of the following criterias: for the fishponds, (1) major water inflows received by a single tributary and (2) water flowing throughout the year (although discharges were typically reduced to zero during the summer) and concerning the catchments (3) various proportions of forests and agricultural lands. The surface

areas of the associated catchments (measured at the outlet of the fishponds) were respectively 63.9, 345.3 and 86.2 ha (Table 4.1). The catchment of FP0 was mainly covered with forest (*i.e.*, 64%). Agricultural land (permanent pastures and arable land) covered 34, 82 and 88 % of the catchments of FP0, FP1 and FP2, respectively (Figure 4.1). Nominal water residence times (*i.e.*, storage volume divided by mean daily outflow) were estimated at 37, 169 and 95 days (Table 4.1).

Table 4.1. Summary of catchment and pond characteristics

	FP0	FP1	FP2
Catchment area (ha)	63,9	345,3	86,2
Dominant land use	forest	agricultural land	agricultural land
Pond area (ha)	1.1	31.6	4.4
Mean outflow rate (m ³ /j)	493	3 184	417
Nominal residence time (days)	37	178	95

Sampling and measurement stations were installed on each of the three streams where are located the three selected barrage fishponds, by considering both upstream and downstream sectors (Figure 4.1). Water samples were collected between March 2013 and March 2014 approximately twice a month. Water samples were thus collected at the six stations using SIGMA SD-900 autosamplers programmed to obtain 24 hourly composite samples (hourly aliquots). Thereby, measured concentrations represented the average concentrations to which aquatic organisms can be exposed to over a 24 hour period. Samples were retrieved within few hours after the collection of the last sample, kept at 4°C and processed within 48 hours to avoid possible losses of compounds from the dissolved phase by sorption or degradation during sample storage. A total of 150 samples were analyzed including 25 samples upstream and 25 samples downstream from FP0 (no water discharge at the end of August), 26 samples upstream and 22 samples downstream from FP1 (no water discharge downstream in November and December, when the fishpond is filling up subsequently to the draining operation for fish harvest) and 26 samples upstream and 26 samples downstream from FP2. Among the 26 periods collected, 17 were taken during rainy events and 9 were taken during dry weather.

IV. 3. 3. Quantification of pesticides in water upstream and downstream from pond

The selection of the analyzed pesticides was based on expert knowledge regarding pesticide use in the Region, occurrence in regional surface waters (com. pers. Moselle Chamber of Agriculture and Rhine-Meuse Water Agency) and technical feasibility to analyze them by LC-MS analysis. A total of 74 herbicides, 19 fungicides, 3 insecticides, 2 plant growth regulators, 2 herbicide safeners were included (see Annexe 4 for the complete list). Pesticide concentrations were estimated in the water as requested by the European legislation (European Union, 2000, 2009).

The method for the detection and identification of these 100 substances was based on liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS) with multiple-reaction monitoring. Water samples were centrifuged before injection to eliminate the suspended solids. On-line enrichment of targeted compounds was performed on a Hypersil Gold column (20 x 2.1 mm i.d., with 12 μ m particles) (Waters Corporation, Manchester, UK). For each sample, 1,400 μ L were injected through this column. The loading run time was set to 2 min at a flow rate of 2 mL/min. Then, analytes retained in the cartridge were progressively transferred to the chromatographic column with acidified water. Liquid chromatography was performed using a Waters Acuity UPLC® system (Waters Corporation, Manchester, UK) coupled to a Waters Xevo® TQ mass spectrometer for identification and quantification. Chromatographic separation was achieved using a BEH C18 (150 x 2.1 mm i.d., with 1.7 μ m particles). A binary mobile phase consisting of 0.05% formic acid aqueous solution (A) and 0.05% formic acid acetonitril solution (B) was used. The elution/separation gradient started at 100% aqueous solution (A), followed by a 8 min linear gradient to 50% A and a final gradient change to 100% solution B in 14 min. The column was equilibrated for 4 min prior to the next analysis. The flow was 400 μ L/min and the total run time was 18 min. Every sample was analyzed in duplicate to check the repeatability. Recoveries were evaluated by spiking each sample at two concentration levels (limit of quantification and the highest calibration point). Dilutions of heavily contaminated samples were performed (see Annexe 4 for the limits of quantification).

IV. 3. 4. Data analysis

For each sampling station, the annual arithmetic mean and maximum concentrations were calculated for each pesticide reflecting the distinction made in the WFD between the Annual Average (AA-EQS) and the Maximum Allowable Concentration (MAC-EQS) Environmental Quality Standards (Lepper, 2005; European Union, 2000). Mean and maximum were also calculated for the sum of pesticide concentrations. For these calculations, a non-detected substance was treated as 0 and the concentrations of detected pesticides below the limit of quantification (LOQ) were set to half of their LOQ. For each fishpond, pesticide maximum concentration reduction rate (%) was calculated as the relative decrease of the downstream maximum concentration to the upstream maximum concentration (Budd et al., 2009). The pesticide mean concentration reduction rate was calculated in a similar way (*i.e.*, downstream mean concentration / upstream mean concentration). To evaluate the toxicological relevance of pesticide concentration reduction by barrage fishponds, the risk of adverse effects between upstream and downstream locations were compared as described below.

Assessment of risks to organisms is always a combination of exposure and effect assessments (Table 4.2). In order to assess the risk of adverse effects associated to pesticide concentrations, the toxic unit (TU) approach was used (Sprague and Ramsay, 1965). The TU approach is based on the comparison of measured pesticide concentrations with EC₅₀ (effect concentration 50, *i.e.*, the

concentration with an effect for 50% of exposed organisms) and LC_{50} (lethal concentration 50, *i.e.*, the concentration that is lethal for 50% of exposed organisms) measured for a single substance on standard test species. In the present study, toxicity data for three groups of organisms (algae, invertebrates, fish) was collected from peer-reviewed literature (Belden et al., 2007; Chèvre et al., 2005; Schäfer et al., 2011) as well as available databases (ANSES, 2014; INERIS, 2012; Kegley et al., 2011; University of Hertfordshire, 2014; U.S. EPA, 2014) (Table 4.2, see Annexe 5 for compilation of EC_{50} and LC_{50} for the selected species).

The potential individual toxicity of each pesticide to the three trophic groups (algae, invertebrate, fish) was predicted in all water samples collected upstream and downstream of the studied fishponds. Individual TU values were calculated by dividing, the measured dissolved pesticide concentrations, by the acute toxicity data for standard test organism (Annexe 5). For a given water sample, the TU was calculated as follows:

$$TU_{i,sp} = C_i / TC_{i,sp}$$

where $TU_{i,sp}$ is the Toxic Unit for pesticide i and species sp , C_i is the concentration of pesticide i in the water sample and $TC_{i,sp}$ is the toxic concentration (*i.e.*, EC_{50} for algae and daphnia or LC_{50} for fish) for pesticide i and species sp .

The potential mixture toxicity in a given sample was evaluated using the maximum TU (mTU) which is considered to be the highest of all the TU previously calculated for a given sample. For a given sample, (mTU_{sp}) was calculated as follows:

$$mTU_{sp} = \max (TU_{i,sp})$$

Maximum TU was considered here as an indicator of the minimal expected toxicity of the sample. The sum of all TUs (sumTU) was not used because it could overestimate toxicity of compounds with a dissimilar mode of action (Schäfer et al., 2011). This choice leads to neglect potential additive, synergistic or antagonistic effects of pesticides mixture but was guided by the fact that for 81% of the samples, the mTU_{algae} represented more than 50% of the $sumTU_{algae}$. As regards the risk for daphnia or fish, mTU represented more than 50% of the sumTU in 65% and 69% of the samples, respectively.

The risk of adverse effects for aquatic organisms were evaluated by comparing TU to the threshold of the European Uniform Principles (Commission Regulation (EU) N° 1107/2009 and 546/2011). In the framework of the European evaluation and authorisation of plant protection products, the first tier of pesticide risk assessment consists in a comparison between the estimate of exposure with some threshold for adverse effect (European Food Safety Authority, 2013; European Union, 2009, 2011). This protective threshold is calculated applying a safety factor to laboratory toxicity tests. Accordingly, the TU of a pesticide in water should not be higher than 0.1 when considering EC_{50} for algae and 0.01 when considering LC_{50} or EC_{50} for *Daphnia* and fish.

To compare the risk associated to pesticide occurrence in surface waters across sampling sites, different procedures can be used: (i) deterministic risk assessment is performed by comparing a point estimate of exposure, usually the highest exposure incidence, to a threshold level (Jergentz et al., 2005; Vryzas et al., 2011); (ii) probabilistic risk assessment provides estimates of the range and likelihood of risk rather than a single point estimate (Solomon et al., 2000) or (iii) relevance-driven risk assessment focused on the frequencies of threshold exceedances and given ecotoxicological relevance (height of TUs) (Stehle et al., 2013). The relevance-driven risk assessment procedure was chosen (Table 4.2). Indeed, deterministic risk assessment is performed by comparing a point estimate to a threshold level, while the full range of concentrations remains unconsidered. It appears therefore unsuitable for comparing sites with variable exposure patterns. The probabilistic risk assessment uses all data points to calculate threshold level exceedance and is therefore highly dependent on the amount of samples taken and sampling strategy when applied to field data. It may therefore be unsuitable for contaminants characterized by short term peak exposure patterns as observed in headwaters (Stehle et al., 2013). Therefore, the frequency of TU exceeding the UP criteria given by the European Union (*i.e.*, 0.1 for algae, 0.01 for fish and daphnia; European Union, 2009; 2011) and TU heights were documented and compared between upstream and downstream locations (Stehle et al., 2011; Stehle et al., 2013).

Table 4.2. Risk assessment procedure for the evaluation of the toxicological relevance of pesticide retention by fishponds

Steps	Description	Method
Pesticide exposure	Concentrations of 100 pesticides upstream and downstream of 3 fishponds	Field monitoring
Pesticide effects	green algae <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ; <i>Scenedesmus subspicatus</i>	96 h duration - 50% reduction in growth and reproduction
	daphnia <i>Daphnia magna</i>	48 h duration - 50% mortality or immobility
	fish <i>Lepomis macrochirus</i> ; <i>Pimephales promelas</i>	96 h duration - 50% mortality
Risk assessment and mitigation	Calculation of TUs for all pesticide concentrations	Toxic Unit (TU) approach
	Calculation of mTU (<i>i.e.</i> , maximum TU) for all collected samples	
	Calculation of frequencies of regulatory threshold exceedance and ecotoxicological relevance for each sampling station	Relevance-driven risk assessment
	Comparison between upstream and downstream locations	

IV. 4. Results and discussion

IV. 4. 1. Pesticide occurrence, concentrations and associated risk of toxicity upstream of fishponds

Water entering the fishponds (Figure 4.1) was sampled 25 to 26 times on each upstream site. During the investigation period, among the 100 pesticides analyzed (74 herbicides, 19 fungicides, 3

insecticides, 2 plant growth regulators, 2 herbicide safeners) in the 77 upstream samples, 50 different substances (38 herbicides, 11 fungicides and 1 insecticide) were detected at least once (see Table 4.3 and Annexe 6 for detailed results of detected substances). On average, a single water sample contained 11 pesticides including 8 herbicides, 3 fungicides and no insecticides. The herbicides frequently detected were mainly substances applied during the cultivation of cereals (isoproturon, chlortoluron, prosulfocarb, diflufenican, flufenacet), rapeseed (clethodim, clomazone, dimethachlor, metazachlor) or maize (bentazon, tritosulfuron). Three herbicides (isoproturon, chlortoluron, prosulfocarb) and one fungicide (boscalid) were detected in more than 50% of the samples collected upstream of the fishponds (Table 4.3). The relative importance of herbicides in comparison with fungicides and insecticides was expected considering the number of herbicides analyzed and is consistent with pesticide sales in the Lorraine Region (Joulin, 2006). This study estimated that 1,210 tons of active substances are yearly sold in the Lorraine Region, including 790 tons of herbicides, 200 tons of fungicides, 20 tons of insecticides and 200 tons of growth regulators with 246 active substances identified.

In the water samples collected upstream of the studied fishponds, the highest concentrations were measured for herbicides with a maximum value for the highly water-soluble MCPA (26 µg/l in June upstream from FP2) while the highest fungicide concentration was measured for tebuconazole (1.8 µg/l in May upstream from FP2). Insecticides were occasionally detected but never quantified. Low insecticide concentrations may be related by the fact that our sampling strategy focused on runoff events while insecticides exposure pattern is mainly driven by spray-drift events (Stehle et al., 2013). The highest herbicides concentrations in comparison to insecticides or fungicides concentrations are consistent with data on small European streams available in peer-reviewed literature. For example, in Southern Sweden (Scania province), Kreuger (1998) found the highest herbicide concentrations for MCPA (40 µg/l) and metamitron (45 µg/l) (not measured in the present study) and the highest fungicide concentration for propiconazole (2.8 µg/l). In Germany (Lower Saxony), among fungicides investigated in surface water by Berenzen et al. (2005), tebuconazole had also the highest concentration (9.1 µg/l). When considering indicators of central tendency, median pesticide concentrations remained close to the detection limit due to the large number of concentrations below the limit of detection or quantification. The highest annual mean concentrations were measured for MCPA, dimethachlor, metolachlor and metazachlor which are the pesticide with the highest maximum concentrations (Table 4.3). These results highlight the generalized exposure patterns observed in small agricultural streams, *i.e.*, transient peak concentration incidences while baseline concentration stays close to the detection limit (Garmouma et al., 1997; Leu et al., 2004; Rabiet et al., 2010).

The WFD requires member states to compare monitoring data base on monthly grab samples with EQS to define the chemical status of surface waters (European Union, 2000). Among the six priority substances of the WFD monitored in the present study (aclonifen, atrazine, diuron, isoproturon,

simazine, terbutryn), three substances (aclonifen, simazine, terbutryn) were never detected. Measured annual average and maximum concentrations of diuron and atrazine were below the AA-EQS and MAC-EQS, respectively. Only for isoproturon, maximum allowable concentrations were above the EQS of 1 µg/l in 2 samples collected upstream from FP2 while the annual average concentration remained inferior to the AA-EQS set to 0.3 µg/l. Care should however been taken when comparing concentrations measured in headwaters and EQS of the WFD. Indeed, the WFD has its main focus on relatively large waterbodies (water surface area > 50 ha or catchment area > 10 km²) where the exposure pattern is different from the short-term peak incidences observed in agricultural streams (Lepper, 2005). Indeed, appropriate sampling strategies to calculate average concentrations in headwaters would be continuous time-proportional monitoring while maximum concentrations should be evaluated based on event sampling (Bundschuh et al., 2014). To evaluate the risk associated to pesticide occurrence in surface waters, the European UP seem more accurate as they focus on relatively small bodies of water in the direct vicinity of agricultural fields (Brock et al., 2006). The first tier of the UP focuses on maximum concentrations highlighting the relevance of peak concentrations in risk assessment (EFSA, 2013).

When considering the UP criterion of the European Union for standard risk assessment (*i.e.*, $TU < 0.1$ for algae, $TU < 0.01$ for fish and daphnia; European Union, 2011), this regulatory threshold was exceeded at least one time during the whole study period for 5 pesticides (among the 100 analyzed). The highest annual risks of toxicity were found for algae upstream from FP2 and were due to the high concentrations observed for five herbicides (diflufenican, dimethachlor, flufenacet, metazachlor, and metolachlor). For these five herbicides, TU_{algae} reached 3.38 (in November), 3.13 (September), 0.67 (November), 0.60 (September), and 0.51 (September), respectively. The high risk of toxicity associated to the lipophilic diflufenican ($TU_{\text{algae}} = 3.38$) was due to low acute EC_{50} for green algae (0.25 µg/l) despite relatively low maximum concentration (maximum of 0.8 µg/l). High risk associated to the relatively soluble dimethachlor ($TU_{\text{algae}} = 3.13$) was a combination of relatively low EC_{50} for algae (6.5 µg/l) and high concentrations (maximum of 20 µg/l). The sensitivity of algae to herbicides used in agriculture was already reported in headwater streams by Belden et al. (2007). Their study concerning 83 pesticides in 17 streams showed that median maximum TU values were 5-10 folds higher for primary producers than for daphnia or fish species. In a study by Schäfer et al. (2011) in four of the five largest rivers of Germany, maximum TU values were significantly higher for insecticides (*e.g.*, dichlorvos, pirimiphos-ethyl) when considering *Daphnia magna*.

When calculating the maximum TU, 14 water samples out of the 77 collected upstream exceeded the thresholds fixed by the European Union (*i.e.*, $TU_{\text{algae}} < 0.1$, $TU_{\text{daphnia}} < 0.01$ and $TU_{\text{fish}} < 0.01$; European Union, 2009, 2011). Although the UP criteria are regularity thresholds for single substances, it should also be protective for pesticide mixtures (Bundschuh et al., 2014). The fact that we consider the

maximum TU as the minimal expected toxicity of our samples suggests an underestimation of the ecotoxicological potential of pesticides in these streams (Schäfer et al., 2011).

Table 4.3. Detection frequencies, limits of quantification, quantification frequencies, mean, maximum concentrations, and maximum predicted toxicities, for the most frequently detected pesticides (detection frequency > 10%) upstream of the three investigated fishponds

	Upstream locations						
	FD ^a (%)	LOQ ^b (µg/l)	FQ ^c (%)	Mean conc. ^d (µg/l)	Max conc. ^d (µg/l)	max. TU _{i,sp} ^e	n° TU _{i,algae} > 0.1 ^f
Herbicides							
Atrazine	25	0.004	0	0.000	0.002	0.000	1
Bentazon	35	0.010	23	0.063	3.055	0.001 (<i>algae</i>)	
Chlortoluron	57	0.004	52	0.024	0.395	0.003 (<i>algae</i>)	
Clethodim	19	0.010	4	0.007	0.230	0.000	
Clomazone	25	0.004	19	0.032	1.675	0.000	
Diflufenican	36	0.010	18	0.023	0.846	3.384 (<i>algae</i>)	12
Dimethachlor	42	0.004	22	0.335	20.350	3.131 (<i>algae</i>)	3
Dimethenamid-P	43	0.004	35	0.021	0.401	0.024 (<i>algae</i>)	
Flufenacet	42	0.004	29	0.054	3.020	0.665 (<i>algae</i>)	1
Fluroxypyr	21	0.004	21	0.064	1.754	0.000	
Flurtamone	26	0.004	5	0.001	0.020	0.001 (<i>algae</i>)	
Isoproturon	70	0.004	34	0.076	1.380	0.004 (<i>algae</i>)	
MCPA	10	0.010	10	0.464	26.475	0.000	
Mesosulfuron-methyl	23	0.010	16	0.008	0.093	0.000	
Metazachlor	48	0.004	36	0.184	9.520	0.595 (<i>algae</i>)	2
Metolachlor	38	0.004	26	0.217	5.140	0.514 (<i>algae</i>)	4
Metsulfuron-methyl	30	0.004	23	0.005	0.101	0.001 (<i>algae</i>)	
Napropamide	48	0.004	22	0.023	1.018	0.000	
Propyzamide	31	0.010	13	0.005	0.079	0.000	
Prosulfocarb	55	0.004	25	0.028	1.430	0.029 (<i>algae</i>)	
Tritosulfuron	14	0.010	4	0.002	0.100	0.000	
Fungicides							
Boscalid	84	0.004	58	0.025	1.371	0.001 (<i>algae</i>)	
Carbendazim	10	0.004	0	0.000	0.002	0.000	
Cyproconazole	22	0.004	6	0.001	0.043	0.000	
Epoxyconazole	49	0.004	23	0.008	0.336	0.000	
Propiconazole	39	0.004	10	0.002	0.088	0.000	
Tebuconazole	39	0.004	32	0.036	1.752	0.001 (<i>algae, daphnia</i>)	

^a FD: frequency of detection (> LOD); ^b LOQ: limit of quantification; ^c FQ: frequency of quantification (> LOQ); ^d For the calculation of mean and maximum concentrations, a non-detected substance was treated as 0 and a detected concentration below the limit of quantification (LOQ) was set to half of the LOQ.; ^e Highest annual maximum toxic unit (mTU); ^f Number of annual mTU > 0.1 for algae.

IV. 4. 2. Spatio-temporal variability of pesticide concentrations and associated risk of toxicity upstream of fishponds

The concentrations of pesticides in the upstream flows varied greatly depending on the investigated sites (Figure 4.2). The lowest concentrations were measured in FP0, which is consistent with a catchment dominated by forest. Among the 100 considered substances, only two herbicides (*i.e.*, dicamba, tritosulfuron) presented a specific profile for FP0 (Figure 4.2, Annexe 6). The highest concentrations of pesticides were measured in the agricultural catchments of FP1 and FP2. For FP1, the maximum value for the sum of pesticide concentrations per sample was 8.6 µg/l with a maximum individual pesticide concentration of 8.3 µg/l for MCPA. For FP2, the sum of pesticide concentrations per sample reached a maximum of 41 µg/l with a maximum individual concentration of 26 µg/l for MCPA. The spatio-temporal variability of pesticide concentrations were indeed driven by a few herbicides (Figure 4.2). The proportion of agricultural area and pesticide application rates were similar between FP1 and FP2 but measured concentrations were higher for FP2. Several hypotheses could explain differences between FP1 and FP2, the most plausible being dilution effect by a resurgence located upstream of FP1 or reduction of the pesticide concentration by the small pond (1.1 ha surface area) located upstream from FP1 (31.6 ha surface area) (Figure 4.1). It can be clearly seen from Figure 4.2 that the highest risk was observed for FP2 (mTU up to 3.38) while the highest mTU measured on the other sites (FP0 and FP1) were much lower (maximum of 0.101, Annexe 7). High mTU were driven by high herbicide TU to algae (Figure 4.2).

There was a strong temporal variation in the levels of pesticides measured. The herbicides that had the highest concentrations changed over the months (Figure 4.2, Annexe 6). Peaks of MCPA and bentazon (applied on maize) were observed in May/June. Peaks of dimethachlor, metazachlor and metolachlor (applied on rapeseed) were observed in September and peaks of isoproturon (applied on cereals) were observed in November. Concerning fungicides, peaks of boscalid and tebuconazole (applied on rapeseed and cereals) were observed in May. The temporal variations in pesticides concentrations were correlated with the main agricultural pesticide application periods for rapeseed, barley, wheat which are May/June and August/September/October while application period for maize is May/June only (Joulin et al., 2006). Overall, there was a strong temporal pattern in pesticide occurrence in the small catchments studied due to homogeneity in dominant crops (*i.e.*, cereals, rapeseed, maize) and short time period favourable to pesticide application. The highest risk to algae was observed in FP1 during the month of May, and in FP2, during the months of September, October and November.

Therefore, relatively high concentration peaks were measured for several herbicides and risk of associated adverse effects can not be neglected in the agricultural headwater streams supplying the fishponds in FP1 and FP2. Reduction of the concentration peaks and risks of adverse effects in the downstream river is without doubt desirable, especially during the spraying season for this class of

pesticides. Fungicides and insecticides were detected at relatively low levels and the risk of adverse effects seems to be limited (Annexe 6, 7).

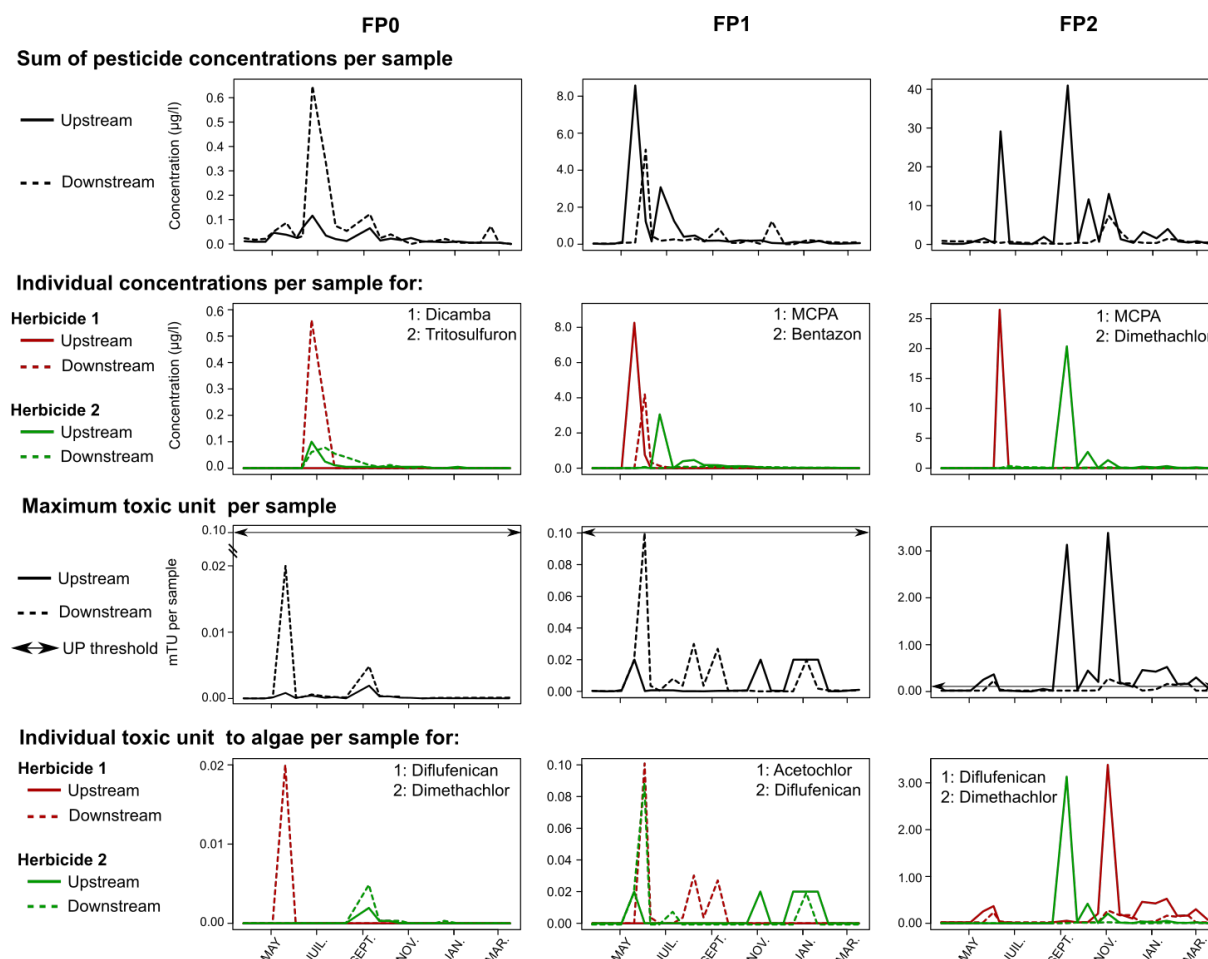


Figure 4.2. Presentation of spatial and seasonal trends of pesticide concentrations and predicted toxicities for the three studied sites (FP0, FP1, FP2). Sum of pesticide concentration per sample, individual concentrations (selection of pesticides with the highest concentrations), maximum toxic units (mTU), and individual toxic units (TU) to algae (selection of pesticides with the highest TU), are plotted for FP0, FP1 and FP2 at the upstream (continuous line) and downstream (dotted line) locations, as a function of time.

IV. 4. 3. Influence of barrage fishponds on pesticide occurrence and concentrations

The outflows of fishponds (Figure 4.1) were sampled 22 to 26 times depending on site, as no sampling was done when there was no discharge (typically at the end of the summer, or during the filling of the pond following the draining operation). Among the 73 samples collected downstream of the fishponds, 48 different substances (35 herbicides, 11 fungicides and 2 insecticides) were detected at least once compared to 50 different substances upstream (see Annexe 6 for detailed results of detected substances). Four currently used pesticides (benoxacor, chloridazon, florasulam, quizalofop-p-ethyl) and one banned herbicides (monolinuron) were detected upstream but were never detected

downstream of the fishponds. Conversely, three substances (acetochlor, ametryn, carbofuran) were detected at the outlet of FP2 while they had not been detected in its tributary. These three pesticides are no longer authorized in France. These occurrences at the downstream point could be explained by (i) the release under specific conditions (*e.g.*, resuspension of bottom sediment) of pesticides previously retained into the waterbodies or (ii) from the discharge of pesticides from agricultural plots adjacent to the pond (downstream from the upstream sampling point). Downstream of the fishpond, 8 pesticides (5 herbicides, 3 fungicides) were detected in more than 50% of the samples collected compared to 4 pesticides with detection frequencies above 50% upstream (Annexe 6). Overall, an equal or increase in detection frequencies between upstream and downstream locations was observed for 32 of the 53 detected substances. This result could highlight a higher and faster variation in pesticide concentrations upstream compared to downstream from the pond as observed for other pollutants (Banas et al., 2008; Del Guidice et al., 2014).

When considering individual pesticide concentrations and the sum of pesticide concentrations per sample, there was a clear trend in the reduction of maximum concentrations in upstream stations compared to downstream for FP1 and FP2 (Figure 4.2, Table 4.4). For the two fishponds located on agricultural catchment and highly exposed to pesticides, the maximum sum of pesticide concentrations per sample was reduced by a factor 1.7 to 5.6 between the upstream and the downstream stations. This trend was observed for herbicides and fungicides while insecticides were at low concentrations. Among the twelve pesticides measured at concentrations greater than 1 µg/l either upstream or downstream from the fishponds (Table 4.4), isoproturon was the only one for which concentrations were greater downstream (5.19 µg/l) than upstream (1.38 µg/l) for FP2. While maximum concentrations were generally smaller downstream than for upstream sites, it should be noted that for FP0, highest concentrations, even if low, were observed downstream from the pond. As discussed previously, these highest concentrations at the downstream point could be explained by the release of pesticides from the fishponds or input areas adjacent to the fishpond.

When considering average values for both individual and sum of pesticide concentrations between upstream and downstream, a similar trend was observed. As sampling strategy was not time-proportional, care should however be taken to interpret the reduction rate in mean concentrations as a reduction in long-term exposure. Stamer et al. (1995), evaluating the influence of reservoirs on atrazine concentrations, observed a greater mean concentration at the outlet when compared to the unregulated upstream tributary even though the peak concentration in the tributary was more than four times lower than the peak concentrations in the reservoir outflow.

Table 4.4. Influence of fishponds on pesticide concentrations and potential toxicity measured in headwater streams.

	FP1			FP2		
	upstream	downstream	R ^a (%)	upstream	downstream	R ^a (%)
Pesticide concentration (average / maximum in µg/L) and upstream/downstream reduction (%)						
Bentazon	0.19 / 3.05	0.03 / 0.09	81 / 97			
Boscalid				0.07 / 1.37	0.02 / 0.07	74 / 95
Clomazone				0.09 / 1.67	0.01 / 0.03	92 / 98
Dimethachlor				0.99 / 20.3	0.04 / 0.14	96 / 99
Flufenacet				0.16 / 3.02	0.08 / 0.75	51 / 75
Fluroxypyr				0.17 / 1.75	0.01 / 0.05	95 / 97
Isoproturon				0.22 / 1.38	0.43 / 5.19	-92 / -276
MCPA	0.35 / 8.26	0.22 / 4.19	38 / 49	1.03 / 26.5	0.03 / 0.37	97 / 97
Metazachlor				0.54 / 9.52	0.05 / 0.14	90 / 98
Metolachlor				0.64 / 5.14	0.08 / 0.31	87 / 94
Napropamide				0.07 / 1.02	0.00 / 0.03	94 / 97
Prosulfocarb				0.08 / 1.43	0.04 / 0.54	48 / 62
Tebuconazole				0.10 / 1.75	0.02 / 0.08	80 / 95
Sum ^c	0.67 / 8.62	0.40 / 5.17	40 / 40	4.61 / 41.2	1.04 / 7.38	77 / 82
Maximum pesticide toxic unit (number of samples with $mTU_{algae} > 0.1$)^d						
Acetochlor		0.10 (1)				
Diflufenican				3.38 (12)	0.27 (7)	
Dimethachlor				3.13 (3)	0.02 (0)	
Flufenacet				0.67 (1)	0.17 (1)	
Metazachlor				0.59 (2)	0.01 (0)	
Metolachlor				0.51 (4)	0.03 (0)	
Maximum ^c	0.02 (0)	0.10 (1)		3.38 (14)	0.27 (7)	

^a R: reduction rate; ^b Pesticide concentration reduction calculated for pesticides measured at concentrations higher than 1 µg/l at least one time at one of the upstream or downstream location. None of the concentrations measured for FP0 were above this threshold ; ^c Sum of pesticide concentrations per sample (µg/l); ^d Pesticide TU reduction calculated for pesticides with a maximum $TU_{algae} > 0.1$. None of the TU measured for FP0 were above this regulatory threshold (European Union, 2009; 2011); ^e Maximum toxic unit per sample.

Overall, pesticide concentration peaks, which can represent a potential risk for the aquatic life, were reduced by the implementation of fishponds. Pesticide concentration reduction rates reported in constructed wetlands design for the control of nonpoint source pesticide pollution are generally above 80% (Budd et al., 2009; Elsaesser et al., 2011; Passeport et al., 2013) which is comparable to the results obtained in the studied fishponds, although not purposely designed for the treatment of diffuse sources of pollution. Care should however been taken when comparing both systems. First, pesticide concentration reduction rates in constructed wetlands is generally calculated using inlet and outlet concentrations measured on the same day which has no sense in fishponds due to the duration (from weeks to months) and variation of hydraulic retention time. Indeed, heavy rainfall events and variation in soil conditions lead to a considerable increase in flow, especially in small headwater streams, and

therefore varying hydraulic residence time, which complicates targeted sampling of corresponding upstream and downstream concentration peaks. Secondly, pesticide concentrations measured downstream may be the result of multiple inlets to the system while only the main tributary was measured. Finally, the sampling strategy implemented may have led to missing some of the peak concentrations. However, as flow variations and changes in pesticide concentrations are generally faster and larger upstream than downstream from lentic systems (Banas, 2008; Del Guidice et al., 2014; Vymazal and Březinová, 2015), this risk seems to be higher upstream, minimizing thereby estimated reduction rate in fishpond.

IV. 4. 4. Impact of fishponds on pesticide potential toxicity

When considering a very high risk for organisms corresponding to a TU threshold equal to one (*i.e.*, the measured concentration equals the EC_{50} or LC_{50} value), two samples upstream from FP2 were above this threshold while none of the samples downstream from the fishponds presented such a potential toxicity. When considering the European Union thresholds for TU (*i.e.*, $TU_{algae} < 0.1$; European Union, 2009; 2011), upstream from the three studied ponds, 14 samples and 22 individual pesticide concentrations exceeded the threshold set by the European Union (European Union, 2011) while 8 samples and 9 individual pesticide concentrations exceeded it downstream. In FP2, 14 samples were above these thresholds upstream compared to 7 samples downstream. No samples was above this thresholds upstream from FP1 whereas at the downstream point, one sample was higher, due to the occurrence of a single herbicide (acetochlor). As previously discussed, possible explanations for highest concentration and associated TU from FP1 include release of pesticides from the fishpond under specific conditions or discharge from adjacent agricultural plots but unfortunately, no element can help us to validate these hypotheses. Overall, fishponds contributed to reduce the exposition peaks to pesticides, which can reach potentially toxic values for aquatic organisms in the upstream part of the catchment and consequently have adverse effects on the species present and potentially exposed to pulses of contaminants (Polard et al., 2011; Tlili et al., 2011).

A higher tier for the evaluation of the toxicological relevance of pesticide retention by fishponds would be chronic risk assessment. Maximum concentrations (event based sampling) and time weighted average (TWA) concentrations (continuous time proportional sampling) would be compared to data from chronic toxicity tests (EFSA, 2013). The use of the TWA concentration approach is based on the observation that effects of pesticides on aquatic organisms may be similar when exposed for a short time to a greater concentration or for a longer time to a smaller concentration (Giesy and Graney, 1989). However, for certain pesticides, it has been demonstrated that in prolonged acute toxicity tests, a higher pulse exposure of a shorter duration may be more detrimental than an equivalent lower pulse exposure of a longer duration (Schulz and Liess, 2000; Tlili et al., 2011). The influence of the

variation in pesticide exposure pattern between the upstream and downstream of fishponds should be further assessed through mesocosm studies.

In pesticide risk assessment, toxicity is usually based on exposure to one stressor. However, the results from this study confirm that multiple pesticides in agricultural streams are the norm. Although for many pesticides, TU were below the UP criterion, little is known about toxicological interactions among multiple pesticides as it is impossible from a practical point of view to investigate all chemical combinations (Belden et al., 2007). Multiple stressors other than dissolved pesticides (*e.g.*, particle-bound pesticides, metals, low dissolved oxygen, suspended matter, oxygen, habitat degradation, temperature) may also exhibit toxicological interactions and the influence of fishponds on this cocktail should be further investigated.

IV. 5. Conclusion

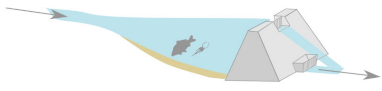
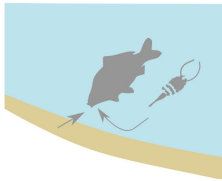
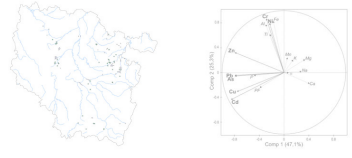
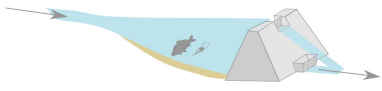
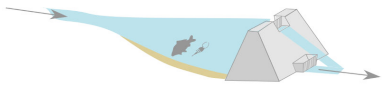
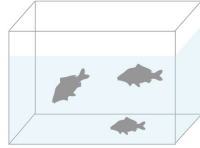
Fish ponds located on watersheds exposed to pesticides, can buffer peak concentrations of pesticides in headwaters. The fishponds can thus reduce downstream risks and avoid that some toxicity thresholds are exceeded. Continued monitoring of these fishponds taking into account a wider range of stressors is warranted to clearly establish spatial and temporal variations of contaminant dynamics along headwater streams. This will allow mitigation measures to be more effective. The result of this research could be added to the "balance sheet" of ecosystem services and disservices provided by fishponds in head water streams. It also provides insight to managers of the river basin regarding implementation of best management practices.

IV. 6. Acknowledgements

The authors are grateful to the "Agence de l'Eau Rhin-Meuse", the "Conseil Général de Moselle", the "Région Lorraine", and the "Zone Atelier Moselle" for their financial support to this project. We sincerely thank L. Pasquini and C. Hollard for their countless help. We acknowledge the cooperation of the fishfarmers and of the farmers who took part in this investigation because they believe that research and collaborations with scientists is an essential step to reconcile agricultural production and preservation of water resources.

Chapitre V

Rôle des étangs de barrage dans la réduction des flux de pesticides

Chapitre I Introduction générale	
Chapitre II Synthèse bibliographique 1. Les étangs de pisciculture: un réceptacle de pollution  2. Rôle potentiel des étangs dans la réduction de la pollution de l'eau  3. Contamination du poisson d'étang 	Chapitre III Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire des étangs en éléments traces 
Chapitre IV Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation des concentrations en pesticides et du risque de toxicité associé 	
Chapitre V Rôle des étangs de barrage dans la réduction des flux de pesticides 	
Chapitre VI Biodisponibilité relative des PCB présents dans un sédiment chez la carpe commune 	
Chapitre VII Conclusion générale	

Evaluation of pesticide retention potential by barrage fishponds : field monitoring

Auteurs : Juliette Gaillard^{a,b}, Marielle Thomas^{a,b}, Bénilde Bonnefille^{a,b}, Christelle Pallez^c, Xavier Dauchy^c, Cyril Feidt^{a,b}, Damien Banas^{a,b}

^a Université de Lorraine, UR Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux, EA 3998, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^b INRA, UR Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux, USC INRA 340, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^c ANSES, Nancy Laboratory for Hydrology, Water Chemistry Department, Nancy, France

V. 1. Abstract

Barrage fishponds represent a significant surface water area in the Lorraine region (France) which impact on surface water quality should be assessed. In fact, very little is known on the role of fishponds in controlling diffuse sources of pesticides. The present study discusses the results of a field monitoring study of three fishponds (noted FP0, FP1 and FP2) conducted during the course of a year. Fishpond areas were 1.1, 31.6 and 4.4 ha for FP0, FP1 and FP2, respectively representing 2, 9 and 5% of their associated catchments. The three catchments differed in land use (dominated by forest for FP0 or dominated by agricultural areas for FP1 and FP2). Water was supplied by one tributary and their adjacent areas, passed through the fishponds to the outlet structures (monk or overflow). Inlet and outlet water flows were continuously monitored and daily dissolved pesticide concentrations were measured approximately twice a month to evaluate inlet and outlet pesticide loads. Removal rates of dissolved pesticide loads in the fishponds ranged from 10% (prosulfocarb) to 100% (clopyralid).

Keywords: Fishpond, Pesticide, Headwater stream, Mitigation, Fluxes

V. 2. Introduction

Pesticides are used worldwide to control various pests (UNEP, 1998). Herbicides, fungicides and insecticides used in Europe (EU-25) account for up to 210,000 tons of active substances applied on about 178.8 millions of hectares of agricultural land (European Environment Agency, 2005). France is the first market for pesticides in Europe and alone accounts for 28% of the plant protection products used in European Union with an average application dose of 2.4 kg of active substance/ha of agricultural land or 3.8 kg/ha of arable land (Le Gall et al., 2013). Substantial proportions (0.1 - 10%) of the applied pesticides might be lost to surface waters via surface runoff, subsurface runoff, drainflow, drift and atmospheric deposition (*e.g.*, Garmouma et al., 1997; Kreuger et al., 1998; Leu et al., 2004; Ng and Clegg, 1997; Riise et al., 2004; Wauchope, 1978). Most losses occur during the first three rainfall-runoff events that follow pesticide application. Such studies show that weather conditions, soil type, slope, land use, application dose and sorption behaviour of the compounds are crucial factors influencing the overall pesticide losses from a watershed (Holvoet et al., 2007). This pesticide loading contributes to local and regional contamination of surface waters (CGDD, 2011; Lazartigues et al., 2012; Lazartigues et al., 2013a; Loos et al., 2009).

When pesticides enter the aquatic environment, they are exposed to different physical, chemical and biological processes. Constructed wetlands and vegetated ditches have been suggested as potential treatment systems for controlling non-point source pesticide pollution (Budd et al., 2009; Haarstad and Braskerud, 2003; Maillard et al., 2011; Moore et al., 2002; Passeport et al., 2013; Schulz et al., 2001; Tournebize et al., 2013). In aquatic environments, the two main processes having a major impact on the fate of pesticides are sorption-desorption processes and biodegradation. In constructed wetlands, retention performance was related to pesticide properties such as organic carbon sorption coefficient and dissipation times (time to 50% dissipation [DT50]) (Stehle et al., 2011). Relevant properties of the constructed wetland to explain retention rates include hydraulic detention time (*i.e.*, the system volume divided by water inflow) and plant coverage (%) (Stehle et al., 2011). Both characteristics may be related to the reduction of flow velocity, enhanced sedimentation and higher time of contact between pesticides and matrix (*e.g.*, sediment, plants) thus allowing enhanced sorption and assimilation.

Barrage fishponds are man-made shallow waterbodies generally located in headwater catchments and associated to agricultural or forest watersheds. In France, these lentic waterbodies represent a surface area of more than 112,000 ha and are above all extensive fish rearing systems. In the Lorraine Region, fishponds represent 7 000 ha of ponds and supply 1100 t of fish yearly (Chambre d'Agriculture de Lorraine, 2005). Among their human purpose/economic value, these pond systems are important hot-spots for freshwater biodiversity providing refuge and supplies for aquatic amphibians and terrestrial species (Robin et al., 2014; Wezel et al., 2013; Wilfart et al., 2013). In the Lorraine region, two fishpond sectors were included in the Ramsar sites under the International Convention on Wetlands

(1971): the Petite Woëvre ponds (5 300 ha) and the Lindre ponds (5 308 ha). In contrast to the recognition of the ecological value of fishponds, there is increasing concern over the environmental impacts on ponds and possible legislation on pond effluents (European Environment Agency, 2012; ONEMA, 2010). Therefore, further assessment on their effects on water quality is required. While the effect of fishponds on the water quality has been evaluated for traditional macropollutants (nitrogen, phosphorus) (Banas, 2001; Banas et al., 2002a; Banas et al., 2008), it has not been evaluated for the micropollutants of the Water Framework Directive (WFD) such as pesticides (European Union, 2000, 2008, 2013).

Barrage fishpond is a long-standing practice for fish production. Although not purposely designed for the treatment of diffuse sources of pollutants, previous studies (Banas, 2001; Banas et al., 2002) have shown that, on a whole year, fishponds retained a large part of the nutrient inputs. Our hypothesis is that, as for nutrients, ponds can lead to a reduction of pesticide fluxes. The objective of the present study was to assess the efficiency of three fishponds in reducing dissolved pesticides loads.

V. 3. Material and methods

V. 3. 1. Study area

The study area is located in the Ramsar site “Lindre ponds” in the Rhine Meuse river basin, Lorraine Region (France) (48°44'N - 48°45'N, 6°41'E - 6°49'E) (Figure 5.1). The studied area is characterized by a substratum of Keuper marls and argilites. Predominant soils are poorly drained eutric cambisols (FAO classification) or hydromorphic brunified pelosols (French classification) (Agreste, 2013). Areas with a high density of fishponds are indeed generally associated to heavy clay soils which limit groundwater seepage. The average annual air temperatures during the past 30 years range from a minimum of 2.2°C in January to a maximum of 19.7°C in July. The average annual precipitation is 800 mm well distributed over the year (30-year average, Château-Salins, MétéoFrance, 2011). The predominant land uses in the Lorraine Region are forests (37%), arable lands (30%) and permanent pastures (19%). Dominant crops in this region are rapeseed (*Brassica napus* L.), wheat (*Triticum* sp.) and barley (*Hordeum vulgare* L.) which occupy 76% of the arable land area (Agreste, 2013).

V. 3. 2. Site selection and characterization

Barrage fishponds are formed by constructing dams across small streams. Water is provided either by small streams (tributaries), discharged from adjacent areas or by direct rainfall. The relative importance of each type of inputs is a combination of geology, topography, watershed pond ratios and spring existence. For the studied barrage fishponds, major water inflow was received by a single tributary. In the Lorraine region, the mean (standard deviation, n=50) surface area of pond is 11.9 (11.8) ha representing 2.7 (4.1)% of their associated catchments (unpublished data). In our study, three

sites corresponding to a barrage fishpond and its catchment were selected to be representative of the regional context in terms of area and land (agricultural land, forest).

The characteristics of the three selected fishponds identified as FP0, FP1 and FP2 and their associated watersheds are presented in Table 5.1. The catchments were delineated using a 25m digital elevation model (BD Alti, Institut Géographique National), ArcGIS Desktop Software 10.0 and Arc Hydro tool and validated with field surveys. Pond areas and pond:watershed ratios of FP0, FP1 and FP2 were 1.1, 31.6, 4.4 ha and 1:58, 1:11 and 1:20, respectively. Forest land covered 64% of the catchment area of FP0. Agricultural land (pasture and arable land) covered 82 and 89% of the catchment area of FP1 and FP2, respectively. The cultivated surface area and proportion of each crop varied annually, depending on parcels laid fallow and crop rotation practiced. It should be noted that FP1 and FP2 were very similar in terms of land use. Information on crops, pesticide handling and use on the field scale (*i.e.*, type of pesticide, dosage, time of spraying, field location) was collected through personal interviews with the farmers. Quantities of active substances applied (QA) to the catchments drained to inlet and outlet locations were determined for the three sites.

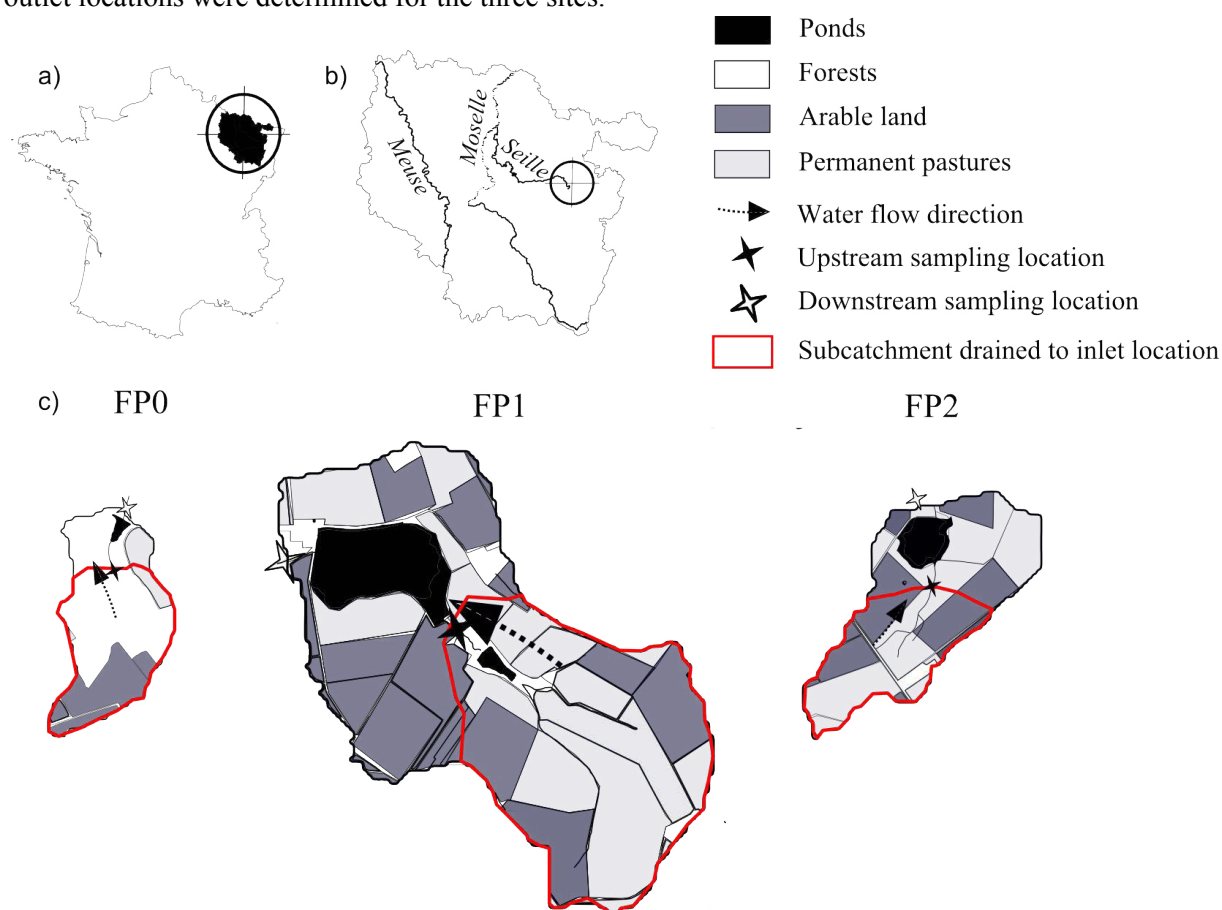


Figure 5.1. Studied fishponds and catchments with sampling and measurement locations.

Table 5.1. Land uses on the three studied catchments of FP0, FP1 and FP2. Data refers to the surface area (in regular characters) and to the corresponding percentage of the watershed area (in brackets).

	FP0	FP1	FP2
Catchment area (ha)	63.9	345.3	86.2
Pond (ha)	1.1 (2%)	31.6 (9%)	4.4 (5%)
Forest (ha)	34.6 (64%)	5.0 (1%)	0 (0%)
Arable land (ha)	22.2 (25%)	133.3 (39%)	33.9 (39%)
Permanent pastures (ha)	6.0 (9%)	150.4 (43%)	42.5 (49%)
Others (e.g., roads, buildings)	0 (0%)	25 (8%)	5.4 (6%)
Area (ha) of subcatchment drained towards inlet location	51.6 (81%)	177.2 (51%)	43.1 (50%)

V. 3. 3. Sampling and stream flow measurement

The sampling campaign lasted one year from March 2013 to March 2014. Sampling and measurement stations were installed at the inlet and outlet of each fishpond (Figure 5.1). The subcatchments drained to inlet locations represented 81% (51.6 ha), 51% (177.2 ha) and 50% (43.1 ha) of the entire catchments of FP0, FP1 and FP2 respectively. Therefore, inputs from agricultural areas adjacent to the pond have not been measured and only inputs passing through the main tributary (inlet location) were monitored.

At each station, a 90-V notch weir was installed and equipped with a water level measurement device composed of a pressure sensor recorded every 15 minutes by a data logger Hawk XT (Isodaq Technology). Water level was converted into stream flow by a station-specific rating curve obtained from periodic discharge measurements using the bucket method or a current meter when water level was above the top of the weir.

Water samples were collected twice a month. The following sampling strategy was selected to minimize latency between sampling and extraction. Water samples were collected at the six stations (three ponds, two stations by pond) using a SIGMA SD 900 portable automated sampler programmed to obtain 24 hour-composite samples (hourly aliquots). Samples were retrieved in 1 liter amber glass within a few hours after the last sample had been collected. Samples were then transported to the laboratory and stored at 4°C until extraction which occurred within several days of sampling. A total of 150 samples were analyzed including 25 samples upstream and 25 samples downstream from FP0 (no water discharge at the end of August), 26 samples upstream and 22 samples downstream from FP1 (no water discharge downstream in November and December, when the pond is filling up subsequently to the emptying operation) and 26 samples upstream and 26 samples downstream from FP2.

V. 3. 4. Pesticide analysis

The list of the analyzed pesticides was based on expert knowledge regarding the pesticide use and the occurrence in regional surface waters (com. pers. Moselle Chamber of Agriculture and Rhine-Meuse

Water Agency) and technical feasibility to analyze them by LC-MS analysis. A total of 102 pesticides including 74 herbicides, 19 fungicides, 3 insecticides, 2 plant growth regulators, 2 herbicide safeners and 2 metabolites were included. Selected physico-chemical properties of the studied pesticides are provided in Table 5.2.

The method for the detection and identification of the 102 substances was based on liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS) with multiple-reaction monitoring. Water samples were centrifuged before injection to eliminate the suspended solids. On-line enrichment of targeted compounds was performed on a Hypersil Gold column (20 x 2.1 mm i.d., with 12 μm particles) (Waters Corporation, Manchester, UK). For each sample, 1,400 μL were injected through this column. The loading run time was set to 2 min at a flow rate of 2 mL/min. Then, analytes retained in the cartridge were progressively transferred to the chromatographic column with acidified water. Liquid chromatography was performed using a Waters Acuity UPLC® system (Waters Corporation, Manchester, UK) coupled to a Waters Xevo® TQ mass spectrometer for identification and quantification. Chromatographic separation was achieved using a BEH C18 (150 x 2.1 mm i.d., with 1.7 μm particles). A binary mobile phase consisting of 0.05% formic acid aqueous solution (A) and 0.05% formic acid acetonitril solution (B) was used. The elution/separation gradient started at 100% aqueous solution (A), followed by a 8 min linear gradient to 50% A and a final gradient change to 100% solution B in 14 min. The column was equilibrated for 4 min prior to the next analysis. The flow was 400 $\mu\text{L}/\text{min}$ and the total run time was 18 min. Every sample was analyzed in duplicate to check the repeatability. Recoveries were evaluated by spiking each sample at two concentration levels (limit of quantification and the highest calibration point). Dilutions of heavily contaminated samples were performed.

Table 5.2. Selected physico-chemical properties of the studied pesticides obtained from the Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environmental Research Unit (AERU) at the University of Hertfordshire.

Substance	Selected physico-chemical properties							
	Vapor pressure (Pa)	Solubility (mg/L)	K_{oc}^a (mL/g)	$\log K_{ow}^b$	DT_{50} soil ^c (days)	Aqueous photolysis DT_{50} at pH 7 (days)	Aqueous hydrolysis DT_{50} at pH 7 (days)	Water-sediment DT_{50} (days)
Herbicides								
Bentazon	$1.7 \cdot 10^{-4}$	570	86	-0.46	14	4	stable	716
Clethodim	$2.1 \cdot 10^{-6}$	5 450	23	4.14	3	5	stable	17
Clopyralid	$1.4 \cdot 10^{-3}$	143 000	5	-2.63	11	271	stable	-
Fluroxypyr	$3.8 \cdot 10^{-9}$	6 500	68	0.04	51	stable	223	35
MCPA	$4 \cdot 10^{-4}$	29 390	74	-0.81	25	0.05	stable	17
Prosulfocarb	$7.9 \cdot 10^{-4}$	13	1 693	4.48	10	stable	stable	214
Tritosulfuron	10^{-6}	78	7.5	2.93	12	stable	62	56.5
Fungicides								
Boscalide	$7.2 \cdot 10^{-7}$	5	772	2.96	118	30	stable	-
Propiconazole	$5.6 \cdot 10^{-5}$	150	1 086	3.72	214	stable	53,5	636

^a Organic carbon sorption coefficient; ^b n-octanol-water partition coefficient; ^c field half-life in soil

V. 3. 5. Pesticide selection

The pesticides investigated in the present study were selected for each site based on the following three criteria. First, only pesticides that had been applied on the catchment during the investigation period were selected. Secondly, pesticide should have a frequency of quantification of at least 10% (*i.e.*, pesticide quantified in at least one sample out of 10) at the inlet location. This arbitrary threshold avoids bias related to an assessment of loads based on a two low number of analyses, unrepresentative of the average concentration during the study period (Guo et al., 2004). Thirdly, the quantity of pesticide (*i.e.*, quantities estimated from personal interviews with the farmers) applied on the catchment drained to inlet location should account for $\geq 90\%$ of the total quantity applied on the whole fishpond's catchment. This arbitrary threshold avoids bias related to the inputs of pesticides from agricultural areas adjacent to the pond. With this strategy, it can be assumed that the majority of the pesticide load passes through the inlet point and can thus be monitored. The proportion of pesticides applied on the subcatchment drained to inlet location was calculated as follows:

$$\% QA_{inlet} = \frac{QA_{inlet}}{QA} \times 100 \quad (Eq\ 1)$$

with QA_{inlet} , quantity of pesticides applied on the subcatchment drained to inlet location and QA , quantity of pesticides applied on the whole fishpond's catchment (Figure 5.2).

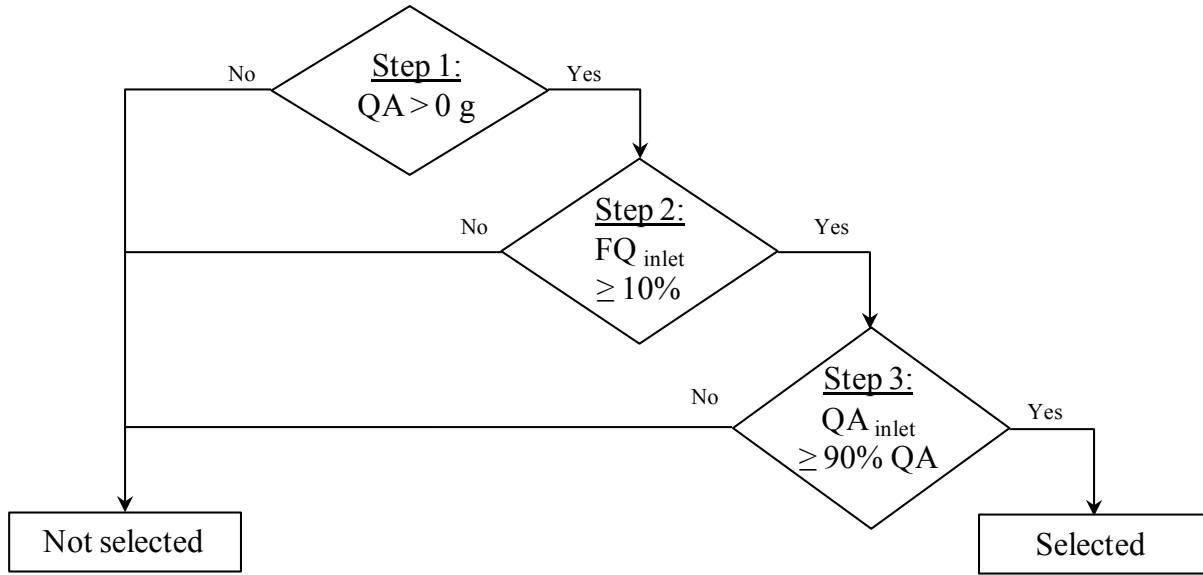


Figure 5.2. Decision tree for individual pesticide selection with QA : quantity of pesticides applied on the fishpond's catchment; FQ_{inlet} : frequency of quantification at the inlet location and QA_{inlet} : quantity of pesticides on the subcatchment converging to inlet location.

V. 3. 6. Calculation of pesticide load reduction

At a given sampling point, the calculation of pesticide loads requires estimations of the pesticide concentration and of the water flow in the stream. The daily loads were calculated by multiplying the daily concentrations measured at the sampling point on day d , with the daily stream flow measured at the weir (m^3/d). Between two measurement days, concentrations were linearly interpolated. Concentrations below the limit of detection were set to 0. Concentrations below the limit of quantification (LOQ) were replaced by the LOQ divided by 2. Concentrations for any unsampled day d was estimated as follows:

$$\hat{C}(d) = C(sd_j) + \left[(d - sd_j) \frac{C(sd_{j+i}) - C(sd_j)}{sd_{j+i} - sd_j} \right] \quad (Eq\ 2)$$

where, $\hat{C}(d)$ the estimated concentration for any unsampled day d , and $C(sd_j)$ and $C(sd_{j+i})$, respectively, the measured concentrations for the two sampling days (sd_j and sd_{j+i}) bracketing day d (Guo et al., 2004; Morvan et al., 2006). The time series of concentrations were then converted to loads by making use of the flow rate:

$$L(d) = 0.001 C(d) F(d) \text{ or } 0.001 \hat{C}(d) F(d) \quad (Eq\ 3)$$

where $L(d)$ is the estimated pesticide load (g/day) for day d , with $C(d)$ or $\hat{C}(d)$ is the pesticide concentration ($\mu g/L$) measured or estimated for day d , $F(d)$ is the stream flow rate (m^3/d) integrated from water level recorded every 15 minutes during day d and 0.001 is a conversion factor.

This calculation assumes that the evolution of pesticide concentration between two sampling dates is linear. It should however be noted that this is not the case as the evolution of pesticide concentrations in water depends on many factors (e.g., frequency and intensity of rainfall, dates of pesticide applications, physical and chemical properties of soil) and pesticide properties (e.g., K_{oc} , solubility).

For reasons of cost and technical and human constraints, it was however not possible to estimate the concentrations of pesticides daily. So we assume that the concentrations measured the day before and the day after, the unsampled period are representative of the average concentration during this period. The daily loads were summed up over the whole investigation period for the different stations to obtain an annual pesticide load.

Fishpond performance was assessed using the pesticide load reduction rate, R_L (%) (Blankenberg et al., 2006; Budd et al., 2009; Maillard et al., 2011; Passeport et al., 2013; Tournebize et al., 2013). The load reduction rate was calculated as follows:

$$R_L(\%) = \frac{L_{S,in} - L_{S,out}}{L_{S,in}} \times 100 \quad (Eq\ 4)$$

with $L_{S,in}$, load of an individual substance S entering the pond, $L_{S,out}$, load of an individual substance S leaving the pond. The load reduction rate was calculated on an annual basis.

V. 4. Results and discussion

V. 4. 1. Hydrological context

Total annual precipitation during the investigation period was 946 mm. This value is higher in comparison with the 30 years-average annual precipitation of 800 mm (Château-Salins, Meteo France, 2011). Spring and autumn season were particularly wet (158.8, 116.3 and 138 mm for the months of May, September and October versus 30 years-average of 78 mm, 59 and 68 mm respectively). The highest rainfall occurred on May 3 (30 mm) and September 7 (36 mm).

A summary of the waterflows through the fishponds for the duration of the investigated period is given in Table 5.3. As expected, waterflows at the inlet stations were positively correlated with the area of watershed drained to that point with average flows of 271 m³/d for FP0 (51.6 ha), 2,116 m³/d for FP1 (177.2 ha) and 255 m³/d for FP2 (43.1 ha). The specific flow rates (flow/catchment area) were used in order to make comparison between catchments. When considering the flow rate per hectare, mean (standard deviation (n-1)) flow rates at the inlets of FP0, FP1 and FP2 were respectively 5.2 (6.0), 11.9 (7.6) and 5.9 (7.6) m³.d⁻¹.ha⁻¹. Differences in flow rates could be attributed to varying land use on the catchments, differences in topography and the existence of watersprings upstream from the pond. Maximum inflow rates were as high as ten times the average flow except for FP1. A volume of 1 873, 4 262 and 2 201 m³/ha passed at the inlet of FP0, FP1 and FP2 during the investigation period.

At the outlet locations of FP0, FP1 and FP2, mean (standard deviation (n-1)) flows were respectively 7.7 (16.0), 9.2 (17.0) and 4.8 (11.8) m³.d⁻¹.ha⁻¹. Highest flow rates were measured during draining operation. A total volume of 2 752, 3 291 and 1 729 m³/ha passed at the outlet of FP0, FP1 and FP2, respectively. Water losses within the ponds were likely due to evaporation, evapotranspiration or leaks while water inputs could include groundwater infiltration. Possible differences in water losses could be

attributable to vegetation cover considering evapotranspiration has a significative influence on water balance in ponds (Testard, 1995). Higher exposure to wind in the agricultural fishpond in comparison to the forested fishponds could also explain differences in water loss among fishponds.

The storage volume of FP0, FP1 and FP2 estimated from the discharge volume minus estimated inputs during the draining operation were respectively 18 188, 567 513 and 40 107 m³. The volumes of FP0 and FP2 were previously estimated at 16 000 m³ (Banas et al., 2002) and 44 000 m³ (Lazartigues, 2010). In the present study, mean hydraulic detention times were obtained by dividing estimated fishpond volume (m³) by mean outflow (m³/d) considering inlet locations did not encompass the whole watershed drained towards the fishponds. Estimated mean hydraulic detention times were 37, 178 and 95 days for FP0, FP1 and FP2, respectively. However, these hydraulic retention times are probably more variable due to the existence of stagnant zones or short-circuit flowpaths from inlet to outlet location that decrease actual water residence time (Kadlec, 2005). In comparison, reported hydraulic retention time of constructed wetlands designed for the removal of pesticides varied between 0.04 and 27 days and the constructed wetlands represented less than 1% of their watershed (Schulz et al., 2001; Braskerud and Haarstad, 2003; Blankenberg et al., 2006; Budd et al., 2009; Passeport et al., 2013).

Table 5.3. Water management and hydraulic data.

	FP0	FP1	FP2
Subcatchment drained to inlet location	51.6 ha	177.2 ha	43.1 ha
Mean +/- SD inflow (m³/d)	271 ± 309	2,116 ± 1,355	255 ± 326
Maximum inflow (m³/d)	2,138	8,298	2,463
Annual inflow (m³)	96,671	755,314	90,886
Whole catchment drained to outlet location	63.9 ha	345.3 ha	86.2 ha
Mean +/- SD (m³/d)	493 ± 828	3,184 ± 5,876	417 ± 1,020
Maximum (m³/d)	7,129	39,780	8,735
Annual outflow (m³)	175,829	1,136,531	149,005
(Outflow - Inflow) during draining op.	18,188	567,513	40,107
Nominal residence time (d)	37	178	95

V. 4. 2. Pesticide selection

The quantity of pesticides applied (QA) during the investigated period were respectively 166 and 87 kg of active substances on the agricultural catchments of FP1 and FP2. On the catchment of FP0, the quantity of pesticides applied was at least 0.9 kg. Indeed, pesticide application data was not available for two agricultural plots on this catchment. On the agricultural catchments, approximately 1.2 kg /ha of arable land for FP1 and 2.6 kg/ha of arable land for FP2 were applied. The 102 pesticides analyzed represented 50%, 90% and 70% of the QA on the catchments of FP0, FP1 and FP2, respectively. On average, pesticide applications were dominated by herbicides with 1.1 kg of active substance/ha for FP1 and 2.1 kg/ha for FP2. With 1210 tons applied yearly on 694 000 ha of arable land in the Lorraine Region, these application rates are consistent with average application rate of 1.7 kg active substance /ha of arable land (Agreste, 2013; Joulin, 2006).

The retention rates were calculated for pesticides selected following the decision tree (Figure 5.2). Among the 102 pesticides that could be analyzed, 3, 31 and 27 were known to have been applied by farmers during the investigation period on the watersheds of FP0, FP1 and FP2, respectively (Step 1). Among these applied pesticides, 1, 8 and 20 pesticides had a quantification frequency above 10% at the inlet of FP0, FP1 and FP2, respectively (Step 2). Among the latter, 1, 3 and 7 pesticides were mainly (90% of the total quantity applied) applied on the subcatchments drained towards inlet locations and the amount of pesticides entering the pond could thus be monitored (Step 3) (Table 5.4). Therefore, for FP0, relative retention rate could only be calculated for tritosulfuron. For FP1, two herbicides (bentazon, MCPA) and one fungicide (boscalid) were selected. For FP2, five herbicides (*i.e.*, clethodim, clopyralid, fluroxypyr, MCPA, prosulfocarb) and two fungicides (*i.e.*, boscalid, propiconazole) were considered. Physico-chemical properties of the selected pesticides are presented in Table 5.2.

Table 5.4. Selection of the studied pesticides based on the criteria presented in Figure 5.2. The selected pesticides are in bold character. Results for all analyzed compounds can be found in the supporting information (Annexe 8).

Compound name	FP0			FP1			FP2		
	QA ^a (g)	FQ inlet ^b (%)	% inlet ^c	QA ^a (g)	FQ inlet ^b (%)	% inlet ^c	QA ^a (g)	FQ inlet ^b (%)	% inlet ^c
Herbicides									
Bentazon				7762	69	100		0	
Bromoxynil	244	-	100	1091	ND	0		ND	
Chlortoluron				30730	54	21		100	
Clethodim							64	12	91
Clomazone				1660	0	100	488	54	15
Clopyralid							48	12	91
Cloquintocet-mexyl				301	ND	17	50	ND	100
Dicamba	195	ND	100	4301	4	73			
Dichlorprop				16983	4	65			
Diflufenican				2739	0	15	2117	54	73
Dimethachlor				10375	0	100	3220	62	19
Dimethenamid-P							445	100	0
Flufenacet				3512	12	21	3626	73	68
Fluroxypyr				1795	8	78	96	54	91
Iodosulfuron-methyl				244	0	73	10	0	100
Isoproturon							22206	100	71
Isoxaflutole				2401	ND	0			
MCPA				5520	12	100	482	19	91
Mecoprop				4485	8	100			
Mefenpyr-diethyl				1007	ND	14	153	ND	100
Mesosulfuron-methyl				505	12	43	318	19	58
Metazachlor							1444	100	34
Metsulfuron-methyl				183	12	5	107	58	48
Napropamide				20552	0		4632	62	0
Pendimethalin				3974	ND	0			
Pinoxaden				1206	ND	17	198	ND	100
Propaquizafop				660	ND	100	36	ND	91
Prosulfocarb							12960	58	100
Tritosulfuron	41	12	100	243	ND				
Fungicides									
Boscalid				1961	38	100	777	81	100
Epoxiconazole				427	4	100	1094	65	49
Fenpropidine				2111	ND	0		ND	
Metconazole				1391	ND	100		0	
Prochloraze				9462	ND	61	2663	8	62
Propiconazol				1947	0		94	19	91
Prothioconazole							958	ND	62
Pyraclostrobin							86	ND	17
Tebuconazole				4484	12	59	1601	85	77
Insecticides									
Methiocarb				3323	0	100			

ND: not detected; ^a: amount of active substance applied on each catchment; ^b: frequency of quantification at the inlet location; ^c: proportion of pesticides applied on the subcatchment drained to inlet location (refers to Eq 1)

V. 4. 3. Pesticide loads

Figure 5.3 illustrates the transport pattern of selected herbicides and fungicides for the three fishponds by plotting pesticide concentration, waterflow and pesticide application as a function of time. Figure 5.3 shows that in the agricultural watersheds (FP1, FP2), pesticide concentrations were

generally the highest in the first flows following application. In the forested watershed (FP0), a delay was observed between the application of tritosulfuron and the highest concentration. These high concentrations were associated with a significant increase in inlet load. Occurrence of highest pesticide concentrations in the first rainfall events following application and consequently highest pesticide load occurring during a few events have also been observed by several authors (Leu et al., 2004; Ng and Clegg, 1997).

The quantities of pesticides applied on the watersheds of FP0, FP1, FP2 and measured inlet loads are summarized in Table 5.5. The pesticide load measured at the inlet indicates that only a small percentage of the applied pesticides seemed to be transferred from agricultural soil to surface waters. Between substances, the largest field losses (*i.e.*, percentage of total amount of pesticide applied recovered at the inlet location) were observed for highly hydrosoluble pesticides (*i.e.*, MCPA, fluroxypyr, clopyralid, clethodim) while the most sorbing molecules (*e.g.*, boscalid, propiconazole) showed lower inlet loads. In order to compare sites, field losses were compared for MCPA and boscalid. Highest loss of MCPA was observed in FP2 (7.7% of the quantity applied recovered at the inlet location) compared to FP1 (5.2%). A similar trend as observed for boscalid with 1.6% of the quantity applied recovered at the inlet of FP2 compared to 0.2% for FP1. Differences among sites could be attributable to catchment area, site topography, agricultural plots layout regarding the pond tributary, agricultural practices or dilution by spring water. In comparison, in an agricultural catchment of 900 ha, Kreuger (1998) recorded field losses of MCPA between 0.1 and 0.2%. In small catchments (*i.e.*, <1000 ha), it is estimated that, on average, less than 2% of the total mass of pesticide applied is ultimately loss to surface waters (Kreuger et al., 1998; Leu et al., 2004). The field losses observed in the present study can therefore be considered as high. It could be explained by the high amount of rainfall that occurred during application periods leading to the fast transfer of pesticides through tile drains and surface runoff.

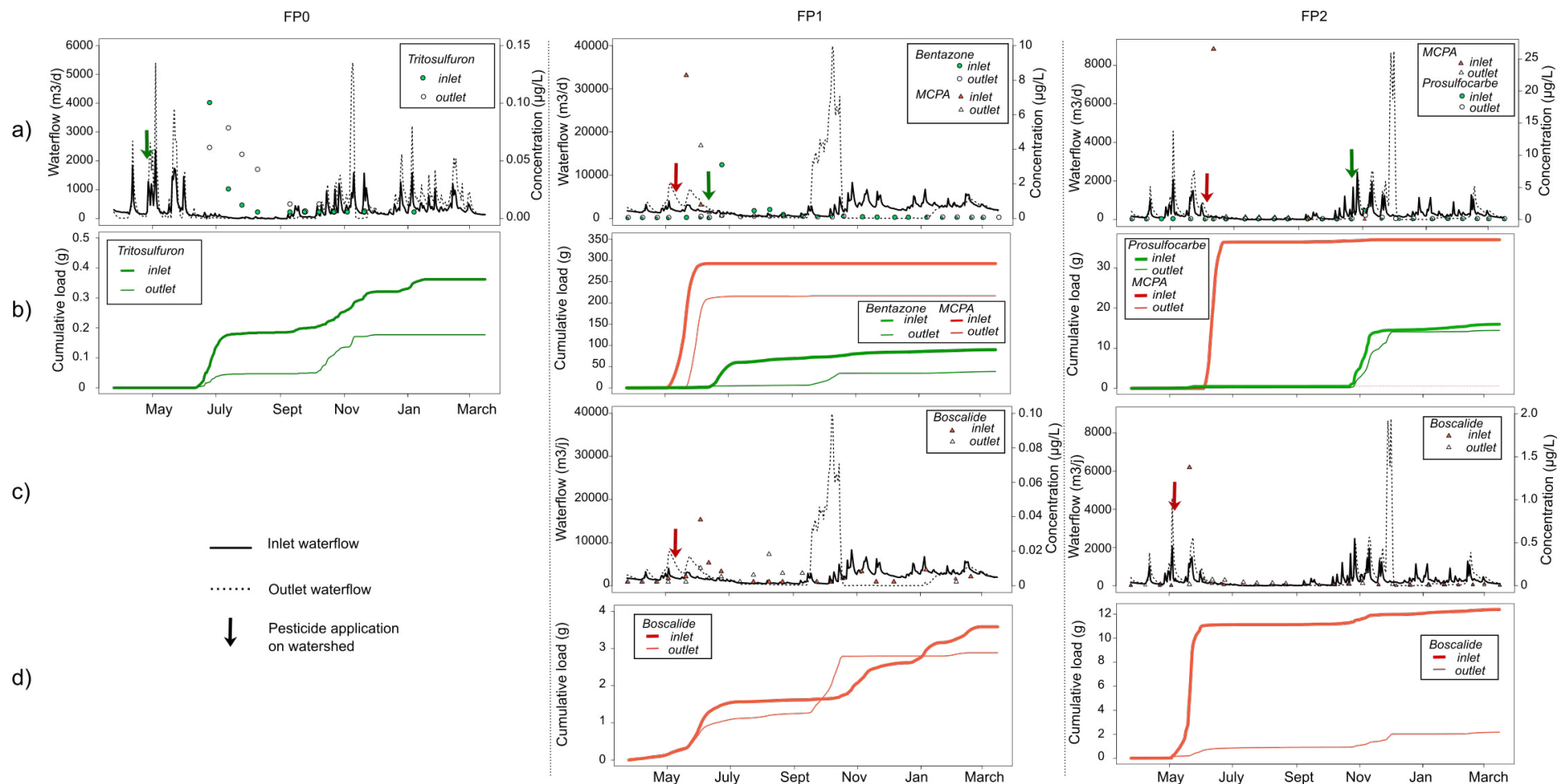


Figure 5.3. Time courses of a) discharge at the inlet and outlet of the fishponds and herbicide concentrations, b) cumulative herbicide loads; c) discharge at the inlet and outlet of the fishponds and fungicide concentrations and (d) cumulative fungicide loads. The pesticides with the highest concentrations were represented.

V. 4. 4. Removal efficiencies

Load reductions for the selected pesticides are presented in Table 5.5 and the results for all the pesticides analyzed in the present study are presented in Annexe 8. Load reduction varied between 10% (prosulfocarb) to 100% (clopyralid). In FP0, load reduction for tritosulfuron was estimated at 51%. In FP1, load reductions ranged from 19% (boscalid) to 57% (bentazon). In FP2, load reductions ranged from 10% (prosulfocarb) to 100% (clopyralid). It is also interesting to note that load reduction varied depending on the considered sites. Indeed, load reduction rates were 26 and 99% for MCPA in FP1 and FP2, respectively, and were 19 and 82% for boscalid in FP1 and FP2, respectively. In comparison, retention rates of pesticides in constructed wetlands found in the literature are 2% for bentazon (Braskerud and Haarstad, 2003), 27-93% for MCPA (Braskerud and Haarstad, 2003; Cheng et al., 2002; Matamoros et al., 2008), 93% for prosulfocarb (Passeport et al., 2013).

Table 5.5. Quantities applied, load estimates of dissolved pesticides.

Compound name	FP0				FP1				FP2			
	QA ^a (g)	Inlet load ^b (g)	Outlet load ^c (g)	R _L ^d (%)	QA ^a (g)	Inlet load ^b (g)	Outlet load ^c (g)	R _L ^d (%)	QA ^a (g)	Inlet load ^b (g)	Outlet load ^c (g)	R _L ^d (%)
Herbicides												
Bentazon					7762	89.68	38.52	57				
Clethodim									64	2.94	1.33	55
Clopyralid									48	2.47	0.00	100
Fluroxypyr									96	10.10	1.62	84
MCPA					5520	292.31	216.66	26	482	37.01	0.51	99
Prosulfocarb									12960	15.96	14.42	10
Tritosulfuron	41	0.36	0.18	51								
Fungicides												
Boscalid					1961	3.58	2.88	19	777	12.39	2.17	82
Propiconazol									94	0.88	0.32	63

^a Quantity of pesticides applied (QA) on the fishpond's watershed ; ^b Inlet load calculated with equations (2) and (3) ; ^c Outlet load calculated with equations (2) and (3) ; ^d Load reduction (R_L) calculated with equations (4) and (5).

In constructed wetlands, removal processes of dissolved pesticides strongly depends on the properties of the molecules (Table 5.2). Smaller logK_{ow} pesticides (*i.e.*, logK_{ow} < 3) (bentazone, clopyralid, MCPA) result in lower partitioning to suspended solids or dissolved organic carbon, and a potentially faster degradation in the dissolved phase owing to higher availability of molecules in abiotic or biotic transformation processes (Ying and Williams, 2000). For the hydrophilic pesticides included in this study, aqueous photolysis seems relevant for bentazone, clethodim and MCPA. For hydrophobic pesticides, several studies have shown that a large proportion of the removal of chemicals with logK_{ow} values > 3 (clethodim, prosulfocarb, tritosulfuron, boscalide, propiconazole) in constructed wetlands is due to the sedimentation of pesticide sorbed to particles (Rose et al., 2006; Matamoros et al., 2008). It

should be noted that in this study, as in the monitoring protocol of the WFD or in the majority of studies conducted *in situ* (e.g., Haarstad and Braskerud, 2003; Kreuger, 1998; Passeport et al., 2013), pesticide particulate fraction was neglected.

Differences in retention among constructed wetlands could be attributed to varying hydraulic retention rate or plant coverage and density (Stehle et al., 2011). As mentioned previously, mean estimated hydraulic retention times for FP0, FP1 and FP2 were 37, 178 and 95 days. Therefore, higher retention rates were expected for FP1 when compared to FP2 which has not been observed for MCPA and boscalid.

Similarly, higher retention rates in fishponds when compared to constructed wetlands could be expected considering the high hydraulic retention time of fishponds (Schulz et al., 2001; Braskerud and Haarstad, 2003; Blankenberg et al., 2006; Budd et al., 2009; Passeport et al., 2013). This was true for bentazon [57% (our study) > 2% (Braskerud and Haarstad, 2003)], MCPA [26-99% (our study) > 27-93% (Braskerud and Haarstad, 2003; Cheng et al., 2002b; Matamoros et al., 2008)] but not for prosulfocarb [10% (our study) < 93% (Passeport et al., 2013)].

V. 5. Conclusion

Our results provide quantitative field data on dissolved pesticide retention capacity of fishponds. Barrage fishponds could efficiently trap pesticides in water discharged from agricultural fields with retention rates varying between 10 to 100% depending on the substance, catchment and pond considered. Despite difficulties in sampling strategies due to pesticide inputs from agricultural areas adjacent to the ponds in relation to the ratio between pond and catchment area, further efforts should be made to characterize the efficiency of these systems in treating diffuse sources of pollution. It is precisely this ratio between pond and catchment area that determines high water detention time and expected high retention rates.

In order to further investigate the processes responsible for pesticide dissipation in ponds, investigation of the particulate fraction of water at the fishpond's inlet and outlet would allow determining the amount of pesticide that is durably removed from water courses. A mass balance study investigating pesticide occurrence in water, sediment and macrophytes into the fishpond could provide insight regarding removal mechanisms (Moore et al., 2009). To properly investigate pesticide fate in fishponds, care should be taken during the setting up of the sampling strategy to reflect large variations in sediment characteristics and vegetal biomass and type on both spatial and temporal scales (Banas, 2001).

Barrage fishpond culture is a long-standing practice for fish production. Also not purposely designed for the treatment of diffuse sources of pollutants, it could be an efficient tool to reduce pesticide loads in headwater streams. While the erasing of fishponds on headstreams is sometimes being

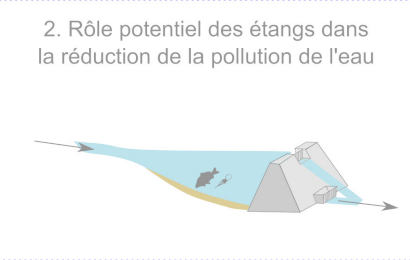
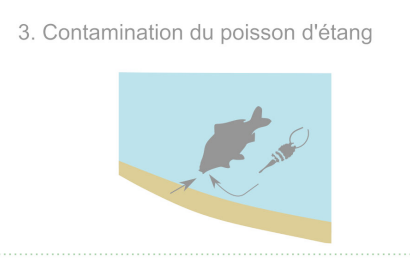
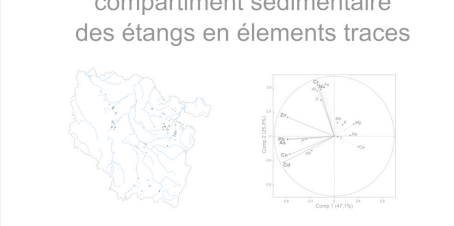
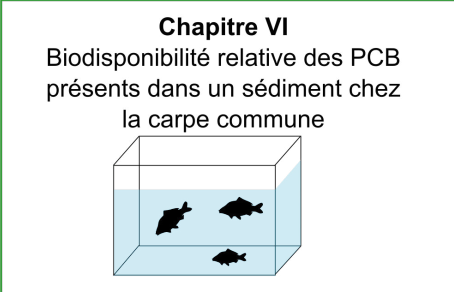
recommended by national authorities in order to restore ecological continuum, its role as a buffer for dissolved pesticides should be taken into account before further action.

V. 6. Acknowledgements

The authors are grateful to the "Agence de l'Eau Rhin-Meuse", the "Conseil Général de Moselle", the "Région Lorraine", and the "Zone Atelier Moselle" for their financial support to this project. We sincerely thank L. Pasquini, A. Iuretig and C. Hollard for their countless help. We acknowledge the cooperation of the fishfarmers and of the farmers who took part in this investigation because they believe that research and collaborations with scientists is an essential step to reconcile agricultural production and preservation of water resources.

Chapitre VI

Biodisponibilité relative des PCB présents dans un sédiment chez la carpe commune

Chapitre I Introduction générale	
Chapitre II Synthèse bibliographique 1. Les étangs de pisciculture: un réceptacle de pollution  2. Rôle potentiel des étangs dans la réduction de la pollution de l'eau  3. Contamination du poisson d'étang 	Chapitre III Evaluation de la contamination du compartiment sédimentaire des étangs en éléments traces  Chapitre IV Rôle des étangs de barrage dans l'atténuation des concentrations en pesticides et du risque de toxicité associé Chapitre V Rôle des étangs de barrage dans la réduction des flux de pesticides Chapitre VI Biodisponibilité relative des PCB présents dans un sédiment chez la carpe commune 
Chapitre VII Conclusion générale	

Bioavailability and bioaccumulation of sediment-bound PCBs to carp

Auteurs : Juliette Gaillard ^{a,b}, Damien Banas ^{a,b}, Marielle Thomas ^{a,b}, Agnès Fournier ^{a,b}, Cyril Feidt ^{a,b}

^a Université de Lorraine, UR Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux, EA 3998, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^b INRA, UR Animal et Fonctionnalités des Produits Animaux, USC INRA 340, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Publié dans Environmental Toxicology and Chemistry

VI. 1. Abstract

The relative bioavailability of sediment-bound polychlorinated biphenyls (PCB 138, 153 and 180) from a local contaminated site was examined using an in vivo carp model. Surface sediment from the PCB contaminated site and spiked canola oil containing equivalent masses of PCBs were respectively incorporated in the “sediment-dosed diets” and “oil-dosed diets” at 3 dose levels resulting in 6 experimental diets. Juvenile carps (n=90) were divided in 18 tanks (5 fish $\times$ 6 treatments $\times$ 3 tanks). Fish were fed the control diet during the adaptation period (15 days). Next, one fish was sampled in each tank and muscle tissues were combined in control groups. During the exposure period (15 days), the remaining fish were fed with 1 of the 6 experimental diets. At the end of the experiment, fish were sampled and muscle tissues were combined for each tank. PCBs were monitored in feed and fish muscle. For both the studied contaminated sediment and spiked canola oil, concentrations of PCB 138, 153 and 180 in muscle linearly increased with concentrations in food, with similar intercepts and slopes. In the present study, the sediment-bound PCBs were as bioavailable as those spiked into canola oil and fed to carp in a standard diet.

Keywords: Fish Trophic transfer Polychlorinated biphenyls POP exposure Contaminated sediment

VI. 2. Introduction

Polychlorinated biphenyls (PCBs) have been produced at a commercial scale and used worldwide in electrical equipment (transformers and capacitors) and in hydraulic systems since 1945 (Giesy and Kannan, 1998). Due to their high chemical and thermal inertness, as well as their lipophilicity, PCBs are persistent in the environment and tend to bioaccumulate in the fatty tissues of organisms. PCBs are potentially carcinogenic and may cause alterations in endocrine, reproductive, and nervous systems (Giesy and Kannan, 1998). Because of concerns about their environmental and toxicological impact, PCBs were banned from markets and their use was forbidden in the 1970s in Europe and North America (Giesy and Kannan, 1998). Humans are exposed to PCBs primarily via contaminated food (Paterson and Mackay, 1989; Duarte-Davidson and Jones, 1994). Fish and meat have been identified as major dietary sources. Extensive monitoring of food and feed by public authorities have proven that fish and fish-derived products have the highest mean contamination levels (European Food Safety Authority, 2012). Thereby, maximum levels of PCBs in foodstuffs including fish were fixed by the European Commission in 2006 (European Union, 2006).

The Water Framework Directive (WFD) (European Union, 2000) commits European Union member states to achieve compliance with all the environmental quality standards of all water bodies by 2015. Environmental quality standards are "concentrations of pollutant in water, sediment, or biota, which should not be exceeded in order to protect human health and the environment", which have been set for a list of specific pollutants. PCBs were subject to review for identification as priority substances in the latest WFD amendment (European Union, 2008a). Bioaccumulation is a good integrative indicator of biota exposure to pollution but is a complex process. It is influenced by multiple routes of uptake and effects of sediment and water chemistry on bioavailability. The establishment of appropriate quality benchmarks in water and sediment for PCBs requires a thorough understanding of transfer mechanisms in aquatic ecosystems.

Aquatic organisms incorporate organic pollutants through gills, digestive system, and, to a lesser extent, the integument (Arnot and Gobas, 2004). Gill uptake can account for the majority of a fish's body burden for chemicals of $\log K_{ow}$ value less than 6, but as the $\log K_{ow}$ increases, contribution from dietary uptake rises largely because there is less of the chemical dissolved in the water and more in the food (Gobas et al., 1989). Before an ingested contaminant becomes bioavailable, it has to be mobilized from its matrix which enables simple passive diffusion from the lumen across the epithelium of the gut wall (Kelly et al., 2004). Hence, the bioavailable fraction can be defined as the "fraction of a chemical in the exposure media that is absorbed and able to reach systemic circulation in an organism" (Semple et al., 2004). Compounds that have been absorbed may then be transported to the hepatocytes of the liver. Fish have a limited capacity to degrade hydrophobic organochlorines such as PCBs which accumulate in the fat of organs (Buckman et al., 2006).

Bottom-feeding fish such as the common carp ingest sediment together with prey and plant material when feeding (Specziár, 2002; Moermond et al., 2004). Direct relationship between fish and sediment contamination is not straightforward as biota-sediment accumulation factors integrate all exposure routes and are influenced by the relationship of the food web to water and sediment or the amounts and types of organic carbon in the ecosystem (Ankley et al., 1992; Burkhard, 2003). More specifically, the adsorption of organic chemicals to carbonaceous geosorbents (e. g., black carbon coal and kerogens) generally exceeds absorption by amorphous organic matter (e. g., lignins, amino acids, humic/fulvic substances) in aqueous environment and may impact the bioaccumulation of PCBs from sediment to aquatic invertebrates (Cornelissen et al., 2005; Jonker et al., 2004). The current study focuses on the dietary transfer efficiency or oral bioavailability of sediment-bound PCBs to benthic fish. Dietary chemical transfer efficiency of sediment-bound chemicals may be influenced by enhanced affinity of PCBs to black carbon. Oral bioavailability may vary between species depending on gut morphology and food digestion processes (Arnot et Gobas, 2004).

Our objective is to evaluate the ability of the studied sediment to sorb and retain PCBs within its matrix in the gastro-intestinal tract of common carp using an *in vivo* model. The effect of sediment sorption on the bioavailability of PCBs was estimated by means of the relative bioavailability, a robust method regularly applied for soil risk assessment in terrestrial ecosystems (Pu et al., 2006; Fournier et al., 2012; Feidt et al., 2013). Relative bioavailability refers to comparative bioavailability of different forms of a chemical or from different exposure media containing the chemical. In the present study, the bioavailability of PCBs from a test substance (sediment from a local contaminated site) is compared to a reference substance (canola oil spiked with PCBs). The same amount of the chemical is then delivered to animals either through the reference or test substance. For both exposure media, resulting chemical concentrations in the animals are compared. This ratio is called relative bioavailability. Exposure time must be short enough to avoid biological responses (e. g. induction of hepatic metabolism of different elimination factors) to increasing levels of ingested contaminants. For the calculation of the relative bioavailability to be meaningful, it must be invariant over some range of concentrations. Responses are measured for increasing doses of chemical (for reference substance as well as test substance) and relative bioavailability is assessed by calculating the slope-ratio of both response functions (Littell et al., 1997). Feidt et al. (2013) conducted an oral bioavailability study with goats fed PCB-contaminated soil. PCBs absorbed to soil were between 36 and 73% as available as PCBs in sunflower depending on the congener.

VI. 3. Materials and Methods

The experimental design is presented in Figure 6.1. During adaptation, fish were fed with the control diet. Control fish were sampled at the end of this phase. During the exposure period, fish were fed with the experimental diets. In the “sediment-dosed diet”, sediment was the contamination vehicle. In

the “oil-dosed diet”, spiked canola oil was the contamination vehicle. Exposed fish were sampled at the end of this phase. The experiment was conducted using canola oil as reference matrix which provided a basis for comparison of results between sediments for hydrophobic compounds such as PCBs (Pu et al., 2006; Fournier et al., 2012; Feidt et al., 2013). Accumulation responses to ingestion of contaminated matrices were estimated by measuring the concentration of PCBs in the fish fillets. The amount of PCBs retained in fish muscle (response) in fish fed the sediment-dosed diets (test substance) vs fish fed the oil-dosed diets (reference substance) were compared in a slope-ratio assay.

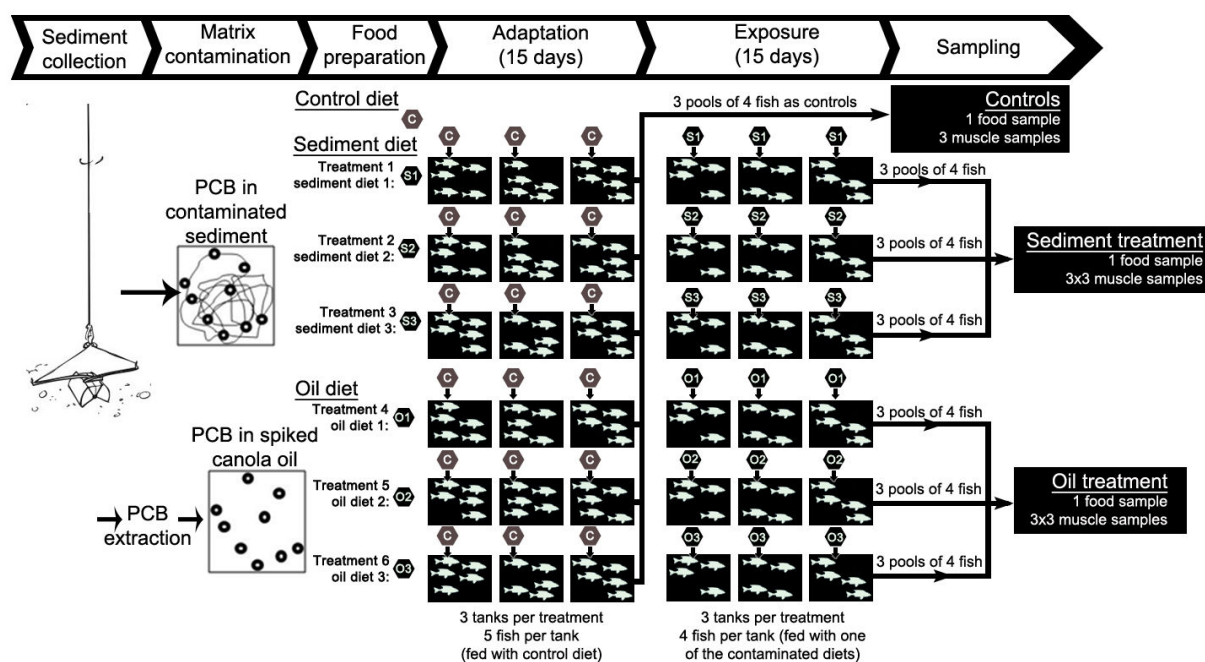


Figure 6.1. Experimental design.

The common carp (*Cyprinus carpio*) was selected as fish model due to its feeding behavior. This species ingests high amounts of sediment and sediment-dwelling organisms (Specziár, 2002; Moermond et al., 2004). It naturally feeds by sifting the sediment and hence ingests both prey, plant material and sediment. Prey (e.g., chironomids, oligochaetes) also contain sediment in their digestive tracts.

Six non-dioxin-like PCBs (PCB 28, 52, 101, 138, 153, and 180) are regulated by the European Commission (European Union, 2011). Among non-dioxin-like PCBs, the highly lipophilic congeners (PCB 138, 153, and 180), characterized by a high $\log K_{ow}$ (Table 6.1), were selected based on their preferential partition to sediment particles (Li et al., 2003; Burkhard, 1984; Jonker et Koelmans, 2002) and their frequent detection in food, especially in fish fillets (European Food Safety Authority, 2012).

Table 6.1. Reported logarithm of octanol/water ($\log K_{ow}$), organic carbon/water ($\log K_{OC}$) and activated carbon/water ($\log K_{AC}$) partition coefficients for selected PCBs.

	$\log K_{ow}^a$	$\log K_{OC}^b$	$\log K_{AC}^c$
PCB 28	5,66	5,31	8,44
PCB 52	5,91	5,91	8,36
PCB 101	6,33	6,14	9,18
PCB 138	7,22	6,49	9,55
PCB 153	6,87	6,57	
PCB 180	7,16	6,92	

^a Logarithm of octanol/water partition coefficient (Li et al., 2003)

^b Logarithm of organic carbon/water partition coefficient (Burkhard, 1984)

^c Logarithm of activated carbon/water partition coefficients (Jonker and Koelmans, 2002)

VI. 3. 1. Contaminated matrices

Surface sediment samples were collected from an oxbow lake identified as contaminated and referenced by the BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) in the Lorraine Region, France (Nguyen-Thé, 2006). Contamination originated from a waste motor oil recycling plant located upstream of the sampling location. The oil plant closed down in 1992 and waste oil storage tanks were removed in 1998 resulting in oil leaks during six years.

Sediment samples were sieved to 1 mm, air dried, and homogenized using an automatic aluminum mixer bowl. Relative contributions of clay (< 2 μm), silt (2-50 μm), sand (50-200 μm), and gravel (200-2000 μm) were 9.3, 11.1, 20.4, and 59.2%, respectively (standard X 31-107). Organic matter, organic carbon, and black carbon contents in the sediment were 5.9, 3.4, and 0.3%, respectively (standard ISO 10694) (Caria et al., 2011). In order to achieve the same proportions of the congeners in spiked oil and in the sediment, the mixture of PCBs added to the canola oil were extracted from the contaminated sediment. Extraction and instrumental analyses are described below. The extract was analyzed for PCB content and incorporated in canola oil so that 2 g of spiked canola oil delivered the same dose of PCBs as 21 g dry weight (dw) of sediment.

VI. 3. 2. Feed preparation

Seven experimental diets were formulated by mixing commercial fish feed, gelatin, sand and/or contaminated sediment, and blank and/or spiked canola oil (Table 6.2). The control diet was composed of commercial fish feed, gelatin, sand, and blank canola oil. For sediment-dosed diets, part of the sand was replaced with surface sediment from the PCB contaminated site. For oil-dosed diets, part of the blank canola oil was replaced with spiked canola oil. The formulation was done in order to maintain the same lipid content whatever the diet.

Table 6.2. Formulation, contamination levels, and distribution profiles of PCB congeners in experimental diets.

Formulation (g/kg dw food)							PCB concentration (ng/g dw food)			PCB distribution (% PCB 153)			
Designation	Treatments	Fish feed	Sand	Blank canola oil	Sediment	Spiked canola oil	Gelatin	PCB 138	PCB 153	PCB 180	PCB 138	PCB 153	PCB 180
Control		770	210	20			25	0.8	1.3	0.4	65	100	52
Sediment	1	770	140	20	70		25	5.8	8.6	4.5	68	100	52
	2	770	70	20	140		25	12.6	18.6	10.1	68	100	54
	3	770		20	210		25	17.4	25.2	13.6	69	100	54
Oil	4	770	210	13.4		6.7	25	7.0	9.9	5.2	70	100	52
	5	770	210			20	25	13.5	18.8	10.6	72	100	56
	6	770	210	6.7		13.4	25	15.2	22.8	12.7	67	100	56

The method described by Butt et al. (2010) for feed preparation was adapted as follows. The commercial fish feed (Carpe extrudée-coul 3, Le Gouessant) was ground to a fine powder in a laboratory grinder. To prepare 1 kg of feed, 770 g of the powder were added to 20 g of canola oil (Auchan) and 210 g of Fontainebleau sand (Prolabo) and/or sediment. The technical sand was a pure silica material with a particle size distribution ranging from 150 to 210 μm . The paste was thoroughly mixed with an automatic mixer. To pelletize the feed, 500 ml of a 5% gelatin mixture (Prolabo) was added, and the resulting paste was passed through a kitchen food mill. The final pellets were one cm long and contained $7 \pm 0.4\%$ lipid.

The control diet was processed as explained above using Fontainebleau sand and blank canola oil added to the commercial feed. Three diets contaminated via sediment were made by replacing part (one third, two thirds, or all) of the sand with sediment. Three diets spiked with PCBs in canola oil were similarly formulated by replacing part (one third, two thirds, or all) of the blank canola oil with

increasing masses of spiked canola oil. The fish feed, blank canola oil, sand and gelatin were analyzed for PCB content following the method described in the paragraph relative to extraction and instrumental analyses. Concentrations of congeners 138, 153 and 180 in the fish feed were 11.4, 16.7 and 5.8 ng/g of fat. Concentrations of PCB 138, 153 and 180 in blank canola oil were 0.3, 0.5 and 0.4 ng/g of oil. Concentrations of PCBs in sand and gelatin were under the limit of detection (0.015 ng/g dw).

VI. 3. 3. Fish care and sampling

Juvenile common carp (*Cyprinus carpio*) were obtained from a local fish farmer in the Lorraine Region (France) and transferred to the laboratory. Carp were randomly distributed into 18 experimental units (5 fish per 280 L tank, recirculated water). For 6 months, fish were fed ad libitum with commercial fish feed (Carpe extrudée-coul 3, Le Gouessant) until they reached a wet weight of 48 ± 10 g.

During adaptation (15 days), all groups were fed the control diet in order to acclimate them to the new feeding conditions. Fish were fed two equal meals per day at 2% of the total biomass per feeding. Biomass in each tank was measured weekly and food ratios were recalculated accordingly. At the end of the adaptation period, 18 fish were sampled (1 fish from each tank pooled in control groups), and 72 fish (6 treatments, 3 tanks per treatment, 4 fish per tank) were kept to obtain similar biomass (194 ± 7 g per tank). During the exposure period (15 days), fish were fed with experimental diets in the different tanks (triplicate per diet) with the same feeding schedule as for the control fish. Fish always ate voraciously, consuming introduced food within 1-2 s of offering. At the end of the experiment, fish were sampled in each tank resulting in 18 exposed groups.

During the experiment, the light/dark period was 16h/8h using white neon light. Water physico-chemical parameters were checked 3 times a week. Water temperature was maintained at 25°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$), dissolved oxygen was kept higher than 7 mg/L and pH was around 6.9 (± 0.5). The NH_4^+ and NO_2^- concentrations were measured with indophenol blue and sulphanilamide methods, respectively (standards EN 26-777, T 90-015). The values were maintained below $2.0 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ and below $0.1 \text{ mg NO}_2^-/\text{L}$. To prevent water contamination, feces were removed from water 2 hours after feeding. Weekly, one third of the water was changed and filters were cleaned.

During sampling, fish were anesthetized in an ice bath and killed by a blow to the head. All individuals were measured, weighed, and dissected. Fillets were taken from each fish and cut into pieces. The highest lipid content of common carp fillet is measured in abdominal wall and red muscle which is located just below the skin (Mráz and Pickova, 2009). Care was taken to sample the whole fillets including these parts. Fillet yields were between 32 and 35%. The whole fillet samples were pooled for each group and frozen at -20°C until further analysis. Fish handling and sampling

procedures used in this study were in accordance with the European Guidelines on Animal Welfare (European Union, 2010).

VI. 3. 4. Extraction and instrumental analyses

The 7 diets (control and the 6 experimental diets), 3 control muscle samples and 19 muscle samples from the treatment groups were analyzed for PCB content. Analyses were performed by Micropolluants Technologie (St Julien-lès-Metz, France) according to the US Environmental Protection Agency (US EPA) method 1668. Briefly, samples were freeze-dried and homogenized using a mechanical mixer. Before each extraction, ^{13}C -labeled internal standards (PCB 138, 153, and 180) were added to each sample. The resulting samples were Soxhlet-extracted. The amount of fat in each pool was measured gravimetrically in triplicate after Soxhlet extraction. Purification was performed using silica and aluminum oxide. PCBs were monitored by gas chromatography-mass spectrometry, using an Agilent 6890 gas chromatograph equipped with a DB5MS column coupled to an Autospec P800 mass detector.

Limits of quantification were 0.05 ng/g of fat. Mean recoveries (%) $\pm$ standard deviations (n-1) of the internal standards PCB 138, 153 and 180 were 85 ± 4.4 , 86 ± 3.5 and 95 ± 4.8 in sediment, 105 ± 0.5 , 115 ± 0.5 and 112 ± 3.5 in canola oil, 85 ± 18 , 86 ± 11 and 82 ± 12 in feed and 70 ± 5 , 84 ± 6 and 84 ± 6 in fish muscle, respectively. In each analytical run, procedural blanks and a quality control with a known amount of PCBs were included.

VI. 3. 5. Statistical analyses and data treatment

Samples were analyzed for individual congeners. Data were expressed as ng/g fat. The amounts of PCB congeners ingested by each fish group were calculated using the measured concentrations in the experimental diets and knowing all the distributed pellets were ingested. For each level of contamination (via spiked canola oil or the contaminated sediment), the resulting concentrations in fish muscle tissues after 15 days of exposure were assessed for each PCB congener. The bioavailability of a PCB congener bound to sediment, relative to the bioavailability of a PCB congener dissolved in canola oil, was assessed by the slope ratio of the dose-response functions (i.e., muscle PCB concentrations resulting from the ingestion of contaminated sediment were compared to those resulting from the ingestion of spiked canola oil; Figure 6.2).

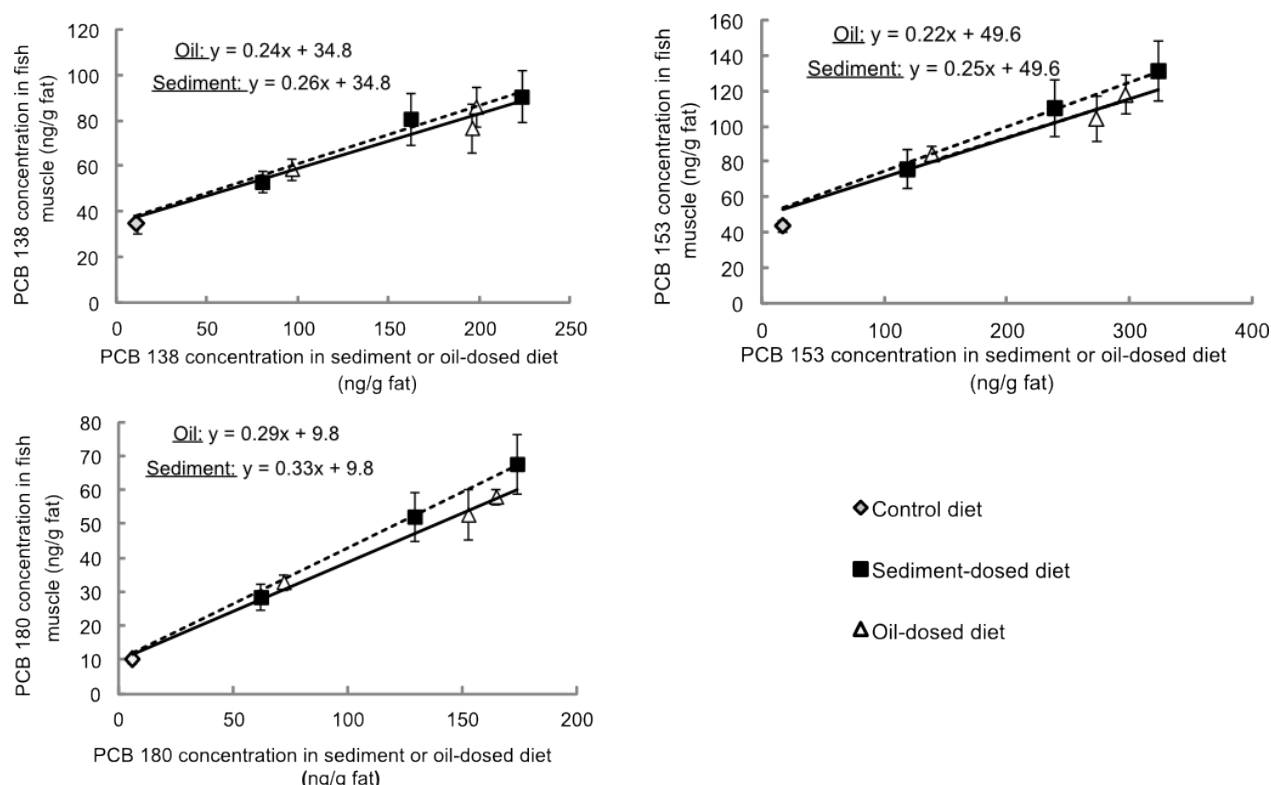


Figure 6.2. Dose-response relationships between PCB concentrations in muscle (in ng/g fat) and the amounts of PCBs ingested via sediment or oil-dosed diets (ng/g fat). Linear models are calculated from the parameters presented in Table 6.4. for oil-dosed diets (continuous line) and sediment-dosed diets (dashed line). Error bars represent standard deviations ($n-1$) from the mean ($n=3$).

The data were analyzed as described by Littell et al. (1997). It involved a one-way analysis of covariance using the General Linear Model (GLM) (SAS, version 9.1, SAS Institute). First, the assumptions (i.e., linearity of the dose-response curves for both contaminating matrices and equality of intercepts for the two lines) necessary for the validity of the slope ratio assay were tested. After validation of these assumptions, the contaminant concentrations in muscle were plotted against their corresponding dietary content for both oil and sediment-dosed diets. The value of the common intercept was compared to the PCB concentration measured in the control group. In case of a significant difference between the slopes of the linear responses for canola oil and sediment, relative bioavailability was calculated as the ratio of both slopes.

VI. 4. Results and discussion

VI. 4. 1. Contaminating matrices and experimental diets

The black carbon content as a fraction of total organic carbon was 8.8% which is consistent with data from Cornelissen et al., 2005 who measured a median of 9% for more than 300 sediments.

Mean concentrations $\pm$ standard deviations (n-1) of PCB 138, 153 and 180 in the sediment were respectively 109.1 ± 10.1 , 186.5 ± 16.1 and 85.1 ± 7.8 ng/g dw. The concentrations were much higher than those reported for sites located in the same region but unexposed to direct industrial contamination such as dam ponds (0.8 ± 0.2 , 1.3 ± 1.2 , and 0.4 ± 0.1 ng/g dw for PCB 138, 153, and 180, respectively, Thomas et al., 2012). The concentrations were higher than values observed in rivers located in densely populated areas as for example in the Orge River (France), a tributary of the Seine River (16.6 , 19.2 , and 14.1 ng/g dw for PCB 138, 153, and 180, respectively, Teil et al., 2012). The main congener measured in the collected sediment was PCB 153 which is consistent with the literature (Thomas et al., 2012; Teil et al., 2012).

The concentrations of congeners 138, 153, and 180 in the control diet were 0.8, 1.3, and 0.4 ng/g dw, respectively. The concentrations of PCB 153 in the contaminated diets were 8.6 (level 1), 18.6 (level 2), and 25.2 (level 3) ng/g dw for the sediment-dosed diets and 9.9 (level 1), 18.8 (level 2), and 22.8 (level 3) ng/g dw for the oil-dosed diets. Relatively low PCB levels (at least 7 times lower than the lowest concentration in the contaminated diets) were measured in the control diet. The presence of PCBs in the control diet was mostly due to the use of fish oil for the formulation of the commercial feed (Easton et al., 2002; Mac et al., 1979). As expected, distribution of individual congeners expressed as a percentage of PCB 153 was similar among the different contaminated feed types (Table 6.2).

VI. 4. 2. Fish performance

No mortality and effects on growth were observed during the experiment. The average final biomass per tank was 309 ± 21 g and 317 ± 21 g for carp fed with the oil-dosed diets and the sediment-dosed diets, respectively. The arithmetic means $\pm$ standard deviation (n-1) of growth rates per tank were 7.7 ± 1.1 g/day for carp fed with the oil-dosed diets and 8.1 ± 1.0 g/day for carp fed with the sediment-dosed diets. No significant effects on growth rates were observed among contaminating matrices or doses. These results are in accordance with the short duration of our experiment and previous findings. The daily feed ingestion was 40 g/kg fish. During the exposure period, the daily ingestion of PCBs supplied by the contaminated diets ranged between 232 (level 1) and 696 (level 3) ng/kg fish for PCB 138 and between 344 and 1008 ng/kg fish for PCB 153. During a 30-day experiment, Fisk et al. (1998) exposed juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to 2640 ng/kg fish of PCB 138 and 1860 ng/kg

fish of PCB 153 through diet. They observed no significant differences in growth rates between the control and the exposed groups although the mortality was higher in groups fed the contaminated diets.

VI. 4. 3. Dose-response curves

First, muscle concentrations were plotted against feed concentrations for the individual PCB congeners (Figure 6.2). The results indicate that PCB concentrations in muscle increase linearly with dietary concentrations for the tested concentrations, whatever the congener or matrix.

The hypotheses necessary for a relevant comparison of slopes were checked as previously mentioned (Litell et al., 1997). The results of the tests that were used to determine if the assumptions were reasonably met are presented in Table 6.3. For each contaminating matrix (i.e., canola oil or sediment), the response was not quadratic (Ingested PCB $\times$ Ingested PCB (matrix), p value > 0.10). The dose-response curves proved to be linear for each contaminating matrix (Ingested PCB, p value < 0.001). This linearity suggests that the absorption rate and the elimination rate were independent of the dose ingested which is consistent with the short exposure duration and low levels of exposure. The linear response to increasing levels of ingested PCB is of primary importance because it avoids bias in relative bioavailability calculation (Budinsky et al., 2008).

Table 6.3. Statistical parameters associated with the linear response of the PCB congener concentrations in muscle (ng/g fat) to the PCB congener concentrations in experimental diets (ng/g fat) originating from contaminated oil or sediment presented in Figure 6.2.

	Control group (ng/g fat)	Intercept ^a		Ingested PCB (ng/g fat) ^a				Ingested PCB × matrix ^b	R ² ^c
				Oil-dosed diet		Sediment-dosed diet			
		Parameter	<i>p</i> value	Parameter	<i>p</i> value	Parameter	<i>p</i> value	<i>p</i> value	
PCB 138	30.8	34.8	0.0001	0.24	<0.0001	0.26	<0.0001	NS	0.73
PCB 153	40.8	49.6	<0.0001	0.22	<0.0001	0.25	<0.0001	NS	0.75
PCB 180	10.5	9.8	0.0251	0.29	<0.0001	0.33	<0.0001	NS	0.88

^a The equation is PCB concentration in muscle (ng/g fat) = $a \times$ ingested PCB from oil-dosed diets (ng/g fat) + $b \times$ ingested PCB from sediment-dosed diet (ng/g fat) + intercept

^b If p value is significant, the two slopes are significantly different and relative bioavailability differs from 1

^c Coefficients of determination of the models

Finally, coefficients of determination (R^2) and parameters of the model including data on both matrices were compared. The R^2 values were high, the lowest value exceeding 0.73. The parameters for the fitted curves are presented in Figure 6.2 and Table 6.3. The intercepts adjusted for the two lines were not significantly different (matrix, p value > 0.10). The intercepts were close to the

concentrations of PCBs measured in the muscle of fish fed with the control diet. Indeed, the intercepts of the two lines for PCB 138, 153, and 180 were respectively 34.8, 49.6, and 9.8 ng/g fat and were very close to the mean concentrations $\pm$ standard deviation ($n=1$) in the muscle of the control group: 34.7 ± 4.3 , 43.5 ± 3.0 , and 10.4 ± 1.2 ng/g fat, respectively.

VI. 4. 4. Relative bioavailability

The slopes of the two lines (canola oil vs sediment) could not be differentiated (Ingested PCB $\times$ matrix, p value > 0.1) indicating that relative bioavailability could not be differentiated from 1. For carp fed PCB-contaminated sediment and PCB-spiked oil, PCBs sorbed to sediment was 100% as available as PCBs in canola oil.

To our knowledge, this is the only study dealing with the relative bioavailability of PCBs in sediment ingested by fish. In terrestrial animals, the relative bioavailability of hydrophobic organic compounds bound to soil seems to depend on the animal species. In rats, no decrease in PCB bioavailability was detected whatever the organic carbon content (0.5 to 2.9%) of the ingested soils (Pu et al., 2006). In hens, no decrease in PCB bioavailability was observed between contaminated soil (1.2% organic matter) and oil (Fournier et al., 2012). However, with the same soil (Fournier et al., 2012), a significant reduction in bioavailability (between 36 and 73%, depending on the PCB congener) was observed in goats when compared to oil (Feidt et al., 2013). Specific differences in digestive characteristics among species may explain the higher capacities of hens (*vs* goats) to extract PCBs from ingested soil. Our study indicates that the PCBs of the contaminated sediment we studied were as bioavailable as those spiked into canola oil for absorption by juvenile common carp.

VI. 4. 5. Environmental implications

Despite the fact that they are not located at the top of the food chain, common carp (*Cyprinus carpio*) and barbel (*Barbus barbus*) are often significantly more contaminated than pelagic fish such as the European perch (*Perca fluviatilis*) or the northern pike (*Esox lucius*) located higher in the food chain (Babut et al., 2013; Stahl et al., 2009).

Uptake of PCBs in carp can be explained by (1) gill absorption from the dissolved phase, (2) dermal absorption, (3) dietary absorption of prey and plant material, (4) dietary absorption of sediment and more specifically organic matter. To explain the high levels of contamination measured in benthic-feeding fish, the carp's foraging in the sediment for food are often pointed out with no prevalence of a particular uptake route. The bioturbation (i.e., the process of particle reworking and pore water mixing by organisms) caused when carp sift could release sediment-bound PCBs to the dissolved phase making them available for gill uptake. Dermal absorption may be a significant route of exposure considering carp bury themselves in the bottom sediment from winter.

The current study demonstrated that in the gastrointestinal tract of common carp, the bioavailability of PCBs in sediment was equal to the bioavailability of PCBs in canola oil suggesting sediment-bound PCBs were not resistant to gut fluids. However, the amount of sediment ingested by common carp and therefore its contribution to the overall PCB burden differs widely between ecosystems. The direct uptake of PCBs via the ingestion of large quantities of sediment together with food is generally not taken into account in suggested bioaccumulation models for hydrophobic organic chemicals (Arnot et Gobas, 2004; Thomann, 1989), implying they may be less suitable for bottom-feeding fish.

VI. 5. Conclusion

The present study has examined the relative bioavailability of sediment-bound PCBs when compared to the bioavailability of PCBs carried by canola oil. According to our results, the entire pool of PCBs in the studied sediment seems to be available for uptake through the gastrointestinal tract of the common carp. Sediment did not retain PCBs that were available for carp uptake. As it can be hypothesized that soil properties (e.g., organic content and sediment age) could affect PCB bioavailability, the experiment should be repeated with contaminated sediment of various ages and black carbon contents. To evaluate the contribution of sediment ingestion to the accumulation of PCBs measured in benthic species, the amount of sediment ingested should be investigated in various aquatic ecosystems.

VI. 6. Acknowledgments

The authors are grateful to the "Agence de l'Eau Rhin-Meuse", the "Conseil Général de Moselle", the "Région Lorraine", and the "Zone Atelier Moselle" for their financial support to this project. We sincerely thank F. Qin, A. Iuretig and Y. Ledoré for their work.

Chapitre VII

Conclusion générale

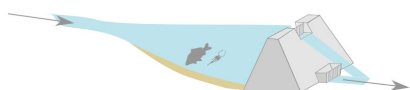
Chapitre I Introduction générale

Chapitre II Synthèse bibliographique

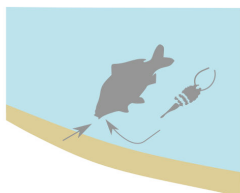
1. Les étangs de pisciculture: un réceptacle de pollution



2. Rôle potentiel des étangs dans la réduction de la pollution de l'eau

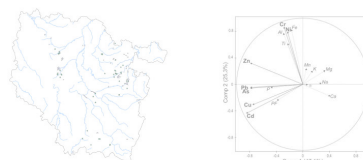


3. Contamination du poisson d'étang



Chapitre III

Evaluation de la contamination du
compartiment sédimentaire
des étangs en éléments traces



Chapitre IV

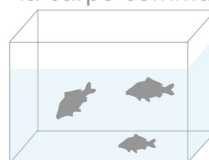
Rôle des étangs de barrage
dans l'atténuation des concentrations
en pesticides et du risque
de toxicité associé

Chapitre V

Rôle des étangs de barrage dans
la réduction des flux de pesticides

Chapitre VI

Biodisponibilité relative des PCB
présents dans un sédiment chez
la carpe commune



Chapitre VII Conclusion générale

VII. 1. Rappel des principaux résultats obtenus

VII. 1. 1. Présence des micropolluants dans les étangs piscicoles en têtes de bassins versants

Les **pollutions diffuses** sont un facteur majeur de dégradation des milieux aquatiques. Ceci est particulièrement vrai dans les **têtes de bassins versants** qui sont les zones à la fois les plus vulnérables et les plus nécessaires à la qualité globale de l'eau. Les polluants présents sur les têtes de bassins versants d'étangs ont principalement une **origine agricole** avec des teneurs en pesticides (Chapitre IV; Lazartigues, 2010) et en nutriments (Banas, 2001) présentant ponctuellement un risque pour les organismes aquatiques. Les éléments traces (ET) ne semblent présenter un risque que dans les étangs de la Vôge, zone de production piscicole mineure en comparaison du Plateau Lorrain ou de la Woëvre (Chapitre III). Par conséquent, les micropolluants (*e.g.*, pesticides) et macropolluants (*e.g.*, nutriments) d'origine agricole constituent une priorité dans le cadre de travaux de recherche sur les étangs piscicoles. La présence de micropolluants émergents tels que les produits pharmaceutiques pourrait également être évaluée dans un cadre prospectif. La principale difficulté de l'évaluation de l'état de contamination réel des étangs réside dans la **dynamique spatiale et temporelle** des concentrations et des flux de micropolluants, eux-même fonction des variations du climat, de la végétation ou des pratiques agricoles sur le bassin versant.

Dans le cadre de l'évaluation de la contamination des étangs (n=45) par les ET, nous avons ainsi eu recours à des prélèvements de sédiments. Nous avons pu mettre en évidence un **gradient amont/aval** des teneurs en matière organique et carbonates (perte au feu) du sédiment. Cette zonation spatiale de la nature des sédiments en étangs était déjà observée par Banas (2001) et laissait présager d'une hétérogénéité de la capacité des sédiments à accumuler les contaminants ayant une forte affinité pour la matière organique. Nos travaux, bien qu'ayant confirmé l'hétérogénéité de la nature des particules sédimentaires n'ont pas conduit à mettre en évidence une forte variabilité spatiale de la contamination par les ET potentiellement préoccupants. Nous avons cependant montré qu'à l'échelle du territoire lorrain, la variabilité inter-étang de la teneur en ET des sédiments étaient bien plus élevée que la variabilité intra-étang. Ces résultats permettent alors de constater qu'à l'échelle du territoire régional, l'appréciation globale de la contamination des étangs par les ET peut s'appuyer sur l'analyses d'échantillons moyens de sédiments. L'évaluation du rôle des étangs (n=3) sur la dynamique des pesticides a également permis de mettre en évidence un gradient amont/aval. La présence de parcelles agricoles adjacentes à l'étang doit cependant également contribuer à la variabilité spatiale intra-étang des teneurs en pesticides dissous (Lazartigues, 2010).

Etant donné la **variabilité temporelle** des apports du bassin versant il faut avoir recours à des intégrateurs temporels pour évaluer la contamination du milieu. Dans le cadre de l'évaluation de la

contamination des étangs par les ET, nous avons ainsi eu recours à des prélèvements de sédiments, qui sont régulièrement déposés et remis en suspension dans l'étang. Pour les pesticides, molécules d'avantage hydrophiles et donc présentes sous forme dissoutes, d'autres méthodes devraient être utilisées. Nous avons cependant pu mettre en évidence des périodes (mai à juin et septembre à novembre) pendant lesquelles les concentrations en pesticides et les flux mesurés sont les plus importants.

Enfin, les relations entre présence des micropolluants et caractéristiques du bassin versant n'ont pas pu être mises en évidence dans le cadre de l'étude sur les ET (Chapitre III). Il apparaît que l'évaluation de la contamination d'un grand nombre d'étang (n=45), bien que permettant d'identifier les étangs et les micropolluants potentiellement préoccupants, ne nous a pas permis d'identifier l'origine et les processus responsables de l'enrichissement des sédiments.

VII. 1. 2. Rôle des étangs dans la régulation de la qualité de l'eau

L'objectif principal de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) est de permettre à l'ensemble des milieux aquatiques de conserver ou de retrouver un « **bon état** » **écologique**, c'est-à-dire un état bien plus proche de celui qu'ils devraient avoir si l'homme ne les avait pas perturbés. Ce bon état prend en considération l'état chimique et biologique du milieu, mais également son état morphologique. En conséquence, la question des effacements d'ouvrage (barrages, seuils) est très présente dans les réflexions sur le retour au bon état écologique.

Dans le cadre de ce travail de recherche, le suivi de trois étangs de barrage a été réalisé pendant un an afin d'évaluer leur rôle dans la dynamique amont/aval des pesticides. Les étangs contribuent à la réduction des pics de concentration et du risque de toxicité associé (Chapitre IV). Ils contribuent également à la réduction des flux de pesticides (Chapitre V).

Afin d'améliorer l'évaluation des performances de traitement des pollutions diffuses d'origine agricole, les dispositifs expérimentaux mis en place pourraient être modifiés pour mieux appréhender la dynamique spatiale et temporelle des concentrations et des flux de micropolluants dans les eaux. Des perspectives d'amélioration sont proposées dans les paragraphes suivants.

VII. 1. 3. Bioaccumulation des micropolluants dans le poisson d'étang

Les processus d'exposition des poissons aux micropolluants ont été évalués par des expérimentations en laboratoire (Chapitre VI). En effet, les micropolluants potentiellement bioaccumulables dans les organismes aquatiques (PCB, pesticides organochlorés, Hg) présentent des teneurs dans le poisson d'étang qui sont faibles d'après les données obtenues jusque là (Thomas et al., 2010). Seuls les pesticides sont présents à des teneurs largement supérieures aux limites de quantification dans le poisson d'étang (Lazartigues, 2010). Ces substances ne sont cependant pas réglementées dans la chair

de poisson destiné à la consommation humaine (Règlement CE n°1881/2006). Si la présence des micropolluants en têtes de bassins versants ne semble pas mettre en danger la santé du consommateur, ceux-ci pourraient avoir une influence sur la productivité de l'écosystème "étang".

Les approches utilisés dans le cadre de ce travail posent les questions (1) du choix des échelles spatiale et temporelle ; (2) des méthodes d'évaluation de la qualité du milieu : quoi mesurer ? une concentration ? un flux ? un effet ? ; comment les mesurer ? . (3) Ce travail de recherche a permis d'avoir une meilleure compréhension du rôle de l'étang dans la dynamique des micropolluants en têtes de bassins. Des pistes de recherche pour améliorer cette compréhension sont proposées.

VII. 2. Traiter la problématique du rôle des étangs à la bonne échelle spatiale et temporelle

VII. 2. 1. L'étang et les échelles spatiales : un plan d'eau en relation étroite avec son bassin versant

L'étang est en étroite relation avec son bassin d'alimentation bien qu'une certaine autonomie puisse se développer en fonction des conditions environnementales (Figure 7.1). L'étang ne peut donc pas être dissocié de son **bassin versant**. L'évaluation du rôle de l'étang dans la dynamique des micropolluants nécessite donc une réflexion sur l'ensemble de la partie amont du bassin versant pour caractériser les **écoulements entrants**. Les étangs de barrage lorrains occupent 4 % de leur bassin versant en moyenne, contrairement aux zones humides artificielles qui occupent 0,1 à 1% de leur bassin versant. Par conséquent, les **apports par ruissellement direct** dans l'étang, sans passer par les tributaires principaux, peuvent être importants selon la configuration du site (Figure 7.2).

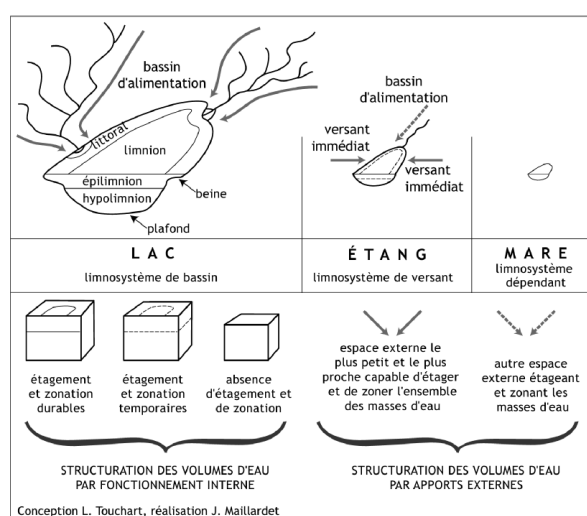


Figure 7.1. Définition de l'étang en fonction de ses échelles spatiales. L'étang est en relation étroite avec son bassin versant bien qu'une certaine autonomie puisse se développer à l'échelle de quelques jours (Touchart, 2007).

La non prise en compte des apports par ruissellement direct induit un biais dans l'étude du rôle de l'étang sur les flux de pesticides. En effet, en basant l'estimation des flux entrants (E) sur les seules analyses (débits et concentrations) réalisées dans le tributaire principal, les flux entrants par précipitations directes sur le plan d'eau ou par ruissellement depuis les parcelles localisées autour de l'étang sont négligés. Les flux sortants (S) étant estimés au niveau de l'unique exutoire, ils représentent bien l'ensemble des rejets (exclusions faite des fuites sous-terraines mais limitées sur substrat argileux et aux exports par le biais des récoltes de poissons, de végétaux et de sédiments curés). Par conséquent, estimer le bilan Entrée-Sortie de l'étang en ne comptabilisant que les flux entrants au niveau du tributaire conduit à minorer la rétention de contaminants au niveau de l'étang. Ce biais est donc à prendre en considération dans l'interprétation de nos résultats qui s'avèrent être le reflet *a minima* de la réduction des flux de contaminants en aval des étangs. D'autre part, pour certains étangs, notamment en Forêt de la Reine (Meuse), les étangs sont alimentés par de nombreux ruisseaux intermittents et il est difficile de distinguer un ou plusieurs tributaires principaux. La comparaison des taux de rétention des contaminants observés sur les étangs avec ceux mesurés sur des zones humides artificielles destinées à réduire le transfert de contaminants doit prendre en considération que dans ces derniers, les apports non pris en compte dans le bilan (*i.e.*, précipitation directes, ruissellement limité aux talus de l'ouvrage de remédiation) sont faibles. Selon l'importance des apports latéraux, le bilan de rétention dans les plans d'eau est alors très nettement minoré en étangs alors qu'il s'avère représentatif du bilan réel en zones humides artificielles. Pour prendre en compte cette spécificité des étangs, plusieurs méthodes peuvent être envisagées :

- (1) Une première solution consiste à injecter le micropolluant dans le tributaire en amont de l'étang en ayant pris soin que le micropolluant étudié n'ait pas été épandu sur le bassin versant. Il s'en suivrait un échantillonnage intense pendant la période qui suit l'injection (Moore et al., 2009 ; Lizotte et al., 2009). Cette approche présente deux inconvénients, d'une part parce que se pose la question de son extrapolation aux conditions réelles (choix d'une substance qui n'est pas appliqué sur le bassin versant ; concentration et forme du micropolluant injecté), d'autre part parce qu'il semble peu indiqué d'injecter directement des pesticides dans des étangs qui sont destinés à la production de poisson et souvent considérés comme des sites sensibles pour la biodiversité.
- (2) Une deuxième solution pourrait consister à aménager un fossé autour de l'étang qui empêcherait l'entrée des pesticides par ruissellement direct. Se pose la question du dimensionnement du fossé qui doit pouvoir détourner les crues les plus importantes sans débordement vers l'étang. D'autre part, cette méthode n'empêche pas les écoulements de subsurface, et notamment l'arrivée de drains artificiels à proximité immédiate de l'étang.
- (3) Les deux méthodes décrites ci-dessus présentent l'inconvénient de ne prendre en compte que les entrées issues du tributaire. Or les apports par ruissellement direct pourraient subir des processus différents de ceux issus du tributaire principal. Une autre solution consisterait dès lors à mettre en

place un « étang expérimental » où les apports issus des versants immédiats sont pris en compte. Cette méthode nécessite cependant une quantité d'équipement et d'analyse bien supérieure puisqu'il faudrait surveiller les eaux de ruissellement issues de chaque parcelle.

(4) Une autre approche pourrait consister à ne plus considérer l'étang comme une « boîte noire » mais à considérer le système « étang-bassin versant » comme une « boîte noire ». En effet, l'échelle du bassin versant représente une échelle fondamentale car c'est à ce niveau qu'agissent les variables de contrôle de la dynamique des micropolluants : sources de micropolluants, évolution de l'occupation du sol modifiant les flux hydriques. Ainsi, les mesures de concentrations et de flux ne seraient faites qu'à l'exutoire du bassin versant de plusieurs cours d'eau, avec ou sans étang. Les concentrations et les flux issus de ces bassins versants seraient comparés et mise en relation avec les caractéristiques des bassins versants. La difficulté principale de la comparaison des différents bassins versants avec ou sans étang réside effectivement dans l'hétérogénéité des bassins versants. De plus, cette approche ne permettrait pas de discriminer les variations de flux et de concentrations imputables au couple bassin versant-étang ou bien au seul étang.

(5) Enfin, il serait possible de comparer le même ruisseau avec ou sans étang. Ceci est envisageable par la réalisation d'un suivi avant et après effacement de l'étang pendant plusieurs années et en supposant une faible variabilité inter-annuelle des pratiques sur le bassin versant et des conditions météorologiques.

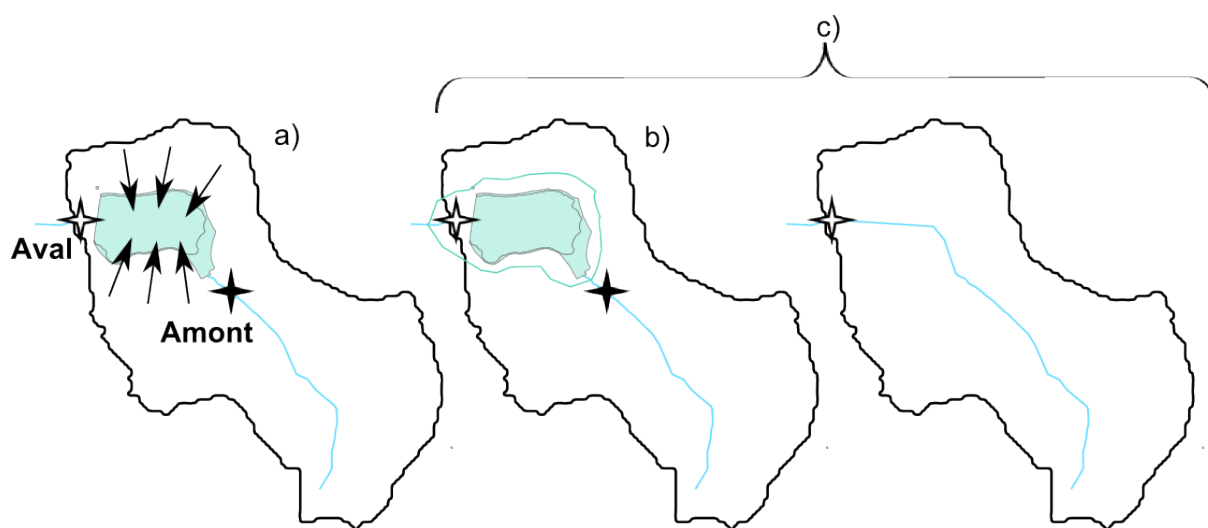


Figure 7.2. Différentes approches pour évaluer le rôle des étangs dans l'atténuation de la pollution. a) l'approche « boîte noire » appliquée aux étangs, les apports par ruissellement direct ne sont pas mesurés ; b) mise en place d'un fossé autour de l'étang pour limiter le ruissellement direct; c) l'approche « boîte noire » appliquée au système étang-bassin versant.

En cours d'eau, même si les échanges transversaux et verticaux de matière et d'énergie participent au fonctionnement écologique de l'écosystème lotique, la dimension longitudinale et la propagation des flux de l'amont vers l'aval s'avèrent dominantes. Les étangs se différencient des eaux courantes par un temps de renouvellement de leurs eaux plus élevé qui entraîne une rupture du flux. Touchart (2007) notait cependant qu'en étang, contrairement aux lacs, les flux restent généralement dirigés de l'amont

vers l'exutoire (Touchart, 2007). Dans le cadre de l'étude de l'influence des étangs sur les concentrations et les flux de pesticides, ce gradient amont/aval a pu être mis en évidence. La variabilité latérale de l'exposition des étangs aux pesticides ne doit cependant pas être occultée en lien avec les apports par ruissellement de surface ou de sub-surface issus de parcelles traitées.

VII. 2. 2. L'étang et les échelles temporelles : des cycles saisonniers associés à des variations irrégulières et temporaires

Les systèmes aquatiques sont en constante **évolution**. Ainsi, le débit et la qualité de l'eau varient en fonction de cycles qui peuvent être journaliers, inter-journaliers, saisonniers et/ou annuels. Le fonctionnement des étangs peut donc être déterminé à différentes échelles.

Les variations **journalières** (ou nyctémérales) peuvent affecter la luminosité, la température et la quantité d'oxygène dissous. Les variations **inter-journalières** sont caractéristiques des étangs. En effet, contrairement aux gradients lacustres qui sont durables, ou aux mares qui ont des temps de réponse rapides en lien avec leur faible volume d'eau, en étang, une structuration irrégulière et temporaire des masses d'eau peut avoir lieu à l'échelle de quelques jours (Touchart, 2007). L'influence des variations **journalières** sur les concentrations et les flux en Cu a été étudiée par Banas et al. (2010) dans un bassin de rétention des eaux pluviales dans un vignoble champenois. Ils ont pu mettre en évidence que la vitesse du vent pouvait expliquer 70% de la variabilité des concentrations en Cu dissous. En étangs piscicoles, Banas (2001) a pu mettre en évidence l'importance de la vidange dans le relargage de matières en suspension et de nutriments depuis l'étang. Dans notre étude sur les pesticides, l'épisode de vidange n'est pas une étape critique concernant le relargage de pesticides dissous. En revanche, il est possible que la vidange ait contribué au relargage des micropolluants sous forme particulaire.

Les variations **saisonnnières** touchent pratiquement tous les éléments abiotiques (*e.g.*, débit, turbidité, concentrations en nutriments) et biotiques (*e.g.*, développement de la végétation) qui peuvent avoir une influence sur le transfert des micropolluants à l'échelle du bassin versant et sur la dissipation des micropolluants en étang. Cette variabilité saisonnière doit également être prise en considération afin d'être juxtaposée à la saisonnalité des apports de micropolluants largement dépendants des pratiques agricoles sur le bassin versant ainsi que des conditions météorologiques. Dans le cadre de l'évaluation du rôle des étangs dans la dynamique des pesticides, l'échelle annuelle semble appropriée étant donné la saisonnalité des pratiques agricoles sur le bassin versant mais également des pratiques piscicoles (vidange tous les ans ou tous les deux ans). Nous avons ainsi pu mettre en évidence des périodes (mai à juin et septembre à novembre) pendant lesquelles les concentrations en pesticides et les flux mesurés sont les plus importants. La réalisation de ce travail sur plusieurs cycles piscicoles permettrait d'évaluer l'influence des variations inter et intra-annuelles du rôle de l'étang.

Dans le cadre de l'évaluation de l'exposition des étangs aux micropolluants, les apports issus des **tributaires principaux et des versants immédiats** doivent être pris en compte. La multiplication des zones d'échantillonnage en amont de l'étang ou dans l'étang sera fonction de l'hétérogénéité des parcelles localisées autour de l'étang. Associée au suivi des concentrations et des flux de micropolluants sur un **cycle piscicole**, cette stratégie d'échantillonnage permettrait de réaliser un bilan de masse et d'évaluer les performances de traitement des étangs. La compréhension des processus de dissipation ou l'évaluation de l'exposition aux pesticides en étang devrait cependant se focaliser sur des périodes plus courtes (mai à juin et septembre à novembre).

VII. 3. Méthodes d'évaluation du rôle des étangs sur la qualité de l'eau

Un **système**⁶ aquatique est un système complexe, c'est-à-dire constitué d'un très grand nombre d'**éléments en interaction** et caractérisé par le fait que les relations entre les éléments déterminent tout autant son fonctionnement que les éléments constitutifs eux-mêmes.

Dans les systèmes aquatiques, les micropolluants se répartissent généralement entre trois **fractions** : dissoute, particulaire et bioaccumulée (Table 7.1). L'évaluation des fractions **dissoutes et particulaires** consiste à décrire les différentes formes **chimiques** sous lesquelles se trouve le micropolluant. L'évaluation de la fraction **bioaccumulée** consiste à mesurer la concentration d'un micropolluant accumulé dans un **organisme**.

Table 7.1. Séparations physiques, chimiques et biologiques des micropolluants au sein des systèmes aquatiques.

Fraction	Sous-fraction
Dissoute (<0,45 µm) <i>Séparation physique : filtration à 0,45 µm</i>	Acide humique Acide fulvique
Lié aux particules en suspension <i>Fraction comprise entre 0,45 µm et 2 mm</i>	Matière organique/Débris Oxydes de fer Oxydes de manganèse Argiles Carbonates Bactéries Phytoplancton
Bioaccumulée	Par famille Par espèce Par individu Par organe

Dans le cadre de l'étude du rôle des étangs sur la dynamique des micropolluants, seules les fractions abiotiques ont été étudiées. (1) La pertinence de la stratégie d'échantillonnage mise en place est

⁶ Un système est constitué d'un ensemble d'éléments en interaction localisés dans un certain domaine de l'espace. Le système est donc caractérisé par ses limites, ses éléments constitutifs et leurs interactions.

discutée et des voies d'amélioration sont proposées. (2) La prise en compte d'organismes vivants est discutée.

VII. 3. 1. Etude des compartiments abiotiques

Dans le cadre de l'évaluation du rôle des étangs sur les concentrations et les flux de pesticides, nous sommes intéressés à la fraction **dissoute**. En effet, la phase dissoute serait la forme majoritaire du transfert des pesticides dans les eaux de ruissellement (Louchart, 1999 ; Wauchope, 1978) et c'est cette fraction qui est prise en considération dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau mais aussi dans la majorité des études auxquels nos résultats sont comparés (Passeport et al., 2013 ; Tournebize et al., 2013). Cependant, Lazartigues et al., (2013a) ont mis en évidence des concentrations en certains pesticides (jusqu'à 56,4 µg/kg sédiment sec pour l'isoproturon) non négligeables dans le sédiment d'étang. En fonction des propriétés physico-chimiques du pesticide considéré et des conditions qui règnent dans l'étang (*e.g.*, temps de rétention hydraulique, importance de la végétation, teneur en matière organique du sédiment), la **fraction particulaire** pourrait représenter une fraction non négligeable du transport des pesticides à l'aval des étangs. Afin d'évaluer le rôle de l'étang sur la quantité et la forme (*i.e.*, dissous/particulaire) des pesticides transportés dans les cours d'eau, il serait nécessaire de prendre en compte ces deux fractions (Maillard et al., 2011). Ceci est d'autant plus vrai pour les ET, pour une large part transportés en association avec les matières en suspension (Miller et al., 2003). Cela permettrait d'évaluer la part des micropolluants qui est durablement stockée dans l'étang. Dans le cadre de l'évaluation de la **toxicité** des micropolluants, c'est également la fraction dissoute qui est considérée comme pertinente (pour les ET : Anderson et al., 1978 ; Campbell, 1995 ; Morel 1983 ; pour les micropolluants organiques : Gourlay-Francé et al., 2010). Cependant, la phase particulaire peut contribuer à la charge en micropolluants mesurés dans les organismes vivants par voie orale lors de l'ingestion de sédiment contaminé. Enfin, la prise en compte des **produits de dégradation** des pesticides permettrait d'apporter une information supplémentaire sur l'importance de la dégradation (biotique ou abiotique) des micropolluants organiques. Dans le cadre de l'étude du rôle de l'étang sur la toxicité des micropolluants, la question de la prise en compte des produits de dégradation est d'autant plus légitime que certains métabolites sont plus toxiques que leurs « molécules mères » [exemple du 3,4 dichloroaniline comparé au diuron dont les CE50⁷ (concentration efficace médiane) sont respectivement de 0,49 et 68 mg/L].

La **stratégie** mise en place lors de l'évaluation du rôle de l'étang sur les concentrations et les flux de pesticides consistait à mesurer les concentrations en pesticides dans deux échantillons par mois. Un échantillon était le résultat de 24 prélèvements (1 par heure) réalisés sur la journée à l'aide d'un

⁷ Pour rappel, concentration d'un polluant qui cause un effet toxique donné chez 50% des individus exposés après un temps d'exposition normalisé, par exemple 24 heures.

préleveur automatique. L'initiation du prélèvement pouvait être commandée par seuil de hauteur d'eau. La stratégie d'échantillonnage mise en place n'était pas en parfaite adéquation avec la réalisation d'un bilan entrée-sortie des **flux** de pesticides. La réalisation d'un prélèvement asservi au débit semble plus adaptée car l'eau est échantillonnée plus souvent que pour un échantillonnage discret et la concentration du prélèvement composite reflète bien la concentration moyenne de l'écoulement. D'un point de vue pratique, la réalisation d'un prélèvement asservi au débit nécessite cependant un suivi hydrologique préalablement à l'installation de la station. D'autre part, ce type d'échantillonnage nécessite une source de courant pour la réfrigération (et donc la conservation) des prélèvements. Cette stratégie de suivi a un coût important difficilement envisageable sur une longue période. C'est pourquoi il peut être intéressant d'étudier des stratégies « **intégratives** » d'échantillonnage tels que les échantillonneurs passifs pour l'évaluation des concentrations moyennes. Cependant, les conditions hydrodynamiques (qui peuvent être très variées en amont et en aval de l'étang) influent sur la réponse des échantillonneurs passifs. L'utilisation de ces nouveaux outils intégratifs nécessite par conséquent de calibrer parfaitement la réponse de ces échantillonneurs à la gamme de conditions hydrologiques susceptibles d'être rencontrées en amont et en aval des étangs. De plus, la plupart de ces dispositifs ont été mis au point pour mimer les membranes biologiques et leur utilisation pour la mesure de flux est peu fréquente (Page et al., 2010). L'évaluation de l'impact de l'étang sur la **toxicité potentielle** des pesticides nécessite d'évaluer le triplet « concentration – durée – fréquence », ce qui suppose de cibler plus particulièrement les **crues en périodes d'application** qui transportent la plus grande partie du flux annuel. Ce type d'étude nécessite d'avoir un asservissement du prélèvement au débit ou à la hauteur d'eau. Certains chercheurs utilisent de simples bouteilles en verre ayant un tube de faible diamètre pour ouverture. Ces bouteilles sont positionnées dans les cours d'eau de telle manière que le remplissage ait lieu pour une certaine hauteur d'eau (Rasmussen et al., 2011). Le suivi annuel a permis de mettre en évidence des périodes critiques pour le milieu aquatique qui correspondent aux périodes d'application des pesticides. Une compréhension plus fine des relations entre débit et concentrations, mais aussi une meilleure estimation des flux pourrait être envisagée en ciblant les prochaines études sur les périodes d'intérêt mises en évidence dans le cadre de ce travail.

En résumé, en vue de l'évaluation du rôle des étangs sur la concentration et la toxicité des micropolluants il est préférable d'avoir deux types d'échantillonnage : (1) un asservissement au débit pour la mesure des flux et (2) un asservissement à une variable externe (dépassement d'un seuil de hauteur d'eau, de débit, de turbidité ou de conductivité) pour évaluer la dynamique des concentrations en micropolluants. Dans le cadre de l'évaluation de l'exposition des étangs aux micropolluants, il est préférable (1) de cibler les périodes de traitement et (2) d'utiliser des intégrateurs temporels sur la période de traitement.

VII. 3. 2. Etude des compartiments biotiques

Si la dynamique des flux et des concentrations en micropolluants peut être modifiée par la présence d'un barrage, il en est de même pour les systèmes vivants qui s'organisent en amont et en aval des étangs. La qualité physico-chimique de l'eau ne constitue en effet que l'un des aspects de la qualité d'un milieu aquatique. Ainsi, une évaluation fiable du rôle des étangs sur les effets toxiques des micropolluants consisterait à coupler un suivi des concentrations en micropolluants potentiellement présents dans le milieu avec l'utilisation **d'organismes vivants *in situ***.

Il ne s'agit pas de développer ici les nombreuses approches possibles pour évaluer l'effet des micropolluants sur les organismes ou les communautés. Les réponses mesurées peuvent être la teneur en micropolluants dans l'organisme (biointégrateur), les effets toxiques à l'échelle moléculaire, cellulaire, de l'organisme ou des communautés. Les **biomarqueurs** sont des paramètres biochimiques, cellulaires, physiologiques ou comportementaux qui peuvent être mesurés dans les tissus ou les fluides d'un organisme ou sur l'organisme entier, pour mettre en évidence l'exposition à, ou les effets, d'un ou plusieurs contaminants (Depledge, 1994). Brièvement, les principales contraintes qui peuvent être soulevées sont (1) le caractère « bioaccumulable » des micropolluants (*e.g.*, les pesticides, fortement hydrophiles, ont une faible tendance à s'accumuler dans les organismes) ; (2) la variabilité des milieux qui peut brouiller le signal obtenu par la mesure directe des teneurs en micropolluants ou les effets mesurés ; (3) la calibration entre la présence de biomarqueurs et des effets toxiques. Force est de constater que les relations entre teneurs en micropolluants et effets toxiques sont un champ d'étude encore trop largement méconnu.

VII. 4. Bilan et perspectives

L'évaluation du rôle des étangs dans la dynamique amont/aval des micropolluants suppose de prendre en compte leur **bassin versant** qui détermine la nature (*e.g.*, éléments traces, pesticides), la quantité, la forme (*e.g.*, dissous, particulaire) des micropolluants transportés jusqu'aux étangs. Parmi les **caractéristiques naturelles** des bassins versants d'étangs qui peuvent influencer la présence et le devenir des micropolluants à l'échelle du bassin, on peut citer (1) la composition du sol et notamment la teneur en matière organique (potentiel de rétention des micropolluants organiques hydrophobes) et la teneur en argiles ; (2) leur caractère hydromorphe marqué qui est généralement associé à la présence de nappes superficielles en hiver et d'une croûte de battance qui favorise respectivement le ruissellement superficiel. Les **caractéristiques anthropiques** qui peuvent moduler la présence et le devenir des micropolluants vers les étangs sont, entre autres, (1) l'occupation du sol (*e.g.*, forêts, parcelles agricoles) ; (2) les pratiques sur le bassin versant (*e.g.*, épandage de pesticides et d'engrais) qui conditionne les quantités de micropolluants qui entrent dans le système ; (3) les aménagements hydrauliques tels que les drains artificiels, ou les fossés qui peuvent « court-circuiter » les voies

traditionnelles d'écoulement dans les versants. Le réseau hydrographique est donc caractérisé par une vitesse importante du transfert des eaux. D'un point de vue **méthologique**, la principale difficulté de l'étude des transferts de micropolluants vers les étangs réside dans l'existence **d'écoulements directement** dans l'étang qu'il est difficile de caractériser exhaustivement. Dans une moindre mesure, la mise en évidence et l'appréhension de la **variabilité temporelle** des flux constitue un défi technique.

La présence des étangs entraîne une discontinuité des écoulements. Un processus majeurs de dissipation des micropolluants particulière en étang est vraisemblablement la **sédimentation**, qui survient lorsque, suite à la dissipation de l'énergie dans l'eau, la charge sédimentaire ne peut plus être maintenue en mouvement. La sorption des micropolluants en étangs est favorisée par la richesse du sédiment en matière organique en lien avec une forte productivité biologique. Les processus de **transformation** des micropolluants sont généralement caractérisés par leur temps de dissipation. En étangs, l'importance du temps de rétention hydraulique permet à ces processus de se réaliser avant le transfert des eaux vers les écosystèmes en aval. Ces processus de sédimentation et de transformation permettent une réduction des flux de micropolluants. D'autre part, comme nous l'avons vu, les bassins versants hydromorphes de fond de vallée sont caractérisés par des transferts rapides vers les eaux de surface sans passer par les filtres hydrologiques (*e.g.*, zone non saturée du sol, zone saturée du sol). Seuls quelques écoulements par an sont donc caractérisés par une concentration élevée pour un micropolluant donné. Le reste de l'année, les concentrations sont plus faibles. Ainsi, on peut supposer une dilution des micropolluants dans l'étang qui conduit à l'écrtage des concentrations à l'aval. Ce phénomène a été observé pour les pesticides.

Si la méthode de la "boîte noire" ne donne pas accès à la quantification des mécanismes impliqués au sein du système "étang", elle permet néanmoins d'apporter des éléments de performance, de limites et de crédibiliser les étangs dans leur rôle de régulation. Afin de mettre en évidence les mécanismes de dissipation des micropolluants en étang, il faudrait « ouvrir la boîte noire » et évaluer le rôle des différents compartiments (colonne d'eau, sédiment, végétation et organismes associés) dans ce processus (Vymazal et Březinová, 2015).

Bibliographie

- Ackermann F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, 1, 518–527.
- Agreste, 2013. Annuaire de la statistique agricole : résultats 2012. Direction régionale de l’Alimentation, de l’Agriculture et de la Forêt, Service régional de l’information statistique et économique, 104 p.
- Agence nationale de sécurité sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail (ANSES), 2014. Agritox Database. Disponible sur: < <http://www.agritox.anses.fr>>, (consulté en: Juin 2014).
- Alagarsamy R., Wolff G., A., Chester R., 2005. Partitioning and speciation of trace metal diagenesis in differing depositional environments in the sediments of the Oman Margin. *Aquatic Geochemistry*, 11, 195-213.
- Alexander R.B., Boyer E.W., Smith R.A., Schwarz G.E., Moore R.B., 2007. The role of headwater streams in downstream water quality. *Journal of the American Water Resources Association (JAWRA)*, 43 : 41-59.
- Allison J.D., Allison T.D., 2005. Partition coefficients for metals in surface water, soil and waste.
- Amiard J.C., Amiard-Triquet C., Berthet B., Métayer C., 1987. Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 106, 73-89.
- Amiard J.C., 2011. Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d’évaluation et impacts sur les organismes. Editions Tec et Doc, 782 p.
- Anderson M.A., Morel F.M.M., Guillard R.R.L., 1978. Growth limitation of a coastal diatom by low zinc ion activity. *Nature*, 276, 70–71.
- Andres S., Ribeyre F., Tourenq J.N., Boudou A., 2000. Interspecific comparison of cadmium and zinc contamination in the organs of four fish species along a polymetallic pollution gradient (Lot River France). *Science of the Total Environment*, 248, 11-25.
- Angélibert S., Prunier P., Fischer C., Robin J., Cattaneo F., Vallod D., Oertli B., Wuillot J., 2013. Faune, Flore, Biodiversité (chap. 4 pp. 67-161). In : Oertli B. & Frossard P.A. (eds), Mares et étangs : écologie, gestion et conservation, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Ankley G.T., Cook P.M., Carlson A.R., Call D.J., Swenson J.A., Corcoran H.F., Hoke R.A., 1992. Bioaccumulation of PCBs from sediments by oligochaetes and fishes: comparison of laboratory and field studies. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 49, 2080–2085.
- Ankley G.T., Mattson V.R., Leonard E.N., West C.W., Bennett J.L., 1993. Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: Evaluation of the role of acid-volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 315–320.

- Anyusheva M., Lamers M., La N., Nguyen V.V., Streck T., 2012. Fate of pesticides in combined paddy rice–fish pond farming systems in Northern Vietnam. *Journal of environmental quality* 41, 515–525.
- Arnot J.A., Gobas F.A.P.C., 2004. A food web bioaccumulation model for organic chemicals in aquatic ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 2343–2355.
- Arnot J.A., Gobas F.A.P.C., 2006. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14, 257–297.
- Arrouays D., Jolivet C., Boulonne L., Bodineau G., Saby N., Grolleau E., 2002. Une initiative nouvelle en France : la mise en place d'un réseau multiinstitutionnel de la mesure de la qualité des sols (RMQS). *Comptes rendus de l'Académie d'Agriculture de Paris*, 88, n° 5, 93-103.
- Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M. (éditeurs), 2005. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et Cemagref (France), 64 p.
- Aubert H., Pinta M., 1977. *Trace Elements in Soils*, Elsevier, Amsterdam.
- Aubin, J., Baruthio, A., Mungkung, R., Lazard, J., 2015. Environmental performance of brackish water polyculture system from a life cycle perspective: A Filipino case study. *Aquaculture* 435, 217–227.
- Avnimelech Y., Ritvo G., 2003. Shrimp and fish pond soils: processes and management. *Aquaculture* 220, 549–567.
- Azimi S., Ludwig A., Thévenot D.R., Colin J.L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Science of The Total Environment*, 308, 247–256.
- Babut M., Mathieu A., Pradelle S., Marchand P., Le Bizec B., Perceval O., 2013. Nationwide PCB congener pattern analysis in freshwater fish samples in France. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems*, 407, 17 p.
- Babut M., Miège C., 2007. Contamination des poissons et des sédiments du Rhône par les polychlorobiphényles. Synthèse des données recueillies en 2005-2006, Cemagref, 40 p.
- Baize D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions, Paris, 410 p.
- Baize D., 2000. Guide des analyses en pédologie. Editions Quae.
- Balvay G., 1980. Fonctionnement et contrôle du réseau trophique en étang. In *La Pisciculture en Etangs*, INRA Editions, Paris, p. 47-79.
- Banas D., 2001. Flux de matière en étang piscicole extensif : rétention, sédimentation, exportation. Thèse de doctorat. Université de Metz, 274 p.

- Banas D., Masson G., Leglize L., Pihan J.C., 2002a. Discharge of sediments, nitrogen (N) and phosphorus (P) during the emptying of extensive fishponds: effect of rain-fall and management practices. *Hydrobiologia*, 472, 29–38.
- Banas D., Masson G., Leglize L., Pihan J.C., 2002b. Temporal variations of sedimentation in shallow freshwater systems. *Fundamental and Applied Limnology*, 153, 623–634.
- Banas D., Grillas P., Auby I., Lescuyer F., Coulet E., Moreteau J.C., Millet B., 2005. Short time scale changes in underwater irradiance in a wind-exposed lagoon (Vaccarès lagoon, France): Efficiency of infrequent field measurements of water turbidity or weather data to predict irradiance conditions in the water column. *Hydrobiologia*, 551, 3–16.
- Banas D., 2007. Géographie de l'étang. Des théories globales aux pratiques locales (Chapitre 4). Paris, L'Harmattan, 228 p.
- Banas D., Masson G., Leglize L., Usseglio-Polatera P., Boyd C. E., 2008. Assessment of sediment concentration and nutrient loads in effluents drained from extensively managed fishponds in France. *Environmental Pollution*, 152, 679–685.
- Banas D., Marin B., Skraber S., Chopin E.I.B, Zanella A., 2010. Copper mobilization affected by weather conditions in a stormwater detention system receiving runoff waters from vineyard soils (Champagne, France). *Environmental Pollution*, 158, 476–482.
- Barbe, J., Schlumberger, O., Bouretz, N., 1999. Utilisation du phytoplancton pour estimer la production piscicole potentielle des étangs. *Bulletin Français de la Pêche et de la Pisciculture* 387–402.
- Barbe J., Schlumberger O., Bouretz N., 2000. Evaluation de la production piscicole potentielle des étangs. *Ingénieries EAT-n°22*, juin 2000, 14 p.
- Bartout P., Touchart, L., 2013. L'inventaire des plans d'eau français : outil d'une meilleure gestion des eaux de surface. *Annales de Géographie*, 122, 266–289.
- Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L., 2005. Trace element chemistry in residual treated soil: Key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality*, 34, 49–63.
- Belden J.B., Gilliom R.J., Martin J.D., Lydy M.J., 2007. Relative toxicity and occurrence patterns of pesticide mixtures in streams draining agricultural watersheds dominated by corn and soybean production. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3, 90–100.
- Benda L., Hassan M.A., Church M., May C.L., 2005. Geomorphology of steepland headwaters: the transition from hillslopes to channels. *Journal of the American Water Resources Association* 41: 835–851.
- Berenzen N., Lentzen-Godding A., Probst M., Schulz H., Schulz R., Liess M., 2005. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere*, 58, 683–691.

- Billard R., 1995. Les carpes : biologie et élevage. Editions Quae, 387 p.
- Billard R., 2010. Derrière chez moi, y'a un étang - Les étangs, textes d'hier, regards d'aujourd'hui et de demain. Editions Quae, 304 p.
- Birgand F., Faucheux C., Gruau G., Augeard B., Moatar F., Bordenave P., 2010. Uncertainties in assessing annual nitrate loads and concentration indicators. Part 1: Impact of sampling frequency and load estimation algorithms. *Transactions of the ASABE*, 53(2), 437–446.
- Blankenberg A.G.B., Braskerud B.C., Haarstad K., 2006. Pesticide retention in two small constructed wetlands: treating non-point source pollution from agriculture runoff. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86, 225–231.
- Blankenberg A.G.B., Haarstad K., Braskerud B.C., 2007. Pesticide retention in an experimental wetland treating non-point source pollution from agriculture runoff. *Water Science and Technology*, 55, 37–44.
- Blayac T., Mathé S., Rey-Valette H., Fontaine P., 2014. Perceptions of the services provided by pond fish farming in Lorraine (France). *Ecological Economics* 108, 115–123.
- Bondarenko S., Gan J.Y., 2004. Degradation and sorption of selected organophosphate and carbamate insecticides in urban stream sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1809–1814.
- Bony S., Gillet C., Bouchez A., Margoum C., Devaux A., 2008. Genotoxic pressure of vineyard pesticides in fish: Field and mesocosm surveys. *Aquatic Toxicology*, 89, 197–203.
- Borges A., Calijuri M., Matos A., Queiroz M., 2009. Horizontal subsurface flow constructed wetlands for mitigation of atrazine-contaminated water. *Water SA*, 35, 441–445.
- Bourgeault, A. 2010. Does bioaccumulation in zebra mussels reject the water chemical contamination ? Experiments - Observations - Modeling. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010.
- Bowen H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London.
- Braskerud B.C., 2002. Design considerations for increased sedimentation in small wetlands treating agricultural runoff. *Water Science*, 45, 77–85.
- Braskerud, B.C., Haarstad, K., 2003. Screening the retention of thirteen pesticides in a small constructed wetland. *Water Science and Technology*, 48(5), 267–274.
- Brázová T., Hanzelová V., Miklisová D., 2012. Bioaccumulation of six PCB indicator congeners in a heavily polluted water reservoir in Eastern Slovakia: tissue-specific distribution in fish and their parasites. *Parasitology Research*, 111, 779–786.
- Brix H., 1997. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? *Water Science and Technology*, 35, 11–17.

- Brown C.D., Van Beinum W., 2009. Pesticide transport *via* sub-surface drains in Europe. *Environmental Pollution*, 157, 3314–3324.
- Broyer J., Calenge C., 2010. Influence of fish-farming management on duck breeding in French fish pond systems. *Hydrobiologia* 637, 173–185.
- Broyer J., Curtet L., 2012. Biodiversity and fish farming intensification in French fishpond systems. *Hydrobiologia* 694, 205–218.
- Buckman A.H., Wong C.S., Chow E.A., Brown S.B., Solomon K.R., Fisk A.T., 2006. Biotransformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) and bioformation of hydroxylated PCBs in fish. *Aquatic Toxicology*, 78, 176–185.
- Budd R., O’Geen A., Goh K., Bondarenko S., Gan, J., 2009. Efficacy of constructed wetlands in pesticide removal from tailwaters in the Central Valley, California. *Environment Science and Technology*, 43, 2925–2930.
- Budd R., O’Geen A., Goh K.S., Bondarenko S., Gan J., 2011. Removal mechanisms and fate of insecticides in constructed wetlands. *Chemosphere*, 83, 1581–1587.
- Budinsky R.A., Rowlands J.C., Casteel S., Fent G., Cushing C.A., Newsted J., Giesy J.P., Ruby M.V., Aylward L.L., 2008. A pilot study of oral bioavailability of dioxins and furans from contaminated soils: Impact of differential hepatic enzyme activity and species differences. *Chemosphere*, 70, 1774–1786.
- Buffle J., Perret D., Newman M., 1992. The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. In : *Environmental particles*, Lewis Publishers, Chelsea, Buffle J. & van Leeuwen, 1, 171–230.
- Buffle J., Wilkinson K.J., Stoll S., Filella M., Zhang J.W., 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three-colloidal component approach. *Environmental Science and Technology*, 32, 2887–2899.
- Bundschuh M., Goedkoop W., Kreuger J., 2014. Evaluation of pesticide monitoring strategies in agricultural streams based on the toxic unit concept – Experiences from long-term measurements. *Science of the Total Environment*, 484, 84–91.
- Burkhard L.P., 1984. Physical-chemical properties of the polychlorinated biphenyls: measurement, estimation, and application to environmental systems. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin-Madison.
- Burkhard L.P., 2003. Factors influencing the design of bioaccumulation factor and biota-sediment accumulation factor field studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, 351–360.
- Burton G.A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3, 65–76.

- Butt C.M., Muir D.C.G., Mabury S.A., 2010. Biotransformation of the 8:2 fluorotelomer acrylate in rainbow trout. 1. In vivo dietary exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, 2726–2735.
- Cabana, G., Rasmussen, J.B., 1994. Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature*, 372, 255–257.
- Calvet R., Charnary M.P., 2002. Le devenir dans le sol des substances phytopharmaceutiques. In : *Pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement*, Ed Acta, Paris, 805–833.
- Campbell P.G.C., 1988. Biologically available metals in sediment. National Research Council, Canada, Ottawa.
- Campbell P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model. In: *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, A. Tessier & D.R. Turner, eds., Wiley, New York, 45–97.
- Campbell L.M., Norstrom R.J., Hobson K.A., Muir D.C.G., Backus S., Fisk A.T., 2005. Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay). *Science of The Total Environment, Contaminants in Canadian Arctic Biota and Implications for Human Health*, 351–352, 247–263.
- Capel P.D., Larson S.J., 2001. Effect of scale on the behavior of atrazine in surface waters. *Environmental Science and Technology*, 35(4), 648–657.
- Caria G., Arrouays D., Dubromel E., Jolivet C., Ratié C., Bernoux M., Barthès B.G., Brunet D., Grinand C., 2011. Black carbon estimation in French calcareous soils using chemo-thermal oxidation method. *Soil Use and Management*. 27, 333–339.
- Carty A., Scholz M., Heal K., Gouriveau F., Mustafa A., 2008. The universal design, operation and maintenance guidelines for farm constructed wetlands (FCW) in temperate climates. *Bioresource Technology*, 99, 6780–6792.
- Carty A., Scholz M., Heal K., Keohane J., Dunne E., Gouriveau F., 2009. Constructed farm wetlands. Design manual for Scotland and Northern Ireland, 61 p.
- Čelechovská O., Svobodová Z., Žlábek V., Macharáčková B., 2007. Distribution of Metals in Tissues of the Common Carp (*Cyprinus carpio* L.). *Acta Veterinaria*. Brno, 76, S93–S100.
- Chambre Régional d'Agriculture de Lorraine (CRAL), 2005. Pisciculture d'étang, Référentiel Diversification. Disponible sur : <http://cra-lorraine.fr/fichiers/div-pisciculture-etang.pdf>.
- Chan S. M., Wang, W.X., Ni H., 2003. The uptake of Cd, Cr, and Zn by the macroalga *Enteromorpha crinita* and subsequent transfer to the marine herbivorous rabbitfish, *Siganus canaliculatus*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44, 298–306.
- Chapman H.D., 1971. Evolution of the micronutrient status of soil, *Proceedings International Symposium on Sod Fertility Evaluation*, pp.927-947, Indian Society of Soil Science, New Delhi.

- Chary K., 2013. Analyse écosystémique des étangs, cas de la Lorraine. Mémoire de fin d'étude de l'Isara de Lyon, 85 p.
- Cheng S.P., Vidakovic-Cifrek Z., Grosse W., Karrenbrock F., 2002a. Xenobiotics removal from polluted water by a multifunctional constructed wetland. *Chemosphere*, 48, 415–418.
- Cheng S.P., Grosse W., Karrenbrock F., Thoennesen M., 2002b. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering*, 18, 317–325.
- Cheng Z., Liang P., Shao D.D., Wu S.C., Nie X.P., Chen K.C., Li K.B., Wong, M. H., 2011. Mercury biomagnification in the aquaculture pond ecosystem in the Pearl River Delta. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 61, 491–499.
- Cheng Z., Man Y.B., Nie X.P., Wong M.H., 2013a. Trophic relationships and health risk assessments of trace metals in the aquaculture pond ecosystem of Pearl River Delta, China. *Chemosphere*, 90, 2142–2148.
- Cheng Z., Chen K.C., Li K.B., Nie X.P., Wu S.C., Wong C.K.C., Wong M.H., 2013b. Arsenic contamination in the freshwater fish ponds of Pearl River Delta: bioaccumulation and health risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 4484–4495.
- Chèvre N., Brazzale A.R., Becker van Slooten L., Behra R., Tarradellas J., Guettinguer H., 2005. Modelling the concentration-response function of the herbicide dinoseb on *Daphnia magna* (survival rate, reproduction) and *Pseudokirchneriella subcapitata* (growth rate). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 62, 17-25.
- Chiffolleau J.F., Cossa D., Auger D., Truquet I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47, 145–158.
- Cizel, 2010. Groupe d'histoire des zones humides, Protection et gestion des espaces humides et aquatiques : Guide juridique d'accompagnement des bassins de Rhône-Méditerranée et de Corse, Agence de l'eau RM&C, Pôle relais lagunes méditerranéennes, 566 p.
- Čížková H., Strand J.A., Lukavská J., 1996. Factors associated with reed decline in a eutrophic fishpond, Rožmberk (South Bohemia, Czech Republic). *Folia Geobotanica* 31, 73–84.
- Comité Interprofessionnel des produits de l'aquaculture (CIPA), 2010. Communication. Promotion des Produits de la Pêche et de l'Aquaculture - Séminaire Madrid –14 Avril 2010. Disponible sur : http://ec.europa.eu/fisheries/news_and_events/events/seminar_140410/yvette_white_fr.pdf
- Commissariat Général au Développement Durable (CGDD), Service de l'observation et des statistiques, 2011. Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux, Période 2007–2009. Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Étude et documents, 54, 1–56.

- Commission Européenne, 2003. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) : Guidance document n° 12 - The role of wetlands in the Water Framework Directive, 69 p.
- Compeau G.C., Bartha R., 1985. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Applied and Environmental Microbiology*, 50, 498-502.
- Cornelissen G., Gustafsson Ö., Bucheli T.D., Jonker M.T.O., Koelmans A.A., van Noort P.C.M., 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediment and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science and Technology*, 39, 6881–6895.
- Corsolini S., Ademollo N., Romeo T., Greco S., Focardi S. 2005. Persistent organic pollutants in edible fish: a human and environmental health problem. *Microchemistry Journal*. 79, 115–123
- Dabbadie L., 1996. Etude de la viabilité d'une pisciculture rurale à faible niveau d'intrant dans le Centre-Ouest de la Côte d'Ivoire : approche du réseau trophique. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, France, 208 p.
- Dabbadie L., Lazard J., Oswald M.. 2002. Zootechnie spéciale. La pisciculture et les élevages non conventionnels : la pisciculture. In : *Mémento de l'agronome*. Montpellier : CIRAD.
- De Groot R.S., Stuip M.A.M., Finlayson C.M., Davidson N., 2007. Évaluation des zones humides: Orientations sur l'estimation des avantages issus des services écosystémiques des zones humides. Rapport technique Ramsar n° 3 Série des publications techniques de la CBD n° 27.
- De Jonge M., Blust R., Bervoets L. 2010. The relation between Acid Volatile Sulfides (AVS) and metal accumulation in aquatic invertebrates: Implications of feeding behavior and ecology. *Environmental Pollution*, 158, 1381–1391.
- DeLorenzo M.E., Scott G.I., Ross P.E., 2001. Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 84–98.
- Depledge M.H., Rainbow P.S., 1990. Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C: Comparative Pharmacology*, 97, 1–7.
- Depledge M.H., 1994. The rationale basis for the use of biomarkers as ecotoxicological tools. Non destructive biomarkers in vertebrates. In *Non destructive biomarkers in vertebrates*, Fossi M.C., Leonzio C., Eds Lewis Publishers, 271–296.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Hicks M.B., Mayr S.M., Redmond M.S., 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1487–1502.

- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen J.D., Scott K.J., Carlson A.R., Ankley G., 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology*, 26, 96–101.
- Di Toro D.M., McGrath J.A., Hansen D.J., Berry W.J., Paquin P.R., Mathew R., Wu B.K., Santore R.C., 2005. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: Methodology and initial application. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 2410–2427.
- Du Laing G., Rinklebe J., Vandecasteele B., Meers E., Tack F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 407, 3972–3985.
- Duarte-Davidson R., Jones K.C., 1994. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the UK population: Estimated intake, exposure and body burden. *Science of The Total Environment*, 151, 131–152.
- Dubus I.G., Mollis J.M., Brown C.D., 2000. Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental Pollution*, 110, 331–344.
- Durand P., Gascuel-Oudou C., Kao C., Merot P., 2000. Une typologie hydrologique des petites zones humides ripariennes. *Etude et Gestion des Sols*, 3, 207–208.
- Easton M.D.L., Luszniak D., Von der Geest E., 2002. Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed. *Chemosphere*, 46, 1053–1074.
- El Bilali L., Rasmussen P.E., Hall G.E.M., Fortin D., 2002. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 17, 1171–1181.
- El-Amrani S., Pena-Abaurrea M., Sanz-Landaluze J., Ramos L., Guinea J., Cámara C., 2012. Bioconcentration of pesticides in Zebrafish eleutheroembryos (*Danio rerio*). *Science of The Total Environment*, 425, 184–190.
- Elsaesser D., Blankenberg A.G.B., Geist A., Maehlum T., Schulz R., 2011. Assessing the influence of vegetation on reduction of pesticide concentrations in experimental surface flow constructed wetlands: Application of the toxic units approach. *Ecological Engineering*, 37, 955–962.
- European Chemical Agency (ECHA), 2008. Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Appendix R.7.13–2: Environmental risk assessment for metals and metal compounds.
- European Crop Protection Association (ECPA), 2010. Industry Statistics. Disponible sur: <<http://www.ecpa.eu/information-page/industry-statistics-ecpa-total>>, (consulté le: July 2014).
- European Environment Agency (EEA), 2012. European waters - current status and future challenges,, - a synthesis. Disponible sur <<http://www.eea.europa.eu/publications/european-waters-synthesis-2012>>, (consulté le : 13 Juin 2014)

- European Food Safety Authority (EFSA), 2012. Update of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed. *EFSA Journal*, 10(7), 2832, 92 p.
- European Union, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.
- European Union, 2006. Commission Regulation (EC) N° 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.
- European Union, 2008a. Water Framework Directive (WFD) 2008/105/CE of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.
- European Union, 2008b. Regulation (EC) N°689/2008 of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 concerning the export and import of dangerous chemicals. *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.
- European Union, 2009. Regulation (EC) N°1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directive 79/117 EEC and 91/414/EEC. *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.
- European Union, 2010. Directive 2010/63/EU of the European Parliament and of the Council of 22 September 2010 on the protection of animals used for scientific purposes. Vol 276, 33–79. *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.
- European Union, 2011. Commission Regulation (EC) N°1259/2011/CE of 2 December 2011 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.
- European Union, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.
- Evaluation des écosystèmes pour le Millénaire, 2005. “Synthesis Report.” Island, Washington, DC.
- Fan W., Wang W.X., Chen J., 2002. Geochemistry of Cd, Cr, and Zn in highly contaminated sediments and its influences on assimilation by marine bivalves. *Environmental Science and Technology*, 36, 5164–5171.
- Feidt C., Ounnas F., Julien-David D., Jurjanz S., Toussaint H., Jondreville C., Rychen G., 2013. Relative bioavailability of soil-bound polychlorinated biphenyls in lactating goats. *Journal of Dairy Science*, 96, 3916–3923.

- Figueiredo K., Mäenpää K., Leppänen M.T., Kiljunen M., Lyytikäinen M., Kukkonen J.V.K., Koponen H., Biasi C., Martikainen P.J., 2014. Trophic transfer of polychlorinated biphenyls (PCB) in a boreal lake ecosystem: Testing of bioaccumulation models. *Science of The Total Environment*, 466–467, 690–698.
- Fisk A.T., Norstrom R.J., Cymbalisty C.D., Muir D.C.G., 1998. Dietary accumulation and depuration of hydrophobic organochlorines: Bioaccumulation parameters and their relationship with the octanol/water partition coefficient. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 951–961.
- Food and Agriculture Organization (FAO), 1984. Manuel pour les animateurs piscicoles en RCA. Haut Commissariat Chargé des Eaux, Forêts, Chasses, Pêche et du Tourisme. Project CAF/80/002.
- Food and Agriculture Organization (FAO), 2010. FishStat fishery statistical collections: aquaculture production (1950–2008; released March 2010). Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponible sur : < <http://www.fao.org/fishery/statistics/software/fishstat/en> >
- Förstner U., 1993. Metal speciation - general concepts and applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 5–23.
- Fournier A., Feidt C., Travel A., Bizec B.L., Venisseau A., Marchand P., Jondreville C., 2012. Relative bioavailability to laying hens of indicator polychlorobiphenyls present in soil. *Chemosphere*, 88, 300–306.
- French Ministry of Agriculture, 2014. Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France. Disponible sur : <<http://e-phy.agriculture.gouv.fr>>, (consulté en: juillet 2014).
- Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond B., Maynard V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075–1090.
- Garmouma M., Blanchard M., Chesterikoff A., Ansart P., Chevreuil M., 1997. Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin: Mèlarchez (France). *Water Research*, 31, 1489–1503.
- Gayet G., Guillemain M., Benmergui M., Mesleard F., Boulinier T., Bienvenu J.-P., Fritz H., Broyer J., 2011. Effects of seasonality, isolation and patch quality for habitat selection processes by mute swans *Cygnus olor* in a fishpond landscape. *Oikos* 120, 801–812.
- Geffard O., Ferrari B., Chaumot A., Montuelle B., 2010. Expérimentation *in situ* : principes et perspectives. *Revue SET*, 1, 20–25.
- Giesy J.P., Kannan K., 1998. Dioxin-like and non-dioxin-like toxic effects of polychlorinated biphenyls (PCBs): implications for risk assessment. *Critical Reviews in Toxicology*, 28, 511–569.

- Gobas F.A.P.C., Clark K.E., Shiu W.Y., Mackay D., 1989. Bioconcentration of polybrominated benzenes and biphenyls and related superhydrophobic chemicals in fish: Role of bioavailability and elimination into the feces. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, 231–245.
- Gobas F.A.P.C., Morisson H.A., 2000. Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. In *Handbook of property estimation methods for chemicals: Environmental and health sciences*. Edited by R. S. Boethling & D. Mackay, CRC Press, Boca Raton, Fla., USA, 189–231.
- Gobas F.A.P.C., McCorquodale J.R., Haffner G.D., 1993. Intestinal absorption and biomagnifications of organochlorines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 567–576.
- Gomi T., Sidle R.C., Richardson J.S. 2002. Understanding processes and downstream linkages of headwater systems. *Bioscience*, 52, 905–916.
- Gourlay-Francé C., Delmas F., Mazzella N., Tusseau-Vuillemin M.H., 2010. Que sait-on de la biodisponibilité des contaminants dissous dans le milieu aquatique ? *Revue SET*, 1, 06–11. Disponible sur : < <http://www.set-revue.fr/que-sait-de-la-biodisponibilite-des-contaminants-dissous-dans-le-milieu-aquatique>>.
- Gouy V., Gril, J.J., Laillet B., Garon Boucher C., Dubernet, J.F., Cann, C., 1998. Suivi du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants et exemple de modélisation globale. *Revue EAT*, 13, 3–14. Disponible sur : <<http://www.set-revue.fr/suivi-du-transfert-des-produits-phytosanitaires-sur-les-bassins-versants-et-exemple-de-modelisation>>
- Grégoire C., Elsaesser D., Huguenot D., Lange J., Lebeau T., Merli A., Mose R., Passeport E., Payraudeau S., Schütz T., Schulz R., Tapia-Padilla G., Tournebize J., Trevisan M., Wanko A., 2009. Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems. *Environmental Chemistry Letters*, 7, 205–231.
- Guo L., Nordmark C.E., Spurlock F.C., Johnson B.R., Li L.L., Lee J.M., Goh K.S., 2004. Characterizing Dependence of Pesticide Load in Surface Water on Precipitation and Pesticide Use for the Sacramento River Watershed. *Environmental Science and Technology*: 38: 3842-3852.
- Haines-Young R., Potschin M., 2011. Common international classification of ecosystem services (CICES): 2011 Update. Nottingham: Report to the European Environmental Agency.
- Hartel T., von Wehrden H., 2013. Farmed areas predict the distribution of amphibian ponds in a traditional rural landscape. *PloS one* 8, e63649.
- Hernandez L., Probst A., Probst J.L., Ulrich E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of The Total Environment*, 312, 195–219.
- Hijosa-Valsero M., Matamoros V., Martin-Villacorta J., Becares E., Bayona J.M., 2010. Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research*, 44, 1429–1439.

- Hingray B., Picouet C., Musy A., 2009. Hydrologie 2 – Une science pour l'ingénieur. Presses polytechniques et universitaires romandes, 602 p.
- Hissler C., Probst J.L., 2006. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter. *Science of The Total Environment*, 361, 163–178.
- Holvoet, K.M.A., Seuntjens, P., Vanrolleghem, P.A., 2007. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecological Modelling, Recent Developments in Hydrological Modelling towards Sustainable Catchment Management*, 209, 53–64.
- Horowitz A.J., 2008. Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *Science of The Total Environment*, 400, 315–343.
- Imfeld G., Braeckevelt M., Kusch P., Richnow H.H., 2009. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere*, 74, 349–362.
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), 2012. Siris Pesticides 2012 Database. Disponible sur: <http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd_siris_pesticides>, (consulté en : juin 2014).
- Institut Technique de l'Aviculture (ITAVI), 2007. La Pisciculture d'étangs. Disponible sur : <<http://www.itavi.asso.fr/pisciculture/filiereetang.php>>
- Jamagne M., 2011. Grands paysages pédologiques de France. Editions Quae, 533 p.
- James W.F., Barko J.W., Butler M.G., 2004. Shear stress and sediment resuspension in relation to submersed macrophyte biomass. *Hydrobiologia*, 515, 181–191.
- Jondreville C., Revy P.S., Dourmad J.Y., 2003. Dietary means to better control the environmental impact of copper and zinc by pigs from weaning to slaughter. *Livestock Production Science, Animal factors in the control of environmental pollution from livestock production*, 84, 147–156.
- Jonker M.T.O., Koelmans A.A., 2002. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: Mechanistic considerations. *Environmental Science and Technology*, 36, 3725–3734.
- Jonker M.T.O., Hoenderboom A.M., Koelmans A.A., 2004. Effects of sedimentary sootlike materials on bioaccumulation and sorption of polychlorinated biphenyls. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 2563–2570.
- Joulin A., 2006. Les produits phytosanitaires utilisés par l'agriculture lorraine. Résultats de l'enquête réalisée auprès des distributeurs lorrains sur la campagne 2004/2005. Disponible sur : <http://draaf.lorraine.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/06_55_Les_produits_phyto_utilises_par_l_agriculture_lorraine_2004_2005_cle0b11a1.pdf>
- Joulin A., Chalons A., Royer J., 2006. Cartographie du potentiel de contamination des eaux par les produits phytosanitaires. Rapport du Groupe Régional d'Action contre la Pollution Phytosanitaire

- de l'Eau (GRAPPE) Lorraine, Octobre 2006, 64 p. Disponible sur: http://www.lorraine.environnement.gouv.fr/IMG/pdf/Carto_risques_potentiel_pesticide_Lorraine.pdf, (consulté en : juillet 2014).
- Kabata-Pendias A., 2010. Trace Elements in Soils and Plants. Third Edition. CRC Press, 415 p.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1984. Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press., Boca Raton, Florida.
- Kadlec R. H., Wallace, S. D., 2009. Treatment wetlands. Second Edition. CRC Press, 1048 p.
- Kannan N., Reusch T.B.H., Schulz-Bull D.E., Petrick G., Duinker J.C., 1995. Chlorobiphenyls: Model compounds for metabolism in food chain organisms and their potential use as ecotoxicological stress indicators by application of the metabolic slope concept. Environmental Science and Technology, 29, 1851–1859.
- Kao C., 2002. Fonctionnement hydraulique des nappes superficielles de fonds de vallées en interaction avec le réseau hydrographique. Thèse de Doctorat, UPMC, ENGREF, ENSMP, 266 p.
- Kegley S.E., Hill B.R., Orme S., Choi A.H., 2011. PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America, San Francisco. Disponible sur: <http://www.pesticideinfo.org>, (consulté en: juin 2014).
- Kelly B.C., Gobas F.A.P.C., McLachlan M.S., 2004. Intestinal absorption and biomagnification of organic contaminants in fish, wildlife, and humans. Environmental Toxicology and Chemistry, 23, 2324–2336.
- Kelly B.C., Ikononou M.G., Blair J.D., Morin A.E., Gobas F.A., 2007. Food web-specific biomagnification of Persistent Organic Pollutants. Science, 317 : 236-239
- Kennedy C.J., 2011. The toxicology of metals in fish. Encyclopedia of fish physiology. From Genome to Environment. Academic Press/Elsevier Science and Technology, 2061–2068.
- Kestemont P., 1995. Different systems of carp production and their impacts on the environment. Aquaculture, 129, 347–372.
- Klinck J.S., Green W.W., Mirza R.S., Nadella S.R., Chowdhury M., Wood C.M., Pyle G.G., 2007. Branchial cadmium and copper binding and intestinal cadmium uptake in wild yellow perch (*Perca flavescens*) from clean and metal-contaminated lakes. Aquatic Toxicology, 84, 198-207.
- Kreuger J., 1998. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990–1996. Science of The Total Environment, 216, 227–251.
- Kroll J.C., 2002. La multifonctionnalité dans la politique agricole commune: projet ou alibi? Oléagineux, Corps Gras, Lipides 9, 390–8.
- Kurtz J.C., Yates D.F., Macauley J.M., Quarles R.L., Genthner F.J., Chancy C.A., Devereux R., 2003. Effects of light reduction on growth of the submerged macrophyte *Vallisneria americana* and the

- community of root-associated heterotrophic bacteria. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 291, 199–218.
- Lawson N.M., Mason R.P., Laporte J.M., 2001. The fate and transport of mercury, methylmercury, and other trace metals in chesapeake bay tributaries. *Water Research*, 35, 501–515.
- Lazartigues A., 2010. Pesticides et polyculture d'étang : de l'épandage sur le bassin versant aux résidus dans la chair de poisson. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 191 p.
- Lazartigues A., Banas D., Feidt C., Brun-Bellut J., Thomas M., 2012. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France. Part I: Site characterization and water quality. *Environmental Science and Pollution Research International*, 19, 2802–2812.
- Lazartigues A., Thomas M., Cren-Olivé C., Brun-Bellut J., Le Roux Y., Banas D., Feidt C., 2013a. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France. Part II: Residues of 13 pesticides in water, sediments, edible fish and their relationships. *Environmental Science and Pollution Research International*, 20, 117–125.
- Lazartigues A., Banas D., Feidt C., Brun-Bellut J., Gardeur J.N., Le Roux Y., Thomas M., 2013b. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in northeastern France. Part III: How management can affect pesticide profiles in edible fish? *Environmental Science and Pollution Research International*, 20, 126–135.
- Le Quéré G., Marcel, J., 1999. La pisciculture d'étang française. Rapport de l'Institut Technique de l'Aviculture (ITAVI), Paris, 57 p.
- Lebeau T., 2010. Traitement des pesticides dans les zones humides artificielles : de l'atténuation naturelle à la gestion par bioremédiation et phytoremédiation. Disponible sur : < <http://www.set-revue.fr/traitement-des-pesticides-dans-les-zones-humides-artificielles-de-lattenuation-naturelle-la-gestion>>.
- Lecomte V., 1999. Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant. Processus, déterminisme et modélisation spatiale. INRA. Orléans, ENGREF, 213 p.
- LeDuc D.L., Terry N., 2005. Phytoremediation of toxic trace elements in soil and water. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 32, 514–520.
- Lee S., Gan J.Y., Kim J., Kabashima J.N., Crowley D.E., 2004. Microbial transformation of pyrethroid insecticides in aqueous and sediment phases. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1–6.
- Lee B.H., Scholz M., 2007. What is the role of *Phragmites australis* in experimental constructed wetland filters treating urban runoff? *Ecological Engineering*, 29, 87–95.
- Le Gall A.C., Chavane L., Chatelier J.Y., 2013. Analyse des données de la BNV-D sur la période 2008 – 2011. Rapport final ONEMA, INERIS, 92 p.

- Leonard R.A., Langdale G.W., Fleming W.G., 1979. Herbicide runoff from upland piedmont watersheds-data and implications for modeling pesticide transport. *Journal of Environmental Quality*, 8(2), 223–229.
- Leopold, L. B. 1994. *A View of the River*. Cambridge, Mass: Harvard University Press.
- Leopold L.B., Wolman M.G., Miller J.P., 1964. *Fluvial Processes in Geomorphology*. San Francisco: W. H. Freeman.
- Leu C., Singer H., Stamm C., Müller S.R., Schwarzenbach R.P., 2004. Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental Science and Technology*, 38(14), 3827–3834.
- Lhéritier N., 2012. *Les têtes de bassin : de la cartographie aux échelles mondiales et françaises à la caractérisation des ruisseaux limousins*. Thèse de l'Université de Limoges, 481 p.
- Lhotský R., 2010. The role of historical fishpond systems during recent flood events. *Journal of Water and Land development* 14, 49–65.
- Li N, Wania F, Lei Y.D., Daly G.L., 2003. A comprehensive and critical compilation, evaluation, and selection of physicalchemical property data for selected polychlorinated biphenyls. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32, 1545–1590.
- Liess M., von der Ohe P.L., 2005. Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 954–965.
- Littell R.C., Henry P.R., Lewis A.J., Ammerman C.B., 1997. Estimation of relative bioavailability of nutrients using SAS procedures. *Journal of Animal Science*, 75:2672–2683.
- Liu J.G., Dong Y., Xu H., Wang D.K., Xu J.K., 2007. Accumulation of Cd, Pb and Zn by 19 wetland plant species in constructed wetland. *Journal of Hazardous Material*, 147, 947–953.
- Lizotte R.E.Jr, Douglas Shields F.Jr, Knight S.S., Bryant C.T., 2009. Efficiency of a modified backwater wetland in trapping a pesticide mixture. *Ecohydrology* 2: 287–293.
- Louchart X., 1999. *Transfert de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole*. INRA/ENSAM, Laboratoire de science du sol. Montpellier, Ecole nationale supérieure agronomique de Montpellier, 263 p.
- Loring D.H., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science*, 48, 101–115.
- Lowe W.H., Likens G.E., 2005. Moving Headwater Streams to the Head of the Class. *BioScience*, 55 : 196-197.
- Luoma S.N., Rainbow P.S., 2005. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environmental Science and Technology*, 39, 1921–1931.

- Mac M.J., Nicholson L.W., McCauley C.A., 1979. PCBs and DDE in commercial fish feeds. *The Progressive Fish-Culturist*, 41, 210–211.
- Macdonald R.W., Barrie L.A., Bidleman T.F., Diamond M.L., Gregor D.J., Semkin R.G., Strachan W.M.J., Li Y.F., Wania F., Alae M., Alexeeva L.B., Backus S.M., Bailey R., Bewers J.M., Gobeil C., Halsall C.J., Harner T., Hoff J.T., Jantunen L.M.M., Lockhart W.L., Mackay D., Muir D.C.G., Pudykiewicz J., Reimer K.J., Smith J.N., Stern G.A., Schroeder W.H., Wagemann R., Yunker M.B., 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Science of The Total Environment*, 254, 93–234.
- Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C., 2000. *Physico-chemical properties and environmental fate. Handbook*, CRC Press.
- Madsen J.D., Chambers P.A., James W.F., Koch E.W., Westlake D.F., 2001. The interaction between water movement, sediment dynamics and submersed macrophytes. *Hydrobiologia*, 444, 71–84.
- Manceau L., Losson B., Lebaut S., Fister V., 2011. Les modalités de comblement de l'étang d'Amel (Meuse) : étude hydrologique et sédimentaire. Rapport d'étude pour le Conservatoire des Sites Lorrains, 98 p.
- Maresca B., Mordret X., Ughetto A.L., Blancher P., 2011. Évaluation des services rendus par les écosystèmes en France. Les enseignements d'une application du Millennium Ecosystem Assessment au territoire français. Développement durable et territoires. Économie, géographie, politique, droit, sociologie 2.
- Matamoros V., Garcia J., Bayona J., 2008. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Research*, 42, 653–660.
- Mathieu A., Babut M., 2011. Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants : polychlorobiphényles (PCB), dioxines, furanes, mercure. Etude des relations biote-sédiment pour les PCB. Onema - Irstea, Vincennes, 42 p.
- Matthews D. J., Moran B.M., Otte M.L., 2005. Screening the wetland plant species *Alisma plantago-aqua tica*, *Carex rostrata* and *Phalaris arundinacea* for innate tolerance to zinc and comparison with *Eriophorum angustifolium* and *Festuca rubra* Merlin. *Environmental Pollution*, 134, 343–351.
- Maury-Brachet R., Durrieu G., Dominique Y., Boudou A., 2006. Mercury distribution in fish organs and food regimes: Significant relationships from twelve species collected in French Guiana (Amazonian basin). *Science of the Total Environment*, 368, 262–270.
- Mayer L.M., Weston D.P., Block M.J., 2001. Benzo(a)pyrene and zinc solubilization by digestive fluids of benthic invertebrates: a crossphyletic study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 1890–1900.
- McGeer J.C., Brix K.V., Skeaff J.M., DeForest D.K., Brigham S.I., Adams WJ., Green A., 2003. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals:

- Implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, 1017–1037.
- McKim J.M., Nichols J.W., Lien G.J., Hoffman A.D., Gallinat C.A., Stokes G.N., 1996. Dermal absorption of three waterborne chloroethanes in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Fundamental and Applied Toxicology*, 31 : 218-228
- Meteo France, 2011. Fiche climatologique: statistiques 1981-2010 et records. Château Salins.
- Meybeck M., Kimstach R., Helmer R., 1992. Strategies for water quality assessment. In *Assessment of the quality of the aquatic environment through water, biota and sediment*. D. Chapman (ed), D. Chapman & Hall, London, 19–50.
- Meybeck M., Pasco A., Ragu A., 1993. Etablissement des flux polluants dans les rivières : pourquoi, comment et à quel prix. 4^{ème} Rencontre de l'Agence Régionale pour l'Environnement Provence Alpes Côte d'Azur, Toulon, ARPE, PACA, 55–67.
- Meybeck M., 2003. Global analysis of river systems: from Earth system controls to anthropocene syndromes. *Philosophical Transactions Royal Society, London B* 358, 1935-1955.
- Meybeck M., Horowitz A.J., Grosbois C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Science of The Total Environment*, 328, 219–236.
- Meyer J.L., Kaplan L.A., Newbold D, Strayer D.L., Woltemade C.J., Zedler J.B., Beilfuss R., Carpenter Q., Semlitsch R., Watzin M.C., Zelder P.H., 2003. Where rivers are born : The Scientific Imperative for Defending Small Streams and Wetlands, American River and Sierra Club, 26 p.
- Meyer J.L., Strayer D.L., Wallace J.B., Eggert S.L., Helfman G.S., Leonard N.E., 2007. The contribution of headwaters streams to biodiversity in river networks. *Journal of the American water resources association (JAWRA)*, 43 : 86-103.
- Meyer J.L., Wallace J.B., 2001. Lost linkages and lotic ecology: rediscovering small streams. In: M.C. Press, N.J. Huntly and S. Levin. *Ecology: Achievement and Challenge*. Blackwell Science. pp. 295-317.
- Micó C., Recatalá L., Peris M., Sánchez J., 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65, 863–872.
- Millennium Ecosystem Assessment (MA), 2005. *Ecosystems and Human Well-Being: Synthesis*. Island Press, Washington. 155pp.
- Miller C.V., Foster G.D., Majedi B.F., 2003. Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, United States. *Applied Geochemistry*, 18, 483–501.
- Minagawa M., Wada E., 1984. Stepwise enrichment of ¹⁵N along food chains: Further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1135–1140.

- Ministère Chargé de l'Ecologie, 2006. Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques.
- Mitsch W.J., Gosselink J.G., 2000. Wetlands. Troisième édition. Wiley, New York, NY.
- Moermond C.T.A., Roozen F.C.J.M., Zwolsman J.J.G., Koelmans A.A., 2004. Uptake of sediment-bound bioavailable polychlorobiphenyls by benthivorous carp (*Cyprinus carpio*). Environmental Science and Technology, 38, 4503–4509.
- Moore M.T., Schulz R., Cooper C.M., Smith J.S., Rodgers Jr.J.H., 2002. Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands. Chemosphere, 46, 827–835.
- Morel F.M.M., 1983. Principles of Aquatic Chemistry. Wiley, New York.
- Morvan X., Mouvet C., Baran N., Gutierrez A., 2006. Pesticides in the groundwater of a spring draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes. J Contam Hydrol 87: 176–190.
- Moutin T., Raimbault P., Golterman H.L., Coste B., 1998. The input of nutrients by the Rhône river into the Mediterranean Sea: recent observations and comparison with earlier data. Hydrobiologia, 373/374, 237–246.
- Mráz J., Pickova J., 2009. Differences between lipid content and composition of different parts of fillets from crossbred farmed carp (*Cyprinus carpio*). Fish Physiology and Biochemistry, 35, 615–623.
- Muller K., Bach M., Hartmann H., Spiteller M., Frede H.G., 2002. Point- and nonpoint source pesticide contamination in the Zwester Ohm catchment, Germany. Journal of Environmental Quality, 31, 309–318.
- Munoz, J.F., 1992. Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires : étude d'un bassin versant viticole : l'Ardières (Beaujolais). Mise au point de méthodes analytiques de pesticides. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 175 p.
- Musy A., Higy C., 2004. Hydrologie : une science de la nature. Presses polytechniques et universitaires romandes, 314 p.
- National Library of Medicine (NLM), 2014. Hazardous Substance Data Bank. TOXNET (Toxicology Data Network). Disponible sur : <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>>
- Navrátilová J., Navrátil J., Hájek M., 2006. Relationships between environmental factors and vegetation in nutrient-enriched fens at fishpond margins. Folia Geobotanica 41, 353–376.
- Nfon E., Cousins I.T., Järvinen O., Mukherjee A.B., Verta M., Broman D., 2009. Trophodynamics of mercury and other trace elements in a pelagic food chain from the Baltic Sea. Science of The Total Environment, 407, 6267–6274.

- Ng H.Y.F., Clegg S.B., 1997. Atrazine and metolachlor losses in runoff events from an agricultural watershed: the importance of runoff components. *Science of The Total Environment*, 193, 215–228.
- Ngo H., 2013. Identifier et évaluer les paramètres naturels et anthropiques pour une typologie des étangs lorrains dans le cadre d'un programme d'évaluation du risque d'exposition aux contaminants. Rapport de stage de Master 2, Université d'Orléans, 65p.
- N'guessan Y.M., Probst J.L., Bur T., Probst A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Science of The Total Environment*, 407, 2939–2952.
- Nguyen-Thé D., 2006. Risques de pollution des eaux par le site UFP à Dieulouard (54), Lorraine. Rapport BRGM/RP-54661-France.
- Novak S.M., Banton O., Schiavon M., 2003. Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern France). *Journal of Hydrology*, 270, 295–308.
- O'Geen A.T., Budd R., Gan J., Maynard S.J.P., 2010. Mitigating nonpoint source pollution in agriculture with constructed and restored wetlands. *Advances in Agronomy*, 108 (Chapter I), 1–76.
- Oertli B., 2013. Des milieux répandus et diversifiés mais en raréfaction. In *Mares et étangs : Ecologie, conservation, gestion, valorisation* (Chapitre I), Oertli B., Froissard P.A., Editions Presses Polytechniques Romandes, 21/03/2013, 512 p.
- Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA), 2010. Why is it needed to restore river continuity? Disponible sur <http://www.onema.fr/IMG/EV/EV/plus/Continuit-cours-deau-UK.pdf> (Consulté le : 13 Juin 2014).
- Oliver B.G., Niimi A.J., 1988. Trophodynamic analysis of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in the lake Ontario ecosystem, Canada. *Environmental Science and Technology*, 22(4), 388–397.
- Olivie-Lauquet G., Gruau G., Dia A., Riou C., Jaffrezic A., Henin, O., 2001. Release of trace elements in wetlands: Role of seasonal variability. *Water Research*, 35, 943–952.
- Ollivier P., Radakovitch O., Hamelin B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*, 285, 15–31.
- Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), 2012. Test No. 305: Bioaccumulation in Fish: Aqueous and Dietary Exposure. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- Ounnas F., Jurjanz S., Dziurla M.A., Guiavarc'h Y., Feidt C., Rychen G., 2009. Relative bioavailability of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in goats. *Chemosphere*, 77, 115–122.

- Pacyna J.M., 1984. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, 18, 41–50.
- Pacyna J.M., Graedel T.E., 1995. Atmospheric emissions inventories: Status and prospects. *Annual Review of Energy and the Environment*, 20, 265–300.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9, 269–298.
- Page D., Dillon P., Mueller J., Bartkow M., 2010. Quantification of herbicide removal in a constructed wetland using passive samplers and composite water quality monitoring. *Chemosphere*, 81, 394–399.
- Paquin P.R., Gorsuch J.W., Apte S., Batley G.E., Bowles K.C., Campbell P.G.C., Delos C.G., Di Toro D.M., Dwyer R.L., Galvez F., Gensemer R.W., Goss G.C., Hogstrand C., Janssen C.R., Wu K.B., 2002. The biotic ligand model: A historical review. *Comparative Biochemistry and Physiology – Part C*, 133, 3–35.
- Paracchini M.L., Vogt J., 2006. Mapping Wetlands in European Headwater Areas, *Environmental Role Of Wetlands in Headwaters* Springer, Marienbad, NATO Sciences series IV. Earth and Environmental Sciences – Vol. 63, p. 7-15.
- Passeport E., Tournebize J., Chaumont C., Guenne A., Coquet Y., 2013. Pesticide contamination interception strategy and removal efficiency in forest buffer and artificial wetland in a tile-drained agricultural watershed. *Chemosphere*, 91, 1289–1296.
- Paterson S., Mackay D., 1989. A model illustrating the environmental fate, exposure and human uptake of persistent organic chemicals. *Ecological Modelling*, 47, 85–114.
- Pelletier É., Campbell P.G.C., 2008. L'écotoxicologie aquatique - comparaison entre les micropolluants organiques et les métaux : constats actuels et défis pour l'avenir. *Revue des Sciences de l'Eau*, 21, 173.
- Pekey H., 2006. The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1197–208.
- Peters K., Bundschuh M., Schäfer R.B., 2013. Review on the effects of toxicants on freshwater ecosystem functions. *Environmental Pollution*, 180, 324–329.
- Peterson B.J., Fry B. 1987. Stable Isotopes in Ecosystem Studies. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 18, 293–320.
- Phillips, J.D., 1989. Fluvial sediment storage in wetlands. *Water Resource Bulletin*, 25, 867–873.
- Polard T., Jean S., Gauthier L., Laplanche C., Merlina G., Sánchez-Pérez J.M., Pinelli E., 2011. Mutagenic impact on fish of runoff events in agricultural areas in south-west France. *Aquatic Toxicology*, 101, 126–134.
- Pourriot R., Meybeck M., 1995. *Limnologie générale*. Masson Ed., Paris, 956 p.

- CS Pôle Relais Zones Humides intérieures, nov. 2006, com. pers. Damien Banas
- Power, A.G., 2010. Ecosystem services and agriculture: tradeoffs and synergies. *Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences* 365, 2959–2971.
- Pu X., Lee L.S., Galinsky R.E., Carlson G.P., 2006. Bioavailability of 2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl (PCB118) and 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl (PCB52) from soils using a rat model and a physiologically based extraction test. *Toxicology*, 217, 14–21.
- Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., López-Sánchez J.F., Fiedler H.D., Griepink B., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 349, 808–814.
- Rabiet M., Margoum C., Gouy V., Carlier N., Coquery M., 2010. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution*, 158, 737–748.
- Raczyńska M., Machula S., Choiński A., Sobkowiak L., 2012. Influence of the fish pond aquaculture effluent discharge on abiotic environmental factors of selected rivers in Northwest Poland. *Acta Ecologica Sinica* 32, 160–164.
- Rai P.K., 2009. Heavy metal phytoremediation from aquatic ecosystems with special reference to macrophytes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 697–753.
- Ramade F., 1998. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Paris, Ed. Sciences International, 786 p.
- Rasmussen J.J., Wiberg-Larsen P., Baattrup-Pedersen A., Monberg R.J., Kronvang B., 2012. Impact of pesticides and natural stressors on leaf litter decomposition in agricultural streams. *Science of the Total Environment*, 416, 148-155.
- Raymond S., 2011. Incertitudes des flux transportés par les rivières (matière en suspension, nutriments, sels dissous) : vers un système expert d'optimisation des méthodes de calcul. Thèse de doctorat, Université François Rabelais de Tours.
- Reddy K.R., D'Angelo E.M., 1997. Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 35, 1–10.
- Redon P.O., Bur T., Guirresse M., Probst J.L., Toiser A., Revel J.C., Jolivet C., Probst A., 2013. Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. *Geoderma*, 206, 112–122.
- Reichenberger S., Bach M., Skitschak A., Frede H.G., 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness: a review. *Science of the Total Environment*, 384, 1-35.

- Reimann C., De Caritat P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337, 91–107.
- Rhine-Meuse Water Agency, 2012. The Water Information System Rhine-Meuse. Disponible sur : <http://www.rhin-meuse.eaufrance.fr/?lang=en>, (consulté en: août 2014).
- Robin J., Wezel A., Bornette G., Arthaud F., Angélibert S., Rosset V., Oertli B., 2014. Biodiversity in eutrophicated shallow lakes: determination of tipping points and tools for monitoring. *Hydrobiologia*, 723, 63–75.
- Roche M., 1962. *Hydrologie de surface*. Gauthier-Villard, Paris, 428 p.
- Roman-Amat B., 2002 : *Sylviculture et qualité des ressources en eau*. La Forêt Privée – n° 263, pp. 73-79.
- Rougier de la Bergerie J.B., 1819. *Manuel des étangs ou traité de l'art d'en construire avec économie et solidité*, Paris, Audot libraire, 198 p.
- Roussiez V., Ludwig W., Probst J.L., Monaco A., 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. *Environmental Pollution*, 138, 167–77.
- Runes H., Jenkins J., Moore J., Bottomley P., Wilson B., 2003. Treatment of atrazine in nursery irrigation runoff by a constructed wetland. *Water Research*, 37, 539–550.
- Ruiz-Zarzuela I., Halaihel N., Balcazar J.L., Ortega C., Vendrell D., Perez T., Alonso J.L., de Blas I., 2009. Effect of fish farming on the water quality of rivers in northeast Spain. *Water Science and Technology*, 60, 663–671.
- Saby N.P.A., Marchant B.P., Lark R.M., Jolivet C.C., Arrouays D., 2011. Robust geostatistical prediction of trace elements across France. *Geoderma*, 162, 303–311.
- Saby N.P.A., Thioulouse J., Jolivet C.C., Ratié C., Boulonne L., Bispo A., Arrouays D., 2009. Multivariate analysis of the spatial patterns of 8 trace elements using the French soil monitoring network data. *Science of The Total Environment*, 407, 5644–5652.
- Sauvé S., Hendershot W., Allen H.E., 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental and Science Technology*, 34, 1125–1131.
- Schäfer R.B., Caquet T., Siimes K., Mueller R., Lagadic L., Liess M., 2007. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Science of The Total Environment*, 382, 272–285.
- Schäfer R.B., von der Ohe P.C., Kühne R., Schüürmann G., Liess M., 2011. Occurrence and toxicity of 331 organic pollutants in large rivers of North Germany over a decade (1994 to 2004). *Environmental Science and Technology*, 45, 6167–6174.

- Schäfer R.B., Gerner N., Kefford B.J., Rasmussen J. J., Beketov M.A., de Zwart D., Liess M., von der Ohe P.C., 2013. How to characterize chemical exposure to predict ecologic effects on aquatic communities? *Environmental Science and Technology*, 47, 7996–8004.
- Schlumberger O., Girard P., 2013. *Mémento de pisciculture d'étang*. Edition Quae, 227 p.
- Schulz R., Liess M., 1999. A field study on the effects of agriculturally derived insecticide input on stream macroinvertebrate dynamics. *Aquatic Toxicology*, 46, 155–176.
- Schulz H.D., Zabel M., 2000. *Marine geochemistry*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 455 p.
- Schulz R., Peall S.K.C., Hugo C., Krause V., 2001. Concentration, load and toxicity of spraydrift-borne azinphos-methyl at the inlet and outlet of a constructed wetland. *Ecological Engineering*, 18, 239–245.
- Schulz R., Hahn C., Bennett E. R., Dabrowski J.M., Thiere G., Peall, S.K.C., 2003. Fate and effects of azinphos-methyl in a flow-through wetland in South Africa. *Environmental Science and Technology*, 37, 2139–2144.
- Schulz-Zunkel C., Krueger F., 2009. Trace metal dynamics in floodplain soils of the River Elbe: A review. *Journal of Environmental Quality*, 38, 1349–1362.
- Simple K.T., Doick K.J., Jones K.C., Buraue P., Craven A., Harms H., 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environmental Science and Technology*, 28, 229–231.
- Senesil G.S., Baldassarre G., Senesi N., Radina B., 1999. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39, 343–377.
- Sheoran A.S., Sheoran V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19, 105–116.
- Schriever C.A., von der Ohe P.C., Liess M., 2007. Estimating pesticide runoff in small streams. *Chemosphere*, 68, 2161–2171.
- Schumm S.A., 1956. *Evolution of Drainage Systems and Slopes in Badlands at Perth Amboy, New*
- Simpson S.L., Batley G.E., 2007. Predicting metal toxicity in sediments: a critique of current approaches. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3, 18–31.
- Sinkkonen S., Paasivirta J., 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere*, 40, 943–949.
- Soto-Jimenez M.F., Paez-Osuna F., 2001. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 53, 259–74.

- Specziár A., 2002. An *in situ* estimate of food consumption of five cyprinid species in Lake Balaton. *Journal of Fish Biology*, 60, 1237–1251.
- Sprague J.B., Ramsay B.A., 1965. Lethal levels of mixed copper-zinc solutions for juvenile salmon. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 22, 425–432.
- Squillace P.J., Thurman E.M. 1992. Herbicide transport in rivers: Importance of hydrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. *Environmental Science and Technology*, 26, 538–545.
- Stahl L.L., Snyder B.D., Olsen A.R., Pitt J.L., 2009. Contaminants in fish tissue from US lakes and reservoirs: a national probabilistic study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 150, 3–19.
- Stehle S., Elsaesser D., Gregoire C., Imfeld G., Niehaus E., Passeport E., Payraudeau S., Schafer R.B., Tournebize J., Schulz R., 2011. Pesticide risk mitigation by vegetated treatment systems: a meta-analysis. *Journal of Environmental Quality*, 40, 1068–1080.
- Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N., Schvartz C., 2007. Référentiel Pédogéochimique du Nord-Pas de Calais. Méthode et principaux résultats. *Etude et Gestion des Sols*, 14(2), 153–168.
- Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N., Schvartz C., 2004. Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from northern France. *Applied Geochemistry*, 19, 89–103.
- Stottmeister U., Wiener A., Kusch P., Kappelmeyer U., Kastner M., Bederski O., Muller R.A., Moormann H., 2003. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, 22, 93–117.
- Strahler, A.N., 1952. Hypsometric (Area-Altitude) Analysis of Erosional Topography. *Bulletin of the Geological Society of America* 63:1117-1142.
- Strahler A.N, 1957. Quantitative Analysis of Watershed Geomorphology. *Transactions of the American Geophysical Union* 38:913-920.
- Stumm W., Morgan J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. Third ed., Wiley, New York, 1022 p.
- Sutherland R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39, 611–627.
- Swaine D.J., 1955. The trace element content of soil, *TechnComm* 48, Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden.
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Review of Geophysics*. 33, 241–265.
- Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., 2004. Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France. *Chemosphere*, 55, 501–514.

- Teil M.J., Tlili K., Blanchard M., Chevreuil M., Alliot F., Labadie P., 2012. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and phthalates in freshwater fish from the Orge River (Ile-de France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 63, 101–113.
- Tessier A., Turner D.R., 1995. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. Editions John Wiley, 679 p.
- Tessier A., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.
- Testard P., 1995. Rôle des macrophytes littoraux dans le fonctionnement des écosystèmes lacustres. In *Limnologie générale*, Masson, Paris, 296–326.
- Thomann R.V., 1989. Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chains. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 699–707.
- Thomas M., Lazartigues A., Banas D., Brun-Bellut J., Paris-Palacios S., Menjli C., Feidt C., 2011. Chemical contaminants in farmed fish from ponds in north-eastern France. European Workshop on 'Diversification in Inland Finfish Aquaculture', May 16 – 18, 2011, Písek, Czech Republic.
- Thomas M., Lazartigues A., Banas D., Brun-Bellut J., Feidt C., 2012. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 77, 35–44.
- Tlili A., Montuelle B., Bérard A., Bouchez A., 2011. Impact of chronic and acute pesticide exposures on periphyton communities. *Science of The Total Environment*, 409, 2102–2113.
- Tlili K., Labadie P., Alliot F., Bourges C., Desportes A., Chevreuil M., 2012. Influence of hydrological parameters on organohalogenated micropollutant (Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls) behaviour in the Seine (France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 570–578.
- Touchart L., 2007. Géographie de l'étang. Des théories globales aux pratiques locales (Chapitre 1). Paris, L'Harmattan, 228 p.
- Touchart L., Bartout P., 2011. La gestion du risque thermique en étang: le cas de la dérivation. *Riscuri i catastrofe* 9, 149–161.
- Tournebize J., Passeport E., Chaumont C., Fesneau C., Guenne A., Vincent B., 2013. Pesticide decontamination of surface waters as a wetland ecosystem service in agricultural landscapes. *Ecological Engineering*, 56, 52–60.
- US Environmental Protection Agency (US EPA), 2014. ECOTOX database. Disponible sur: <<http://www.cfpub.epa.gov/ecotox/>>, (consulté en juin 2014).

- Union Européenne, 2000. Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal officiel de l'Union Européenne.
- Union Européenne, 2005. Règlement (CE) N°396/2005 du Parlement Européen et du Conseil du 23 février 2005 concernant les limites maximales applicables aux résidus de pesticides présents dans ou sur les denrées alimentaires et les aliments pour animaux d'origine végétale et animale et modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil. Journal Officiel de l'Union Européenne.
- Union Européenne, 2006. Règlement (CE) N° 1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. Journal officiel de l'Union européenne.
- Union Européenne, 2008. Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau. Journal Officiel de l'Union Européenne.
- Union Européenne, 2013. Directive 2013/39/EU du Parlement Européen et du Conseil du 12 Août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Journal Officiel de l'Union Européenne.
- University of Hertfordshire, 2014. Pesticide Properties Database (PPDB). Disponible sur : <http://www.sitem.herts.ac.uk/ppdb/en/index/htm>, (consulté en: juin 2014).
- Vanacker M., Wezel A., Payet V., Robin J., 2015. Determining tipping points in aquatic ecosystems: The case of biodiversity and chlorophyll α relations in fish pond systems. *Ecological Indicators* 52, 184–193.
- Van Ginneken L., Bervoets L., Blust R., 2001. Bioavailability of Cd to the common carp, *Cyprinus carpio*, in the presence of humic acid. *Aquatic Toxicology*, 52, 13–27.
- Vander Zanden M.J., Rasmussen, J. B., 2001. Variation in $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ trophic fractionation: Implications for aquatic food web studies. *Limnology and Oceanography*, 46, 2061–2066.
- Vander Zanden M.J., Rasmussen J.B., 1999. Primary consumer $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ and the trophic position of aquatic consumers. *Ecology*, 80, 1395–1404.
- Vannote R.L., Minshall W.G., Cummins K.W., Sedell J.R., Cushing C.E., 1980. The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37: 130–137.
- Vignati D., Camusso M., Dominik J., 2005. Estimation of the truly dissolved concentrations of Cd, Cu, Ni, and Zn in contrasting aquatic environments with a simple empirical model. *Ecological Modelling*, 184(1), 125–139.
- Voltz M., Louchart X., 2001. Les facteurs clés de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface. *Ingénieries*, 45–54.

- Vörösmarty C.J., McIntyre P.B., Gessner M.O., Dudgeon D., Prusevich A., Green P., Glidden S., Bunn S.E., Sullivan C.A., Liermann C.R., Davies P.M., 2010. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 467, 555–561.
- Vymazal, J., Březinová, T., 2015. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review. *Environment International* 75, 11–20.
- Wang W.X., Fisher N.S., 1999. Assimilation efficiencies of chemical contaminants in aquatic invertebrates: a synthesis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 2034–2045.
- Wang W.X., Fisher N.S., Luoma S.N., 1996. Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis*. *Marine ecology progress series*, 140, 91–113.
- Wang W.X., Onsanit S., Dang F., 2012. Dietary bioavailability of cadmium, inorganic mercury, and zinc to a marine fish: Effects of food composition and type. *Aquaculture*, 356–357, 98–104.
- Warner K.A., Bonzongo J.C., Roden E.E., Ward G.M., Green A.C., Chaubey I., 2005. Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin, USA. *Science of the Total Environment*, 347, 187–207.
- Wauchope R.D., 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields – A review. *Journal of Environmental Quality*, 7(4), 459–472.
- Webb J.S., McGinness S., Lappin-Scott H.M., 1998. Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands. *Journal of Applied Microbiology*, 84, 240–248.
- Wezel A., Oertli B., Rosset V., Arthaud F., Leroy B., Smith R., Angélibert S., Bornette G., Vallod D., Robin J., 2014. Biodiversity patterns of nutrient-rich fish ponds and implications for conservation. *Limnology*, 15, 213–223.
- Wilfart A., Prudhomme J., Blancheton J.P., Aubin J., 2013. LCA and emergy accounting of aquaculture systems: Towards ecological intensification. *Journal of Environmental Management*, 121, 96–109.
- Williams R.T., 1959. Detoxication mechanisms. 2nd edition. London, Chapman and Hall.
- Williams J.B., 2002. Phytoremediation in wetland ecosystems: Progress, problems, and potential. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 21, 607–635.
- Windom H.L., Schropp S.J., Calder F.D., Ryan J.D., Smith R.G., Burney L.C., Lewis, F.G., Rawlinson C.H., 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science Technology*, 23, 314–20.
- Wohlfahrt J., 2008. Developping a surface water exposition indicator to pesticide losses at a catchment scala. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, INPL, 192 p.
- Wolfe N.L., Mingelgrin U., Miller G.C., 1990. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. In *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling*, Editions Cheng H.H., SSSA Book series, 103–168.

- Wood E.F., Sivapalan M., Beven K.J., Band L., 1988. Effects of spatial variability and scale with implications to hydrologic modeling, *Journal of Hydrology*, 102: 29-47.
- Woods R., Sivapalan M., Duncan M., 1995. Investigating the representative elementary area concept: An approach based on field data. *Hydrological Processes* 9: 291–312.
- World Water Assessment Programme, The United Nations World Water Development Report “Water for People, Water for Life”, UNESCO, 2003.
- Wu T.L., Correll D. L., Remenapp H.E.H., 1983. Herbicide runoff from experimental watershed. *Journal of Environmental Quality*, 12, 330–336.
- Wu S., Kuschik P., Brix H., Vymazal J., Dong R., 2014. Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: A nitrogen and organic matter targeted review. *Water Research* 57, 40–55.
- Xiao Y., Mignolet C., Mari J.F., Benoît M., 2014. Modeling the spatial distribution of crop sequences at a large regional scale using land-cover survey data: A case from France. *Computers and Electronics in Agriculture*, 102, 51–63.
- Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W., 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4181–4192.
- Zhang L., Wang W.X., 2006. Significance of subcellular metal distribution in prey in influencing the trophic transfer of metals in a marine fish. *Limnology and Oceanography*, 51, 2008–2017.
- Zhong H., Wang W.X., 2008. Methylmercury extraction from artificial sediments by the gut juice of the sipunculan *Sipunculus nudus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 138-145.
- Zones Humides Infos (ZHI), 1998. Etangs piscicoles. Edition Société Nationale de Protection de la Nature. Disponible sur : <www.snpn.com/IMG/pdf/ZHI_21.pdf>

Annexes

Annexe 1. Réglementation des micropolluants dans les milieux aquatiques et dans le poisson destiné à la consommation humaine.

Groupe	Liste des composés	Numéro CAS ^a	NP/P/ DP ^b	NQE-MA ^c	NQE- CMA ^d	NQE Biote ^e	Source ^f
Métaux, métalloïdes, organo-métalliques							
	Cadmium ^g	7440-43-9	DP	0,09 0,25	0,6 2,0		UE, 2008 US EPA, 2001
	Mercure	7439-97-6	DP		0,07	20	UE, 2013
	Nickel ^g	7440-02-0	P	4 52	34 470		UE, 2013 US EPA, 1995
	Plomb ^g	7439-92-1	P	1,2 2,5	14 65		UE, 2013 US EPA, 1980
	Argent	7440224	P		3,2		US EPA, 1980
	Arsenic	7440-38-2	P	150	340		US EPA, 1995
	Chrome (III)	16065831	P	74	570		US EPA, 1995
	Chrome (VI)	18540299	P	11	16		US EPA, 1995
	Cuivre		P				US EPA, 2007
	Selenium	7782492	P	5,0			US EPA, 1999
	Zinc		P	120	120		US EPA, 1995
	Tributylétain	36643-28-4	DP	0,0002 0,072	0,0015 0,46		UE, 2008 US EPA, 2004
Hydrocarbures							
	Anthracene	120-12-7	DP	0,1	0,1		UE, 2013
	Benzene	71-43-2	P	10	50		UE, 2008
	Fluoranthene	206-44-0	P	0,0063	0,12	30	UE, 2013
	Naphthalene	91-20-3	P	2	130		UE, 2013
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)		DP				
	Benzo(a)pyrene	50-32-8	P	$1,7 \times 10^{-4}$	0,27	5	UE, 2013
	Benzo(b)fluor- anthene	205-99-2	P		0,017		UE, 2013
	Benzo(k)fluor- anthene	207-08-9	P		0,017		UE, 2013
	Benzo(g,h,i)- perylene	191-24-2	P		$8,2 \times 10^{-3}$		UE, 2013
	Indeno(1,2,3- cd)- pyrene	193-39-5	P				UE, 2013
Produits industriels							
	1,2-Dichloroéthane	107-06-2	P	10			UE, 2008
	Dichlorométhane	75-09-2	P	20			UE, 2008
	Trichlorométhane	67-66-3	P	2,5			UE, 2008
	Trichloroéthylène	79-01-6	NP	10			UE, 2008
	Trichlorobenzènes	12002-48-1	P	0,4			UE, 2008
	Tétrachlorure de carbone	56-23-5	NP	12			UE, 2008
	Tétrachloroéthylène	127-18-4	NP	10			UE, 2008
	Hexachlorobenzène	118-74-1	DP		0,05	10	UE, 2013
	Hexachlorobutadiène (HCBD)	87-68-3	DP		0,6	55	UE, 2013
	Pentachlorobenzène	608-93-5	DP	0,007			UE, 2008
	Pentachlorophénol	87-86-5	P	0,4 15	1 19		UE, 2008 US EPA, 1995
	Chloroalcanes C10-13	85535-84-8	DP	0,4	1,4		UE, 2008
	Polychlorobiphényles (PCB)		P	0,014			US EPA,
	Dioxines et composés de type dioxine		DP			Somme de PCDD + PCDF + PCB-TD 0,0065 µg/kg TEQ	UE, 2013
	Di(2- ethylhexyl)- phthalate (DEHP)	117-81-7	DP	1,3			UE, 2008
	Nonylphenols	84852-15-3	DP	0,3	2		UE, 2008
	Octylphenols	140-66-9	P	0,1			UE, 2008

Diphényléthers bromés (PBDE)	32534-81-9	DP	0,14	0,0085	UE, 2013	
Hexabromocyclododécane (HBCDD)		DP	0,0016	0,5	167	UE, 2013
Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)	1763-23-1	DP	$6,5 \times 10^{-4}$	36	9,1	UE, 2013
Pesticides						
2,4D		P	1,5			Fr
2,4MCPA		P	0,1			Fr
Aclonifen	74070-46-5	P	0,12	0,12		UE, 2013
Alachlor	15972-60-8	P	0,3	0,7		UE, 2008
Atrazine	1912-24-9	P	0,6	2		UE, 2008
Bifenox	42576-02-3	P	0,012	0,04		UE, 2013
Chlordane		P				US EPA
Chlorfenvinphos	470-90-6	P	0,1	0,3		UE, 2008
Chlorpyrifos-éthyl	2921-88-2	P	0,03	0,1		UE, 2008
Chlortoluron		P	5			Fr
Cybutryne	28159-98-0	P	0,0025	0,016		UE, 2013
Pesticides cyclodiènes:			$\Sigma = 0,01$			UE, 2008
Aldrin	309-00-2	NP		3,0		US EPA, 1980
Dieldrin	60-57-1	NP	0,056	0,24		US EPA, 1995
Endrin	72-20-8	NP	0,036	0,086		US EPA, 1995
Isodrin	465-73-6	NP				
Cypermethrine	52315-07-8	P	8×10^{-5}	6×10^{-4}		UE, 2013
DDT total		NP	0,025			UE, 2008
para-para- DDT	50-29-3	NP	0,01			UE, 2008
			0,001	1,1		US EPA, 1980
Dicofol	115-32-2	DP	$1,3 \times 10^{-3}$		33	UE, 2013
Diuron	330-54-1	P	0,2	1,8		UE, 2008
Endosulfan	115-29-7	DP	0,005	0,01		UE, 2008
			0,056	0,22		US EPA, 1980
Heptachlore et époxyde d'heptachlore	76-44- 8/ 1024-57-3	DP	2×10^{-7}	3×10^{-4}	$6,7 \times 10^{-3}$	UE, 2013
						US EPA
Hexachlorocyclohexane/ Lindane	608-73-1	DP	0,02	0,04		UE, 2008
						US EPA
Isoproturon	34123-59-6	P	0,3	1		UE, 2008
Linuron		P	1			Fr
Oxadiazon		P	0,75			Fr
Quinoxifen	124495-18-7	DP	0,15	2,7		UE, 2013
Simazine	122-34-9	P	1	4		UE, 2008
Terbutryne	886-50-0	P	0,065	0,34		UE, 2013
Toxaphène		P				US EPA
Trifluraline	1582-09-8	DP	0,03			UE, 2008

^a Numéro d'enregistrement auprès de la banque de données du Chemical Abstract Service (CAS) ;
^b Substances Non Prioritaires (NP), Prioritaires (P) et Dangereuses Prioritaires (DP) ; ^c Norme de Qualité Environnementale (NQE) en $\mu\text{g/L}$ – Moyenne Annuelle (MA) ; ^d Norme de Qualité Environnementale (NQE) – Concentration Maximale Admissible (CMA) ; ^e Norme de Qualité Environnementale (NQE) dans le biote ($\mu\text{g/kg}$ de poids humide) ; ^f Union Européenne (UE) et normes de l'US Environmental Protection Agency (US EPA) disponible sur : <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm> ; ^g Les normes de qualité environnementales varient en fonction de la dureté de l'eau.

Annexe 2. Caractéristiques des 45 étangs étudiés : géologie et nature des roches, surface des étangs, surfaces des bassins versants et occupation du sol (A : zones agricoles ; P : prairies permanentes ; F : forêts ; SE : surfaces en eau et zones humides ; SA : surfaces artificialisées).

ID	Géologie	Roche	Etang	Bassin versant						
			Surface (ha)	Surface (ha)	A (%)	Pr (%)	F (%)	SE (%)	SA (%)	
Lorraine			11,9 ± 11,8	441,9 ± 506,2	35,5 ± 29,3	20,3 ± 21,9	39,8 ± 32,2	3,7 ± 5,5	0,7 ± 3,5	
Woëvre	BEU	Callovien	Argile	20,2	991,8	48,9	18,9	29,7	2,5	0,0
	BOUC	Callovien	Argile et marne argileuse	2,5	55,9	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
	BOUT	Callovien	Argile	5,4	132,6	62,0	0,0	38,0	0,0	0,0
	COM	Callovien	Argile	10,8	1173,7	45,7	16,3	34,2	3,8	0,0
	DON	Callovien	Argile	13,6	116,7	99,7	0,3	0,0	0,0	0,0
	GEO	Callovien	Argile et marne argileuse	1,9	252,1	17,3	32,2	50,5	0,0	0,0
	GER	Callovien	Argile	16,3	88,6	0,0	0,0	73,0	27,0	0,0
	MIN	Callovien	Argile	3,5	71,2	0,0	7,1	92,9	0,0	0,0
	PICA	Callovien	Argile	7,9	1200,2	44,8	16,1	34,4	4,7	0,0
	SOU	Callovien	Argile et marne argileuse	5,4	58,1	0,0	0,4	99,6	0,0	0,0
	VER	Callovien	Argile et marne argileuse	4,7	1109,3	2,8	19,2	75,7	2,3	0,0
	WAC	Bathonien-Bajocien	Mame et calcaire marneux	0,7	21,6	8,4	19,5	67,7	4,4	0,0
Plateau Lorrain	ANG	Muschelkalk moyen	Argile, Limon	4,9	84,4	11,7	88,3	0,0	0,0	0,0
	AXI	Keuper	Argile et Mame	11,7	72,1	89,0	3,1	0,0	7,9	0,0
	BEB	Keuper	Argile et Mame, Limons	2,3	531,0	40,6	13,8	45,6	0,0	0,0
	BEH	Keuper	Argile et Mame, Limons	2,4	481,3	40,5	15,2	44,3	0,0	0,0
	BOUL	Keuper	Argile et Mame	43,2	804,9	82,8	7,9	2,1	3,9	3,3
	BRU	Keuper	Argile et Mame	31,6	345,2	54,9	35,9	0,0	9,1	0,0
	CHAR	Keuper	Argile et Mame	2,3	307,7	36,4	37,5	26,1	0,0	0,0
	CHAT	Keuper	Argile et Mame	6,3	86,2	52,9	47,1	0,0	0,0	0,0
	DOM	Keuper	Argile et Mame, Calcaire dolomitique	0,6	318,9	36,3	53,7	10,0	0,0	0,0
	GEL	Keuper	Argile et Mame	19,0	2510,0	60,6	23,0	9,6	5,1	1,8
	GFR	Keuper	Argile et Mame, Limons, Calcaire dolomitique	30,6	681,3	13,1	38,9	38,8	9,1	0,0
	GRE	Keuper	Argile et Mame	19,8	691,5	5,1	22,0	66,1	3,6	3,1
	GVI	Keuper	Argile et Mame	12,0	343,9	36,3	33,8	29,9	0,0	0,0
	HOL	Keuper	Argile et Mame	19,0	513,0	78,2	11,0	1,6	9,1	0,0
	LAN	Keuper	Argile et Mame	34,7	597,6	9,9	16,2	67,0	6,9	0,0
	LOR	Keuper	Argile et Mame	1,4	109,7	85,5	5,4	9,0	0,0	0,0
	LOU	Keuper	Argile et Mame	21,8	228,9	11,1	4,0	72,7	12,3	0,0
	MOI	Keuper	Argile et Mame	20,1	238,9	42,7	23,0	24,5	9,7	0,0
	MOUS	Keuper	Argile et Mame, Calcaire dolomitique	6,9	452,9	31,6	10,7	57,7	0,0	0,0
	OMM	Keuper	Argile et Mame	40,3	614,1	45,7	37,4	10,5	6,5	0,0
	OST	Keuper	Argile et Mame	6,3	173,0	1,8	0,0	98,2	0,0	0,0
	PIC	Keuper	Argile et Mame	4,4	390,4	78,0	13,7	2,1	6,2	0,0
	PVI	Keuper	Argile et Mame	0,9	63,9	22,2	3,9	73,9	0,0	0,0
	STA	Muschelkalk inférieur	Grès	1,4	232,2	3,3	73,7	0,0	0,0	23,0
	STG	Keuper	Argile et Mame, Calcaire dolomitique	15,1	185,3	2,4	84,1	0,0	13,6	0,0
	VIC	Keuper	Argile et Mame	2,2	164,7	72,5	0,0	27,5	0,0	0,0
	VID	Keuper	Argile et Mame	39,8	1954,9	59,4	22,5	12,1	4,8	1,3
	VOI	Keuper	Argile et Mame	4,8	85,6	16,7	0,0	83,3	0,0	0,0
Vôge	HAR	Muschelkalk inférieur	Grès	3,7	66,9	56,6	0,0	43,4	0,0	0,0
	NOE	Muschelkalk inférieur	Grès	4,2	66,9	62,2	1,9	35,9	0,0	0,0
	SCI	Muschelkalk inférieur	Grès	2,1	638,1	22,7	2,3	61,6	13,4	0,0
	TRE	Muschelkalk inférieur	Grès	14,9	390,3	3,5	33,8	62,7	0,0	0,0
	PUT	Muschelkalk inférieur	Grès	11,6	189,1	0,4	21,6	77,9	0,0	0,0

A (proportion de terres agricoles sur le bassin versant), Pr (proportion de prairies) ; F (proportion de surfaces forestières), SE (proportion de surfaces en eau).

Annexe 3. Teneurs en éléments traces et en éléments majeurs dans les sédiments d'étangs de barrage en Lorraine.

NOM ETANG	POINT MESURE	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	PF
		(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
BEU	BEU/RDAM	12,83	0,54	99,93	19,54	38,27	30,35	145,70	15,00	6,29	3,40	0,02	0,69	10,58	0,12	1,42	0,31	0,10	33,00
	BEU/RDAV	10,43	0,40	78,50	14,85	33,06	23,11	112,30	11,65	5,07	3,36	0,02	0,65	16,70	0,09	1,13	0,23	0,09	33,78
	BEU/RGAM	10,95	0,43	85,02	16,34	33,46	23,44	116,60	13,05	5,61	3,32	0,02	0,65	14,32	0,10	1,28	0,27	0,10	32,85
	BEU/RGAV	8,84	0,41	69,90	14,52	30,12	23,36	107,50	10,99	4,46	2,75	0,02	0,62	17,79	0,09	1,02	0,21	0,09	35,54
BOUC	BOUC/RDAM	13,43	0,27	77,36	13,48	28,34	16,27	70,44	22,07	4,51	2,65	0,04	0,51	12,37	0,30	1,57	0,40	0,04	17,89
	BOUC/RDAV	13,39	0,28	85,70	13,34	31,77	17,22	69,17	22,32	4,50	2,69	0,04	0,50	12,08	0,30	1,57	0,40	0,04	19,56
	BOUC/RGAM	13,61	0,24	107,70	15,61	38,59	19,73	91,21	24,25	6,68	3,61	0,05	0,69	7,29	0,29	2,01	0,49	0,06	16,07
	BOUC/RGAV	13,40	0,21	102,10	13,74	36,35	18,78	86,61	26,12	6,27	3,50	0,04	0,65	6,21	0,33	1,98	0,49	0,04	14,28
BOUT	BOUT/RDAM	15,20	0,55	123,90	23,40	40,95	35,24	150,50	22,93	7,99	4,22	0,03	0,75	2,31	0,21	1,78	0,47	0,10	21,09
	BOUT/RDAV	17,48	0,60	117,60	23,03	38,46	38,12	146,90	22,79	7,26	4,27	0,03	0,70	2,86	0,18	1,68	0,45	0,13	21,85
	BOUT/RGAM	18,13	0,61	124,40	26,98	45,52	41,94	171,50	19,93	8,49	4,55	0,03	0,79	2,00	0,14	1,77	0,45	0,11	26,44
	BOUT/RGAV	16,08	0,72	117,20	27,09	38,71	46,67	172,20	21,44	7,04	3,73	0,03	0,70	1,92	0,13	1,62	0,41	0,10	28,26
COM	COM/RDAM	15,06	0,81	92,33	28,63	34,81	37,02	185,80	13,51	6,15	4,83	0,02	0,67	4,99	0,09	1,29	0,27	0,28	40,79
	COM/RDAV	11,67	0,47	64,81	16,74	22,86	23,06	113,10	10,84	4,42	4,99	0,04	0,60	15,77	0,08	0,96	0,20	0,30	35,64
	COM/RGAM	16,42	0,75	101,80	25,01	33,92	39,79	181,00	15,38	6,76	4,23	0,02	0,69	2,50	0,11	1,43	0,31	0,20	40,66
	COM/RGAV	15,08	0,55	82,01	21,69	28,83	33,55	149,90	12,72	5,25	4,58	0,03	0,60	8,10	0,09	1,12	0,24	0,29	40,60
DON	DON/RDAM	10,65	0,36	108,10	15,35	31,23	26,37	108,90	25,63	6,27	3,16	0,03	0,58	3,74	0,30	1,74	0,49	0,07	18,05
	DON/RDAV	13,50	0,35	105,00	12,84	29,37	21,50	97,36	27,06	5,34	3,10	0,03	0,48	4,91	0,36	1,67	0,44	0,07	15,64
	DON/RGAM	12,44	0,40	127,60	18,39	39,14	32,91	139,50	23,53	7,71	3,90	0,03	0,72	2,57	0,24	1,93	0,50	0,10	20,65
	DON/RGAV	12,63	0,36	112,60	14,16	32,55	25,13	98,71	27,28	6,16	3,41	0,03	0,55	3,57	0,31	1,75	0,49	0,08	15,50
GEO	GEO/RDAM	11,54	0,22	85,08	13,43	34,46	16,99	99,71	21,14	5,84	3,23	0,05	1,18	9,09	0,25	1,93	0,42	0,05	20,62
	GEO/RDAV	12,06	0,21	88,85	12,65	32,92	15,67	83,55	24,20	5,74	3,25	0,05	1,21	7,56	0,33	1,99	0,43	0,05	16,50
	GEO/RGAM	10,05	0,28	79,07	12,07	30,62	15,11	87,48	21,68	5,56	3,01	0,05	1,14	9,45	0,26	1,88	0,41	0,05	19,60
	GEO/RGAV	14,46	0,22	107,00	17,03	43,97	18,98	123,00	21,70	8,19	4,73	0,06	1,43	5,23	0,19	2,35	0,46	0,07	17,61
GER	GER/RDAM	14,71	0,78	97,03	17,34	26,87	50,66	181,10	20,43	5,58	4,46	0,04	0,45	2,40	0,22	1,30	0,43	0,13	31,08
	GER/RDAV	12,63	0,72	88,03	17,12	24,94	48,09	149,80	20,68	4,74	3,63	0,04	0,41	3,63	0,20	1,24	0,40	0,10	31,02
	GER/RGAM	12,03	0,68	85,95	19,62	25,88	55,18	138,10	19,49	5,00	2,70	0,02	0,40	1,09	0,21	1,20	0,41	0,09	39,67
	GER/RGAV	14,69	0,85	95,06	17,30	23,66	51,75	156,00	22,57	4,79	4,06	0,04	0,40	2,31	0,28	1,27	0,43	0,10	29,97
MIN	MIN/RDAM	13,93	0,56	92,66	19,94	29,88	37,63	133,70	18,47	6,70	3,82	0,03	0,62	0,61	0,13	1,29	0,38	0,11	38,16
	MIN/RDAV	9,24	0,48	115,60	16,24	29,05	32,33	104,30	28,34	6,02	2,51	0,02	0,49	0,34	0,25	1,43	0,48	0,06	19,77
	MIN/RGAM	13,85	0,43	105,20	19,38	30,98	37,97	127,80	19,86	7,09	3,59	0,02	0,63	0,49	0,14	1,36	0,42	0,10	34,55
	MIN/RGAV	10,59	0,42	109,90	15,33	23,83	29,82	102,30	27,85	6,04	2,88	0,02	0,49	0,33	0,25	1,42	0,47	0,06	20,21
PICA	PICA/RDAM	12,30	0,56	90,46	19,65	28,56	28,39	129,50	16,07	5,55	3,67	0,02	0,64	10,64	0,14	1,31	0,29	0,14	30,51
	PICA/RDAV	13,60	0,54	85,91	18,17	26,94	28,08	119,20	17,18	5,47	4,66	0,04	0,63	10,13	0,14	1,33	0,31	0,21	27,77
	PICA/RGAM	12,19	0,54	89,54	18,48	26,97	28,18	129,80	15,93	5,46	3,37	0,02	0,65	11,18	0,11	1,28	0,29	0,11	31,10

Plateau Lorrain	SOU	PICA/RGAV	13,37	0,49	86,06	17,27	25,22	23,93	108,00	19,15	5,01	3,56	0,03	0,59	10,10	0,14	1,29	0,32	0,12	25,33
		SOU/RDAM	11,63	0,52	122,30	21,67	34,16	41,77	149,70	25,37	7,22	3,12	0,04	0,57	0,59	0,24	1,77	0,55	0,08	22,79
		SOU/RDAV	11,84	0,41	119,00	30,01	34,43	38,80	129,20	28,27	6,89	3,30	0,03	0,59	0,62	0,33	1,82	0,53	0,09	16,83
		SOU/RGAM	14,31	0,69	119,50	25,61	36,65	49,93	182,80	20,34	7,45	3,62	0,03	0,64	0,71	0,19	1,62	0,45	0,11	32,13
		SOU/RGAV	11,10	0,51	120,80	18,80	31,22	36,20	126,60	28,65	6,57	3,05	0,03	0,53	0,53	0,37	1,75	0,52	0,10	17,41
	VER	VER/RDAM	15,87	0,42	119,00	19,21	39,54	27,65	152,40	23,95	7,98	4,82	0,03	0,81	2,61	0,21	1,89	0,48	0,09	18,34
		VER/RDAV	17,58	0,41	132,60	19,13	47,16	32,47	155,50	23,19	8,08	4,88	0,03	0,83	4,23	0,19	1,99	0,50	0,08	17,79
		VER/RGAM	15,15	0,32	113,90	15,06	33,22	23,01	123,10	27,93	7,13	4,42	0,04	0,66	1,62	0,27	1,85	0,56	0,07	14,25
		VER/RGAV	13,65	0,30	99,58	14,01	33,32	22,35	105,30	22,60	6,20	3,58	0,03	0,68	8,44	0,21	1,65	0,45	0,06	18,99
	WAC	WAC/RDAM	18,45	0,40	107,00	18,23	32,88	28,96	111,40	26,33	7,34	4,37	0,03	0,70	1,21	0,21	1,79	0,51	0,07	17,72
		WAC/RDAV	11,34	0,32	96,83	13,93	24,37	23,00	74,13	32,24	5,34	3,05	0,02	0,46	0,93	0,26	1,55	0,46	0,05	10,54
		WAC/RGAM	17,88	0,35	111,60	16,17	32,89	29,32	95,40	28,89	6,66	3,94	0,02	0,61	0,96	0,19	1,71	0,52	0,06	13,62
		WAC/RGAV	17,38	0,35	105,70	15,17	30,16	26,91	94,12	29,15	6,78	3,96	0,02	0,63	1,02	0,19	1,72	0,53	0,06	13,72
	ANG	ANG/RDAM	10,39	0,40	82,63	20,96	31,80	27,61	58,46	28,89	5,34	2,67	0,08	0,77	1,51	0,42	1,95	0,43	0,08	16,77
		ANG/RDAV	9,54	0,30	96,90	22,04	38,43	28,23	65,43	29,59	6,38	3,43	0,10	1,07	0,64	0,40	2,28	0,49	0,08	12,38
		ANG/RGAM	8,81	0,33	81,24	20,62	30,73	25,38	44,46	30,12	4,84	2,28	0,12	1,06	2,55	0,44	2,23	0,39	0,09	13,19
		ANG/RGAV	11,30	0,33	95,00	26,13	42,74	29,57	76,35	26,49	6,99	3,66	0,11	1,28	1,47	0,32	2,40	0,47	0,09	16,54
	AXI	AXI/RDAM	9,26	0,30	72,31	22,65	28,84	26,40	74,38	24,14	5,60	2,69	0,06	1,51	4,86	0,37	2,34	0,35	0,06	19,10
		AXI/RDAV	11,22	0,29	75,53	20,09	26,83	24,39	66,76	27,94	5,42	2,73	0,04	1,41	2,70	0,43	2,13	0,36	0,05	15,44
		AXI/RGAM	10,84	0,30	78,13	24,90	34,55	28,83	108,40	21,44	6,22	3,37	0,06	1,89	5,60	0,29	2,29	0,35	0,07	21,90
		AXI/RGAV	9,87	0,30	76,21	18,41	25,32	23,88	76,60	25,48	5,13	2,54	0,05	1,30	5,48	0,45	2,11	0,36	0,05	17,23
	BEB	BEB/RDAM	16,61	0,34	83,48	23,97	37,87	19,93	88,74	21,75	6,75	3,74	0,13	1,75	2,59	0,29	2,30	0,43	0,11	23,58
		BEB/RDAV	10,28	0,25	92,76	26,52	41,07	21,89	97,56	23,45	8,07	4,28	0,12	2,03	1,74	0,29	2,69	0,49	0,08	16,94
		BEB/RGAM	10,59	0,29	77,95	20,67	32,36	20,06	74,63	26,11	6,20	3,12	0,10	1,46	2,02	0,42	2,29	0,43	0,08	17,32
		BEB/RGAV	10,83	0,29	94,02	23,15	39,25	22,39	88,85	25,04	7,10	3,67	0,08	1,71	2,33	0,37	2,47	0,47	0,08	16,21
	BEH	BEH/RDAM	7,93	0,19	78,64	18,58	33,64	15,26	66,19	27,69	6,07	3,06	0,06	2,66	2,38	0,45	2,21	0,41	0,05	12,13
		BEH/RDAV	10,46	0,20	93,09	23,75	41,07	21,12	94,52	22,50	7,82	4,00	0,06	2,05	1,86	0,28	2,54	0,50	0,07	19,54
		BEH/RGAM	9,74	0,22	87,54	22,14	37,30	20,47	87,44	24,57	7,34	3,70	0,06	1,86	2,34	0,36	2,50	0,52	0,08	16,64
		BEH/RGAV	9,86	0,24	88,30	21,07	35,98	20,44	82,30	24,66	7,07	3,57	0,06	1,83	2,68	0,36	2,41	0,48	0,07	16,21
	BOUL	BOUL/RDAM1	12,74	0,34	57,98	24,56	30,04	22,69	104,10	12,68	4,61	3,05	0,07	1,74	14,20	0,15	1,89	0,22	0,11	32,41
		BOUL/RDAM2	12,54	0,35	57,25	23,26	31,17	24,29	96,74	12,91	4,61	3,09	0,08	1,64	14,41	0,16	1,91	0,23	0,12	32,09
		BOUL/RDAV	10,03	0,37	61,57	23,30	29,85	27,04	94,16	17,17	4,92	2,72	0,05	1,31	10,99	0,38	2,36	0,26	0,09	28,37
		BOUL/RGAM1	11,70	0,34	49,29	20,42	26,82	20,19	96,60	11,10	3,91	2,71	0,06	1,50	16,30	0,16	1,66	0,19	0,12	34,18
		BOUL/RGAM2	11,89	0,26	53,03	19,01	26,14	19,40	81,27	14,87	4,29	2,58	0,07	1,33	11,22	0,36	2,17	0,21	0,10	33,24
		BOUL/RGAV	9,13	0,32	55,65	17,38	24,55	17,64	79,36	24,20	5,71	2,29	0,04	1,08	5,39	0,83	3,56	0,26	0,09	18,14
	BRU	BRU/RDAM	4,64	0,31	58,30	8,18	12,17	12,19	31,44	31,29	4,73	0,98	0,02	0,80	4,09	0,91	3,39	0,19	0,03	9,43
		BRU/RDAV	9,97	0,47	67,64	15,51	22,48	17,96	61,14	23,30	4,90	2,11	0,06	1,44	8,32	0,59	2,71	0,26	0,05	18,07
		BRU/RGAM	10,66	0,35	52,34	19,94	27,10	18,14	78,60	13,79	4,69	2,77	0,08	1,89	13,04	0,17	1,91	0,24	0,09	32,24

	BRU/RGAV	11,71	0,31	54,83	21,36	28,30	22,09	87,29	13,44	4,73	2,81	0,10	1,91	13,33	0,17	1,94	0,24	0,07	32,17
CHAR	CHAR/RDAM	9,88	0,29	77,00	17,58	28,08	24,34	55,75	27,71	5,57	2,69	0,03	1,16	3,05	0,51	2,09	0,43	0,07	14,96
	CHAR/RDAV	8,47	0,27	91,18	29,87	42,85	22,26	99,62	21,82	7,68	4,02	0,05	2,64	2,71	0,26	2,70	0,41	0,09	19,99
	CHAR/RGAM	8,09	0,21	81,06	26,19	39,02	23,49	74,18	20,39	6,45	3,33	0,05	2,46	5,36	0,26	2,35	0,38	0,09	22,53
	CHAR/RGAV	8,59	0,28	86,11	28,42	42,95	22,83	94,67	19,64	7,44	4,02	0,05	2,80	4,26	0,19	2,59	0,38	0,10	22,99
CHAT	CHAT/RDAM	12,18	0,35	87,63	22,76	30,84	30,12	85,18	27,77	6,40	3,20	0,05	1,16	2,11	0,47	2,44	0,46	0,05	13,29
	CHAT/RDAV	10,92	0,33	85,76	21,45	28,67	26,91	87,99	27,10	6,23	3,15	0,05	1,13	3,21	0,45	2,40	0,44	0,06	14,61
	CHAT/RGAM	11,85	0,36	91,11	27,34	36,18	34,77	108,70	24,76	7,42	3,80	0,05	1,43	1,75	0,35	2,66	0,46	0,06	16,88
	CHAT/RGAV	12,51	0,38	87,25	24,37	31,64	33,99	97,34	25,85	6,69	3,39	0,05	1,22	2,62	0,40	2,46	0,46	0,05	15,64
DOM	DOM/RDAM	9,77	0,30	48,91	13,46	20,79	13,81	50,79	18,74	3,91	1,85	0,05	2,44	13,14	0,41	2,13	0,22	0,08	22,61
	DOM/RDAV	10,06	0,28	65,62	23,89	33,21	20,25	92,58	19,04	5,82	3,01	0,05	3,15	7,99	0,26	2,74	0,33	0,08	22,29
	DOM/RGAM	9,37	0,13	48,27	11,42	26,18	8,72	67,59	13,28	4,29	2,35	0,05	4,07	15,33	0,13	1,72	0,21	0,09	27,82
	DOM/RGAV	8,07	0,37	56,25	22,03	27,57	23,49	167,30	21,91	5,26	2,76	0,04	3,25	5,94	0,34	2,69	0,27	0,09	20,06
GEL	GEL/RDAM1	17,76	0,39	61,78	25,25	30,49	29,86	105,10	13,82	5,10	3,84	0,10	2,00	10,89	0,14	1,80	0,24	0,08	32,53
	GEL/RDAM2	22,03	0,29	79,37	25,00	33,92	25,42	86,09	20,27	6,57	3,72	0,09	1,63	5,55	0,28	2,01	0,36	0,06	23,51
	GEL/RDAV	16,83	0,40	68,56	27,43	33,79	30,90	107,60	15,31	5,52	3,92	0,10	2,15	9,74	0,15	2,00	0,26	0,08	29,44
	GEL/RGAM1	12,13	0,25	62,16	25,00	30,36	24,74	87,77	15,06	5,74	3,39	0,09	2,39	11,33	0,16	2,09	0,26	0,07	27,61
	GEL/RGAM2	17,76	0,25	85,48	33,51	40,45	22,94	115,10	18,18	7,73	4,60	0,09	2,52	4,37	0,14	2,48	0,34	0,06	24,63
	GEL/RGAV	12,77	0,26	66,22	26,03	31,72	24,40	83,14	14,81	5,58	3,26	0,09	2,31	11,15	0,15	2,06	0,26	0,06	31,51
GFR	GFR/RDAM	12,12	0,51	88,64	25,58	43,66	34,17	82,09	25,00	6,83	3,89	0,10	1,80	0,82	0,31	2,54	0,42	0,10	19,92
	GFR/RDAV	12,41	0,38	86,62	25,17	43,91	33,56	85,35	22,87	7,09	4,31	0,12	2,54	1,92	0,22	2,73	0,38	0,11	21,00
	GFR/RGAM1	12,00	0,48	95,56	30,12	48,00	42,17	99,55	22,09	7,38	3,91	0,07	2,16	0,80	0,21	2,59	0,43	0,08	24,76
	GFR/RGAM2	11,31	0,39	85,72	29,72	42,39	38,11	93,49	21,83	6,81	3,28	0,05	1,92	0,73	0,22	2,49	0,43	0,07	27,35
	GFR/RGAV1	12,76	0,42	95,70	25,47	48,52	37,82	93,23	23,05	7,51	4,64	0,12	2,40	1,08	0,23	2,69	0,43	0,10	20,43
	GFR/RGAV2	12,01	0,44	89,86	30,33	47,01	40,40	105,50	21,28	7,82	4,23	0,05	2,29	0,90	0,17	2,62	0,42	0,09	24,81
GRE	GRE/RDAM	10,27	0,54	94,08	27,05	31,93	75,54	115,00	28,90	7,18	3,18	0,05	0,88	0,37	0,44	2,82	0,47	0,06	12,59
	GRE/RDAV	12,39	0,59	100,90	27,95	38,60	96,12	143,40	25,34	8,65	4,38	0,06	1,19	0,40	0,29	2,90	0,50	0,09	14,95
	GRE/RGAM	9,34	0,64	89,35	21,12	27,34	68,02	106,60	30,45	6,42	2,80	0,05	0,77	0,36	0,44	2,39	0,47	0,06	11,90
	GRE/RGAV	12,85	0,60	104,80	28,76	40,67	94,25	156,40	25,08	8,84	4,76	0,08	1,21	0,43	0,30	2,91	0,51	0,09	15,11
GVI	GVI/RDAM	8,50	0,23	77,37	35,68	38,81	25,09	99,71	18,15	6,74	3,72	0,04	3,10	2,71	0,12	2,28	0,31	0,09	29,62
	GVI/RDAV	7,11	0,26	77,34	25,09	34,33	20,72	89,08	20,16	6,52	3,64	0,06	2,85	5,54	0,22	2,22	0,32	0,09	21,88
	GVI/RGAM	5,52	0,19	62,73	15,66	21,83	14,96	50,94	30,27	4,52	2,16	0,02	1,37	1,81	0,43	1,79	0,30	0,05	14,17
	GVI/RGAV	6,99	0,23	86,24	27,32	41,37	22,36	96,55	16,97	7,29	4,04	0,06	3,57	7,00	0,11	2,45	0,31	0,09	23,01
HOL	HOL/RDAM	15,58	0,40	93,65	32,17	46,17	28,87	138,50	21,62	7,42	4,99	0,12	1,51	2,19	0,41	3,25	0,44	0,12	20,50
	HOL/RDAV	12,38	0,40	90,38	28,97	42,09	27,21	122,80	22,87	7,31	4,39	0,12	1,48	2,69	0,52	3,41	0,41	0,15	17,94
	HOL/RGAM	13,14	0,40	85,48	26,64	38,77	25,21	110,90	24,22	6,91	3,94	0,09	1,20	1,65	0,66	3,53	0,38	0,11	17,98
	HOL/RGAV	8,77	0,17	72,18	9,46	18,62	18,13	36,43	33,31	6,22	1,91	0,04	0,52	0,56	1,22	4,77	0,23	0,07	3,57

LAN	LAN/RDAM	8,13	0,21	60,53	24,61	25,80	18,23	66,39	27,81	5,47	2,83	0,06	2,09	0,91	0,47	2,64	0,28	0,07	16,29
	LAN/RDAV	14,60	0,39	91,38	41,69	39,78	33,98	135,60	21,21	7,89	4,98	0,09	2,80	1,80	0,21	2,73	0,36	0,14	19,97
	LAN/RGAM	7,67	0,33	84,17	25,05	23,69	23,53	71,61	30,64	5,48	2,34	0,03	1,18	0,72	0,59	2,53	0,34	0,06	13,08
	LAN/RGAV	14,31	0,30	92,41	39,89	40,96	35,41	134,30	21,12	8,06	5,24	0,09	2,78	1,31	0,19	2,75	0,36	0,15	20,36
LOR	LOR/RDAM	6,61	0,12	57,93	22,91	29,44	13,19	83,05	14,64	5,21	2,91	0,05	2,41	12,20	0,13	1,84	0,24	0,10	29,16
	LOR/RDAV	7,33	0,18	69,94	26,58	34,13	15,08	96,57	15,48	5,96	3,39	0,06	2,77	9,86	0,13	2,11	0,27	0,09	27,68
	LOR/RGAM	7,11	0,19	57,70	23,74	28,82	16,53	79,67	15,71	5,07	2,94	0,05	2,17	10,83	0,18	1,88	0,25	0,09	29,22
	LOR/RGAV	7,52	0,15	62,28	23,53	31,19	14,30	85,38	14,75	5,56	3,22	0,06	2,57	11,69	0,13	1,95	0,25	0,09	28,39
LOU	LOU/RDAM	11,50	0,50	76,70	50,57	36,43	41,46	125,80	20,56	6,87	3,98	0,05	1,94	0,78	0,21	2,19	0,36	0,10	29,03
	LOU/RDAV	11,92	0,69	84,09	42,88	36,75	38,40	128,10	23,55	6,82	4,56	0,10	2,07	0,65	0,26	2,30	0,36	0,21	20,95
	LOU/RGAM	11,01	0,48	84,88	46,13	35,51	40,77	122,40	22,92	6,96	3,78	0,04	1,57	0,66	0,27	2,17	0,37	0,10	25,11
	LOU/RGAV	9,41	0,70	90,15	41,95	34,27	36,87	116,70	24,84	6,80	4,14	0,06	1,81	0,56	0,34	2,41	0,38	0,16	19,74
MOI	MOI/RDAM	17,31	0,38	71,57	26,96	32,57	33,77	101,30	18,32	6,00	3,47	0,10	2,05	5,91	0,20	2,36	0,32	0,08	27,81
	MOI/RDAV	15,63	0,33	81,26	28,52	36,49	33,74	107,80	21,14	6,68	3,82	0,10	2,16	4,54	0,25	2,63	0,37	0,07	22,70
	MOI/RGAM	15,21	0,39	68,22	25,30	31,92	29,67	97,38	17,95	6,04	3,47	0,11	2,08	6,91	0,19	2,37	0,32	0,10	27,14
	MOI/RGAV	14,87	0,36	76,60	26,81	31,80	29,52	92,35	23,13	6,11	3,45	0,08	1,85	4,21	0,32	2,51	0,36	0,06	20,70
MOUS	MOUS/RDAM	10,03	0,30	84,53	22,62	34,77	22,81	70,44	24,71	6,36	3,16	0,15	1,38	4,37	0,34	2,16	0,45	0,07	16,86
	MOUS/RDAV	10,62	0,22	90,75	26,44	37,65	24,33	78,47	25,35	7,23	3,64	0,10	1,60	2,54	0,33	2,40	0,48	0,08	15,53
	MOUS/RGAM	10,73	0,23	93,91	29,33	41,22	24,94	83,91	23,27	7,50	3,87	0,10	1,67	3,98	0,29	2,37	0,46	0,07	18,08
	MOUS/RGAV	10,68	0,22	102,70	33,74	45,39	25,88	91,83	22,97	7,90	4,08	0,08	1,80	2,49	0,26	2,44	0,47	0,08	18,40
OMM	OMM/RDAM1	9,63	0,24	80,58	32,67	40,10	20,86	95,25	19,18	7,61	4,01	0,08	3,80	5,57	0,17	2,95	0,40	0,09	19,88
	OMM/RDAM2	8,90	0,20	81,34	27,42	40,30	22,24	98,21	19,43	7,40	3,95	0,08	3,64	5,30	0,16	2,86	0,39	0,08	20,59
	OMM/RDAV	6,32	0,24	57,57	23,65	30,25	20,74	97,50	13,06	5,24	2,78	0,10	2,75	13,23	0,12	2,01	0,26	0,12	30,95
	OMM/RGAM1	6,12	0,21	63,37	22,62	32,19	21,31	87,56	13,41	5,24	2,84	0,09	2,75	13,61	0,11	2,00	0,26	0,10	29,74
	OMM/RGAM2	8,84	0,33	78,26	29,04	40,29	25,43	105,10	18,61	7,06	3,84	0,06	3,52	6,10	0,16	2,73	0,37	0,09	22,37
	OMM/RGAV	6,49	0,27	62,98	23,12	34,06	20,97	100,30	13,61	5,51	2,93	0,07	2,86	13,37	0,11	2,09	0,27	0,11	29,18
OST	OST/RDAM	11,25	0,20	85,66	23,04	32,74	38,78	83,35	24,28	6,54	4,07	0,04	1,02	0,59	0,38	2,46	0,40	0,10	23,09
	OST/RDAV	7,48	0,44	81,93	18,74	24,53	31,08	75,43	29,50	5,68	2,98	0,03	0,80	0,45	0,48	2,29	0,36	0,11	14,97
	OST/RGAM	10,49	0,25	91,02	21,58	28,88	43,57	75,13	26,98	6,12	3,63	0,04	0,83	0,49	0,42	2,03	0,42	0,11	18,46
	OST/RGAV	11,09	0,59	95,12	25,51	37,86	42,59	125,80	25,62	6,76	4,55	0,05	1,09	0,61	0,36	2,18	0,42	0,26	18,17
PIC	PIC/RDAM	22,43	0,62	89,46	32,91	50,59	35,79	154,90	17,36	6,52	5,43	0,16	1,54	5,06	0,29	2,69	0,37	0,12	26,44
	PIC/RDAV	15,99	0,34	101,00	32,51	53,34	31,66	149,20	20,99	7,60	5,19	0,11	1,65	2,66	0,33	3,24	0,44	0,15	20,51
	PIC/RGAM	16,48	0,46	83,12	24,63	40,48	27,54	105,80	22,54	6,12	4,05	0,11	1,20	3,72	0,63	3,15	0,35	0,10	20,42
	PIC/RGAV	16,69	0,43	95,93	31,05	51,35	30,53	141,50	20,32	7,42	5,31	0,12	1,64	2,88	0,33	3,14	0,42	0,13	21,91
PVI	PVI/RDAM	10,36	0,27	83,81	28,73	42,37	19,60	97,35	19,62	7,94	4,33	0,04	3,32	2,55	0,15	2,67	0,35	0,06	23,20
	PVI/RDAV	9,89	0,30	88,39	29,79	44,44	20,38	104,00	20,52	8,40	4,74	0,04	3,52	1,24	0,14	2,82	0,36	0,07	20,90
	PVI/RGAM	9,82	0,28	92,25	29,26	46,49	21,17	114,10	20,75	8,83	4,92	0,04	3,32	0,71	0,15	2,90	0,36	0,06	20,81
	PVI/RGAV	9,01	0,24	93,73	29,63	45,76	21,19	112,80	20,73	8,82	4,86	0,04	3,49	0,78	0,14	2,92	0,36	0,06	20,35

La Vège	STA	STA/RDAM	13,08	0,35	58,97	15,76	27,65	31,55	69,18	20,86	4,10	2,20	0,07	1,47	10,31	0,29	1,51	0,25	0,06	24,19
		STA/RDAV	12,68	0,25	62,39	18,39	31,26	31,37	83,38	21,35	4,57	2,46	0,07	1,98	9,24	0,29	1,86	0,28	0,06	21,39
		STA/RGAM	9,56	0,27	56,35	14,69	28,11	37,66	89,98	20,78	3,96	2,03	0,06	1,73	11,84	0,27	1,73	0,26	0,05	22,07
		STA/RGAV	12,61	0,28	71,32	24,95	38,95	38,88	108,20	17,57	5,60	3,11	0,08	2,25	10,44	0,21	2,12	0,31	0,07	24,81
	STG	STG/RDAM	9,34	0,48	105,30	30,64	52,25	32,79	86,62	27,07	6,58	3,61	0,09	1,17	1,29	0,35	2,74	0,47	0,10	15,50
		STG/RDAV	9,32	0,42	96,16	30,76	52,21	31,41	82,99	24,43	6,48	3,68	0,13	1,38	3,20	0,31	2,79	0,43	0,12	18,28
		STG/RGAM	9,84	0,52	103,80	31,55	55,34	32,79	78,59	25,96	6,44	3,59	0,15	1,28	2,42	0,36	2,82	0,45	0,11	15,82
		STG/RGAV	10,20	0,42	103,90	31,96	56,57	28,40	82,41	25,56	7,05	4,04	0,14	1,47	1,66	0,31	3,09	0,46	0,14	15,46
	VIC	VIC/RDAM	8,73	0,27	68,07	21,54	31,03	16,06	64,81	22,68	5,61	2,85	0,06	3,23	6,30	0,41	2,25	0,38	0,06	19,40
		VIC/RDAV	8,59	0,22	71,59	20,71	32,69	16,53	63,64	24,28	5,84	2,90	0,07	3,09	5,08	0,49	2,46	0,40	0,05	16,19
		VIC/RGAM	9,62	0,23	61,64	19,01	29,64	18,45	60,12	27,75	5,25	2,69	0,07	2,50	3,79	0,54	2,38	0,34	0,05	13,66
		VIC/RGAV	9,84	0,28	72,70	21,66	85,34	17,44	73,27	23,89	5,91	3,01	0,07	2,73	5,49	0,45	2,42	0,40	0,06	17,40
	VID	VID/RDAM1	7,58	0,22	54,79	21,51	26,75	13,11	87,49	13,19	4,95	2,83	0,05	2,51	14,64	0,12	1,86	0,21	0,10	29,87
		VID/RDAM2	6,58	0,18	41,74	17,33	21,35	10,33	66,99	10,46	3,76	2,12	0,05	2,23	19,45	0,09	1,45	0,16	0,10	33,55
		VID/RDAV	5,75	0,13	33,05	14,86	16,42	8,26	41,39	11,97	2,70	1,42	0,05	1,66	21,46	0,13	1,13	0,13	0,07	31,93
		VID/RGAM1	7,21	0,20	50,62	19,99	24,39	13,47	78,18	11,47	4,40	2,51	0,05	2,14	18,21	0,10	1,63	0,19	0,09	31,57
		VID/RGAM2	6,81	0,16	43,95	13,31	18,27	10,89	47,86	13,26	3,19	1,76	0,06	1,33	19,94	0,21	1,28	0,16	0,07	30,51
		VID/RGAV	6,47	0,19	44,01	19,00	23,05	11,83	77,00	11,34	4,32	2,43	0,05	2,12	17,64	0,09	1,59	0,18	0,10	32,64
	VOI	VOI/RDAM	4,97	0,27	63,93	16,90	18,60	26,73	60,16	34,83	5,06	1,42	0,02	0,38	0,30	0,71	2,71	0,29	0,04	7,58
		VOI/RDAV	11,36	0,42	108,90	28,10	44,17	48,00	113,80	27,17	7,15	4,25	0,06	1,00	0,42	0,45	2,70	0,45	0,21	13,44
		VOI/RGAM	5,02	0,31	75,73	14,19	15,58	23,47	49,71	35,10	4,80	1,19	0,02	0,34	0,28	0,78	2,25	0,38	0,03	7,62
		VOI/RGAV	10,09	0,43	85,76	24,00	31,14	38,68	96,18	30,05	6,17	3,29	0,04	0,79	0,43	0,47	2,47	0,41	0,12	11,88
	HAR	HAR/RDAM	21,79	1,87	34,25	94,52	20,09	71,66	137,80	9,65	3,30	0,87	0,06	0,16	0,88	0,11	0,81	0,15	0,13	68,24
		HAR/RDAV	27,31	1,90	48,11	80,02	23,04	64,91	148,10	19,13	4,04	0,88	0,04	0,19	0,64	0,11	1,15	0,23	0,20	45,14
		HAR/RGAM	20,33	2,18	55,71	115,00	27,35	67,44	178,00	15,71	4,85	1,01	0,04	0,24	0,69	0,16	1,33	0,22	0,15	51,37
		HAR/RGAV	25,55	2,43	52,70	110,20	29,11	73,91	162,00	16,74	4,81	0,97	0,04	0,24	0,63	0,12	1,17	0,24	0,20	49,73
	NOE	NOE/RDAM	14,30	0,86	49,46	44,89	22,67	44,66	85,49	18,32	4,75	0,94	0,03	0,26	0,68	0,14	1,63	0,28	0,19	45,58
		NOE/RDAV	8,88	0,44	25,29	15,12	7,48	25,07	42,50	36,20	3,17	0,56	0,01	0,15	0,20	0,11	1,65	0,22	0,10	12,15
		NOE/RGAM	12,34	0,47	47,24	25,81	13,83	26,52	43,81	27,88	5,53	0,83	0,01	0,29	0,33	0,19	2,34	0,29	0,11	23,79
		NOE/RGAV	16,31	0,82	44,83	26,65	12,96	40,43	88,06	29,79	4,87	1,00	0,02	0,26	0,32	0,17	2,16	0,34	0,14	20,75
	PUT	PUT/RDAM	17,06	0,58	73,52	16,52	20,24	40,85	77,03	32,62	6,20	2,32	0,04	0,48	0,17	0,25	2,69	0,47	0,06	9,46
		PUT/RDAV	18,90	0,49	77,17	14,59	19,34	38,34	71,00	32,67	6,06	2,39	0,06	0,48	0,17	0,29	2,63	0,50	0,06	8,71
		PUT/RGAM	13,67	0,54	58,80	13,49	18,23	33,68	52,90	34,74	4,74	1,63	0,02	0,31	0,17	0,24	2,37	0,40	0,05	9,57
		PUT/RGAV	18,47	0,48	72,68	14,44	18,60	41,14	72,02	32,62	6,02	2,55	0,05	0,46	0,18	0,31	2,70	0,46	0,07	9,67
	SCI	SCI/RDAM	19,27	1,49	63,46	71,62	26,13	33,47	157,80	31,12	5,35	1,72	0,02	0,28	0,24	0,24	2,61	0,48	0,12	15,26
		SCI/RDAV	21,92	1,03	76,84	82,72	36,66	34,89	129,10	27,68	7,27	2,46	0,03	0,46	0,22	0,22	2,60	0,47	0,14	17,69
		SCI/RGAM	12,91	0,90	43,67	48,95	15,08	26,86	60,63	34,66	4,17	1,11	0,02	0,18	0,17	0,19	2,71	0,36	0,10	11,20
		SCI/RGAV	23,64	1,08	76,46	96,75	38,41	36,71	135,20	27,07	7,33	2,43	0,03	0,47	0,22	0,20	2,60	0,46	0,14	19,05

TRE	TRE/RDAM	10,86	0,87	51,78	10,89	13,42	38,43	54,70	38,04	3,41	1,13	0,04	0,17	0,11	0,24	1,86	0,42	0,06	5,99
	TRE/RDAV	19,87	1,26	89,43	31,71	41,27	67,80	148,90	29,27	7,41	2,85	0,05	0,54	0,18	0,26	2,41	0,55	0,11	13,36
	TRE/RGAM	15,66	0,82	60,84	13,02	14,71	28,42	60,46	36,47	4,09	1,99	0,03	0,24	0,13	0,33	2,27	0,46	0,06	6,24
	TRE/RGAV	6,02	0,41	26,05	11,34	10,06	27,69	42,81	38,74	3,71	0,76	0,01	0,12	0,05	0,11	3,06	0,22	0,05	3,32

Annexe 4. Complete list of the analyzed compounds and limits of quantification (LOQ).

CAS number	Compound name	Main use	LOQ (µg/L)
34256-82-1	Acetochlor	Herbicide	0.01
74070-46-5	Aclonifen	Herbicide	0.02
834-12-8	Ametryne	Herbicide	0.004
1290923-37-7	Amidosulfuron	Herbicide	0.02
3337-71-1	Asulam	Herbicide	0.02
1912-24-9	Atrazine	Herbicide ^a	0.004
131860-33-8	Azoxystrobin	Fungicide	0.004
98730-04-2	Benoxacor	Herbicide	0.01
25057-89-0	Bentazon	Herbicide	0.01
188425-85-6	Boscalid	Fungicide	0.004
1689-84-5	Bromoxynil	Herbicide	0.02
10605-21-7	Carbendazim	Fungicide	0.004
16118-49-3	Carbetamide	Herbicide	0.004
1563-66-2	Carbofuran	Insecticide ^a	0.004
1698-60-8	Chloridazon	Herbicide	0.01
64902-72-3	Chlorsulfuron	Herbicide	0.01
15545-48-9	Chlortoluron	Herbicide	0.004
99129-21-2	Clethodim	Herbicide	0.01
81777-89-1	Clomazone	Herbicide	0.004
1702-17-6	Clopyralid	Herbicide	0.1
99607-70-2	Cloquintocet-mexyl	Herbicide	0.004
21725-46-2	Cyanazine	Herbicide ^a	0.01
94361-06-5	Cyproconazole	Fungicide	0.004
1918-00-9	Dicamba	Herbicide	0.1
37764-25-3	Dichlormid	Herbicide safener	0.01
120-36-5	Dichlorprop	Herbicide	0.02
83164-33-4	Diflufenican	Herbicide	0.01
50563-36-5	Dimethachlor	Herbicide	0.004
163515-14-8	Dimethenamid-P	Herbicide	0.004
88-85-7	Dinoseb	Herbicide ^a	0.01
330-54-1	Diuron	Herbicide ^a	0.004
135319-73-2	Epoxyconazole	Fungicide	0.004
71283-80-2	Fenoxaprop-P-ethyl	Herbicide	0.01
67306-00-7	Fenpropidine	Fungicide	0.004
145701-23-1	Florasulam	Herbicide	0.004
142459-58-3	Flufenacet	Herbicide	0.004
361377-29-9	Fluoxastrobin	Fungicide	0.004
144740-54-5	Flupyrsulfuron-methyl,sodium salt	Herbicide	0.02
136426-54-5	Fluquinconazole	Fungicide	0.01
69377-81-7	Fluroxypyr	Herbicide	0.02
96525-23-4	Flurtamone	Herbicide	0.004
85509-19-9	Flusilazole	Fungicide	0.004
173159-57-4	Foramsulfuron	Herbicide	0.02
51235-04-2	Hexazinone	Herbicide ^a	0.004
144550-36-7	Iodosulfuron-methyl	Herbicide	0.01
1689-83-4	Ioxynil	Herbicide	0.004
36734-19-7	Iprodione	Fungicide	0.04
34123-59-6	Isoproturon	Herbicide	0.004
163520-33-0	Isoxadifen-ethyl	Herbicide safener	0.01
141112-29-0	Isoxaflutole	Herbicide	0.02
143390-89-0	Kresoxim-methyl	Fungicide	0.04
2164-08-1	Lenacil	Herbicide	0.004

330-55-2	Linuron	Herbicide	0.01
94-74-6	MCPA	Herbicide	0.01
94-81-5	MCPB	Herbicide	0.02
7085-19-0	Mecoprop	Herbicide	0.01
135590-91-9	Mefenpyr-diethyl	Herbicide	0.004
208465-21-8	Mesosulfuron-methyl	Herbicide	0.01
67129-08-2	Metazachlor	Herbicide	0.004
125116-23-6	Metconazole	Fungicide	0.004
18691-97-9	Methabenzthiazuron	Herbicide	0.004
2032-65-7	Methiocarb	Insecticide /Molluscicide	0.004
3060-89-7	Metobromuron	Herbicide	0.01
51218-45-2	Metolachlor	Herbicide	0.004
19937-59-8	Metoxuron	Herbicide	0.01
74223-64-6	Metsulfuron-methyl	Herbicide	0.004
1746-81-2	Monolinuron	Herbicide ^a	0.01
15299-99-7	Napropamide	Herbicide	0.004
555-37-3	Neburon	Herbicide	0.004
76738-62-0	Paclobutrazol	Growth regulator	0.004
40487-42-1	Pendimethalin	Herbicide	0.01
117428-22-5	Picoxystrobin	Fungicide	0.004
243973-20-8	Pinoxaden	Herbicide	0.004
23103-98-2	Pirimicarb	Insecticide	0.004
67747-09-5	Prochloraze	Fungicide	0.004
32809-16-8	Procymidone	Fungicide	0.04
1610-18-0	Prometon	Herbicide	0.004
7287-19-6	Prometryn	Herbicide	0.004
111479-05-1	Propaquizafop	Herbicide	0.02
139-40-2	Propazine	Herbicide	0.004
60207-90-1	Propiconazol	Fungicide	0.004
181274-15-7	Propoxycarbazone-sodium	Herbicide	0.02
23950-58-5	Propyzamide	Herbicide	0.01
52888-80-9	Prosulfocarb	Herbicide	0.004
178928-70-6	Prothioconazole	Fungicide	0.04
175013-18-0	Pyraclostrobin	Fungicide	0.004
55512-33-9	Pyridate	Herbicide	0.01
100646-51-3	Quizalofop-ethyl-P	Herbicide	0.01
7286-69-3	Sebuthylazine	Herbicide	0.004
122-34-9	Simazine	Herbicide ^a	0.004
107534-96-3	Tebuconazole	Fungicide	0.004
335104-84-2	Tembotrione	Herbicide	0.01
33693-04-8	Terbumeton	Herbicide	0.004
5915-41-3	Terbuthylazine	Herbicide	0.004
886-50-0	Terbutryn	Herbicide	0.004
79277-27-3	Thifensulfuron-methyl	Herbicide	0.01
2303-17-5	Triallate	Herbicide	0.01
101200-48-0	Tribenuron-methyl	Herbicide	0.04
95266-40-3	Trinexapac-ethyl	Growth regulator	0.01
142469-145	Tritosulfuron	Herbicide	0.01

^a Restriction concerning the export and import of dangerous chemicals (European Union, 2008b)

Annexe 5. Acute toxicity of the pesticides detected in the present study for four standard test organisms and Environmental Quality Standards (EQS) with Sources.

PESTICIDES	EC50 Green Algae (µg/L)	Source	EC50 <i>Daphnia magna</i> (µg/L)	Source	LC50 Fish (µg/L)	Source	AA-EQS*	MAC-EQS**	Source
Acetochlor	1.4 (P.S.)	[2]	8,200	[2]	1,500 (L.M.)	[2]			
Ametryne	4 (P.S.)	[1]	28,000	[1]	4,100 (L.M.)	[5]			
Atrazine	53 (P.S.)	[2]	6,900	[2]	24,000 (L.M.)	[2]	0.6	2	[9]
Azoxystrobin	360 (P.S.)	[1]	230	[1]	1,100 (L.M.)	[5]			
Benoxacor	630 (S.S.)	[3]	4,800	[3]	6,500 (L.M.)	[3]			
Bentazon	4,500 (P.S.)	[2]	125,000	[2]	610,000 (L.M.)	[2]			
Boscalid	1,340 (P.S.)	[4]	5,330	[3]	3,700 (L.M.)	[3]			
Carbendazim	7,700 (P.S.)	[3]	150	[3]	3,200 (L.M.)	[5]			
Carbofuran	6,500 (P.S.)	[1]	29	[2]	640 (L.M.)	[2]			
Chloridazon	3,000 (P.S.)	[1]	132,000	[1]	259,160 (P.P.)	[1]			
Chlortoluron	123 (P.S.)	[1]	67,000	[1]	50,000 (L.M.)	[5]			
Clethodim	22,868 (P.S.)	[5]	20,200	[5]	33,000 (L.M.)	[5]			
Clomazone	3,500 (P.S.)	[5]	12,700	[5]	34,000 (L.M.)	[5]			
Clopyralid	6,900 (P.S.)	[5]	99,000	[3]	125,400 (L.M.)	[5]			
Cyproconazole	99 (S.S.)	[3]	26,000	[5]	21,000 (L.M.)	[5]			
Dicamba	3,700 (P.S.)	[2]	110,700	[2]	140,000 (L.M.)	[2]			
Dichlorprop	1,100,000 (P.S.)	[1]	1,000,000	[1]	2,400 (L.M.)	[5]			
Diflufenican	0.25 (S.S.)	[3]	240	[3]	98.5 (C.C.)	[3]			
Dimethachlor	6.5 (P.S.)	[3]	24,000	[3]	15,000 (L.M.)	[6]			
Dimethenamid-P	17 (R.S.)	[3]	12,000	[5]	10,000 (L.M.)	[5]			
Dinoseb	490 (P.S.)	[8]	240	[5]	130 (P.P.)	[5]			
Diuron	2.4 (P.S.)	[2]	8,400	[2]	3,000 (L.M.)	[2]	0.2	1.8	[9]
Epoxyconazole	1,190 (P.S.)	[3]	8,690	[3]	5,620 (L.M.)	[7]			
Florasulam	21,570 (P.S.)	[4]	292,000	[4]	300,000 (L.M.)	[4]			
Flufenacet	4.54 (P.S.)	[4]	30,900	[3]	2,130 (L.M.)	[3]			
Fluroxypyr	8,480.1 (P.S.)	[4]	100,000	[3]	14,300 (L.M.)	[3]			
Flurtamone	35 (P.S.)	[6]	13,000	[3]	11,000 (L.M.)	[6]			
Iodosulfuron-methyl	41 (P.S.)	[4]	86,900	[4]	92,000 (L.M.)	[4]			
Isoproturon	382 (P.S.)	[1]	580	[1]	17,586 (P.P.)	[1]	0.3	1	[9]
MCPA	79,800 (P.S.)	[1]	190,000	[1]	97,000 (L.M.)	[5]			
Mecoprop	499,955 (P.S.)	[1]	267,012	[1]	92,000 (L.M.)	[5]			

Mesosulfuron-methyl	210 (P.S.)	[4]	90,200	[4]	96,400 (L.M.)	[4]
Metazachlor	16 (P.S.)	[1]	33,000	[1]	133,189 (P.P.)	[1]
Metconazole	1,700 (P.S.)	[3]	4,200	[3]	3,300 (C.C.)	[4]
Methabenzthiazuron	20.9 (P.S.)	[4]	30,600	[3]	-	
Methiocarb	2,200 (P.S.)	[3]	7.7	[3]	650 (L.M.)	[3]
Metolachlor	10 (P.S.)	[2]	66,000	[2]	10,000 (L.M.)	[2]
Metsulfuron-methyl	157 (P.S.)	[4]	150,000	[3]	150,000 (L.M.)	[5]
Monolinuron	300 (P.S.)	[1]	32,500	[1]	31,062 (P.P.)	[1]
Napropamide	3,400 (P.S.)	[2]	20,000	[2]	12,000 (L.M.)	[2]
Picoxystrobin	56 (R.S.)	[3]	24	[3]	96 (L.M.)	[6]
Prochloraze	5.5 (S.S.)	[3]	4,300	[3]	1,355 (C.C.)	[3]
Propazine	29 (P.S.)	[1]	11,000	[1]	4,500 (L.M.)	[4]
Propiconazole	5,000 (P.S.)	[4]	10,200	[3]	5,025 (L.M.)	[5]
Propyzamide	287 (P.S.)	[5]	5,600	[3]	100,000 (L.M.)	[5]
Prosulfocarb	49 (P.S.)	[3]	510	[3]	-	
Pyraclostrobin	152 (P.S.)	[4]	15.7	[3]	11.4 (L.M.)	[3]
Quizalofop-ethyl-P	21 (P.S.)	[3]	350	[4]	210 (L.M.)	[3]
Tebuconazole	2,830 (P.S.)	[5]	2,790	[3]	5,700 (L.M.)	[5]
Tembotrione	380 (P.S.)	[3]	50,000	[3]	100,000 (L.M.)	[4]
Terbuthylazine	12 (P.S.)	[1]	21,200	[1]	7,500 (L.M.)	[5]
Thifensulfuron-methyl	15.9 (R.S.)	[3]	470,000	[5]	100,000 (L.M.)	[5]
Tritosulfuron	230 (P.S.)	[3]	100,000	[3]	-	

[1] Schäfer et al., 2011; [2] Belden et al., 2007; [3] University of Hertfordshire, 2014 (PPDB Database); [4] US EPA, 2014 (ECOTOX Database); [5] Kegley et al., 2011 (the PAN Pesticide Database); [6] ANSES, 2014 (Agritox Database); [7] INERIS, 2012 (Siris pesticides Database); [8] Chèvre et al., 2005; [9] European Union, 2013

P.S. *Pseudokirchneriella subcapitata*; S.S. *Scenedesmus subspicatus*; R.S. *Raphidocelis subcapitata*; C.F. *Chlorella fusca*; L.M. *Lepomis macrochirus*; P.P. *Pimephales promelas*; C.C. *Cyprinus carpio*

*: Annual Average Environmental Quality Standards, **: Maximum Admissible Concentration Environmental Quality Standards (European Union, 2008a; 2013)

Annexe 6. Individual pesticide occurrence (detected or quantified) and concentrations (mean and maximum) by considering simultaneously or individually the three studied sites (FP0, FP1 and FP2).

Substance	All sites				FP0								FP1								FP2							
					upstream				downstream				upstream				downstream				upstream				downstream			
	FD %	FQ %	Mean µg/l	Max µg/l	FD %	FQ %	Mean µg/l	Max µg/l	FD %	FQ %	Mean µg/l	Max µg/l	FD %	FQ %	Mean µg/l	Max µg/l	FD %	FQ %	Mean µg/l	Max µg/l	FD %	FQ %	Mean µg/l	Max µg/l	FD %	FQ %	Mean µg/l	Max µg/l
Herbicides																												
Acetochlor	4	2	0.002	0.141	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	27	14	0.011	0.141	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000
Ametryne	1	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	9	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000
Atrazine	21	1	0.000	0.010	12	0	0.000	0.002	4	0	0.000	0.002	62	0	0.001	0.002	50	5	0.001	0.010	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.002
Benoxacor	3	2	0.001	0.096	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	15	12	0.006	0.096	0	0	0.000	0.000
Bentazon	33	22	0.038	3.055	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	96	69	0.187	3.055	95	68	0.035	0.090	8	0	0.000	0.005	4	0	0.000	0.005
Chloridazon	1	1	0.000	0.010	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	4	4	0.000	0.010	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000
Chlortoluron	61	55	0.033	0.395	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	69	54	0.018	0.103	100	82	0.033	0.115	100	100	0.054	0.395	100	96	0.089	0.385
Clethodim	23	5	0.005	0.230	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	8	0	0.000	0.005	14	5	0.006	0.127	50	12	0.020	0.230	65	15	0.005	0.024
Clomazone	28	19	0.018	1.675	4	4	0.000	0.006	8	4	0.001	0.013	4	0	0.000	0.002	9	0	0.000	0.002	65	54	0.094	1.675	73	46	0.008	0.030
Clopyralid	3	2	0.014	1.553	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.002	5	0	0.000	0.002	12	12	0.078	1.553	0	0	0.000	0.000
Dicamba	5	4	0.024	0.936	0	0	0.000	0.000	8	8	0.032	0.561	8	4	0.038	0.936	5	0	0.002	0.051	12	12	0.066	0.834	0	0	0.000	0.000
Dichlorprop	2	1	0.002	0.128	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	8	4	0.005	0.128	5	5	0.005	0.117	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000
Di flufenican	39	16	0.015	0.846	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.005	19	0	0.001	0.005	18	5	0.002	0.022	88	54	0.066	0.846	100	35	0.017	0.069
Dimethachlor	42	23	0.178	20.350	12	4	0.001	0.013	20	4	0.002	0.032	23	0	0.000	0.002	18	0	0.000	0.002	88	62	0.991	20.350	85	65	0.035	0.143
Dimethenamid-P	49	37	0.015	0.401	12	0	0.000	0.002	8	4	0.000	0.006	15	4	0.000	0.004	59	32	0.006	0.045	100	100	0.063	0.401	96	81	0.019	0.075
Dinoseb	4	1	0.003	0.306	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	8	4	0.012	0.306	5	5	0.003	0.066	8	0	0.000	0.005	4	0	0.000	0.005
Diuron	5	2	0.000	0.011	4	0	0.000	0.002	4	0	0.000	0.002	4	0	0.000	0.002	9	9	0.001	0.011	8	4	0.000	0.006	0	0	0.000	0.000
Florasulam	1	1	0.000	0.009	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	4	4	0.000	0.009	0	0	0.000	0.000
Flufenacet	44	29	0.041	3.020	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	23	12	0.001	0.016	59	23	0.003	0.018	100	73	0.157	3.020	81	65	0.077	0.752
Fluroxypyr	15	15	0.036	1.754	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	8	8	0.016	0.250	5	5	0.013	0.278	54	54	0.173	1.754	23	23	0.009	0.050
Flurtamone	25	9	0.001	0.020	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	77	15	0.003	0.020	69	38	0.004	0.016
Iodosulfuron-methyl	9	0	0.000	0.005	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	12	0	0.000	0.004	9	0	0.000	0.005	8	0	0.000	0.005	27	0	0.001	0.005
Isoproturon	78	45	0.115	5.190	48	0	0.001	0.002	68	32	0.003	0.015	62	0	0.001	0.002	91	32	0.005	0.047	100	100	0.224	1.380	100	100	0.431	5.190
MCPA	12	12	0.276	26.475	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	12	12	0.347	8.259	18	18	0.215	4.193	19	19	1.028	26.475	23	23	0.034	0.367
Mecoprop	2	2	0.000	0.034	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	8	8	0.002	0.034	5	5	0.001	0.025	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000
Mesosulfuron-methyl	34	22	0.010	0.131	20	16	0.005	0.054	28	16	0.006	0.063	15	12	0.007	0.066	32	27	0.009	0.061	35	19	0.011	0.093	73	42	0.023	0.131

Metazachlor	51	40	0.105	9.520	12	4	0.001	0.028	16	12	0.002	0.043	31	4	0.001	0.004	45	27	0.009	0.067	100	100	0.543	9.520	100	88	0.052	0.143
Methabenzthiazuron	5	1	0.000	0.023	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	8	0	0.000	0.002	23	5	0.001	0.023	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.002
Metolachlor	43	29	0.126	5.140	16	0	0.000	0.002	28	4	0.001	0.006	15	4	0.000	0.007	32	9	0.001	0.005	81	73	0.641	5.140	85	77	0.084	0.307
Metsulfuron-methyl	31	25	0.006	0.101	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	15	12	0.002	0.040	27	18	0.002	0.014	73	58	0.013	0.101	69	58	0.017	0.064
Monolinuron	1	0	0.000	0.005	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.005	0	0	0.000	0.000
Napropamide	46	19	0.016	1.018	36	4	0.001	0.004	20	4	0.001	0.006	12	0	0.000	0.002	55	23	0.026	0.522	96	62	0.066	1.018	58	23	0.004	0.029
Propazine	5	0	0.000	0.002	8	0	0.000	0.002	4	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	5	0	0.000	0.002	8	0	0.000	0.002	8	0	0.000	0.002
Propyzamide	33	13	0.006	0.188	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.005	19	0	0.001	0.005	9	0	0.000	0.005	73	38	0.013	0.079	85	35	0.019	0.188
Prosulfocarb	61	28	0.022	1.430	24	4	0.001	0.005	24	12	0.003	0.068	38	12	0.005	0.058	77	14	0.003	0.028	100	58	0.076	1.430	100	65	0.039	0.540
Quizalofop-ethyl-P	1	0	0.000	0.005	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.005	0	0	0.000	0.000
Tembotrione	15	3	0.001	0.030	4	0	0.000	0.005	4	0	0.000	0.005	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	19	8	0.002	0.030	58	12	0.004	0.014
Terbuthylazine	5	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	8	0	0.000	0.002	4	0	0.000	0.002	5	0	0.000	0.002	4	0	0.000	0.002	8	0	0.000	0.002
Thifensulfuron-methyl	5	3	0.001	0.036	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.005	27	15	0.005	0.036
Tritosulfuron	13	6	0.003	0.100	44	12	0.007	0.100	36	24	0.011	0.078	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000
Fungicides																												
Azoxystrobin	7	1	0.000	0.005	12	0	0.000	0.002	12	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	14	5	0.000	0.005	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.002
Boscalid	83	55	0.017	1.371	80	56	0.004	0.012	68	20	0.002	0.006	77	38	0.005	0.038	77	36	0.004	0.018	96	81	0.067	1.371	100	92	0.018	0.066
Carbendazim	10	0	0.000	0.002	8	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	12	0	0.000	0.002	5	0	0.000	0.002	12	0	0.000	0.002	23	0	0.000	0.002
Cyproconazole	45	17	0.003	0.045	44	16	0.004	0.043	56	44	0.009	0.045	0	0	0.000	0.000	73	36	0.004	0.022	23	4	0.001	0.004	77	4	0.002	0.004
Epoxyconazole	47	19	0.005	0.336	4	0	0.000	0.002	4	0	0.000	0.002	50	4	0.002	0.035	50	9	0.001	0.006	92	65	0.021	0.336	77	31	0.005	0.027
Metconazole	5	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	18	0	0.000	0.002	12	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000
Picoxystrobin	1	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	5	0	0.000	0.002	4	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000
Prochloraze	4	2	0.001	0.191	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	12	8	0.008	0.191	12	4	0.000	0.005
Propiconazole	46	15	0.002	0.088	32	12	0.002	0.016	44	16	0.002	0.016	23	0	0.000	0.002	41	18	0.002	0.023	62	19	0.005	0.088	73	27	0.002	0.007
Pyraclostrobin	1	1	0.000	0.011	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	4	4	0.000	0.011	5	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000
Tebuconazole	43	33	0.022	1.752	4	0	0.000	0.002	12	4	0.000	0.006	15	12	0.001	0.018	27	9	0.001	0.004	96	85	0.104	1.752	100	85	0.021	0.083
Insecticides																												
Carbofuran	1	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	9	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000
Methiocarb	1	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000	4	0	0.000	0.002	5	0	0.000	0.002	0	0	0.000	0.000	0	0	0.000	0.000

FD: Frequency of positive detection (>limit of detection); FQ: Frequency of positive quantification (> limit of quantification).

Annexe 7. Individual pesticide toxicity by considering simultaneously or individually the three studied sites (FP0, FP1 and FP2).

Substances	All sites			FP0						FP1						FP2					
	mTU Algae	mTU Daphnids	mTU Fish	upstream			downstream			upstream			downstream			upstream			downstream		
				mTU Algae	mTU Daphnids	mTU Fish	mTU Algae	mTU Daphnids	mTU Fish	mTU Algae	mTU Daphnids	mTU Fish	mTU Algae	mTU Daphnids	mTU Fish	mTU Algae	mTU Daphnids	mTU Fish	mTU Algae	mTU Daphnids	mTU Fish
All substances	3.384	0.009	0.009	0.002	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.020	0.001	0.002	0.101	0.000	0.001	3.384	0.004	0.009	0.275	0.009	0.001
Herbicides																					
Acetochlor	0.101	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.101	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ametryne	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Atrazine	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Benoxacor	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bentazon	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Chloridazon	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Chlortoluron	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
Clethodim	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Clomazone	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Clopyralid	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dicamba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dichlorprop	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Diflufenican	3.384	0.004	0.009	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.089	0.000	0.000	3.384	0.004	0.009	0.275	0.000	0.001
Dimethachlor	3.131	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.131	0.001	0.001	0.022	0.000	0.000
Dimethenamid-P	0.024	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.024	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Dinoseb	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Diuron	0.005	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Florasulam	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Flufenacet	0.665	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.665	0.000	0.001	0.166	0.000	0.000
Fluroxypyr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Flurtamone	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Iodosulfuron-methyl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Isoproturon	0.014	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.002	0.000	0.014	0.009	0.000
MCPA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mecoprop	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mesosulfuron-methyl	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Metazachlor	0.595	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.595	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000
Methabenzthiazuron	0.001	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000		0.001	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000	

Metolachlor	0.514	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.514	0.000	0.001	0.031	0.000	0.000
Metsulfuron-methyl	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Monolinuron	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Napropamide	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Propazine	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Propyzamide	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Prosulfocarb	0.029	0.003		0.000	0.000		0.001	0.000		0.001	0.000		0.001	0.000		0.029	0.003		0.011	0.001	
Quizalofop-ethyl-P	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Tembotrione	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Terbuthylazine	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Thifensulfuron-methyl	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
Tritosulfuron	0.000	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000	
Fungicides																					
Azoxystrobine	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Boscalid	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Carbendazim	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cyproconazole	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Epoxyconazole	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metconazole	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Picoxystrobin	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Prochloraze	0.035	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Propiconazole	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pyraclostrobin	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Tebuconazole	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Insecticides																					
Carbofuran	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Methiocarb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Annexe 8. Relative retention rate for the 102 pesticides and metabolites that could be analyzed. (- : not detected).

The relative retention rate was always converted to a (-100% to 100%) interval to mitigate large negative values (Braskerud, 2003).

When the inlet load was larger than the outlet load, reduction rate R_L was estimated as follows:

$$R_L(\%) = \frac{L_{S,in} - L_{S,out}}{L_{S,in}} \times 100$$

When outlet load was larger than the inlet load, reduction rate R_L was estimated as follows:

$$R_L(\%) = \frac{L_{S,in} - L_{S,out}}{L_{S,out}} \times 100$$

with $L_{S,in}$, load of an individual substance S entering the pond, $L_{S,out}$, load of an individual substance S leaving the pond.

Compound name	CAS number	LOQ ^a (µg/L)	FP0		FP1					FP2										
			QA ^b (g)	% inlet ^c	FQ inlet ^d (%)	Inlet load ^e (g)	Outlet load ^f (g)	RL ^g (%)	QA ^b (g)	% inlet ^c	FQ inlet ^d (%)	Inlet load ^e (g)	Outlet load ^f (g)	RL ^g (%)	QA ^b (g)	% inlet ^c	FQ inlet ^d (%)	Inlet load ^e (g)	Outlet load ^f (g)	RL ^g (%)
Herbicides																				
Acetochlor	34256-82-1	0.01			-						-	0.00	7.89	-100			-			
Aclonifen	74070-46-5	0.02			-						-						-			
Ametryne	834-12-8	0.004			-						-	0.00	0.39	-100			-			
Amidosulfuron	1290923-37-7	0.02			-						-						-			
Asulam	3337-71-1	0.02			-						-						-			
Atrazine	1912-24-9	0.004			0	0.01	0.00	70			0	1.09	0.83	23			-	0.00	0.02	-100
Benoxacor	98730-04-2	0.01			-						-	0.09	0.00	100			12	0.30	0.00	100
Bentazon	25057-89-0	0.01			-				7762	100	69	89.68	38.52	57			0	0.04	0.00	98
Bromoxynil	1689-84-5	0.02	244	100	-				1091	0	-						-			
Carbetamide	16118-49-3	0.004			-						-						-			
Chloridazon	1698-60-8	0.01			-						4	0.21	0.00	100			-			
Chlorsulfuron	64902-72-3	0.01			-						-						-			
Chlortoluron	15545-48-9	0.004			-				30730	21	54	21.43	26.49	-19			100	6.74	14.22	-53
Clethodim	99129-21-2	0.01			-						0	0.32	6.34	-95	64	91	12	2.94	1.33	55
Clomazone	81777-89-1	0.004			4	0.00	0.00	-83	1660	100	0	0.03	0.45	-94	488	15	54	5.92	1.96	67
Clopyralid	1702-17-6	0.1			-						0	0.02	0.02	4	48	91	12	2.47	0.00	100
Cloquintocet-mexyl	99607-70-2	0.004			-				301	17	-				50	100	-			
Cyanazine	21725-46-2	0.01			-						-						-			
Dicamba	1918-00-9	0.1	195	100	-	0.00	0.04	-100	4301	73	4	12.11	0.59	95			12	1.48	0.00	100
Dichlorprop	120-36-5	0.02			-				16983	65	4	3.02	5.71	-47			-			

Diflufenican	83164-33-4	0.01	-	0.00	0.07	-100	2739	15	0	1.23	1.53	-19	2117	73	54	12.03	4.83	60
Dimethachlor	50563-36-5	0.004	4	0.01	0.05	-86	10375	100	0	0.25	1.04	-76	3220	19	62	50.39	8.71	83
Dimethenamid-P	163515-14-8	0.004	0	0.03	0.01	75			4	0.17	3.14	-95	445	0	100	7.62	3.51	54
Dinoseb	88-85-7	0.01	0						4	3.91	0.76	81			0	0.04	0.00	89
Diuron	330-54-1	0.004	0	0.03	0.03	-2			0	0.06	0.49	-88			4	0.07	0.00	100
Fenoxaprop-P-ethyl	71283-80-2	0.01	-						-						-			
Florasulam	145701-23-1	0.004	-						-						4	0.01	0.00	100
Flufenacet	142459-58-3	0.004	-				3512	21	12	1.90	1.67	12	3626	68	73	33.57	32.58	3
Flupyr-sulfuron-methyl.sodium salt	144740-54-5	0.02	-						-						-			
Fluroxypyr	69377-81-7	0.02	-				1795	78	8	10.59	13.57	-22	96	91	54	10.10	1.62	84
Flurtamone	96525-23-4	0.004	-						-						15	0.35	0.47	-25
Foramsulfuron	173159-57-4	0.02	-						-						-			
Hexazinone	51235-04-2	0.004	-						-						-			
Iodosulfuron-methyl	144550-36-7	0.01	-				244	73	0	0.22	0.27	-19	10	100	0	0.07	0.24	-69
Ioxynil	1689-83-4	0.004	-						-						-			
Isoproturon	34123-59-6	0.004	0	0.04	0.38	-64			0	0.97	3.40	-71	22206	71	100	34.92	135.44	-74
Isoxaflutole	141112-29-0	0.02	-				2401	0	-						-			
Lenacil	01-08-2164	0.004	-						-						-			
Linuron	330-55-2	0.01	-						-						-			
MCPA	94-74-6	0.01	-				5520	100	12	292.31	216.66	26	482	91	19	37.01	0.51	99
MCPB	94-81-5	0.02	-						-						-			
Mecoprop	7085-19-0	0.01	-				4485	100	8	1.04	1.20	-13			-			
Mefenpyr-diethyl	135590-91-9	0.004	-				1007	14	-				153	100	-			
Mesosulfuron-methyl	208465-21-8	0.01	16	1.08	1.63	-34	505	43	12	4.93	10.04	-51	318	58	19	1.46	4.42	-67
Metazachlor	67129-08-2	0.004	4	0.03	0.05	-48			4	0.48	5.88	-92	1444	34	100	35.47	11.37	68
Methabenzthiazuron	18691-97-9	0.004	-						0	0.07	1.32	-95			-	0.00	0.00	-100
Metobromuron	3060-89-7	0.01	-						-						-			
Metolachlor	51218-45-2	0.004	0	0.03	0.05	-37			4	0.24	0.60	-60			73	58.90	19.05	68
Metoxuron	19937-59-8	0.01	-						-						-			
Metsulfuron-methyl	74223-64-6	0.004	-				183	5	12	1.82	1.16	36	107	48	58	2.33	3.36	-31
Monolinuron	1746-81-2	0.01	-						-						0	0.05	0.00	100
Napropamide	15299-99-7	0.004	4	0.13	0.06	55	20552		0	0.16	15.17	-99	4632	0	62	4.87	0.47	90
Neburon	555-37-3	0.004	-						-						-			
Pendimethalin	40487-42-1	0.01	-				3974	0	-						-			

Pinoxaden	243973-20-8	0.004	-					1206	17	-			198	100	-			
Prometon	1610-18-0	0.004	-							-						-		
Prometryn	7287-19-6	0.004	-							-						-		
Propaquizafop	111479-05-1	0.02	-					660	100	-			36	91	-			
Propazine	139-40-2	0.004	0	0.00	0.00	-71				-	0.00	0.02	-100		0	0.00	0.00	18
Propoxycarbazone-sodium	181274-15-7	0.02	-							-					-			
Propyzamide	23950-58-5	0.01	-	0.00	0.05	-100				0	1.29	0.16	87		38	1.46	3.11	-53
Prosulfocarb	52888-80-9	0.004	4	0.15	0.93	-83				12	3.88	2.67	31	12960	100	58	15.96	14.42
Pyridate	55512-33-9	0.01	-							-						-		
Quizalofop-ethyl-P	100646-51-3	0.01	-							-					0	0.05	0.00	100
Sebuthylazine	7286-69-3	0.004	-							-					-			
Simazine	122-34-9	0.004	-							-					-			
Tembotrione	335104-84-2	0.01	0	0.00	0.02	-92				-					8	0.21	0.44	-52
Terbumeton	33693-04-8	0.004	-							-					-			
Terbuthylazine	5915-41-3	0.004	-	0.00	0.01	-100				0	0.04	0.05	-18		0	0.01	0.00	51
Terbutryn	886-50-0	0.004	-							-					-			
Thifensulfuron-methyl	79277-27-3	0.01	-							-					0	0.01	0.79	-99
Triallate	2303-17-5	0.01	-							-					-			
Tribenuron-methyl	101200-48-0	0.04	-							-					-			
Tritosulfuron	142469-14-5	0.01	41	100	12	0.31	0.28	10	243	-					-			
Herbicide metabolites																		
Deethyl-atrazine	6190-65-4	0.004	0	0.16	0.00	97				0	1.26	1.35	-7		-			
Hydroxyatrazine	2163-68-0	0.02	8	1.56	1.03	34				0	6.41	11.04	-42		12	1.08	2.18	-50
Fungicides																		
Azoxystrobin	131860-33-8	0.004	0	0.01	0.02	-14				-	0.00	0.34	-100		-	0.00	0.02	-100
Boscalid	188425-85-6	0.004	56	0.66	0.26	61	1961	100	38	3.58	2.88	19	777	100	81	12.39	2.17	82
Carbendazim	10605-21-7	0.004	0	0.03	0.00	100				0	0.11	0.05	56		0	0.02	0.07	-69
Cyproconazole	94361-06-5	0.004	16	0.55	0.53	4				-	0.00	3.30	-100		4	0.06	0.27	-77
Epoxyconazole	135319-73-2	0.004	0	0.01	0.01	-8	427	100	4	1.99	0.90	55	1094	49	65	3.41	0.55	84
Fenpropidine	67306-00-7	0.004	-				2111	0	-						-			
Fluoxastrobin	361377-29-9	0.004	-							-					-			
Fluquinconazole	136426-54-5	0.01	-							-					-			
Flusilazole	85509-19-9	0.004	-							-					-			
Iprodione	36734-19-7	0.04	-							-					-			

Kresoxim-methyl	143390-89-0	0.04	-						-									
Metconazole	125116-23-6	0.004	-				1391	100	-	0.00	0.16	-100		0	0.02	0.00	100	
Picoxystrobin	117428-22-5	0.004	-						-	0.00	0.10	-100		0	0.01	0.00	100	
Prochloraze	67747-09-5	0.004	-				9462	61	-				2663	62	8	1.53	0.06	96
Procymidone	32809-16-8	0.04	-						-									
Propiconazol	60207-90-1	0.004	12	0.21	0.22	-6	1947		0	0.26	1.61	-84	94	91	19	0.88	0.32	63
Prothioconazole	178928-70-6	0.04	-						-				958	62	-			
Pyraclostrobin	175013-18-0	0.004	-						4	0.35	0.02	93	86	17	-			
Tebuconazole	107534-96-3	0.004	0	0.01	0.05	-88	4484	59	12	0.58	0.74	-22	1601	77	85	17.41	2.74	84
Insecticides																		
Carbofuran	1563-66-2	0.004	-						-	0.00	0.24	-100			-			
Methiocarb	2032-65-7	0.004	-				3323	100	0	0.04	0.02	45			-			
Pirimicarb	23103-98-2	0.004	-						-						-			
Others																		
Paclobutrazol	76738-62-0	0.004	-						-						-			
Trinexapac-ethyl	95266-40-3	0.01	-						-						-			
Dichlormid	37764-25-3	0.01	-						-						-			
Isoxadifen-ethyl	163520-33-0	0.01	-						-						-			

Rôle des étangs de barrage à vocation piscicole dans la dynamique des micropolluants en têtes de bassins versants

En Lorraine, environ 7000 ha d'étangs sont exploités pour la production piscicole. Ces étangs sont principalement des étangs de barrage construits en fond de vallée par aménagement d'une digue en travers d'un cours d'eau. Bien que généralement localisés en têtes de bassins versants hydrographiques, ces étangs comme la grande majorité des milieux aquatiques, peuvent être exposés aux micropolluants d'origine atmosphérique et agricole. Le présent travail a été consacré à la compréhension des mécanismes de transfert des micropolluants dans les étangs en mettant l'accent sur trois questions : (1) évaluer l'ampleur de la contamination métallique des étangs; (2) évaluer l'influence des étangs sur les concentrations, le risque de toxicité et les flux de pesticides; (3) évaluer l'importance relative des voies de transfert des PCB vers le poisson. (1) Un ensemble de sites (étangs et leurs bassins versants) (n=45) considérés comme représentatifs du contexte lorrain a été sélectionné, caractérisé (surface de l'étang et du bassin versant, occupation du sol, géologie) et la contamination métallique du compartiment sédimentaire a été évaluée. Les enrichissements calculés soulignent des contaminations généralement faibles à modérées à l'exception des étangs localisés dans la Vôge et de deux étangs localisés dans la Woëvre. Cet enrichissement est plus prononcé pour le Cd et semble être lié à la richesse du sédiment en matière organique et carbonates (perte au feu). Aucune relation n'a pu cependant être établie entre enrichissement en Cd, Cu ou Zn et occupation des sols sur les bassins versants. (2) Les concentrations d'une centaine de pesticides ont été mesurées deux fois par mois entre mars 2013 et mars 2014 en amont et en aval de trois étangs de barrage lorrains (FP0, FP1 et FP2) tandis que le débit était évalué en continu. Dans les cours d'eau de têtes de bassins versants sur lesquels s'inscrivent ces trois étangs de barrage, les concentrations les plus élevées étaient généralement réduites de plus de 90% entre l'amont et l'aval de l'étang. Les concentrations mesurées dans les cours d'eau étudiés ont été comparées avec des données de toxicité obtenues au laboratoire pour des organismes standards (algues, invertébrés, poissons) en suivant la méthode de l'unité toxique. Le risque de toxicité élevé était atténué en aval des étangs. Lorsqu'on considère les flux de pesticides, les résultats obtenus suggèrent que, selon les substances considérées, les charges en pesticides sont réduites de 10 à 100% entre l'amont et l'aval de l'étang. (3) Le transfert par voie orale de Polychlorobiphényles (PCB 138, 153, 180), depuis un sédiment contaminé où ils étaient accumulé, vers un poisson benthique (la carpe), a été étudié par la méthode de la biodisponibilité relative. Les résultats montrent que le sédiment contaminé n'a pas d'impact sur la biodisponibilité orale des trois congénères de PCB chez la carpe commune. L'effet géosorbant du sédiment, qui explique son rôle de réservoir environnemental de PCB, paraît insuffisant dans les conditions du tractus digestif de la carpe commune, pour éviter un transfert vers le poisson.

Mots clés : Etang, Micropolluants, Pesticides, Métaux, PCB, Bassin versant, Poisson, Transfert

Role of barrage fishponds in the dynamic of micropollutants in headwater streams

In the Lorraine region, about 7,000 ha of ponds are exploited for fish production. These ponds are mainly barrage ponds built by the damming of valley streams. Although generally located in headwater streams, fishponds may be exposed to micropollutants through atmospheric deposits or agricultural inputs. The present work was dedicated to the understanding of micropollutants transfer mechanisms in freshwater fishponds focusing on three issues: (1) evaluate the extent of fishpond exposure to trace metals; (2) evaluate the influence of fishponds on concentrations, potential toxicity and mass flows of pesticides; (3) evaluate the relative importance of transfer pathways of PCBs to fish. (1) To assess the exposure of ponds to trace metals, fishponds and their watersheds (n = 45) considered representative of the Lorraine region were selected, characterized (area of the pond, watershed, land use, geology) and trace metal contamination of their sediment compartment was assessed. The enrichments measured were generally low to moderate with the exception of the sites located in the Vôge and two sites located in the Woëvre. Enrichment was particularly high for Cd and seemed related to the loss of ignition. No relationship between enrichment and land use could however be observed. (2) To investigate the role of fishponds in the pesticide dynamics of headwater streams, concentrations of a hundred molecules were measured twice a month between March 2013 and March 2014, upstream and downstream of three barrage fishponds (FP0, FP1 and FP2), while the flow rate was evaluated continuously. Highest pesticide concentrations were generally reduced by more than 90% between upstream and downstream location. The measured concentrations in the investigated streams were compared with laboratory toxicity data for standard test organism (algae, invertebrate, fish) under the toxic unit approach. The risk of toxicity was attenuated downstream of the ponds. When considering the flow of pesticides, the results suggest that, depending on the substances in question, 10 to 100% of the loads of pesticides are retained in fishponds. (3) The oral transfer of polychlorinated biphenyls (PCBs 138, 153, and 180) from a contaminated sediment to a benthic fish (carp) was studied by the *in vivo* relative bioavailability method. The results show that the contaminated sediment has no effect on the oral bioavailability of the three PCB congeners in common carp. The geosorbing effect of sediment, which explains its role as an environmental reservoir of PCBs, seems insufficient under the conditions of the digestive tract of the common carp, to prevent transfer to fish.

Keywords: Fishpond, Micropollutants, Pesticides, Trace metals, PCB, Watershed, Fish, Transfer