



Programme spécial d'analyse chimique 2017

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Rapport n° 257



Editeur:

Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR)

Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Coblenz

Postfach 20 02 53, D 56002 Coblenz

Téléphone +49-(0)261-94252-0, télécopie +49-(0)261-94252-52

Courriel électronique: sekretariat@iksr.de

www.iksr.org

Programme spécial d'analyse chimique 2017

Résumé

De nombreuses « nouvelles » substances ont été détectées dans le cadre du programme spécial d'analyse 2013. Ceci a démontré qu'il était important d'intégrer de nouvelles méthodes et de soumettre régulièrement à un examen critique le programme d'analyse en place. Sur la base de ce constat, la CIPR a décidé de réaliser en 2017 un nouveau programme spécial d'analyse et de vérifier dans ce cadre les possibilités qu'apportaient les techniques d'analyse non ciblées parallèlement à celles des analyses ciblées.

88 substances ont été fixées pour la liste relative à l'analyse ciblée à partir de nouveaux enseignements et expériences collectés au sein de la CIPR. Aucun laboratoire ne pouvant analyser toutes ces substances, les analyses ont été effectuées dans cinq laboratoires différents. Dans deux thèses de master consacrées à l'analyse non ciblée, l'accent a porté tout particulièrement sur la reconnaissance de sources inconnues et sur la priorisation des masses détectées.

Dans le cadre du programme spécial d'analyse 2017, on a prélevé des échantillons dans 21 stations d'analyse. L'analyse non ciblée a été effectuée dans les 21 stations d'analyse, l'analyse ciblée dans 15 stations. Sur ces 21 stations d'analyse, 10 avaient déjà fait l'objet d'analyses dans le cadre du programme spécial d'analyse 2013. 4 échantillons ont été prélevés par station d'analyse entre mars et septembre. Le prélèvement s'est essentiellement fondé sur des échantillons moyens hebdomadaires prélevés « dans la masse d'eau courante » conformément au modèle d'écoulement dans le temps. La Bundesanstalt für Gewässerkunde a pris à sa charge l'organisation logistique complexe liée aux prélèvements.

À la liste des 88 substances pour l'analyse ciblée vient s'ajouter la féxofénadine, substance détectée dans le cadre de l'analyse non ciblée, ce qui porte à 89 au final le nombre de substances. 58 substances sont identifiées au moins une fois et sept substances toujours dans des concentrations supérieures à la limite de quantification. Les affluents rhénans Schwarzbach et Emscher subissent de fortes pressions et affichent en moyenne les concentrations polluantes les plus élevées. Dans le cas de 14 substances, le pic de concentration est supérieur à 1 µg/l.

Il ressort de l'interprétation des données que la répartition des concentrations est très différente entre le Rhin et ses affluents et que le profil des flux varie sensiblement le long du Rhin. Les substances comme l'acide de valarstan, dont le flux augmente au fil du Rhin, sont probablement rejetées par les stations d'épuration urbaines. Les substances comme le 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinone, qui se distinguent par un pic de flux suivi d'un flux décroissant ou stable, proviennent très probablement de sources ponctuelles (c'est-à-dire de rejets industriels). 35 des 51 substances détectées dans le Rhin ont ainsi pu être classés au total. Pour les substances restantes, soit le nombre de détections positives est trop faible, soit des effets de superposition empêchent une classification sans équivoque.

La base de données sur les substances analysées n'est pas très large et il convient donc d'en discuter l'intégration ou non dans le programme d'analyse chimique 'Rhin'. La sélection des substances ciblées devrait se faire en fonction des concentrations mesurées et du nombre obtenu de résultats supérieurs à la limite de détection. Un barème avec un maximum de 200 points a été mis au point sur la base de ces deux critères. Les substances obtenant au moins 100 points ont été considérées plus en détail et étayées par des données de détection et des valeurs toxicologiques quand elles existaient. Il en découle comme recommandation du groupe d'experts SANA que les substances dicyandiamide, mélamine, urée guanylique, oxypurinol, acide de valarstan, féxofénadine, 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinone, pyrazole, oxyde de triphénylphosphine et 1H-1,2,4-triazole devraient être intégrées à titre obligatoire dans le programme d'analyse. L'incorporation de 15 autres substances dans le programme d'analyse serait souhaitable si leur détection est possible dans le cadre d'une méthode existante. Il convient de garder à l'esprit le fait que certaines de ces substances ne peuvent pas être intégrées dans les méthodes actuelles appliquées à la surveillance du Rhin et qu'il est alors nécessaire de mettre en place une méthode distincte avec l'apport de ressources qu'elle impose.

L'analyse des substances non ciblées a été faite dans le cadre de deux thèses de master qui n'ont pu analyser que les échantillons de la campagne de mars du fait de la somme de travail considérable que cet examen représente. Ces thèses se sont concentrées sur l'identification de sources et/ou de substances inconnues dans le Rhin ainsi que sur la priorisation de masses détectées et l'expérimentation d'une méthode d'analyse non utilisée jusqu'à présent pour le monitoring des eaux de surface. Les deux travaux mettent en évidence que les points noirs en termes de rejets industriels sont au niveau des stations d'analyse de Weil am Rhein, de Worms, de Coblenz et de Duisbourg. Les listes de features (feature = combinaison de la masse et du temps de rétention correspondant) obtenues de cette manière constituent une bonne base sur laquelle peut s'ancrer un examen plus poussé et peuvent être mises à la disposition des stations d'analyse. On signalera par ailleurs que deux substances inconnues jusqu'à présent, l'antihistaminique fexofénadine et l'anthelmintique praziquantel, ont pu être découvertes et qu'il a même été possible de remonter à la source des rejets de fexofénadine. La nouvelle méthode d'analyse chromatographique en phase gazeuse mise au point dans l'une des thèses de master peut être un complément utile à la méthode traditionnelle dans certaines situations, sans toutefois pouvoir la remplacer, ce qui revient à dire que la méthode appliquée à l'heure actuelle peut toujours être considérée comme la plus appropriée en l'état.

Les résultats obtenus dans le cadre du programme spécial d'analyse 2017 ont permis et d'enrichir les connaissances sur les processus dans le Rhin, en particulier ceux concernant les micropolluants, les zones de rejet et les mécanismes sous-tendant ces rejets. Ces résultats ont des répercussions sur le programme d'analyse chimique 'Rhin' et soulignent l'importance d'efforts supplémentaires dans le domaine de l'analyse non ciblée comme dans celui de la conception en soi du programme d'analyse Rhin.

1. Introduction

Le programme d'analyse chimique 'Rhin' en cours (rapport CIPR n° 222) rassemble en continu des données de surveillance sur quelque 200 substances. Les programmes d'analyse réalisés au niveau régional et la surveillance du Rhin en temps réel dans des stations d'analyse sélectionnées sur le Rhin fournissent des résultats sur 200 autres substances environ.

Le programme spécial d'analyse 2013 (rapport CIPR n° 221) de la CIPR a montré que les nouvelles méthodes d'analyse et le choix ciblé de stations d'analyse permettaient d'obtenir un aperçu de la présence et du niveau des concentrations de substances non détectées jusqu'à présent. Les États disposent ainsi d'enseignements supplémentaires pour ordonner les détections de telles « nouvelles » substances dans le Rhin et pour adapter éventuellement le programme d'analyse chimique Rhin en fonction de l'état actuel des pressions sur le Rhin.

Le programme spécial d'analyse 2017 poursuit une approche analytique plus large que celle du programme spécial 2013. Il a permis d'analyser non seulement des substances ciblées, mais aussi de cerner les pressions dans le Rhin dans le cadre d'un screening non ciblé. Dans le présent rapport, on entend par analyse ciblée la détermination et la quantification de substances chimiques connues après étalonnage avec des standards correspondants. On entend par analyse non ciblée l'analyse le recensement de substances sans délimitation préalable, pour autant qu'elles soient détectables avec la méthode d'analyse appliquée. Dans le cadre de l'analyse ciblée, les substances sélectionnées dans un premier temps sont soit contenues dans le programme d'analyse chimique facultatif 'Rhin' soit déjà détectées dans le bassin du Rhin, mais jamais analysées systématiquement. Sur la base de ce constat et d'enquêtes auprès d'experts, certaines substances ont été ajoutées ou supprimées (du fait par ex. de l'absence de méthodes analytiques). En réaction aux détections de fexofénadine lors du screening non ciblé effectué dans le cadre du programme spécial d'analyse, cette substance a été ajoutée au programme d'analyse ciblée en cours, ce qui a débouché au final sur une liste de 89 substances. La liste des substances pour l'analyse ciblée comprend en grande partie des produits chimiques industriels provenant probablement de sources ponctuelles et pour lesquels les connaissances sur la pression dans le Rhin étaient limitées jusqu'à présent quant à sa répartition spatiale et aux concentrations.

En raison notamment des coûts et de la complexité de l'évaluation des données, l'analyse non ciblée n'est encore pas faisable dans le cadre d'une analyse de routine. Des échantillons sélectionnés du programme spécial d'analyse 2017 ont donc été soumis à une analyse non ciblée dans le cadre de deux thèses de master réalisées à la Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) et à l'Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung & Gewässerschutz - EAWAG (Institut fédéral suisse des sciences et technologies de l'eau). Outre le screening LC-HRMS classique (Liquid Chromatography - High-Resolution Mass Spectrometry), on a appliqué une technique de screening GC-DBDI-HRMS (Gas Chromatography-Dielectric Barrier Discharge Ionization-High-Resolution Mass Spectrometry) pour examiner s'il était possible d'élargir la plage de substances recensées à l'aide de méthodes supplémentaires. Pour exploiter de manière optimale les capacités limitées mises à disposition, l'accent a été mis dans les deux thèses de master sur le recensement de zones et de sources de fortes pressions le long du Rhin et moins sur l'identification de substances inconnues.

Les informations obtenues doivent servir à ajuster le cas échéant le programme d'analyse chimique du Rhin et permettre d'émettre des recommandations ou de tirer des enseignements pour les différentes stations d'analyse.

2. Stations d'analyse et méthodes

Pour que les résultats puissent être comparés à ceux des deux programmes spéciaux d'analyse, les 10 stations de ce programme 2013 ont été reprises dans le programme 2017. Sont venues s'y ajouter onze autres stations d'analyse (cf. tableau 1, **imprimées en gras**), sachant que six de ces stations ont uniquement été analysées dans le cadre de l'analyse non ciblée. Des analyses ont ainsi été effectuées dans 21 stations d'analyse dans le cadre du programme spécial d'analyse 2017. L'analyse non ciblée a été effectuée dans les 21 stations d'analyse, l'analyse ciblée dans 15 stations. Étant donné que l'on ne dispose pas de connaissances préliminaires dans le cas de l'analyse non ciblée et que les résultats peuvent être très hétérogènes, il est très important de comparer les stations d'analyse, également eu égard aux éventuelles sources de rejet. Pour cette raison, des échantillons ont été prélevés dans un plus grand nombre de stations d'analyse.

Quatre prélèvements ont été réalisés par station d'analyse (20.03-01.04, 15.05-27.05, 10.07-22.07, 18.09-30.09, voir tableau 2 en annexe), de sorte que 60 échantillons au total ont été analysés dans le cadre de l'analyse ciblée. Dans la majorité des cas, des échantillons moyens hebdomadaires ont été prélevés si possible « dans la masse d'eau courante » le long des stations d'analyse du Rhin, conformément au modèle du temps d'écoulement.

Tableau 1 : stations d'analyse pour le programme spécial d'analyse 2017

Station d'analyse	PK du Rhin	Analyse ciblée	Analyse non ciblée
Brugg -Aar	103		x
Rekingen - Rhin	100		x
Weil am Rhein	171	X	x
Karlsruhe/Lauterbourg	359	X	x
Mannheim (Neckar)	426	X	x
Worms (rive gauche du Rhin)	443	X	x
Worms (rive droite du Rhin)	443	X	x
Kornsand (rive droite du Rhin)	482		x
Schwarzbach (Hesse)	475	X	x
Bischofsheim (débouché du Main)	497	X	x
Mayence	499		x
Coblence/Rhin	590	X	x
Coblence/Moselle	592	X	x
Bad Honnef	640	X	x
Düsseldorf-Flehe (rive droite du Rhin)	732		x
Duisbourg (rive gauche du Rhin)	779		x

Dinslaken (débouché de l'Emscher)	798	X	x
Lobith	863	X	x
Bimmen	865	X	x
Maassluis	1 026	X	x
Kampen	994	X	x

2.1 Enseignements tirés pour de futurs programmes d'analyse (notamment en ce qui concerne la logistique)

La logistique de prélèvement et plus particulièrement l'envoi des échantillons dépend fortement du type et du nombre des substances à soumettre à une analyse ciblée et du nombre de laboratoires participant aux analyses. Dans le cadre du programme spécial d'analyse 2017, on a analysé dans cinq laboratoires différents des substances pour l'analyse ciblée prélevées dans 15 stations. Les volumes requis par les différents laboratoires varient fortement selon les stations de prélèvement, en fonction de l'éventail de substances couvert (de 100 ml pour le laboratoire du LANUV et de la BfG à 3 l pour le TZW). Pour minimiser le nombre des paquets d'échantillons à envoyer et prévenir par là même les dommages de transport, les échantillons prélevés dans les différentes stations dans chacune des quatre campagnes ont été collectés dans un premier temps à la BfG à Coblenze, puis envoyés simultanément aux différents laboratoires d'analyse. Les flacons ainsi que les caisses de transport ont été mis à la disposition des stations d'analyse par la BfG avant les quatre campagnes. Par ailleurs, la BfG s'est chargée du renvoi des caisses de transport ainsi que du lavage et de la préparation des flacons pour la campagne d'analyse suivante. Cette procédure a demandé de gros efforts de la part de la BfG, mais a été indispensable pour assurer la qualité. Presque tous les échantillons ont été envoyés aux laboratoires d'analyse en temps prévu. Seuls quelques échantillons ont été perdus pendant le transport par bris de verre. Il est très probable que l'éventail d'analyse soit à nouveau très hétérogène lors de futurs programmes d'analyse et il sera donc nécessaire d'appliquer de nombreuses méthodes d'analyse, ce qui ne peut être réalisé par un seul laboratoire. Il conviendra donc de recourir à la procédure appliquée pour le programme spécial d'analyse 2017.

Par ailleurs, les frais de personnel et de transport que la BfG a assumés elle-même pour le programme spécial d'analyse 2017 (transport : 4 000 €, consommation de matériel : ~2 000 €, sans frais de personnel) devraient être intégrés dans la budgétisation de futurs programmes spéciaux d'analyse et les coûts répartis sur les différents exploitants des stations d'analyse. On devrait également envisager de mandater la logistique des échantillons à un prestataire externe ou d'utiliser les structures de transport existantes car il n'est pas assuré qu'un seul institut - comme la BfG pour le programme spécial d'analyse 2017 - dispose des ressources humaines nécessaires pour maîtriser cette logistique très complexe. Pour minimiser les frais logistiques, il est globalement conseillé de réduire le nombre de laboratoires d'analyse et d'examiner précisément les stations de prélèvement nécessaires.

3. Analyse ciblée

Dans l'analyse ciblée, certaines substances quantifiées ont nécessité des méthodes d'analyse particulièrement sensibles, que les exploitants des stations d'analyse n'utilisent pas tous en routine. La liste englobe 88 substances (+ la fexofénadine) dont l'analyse - avec une limite de quantification basse dans chaque cas - a amené à appliquer 15 méthodes d'analyse spécifiques. Deux méthodes utilisent la procédure GC-MS ; les autres méthodes se basent sur la procédure LC-MS avec ou sans enrichissement, différentes colonnes, etc. Les données détaillées relatives à la méthode d'analyse figurent en annexe 3.3.

Les données en résultant sont sujettes à une incertitude de mesure imputable pour l'essentiel au prélèvement, au transport et à la quantification analytique. Par ailleurs, il est important de tenir compte dans l'interprétation des données des connaissances sur l'environnement

régional des stations d'analyse, par ex. celles sur les sources de rejets industriels, apports de stations d'épuration, impacts d'affluents.

3.1 Évaluation selon la fréquence et la concentration

Les échantillons ont été prélevés dans les 15 stations et analysés quatre fois entre mars et septembre 2017. On a ainsi pu générer au total 5 340 valeurs mesurées qui sont reproduites en détail dans l'annexe 3.1.

Parmi les 89 substances analysées, 58 ont dépassé au moins une fois la limite de quantification (LQ) (voir tableau 2). 31 substances n'ont donc pas été détectées. 33 substances ont dépassé la limite de quantification dans au moins la moitié des cas et sept dans tous les cas. L'éventail des substances toujours détectées est large. On a pu détecter de l'urée guanylique et de l'acide de valsartan, des métabolites de produits pharmaceutiques, du dicyandiamide, un inhibiteur de nitrification issu de l'agriculture (également utilisé parfois dans l'industrie chimique, les concentrations sont dues ici aux rejeteurs industriels), des produits chimiques industriels (mélamine et phosphate de triéthyle), un médicament analgésique (phénazone) et l'insecticide DEET dans les 60 échantillons des quatre campagnes d'analyse.

Pour 14 substances, la concentration maximale a dépassé 1 µg/l, 29 autres substances ont affiché une valeur maximale variant entre 0,1 et 1 µg/l.

Sur les 89 substances, 16 ont dépassé dans au moins un des échantillons la valeur d'orientation définie dans le Plan International d'Avertissement et d'Alerte Rhin (valeur d'orientation de 0,3 µg/l pour les biocides, les PPS et les médicaments et de 3 µg/l pour les autres substances) (**en caractères gras** dans le tableau 2). Il faut cependant tenir compte du fait que les échantillons analysés dans le cadre du programme d'analyse sont des échantillons moyens hebdomadaires, de sorte que la concentration est parfois encore plus élevée en moyenne journalière.

Tableau 2 : résultats positifs de l'analyse ciblée dans le cadre du programme spécial d'analyse 2017 sur toutes les stations d'analyse et tous les prélèvements ; dans l'ordre décroissant du nombre de résultats supérieurs à la limite de quantification (LQ)

Substance*	LQ en µg/l	Nom- bre > LQ	M > LQ en µg/l	Max. en µg/l	Quan- tile 90 en µg/l	Quan- tile 50 en µg/l
Urée guanylique	0,05	60	4,6	60	8,8	0,84
Dicyandiamide (cyanoguanidine)	0,02	60	2,0	46	2,1	0,61
Mélamine	0,025	60	2,3	21	3,2	1,5
Acide de valarstan	0,005	60	0,58	4,8	1,2	0,26
Phosphate de triéthyle (TEP)	0,01	60	0,25	4,0	0,44	0,085
Phénazone	0,001	60	0,024	0,28	0,045	0,010
DEET	0,002	60	0,027	0,23	0,055	0,013
Oxypurinol	0,03	59	1,7	15	4,5	0,58
Prégabaline	0,005	59	0,056	0,61	0,076	0,031
Cyclamate	0,005	59	0,082	0,38	0,16	0,058
Hydrochlorothiazide	0,01	57	0,23	1,7	0,93	0,036
Cation de dénatonium	0,005	56	0,046	0,33	0,14	0,018
Tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP)	0,01	55	0,036	0,15	0,066	0,024
Aciclovir carboxylique	0,02	54	0,17	1,1	0,34	0,076
Fexofénadine	0,002	54	0,1	0,84	0,19	0,048
Cation d'éthyltriphenylphosphonium	0,001	53	0,025	0,24	0,043	0,014
Gabapentine-lactame	0,02	52	0,12	1,0	0,236	0,045
Acide de clopidogrel	0,005	52	0,030	0,17	0,09	0,013
Olmesartane	0,01	51	0,089	0,79	0,22	0,026
Torasémide	0,003	51	0,026	0,18	0,10	0,008
TMDD (surfynol 104)	0,1	50	0,55	4,4	0,65	0,23

Substance*	LQ en µg/l	Nom- bre > LQ	M > LQ en µg/l	Max. en µg/l	Quan- tile 90 en µg/l	Quan- tile 50 en µg/l
Tris(1,3-dichloro- isopropyl)phosphate(TDCP)	0,01	47	0,022	0,16	0,031	0,014
Oxyde de triphénylphosphine (TPPO)	0,01	46	0,23	3,9	0,23	0,033
9-CA-acridine	0,01	44	0,046	0,26	0,11	0,016
Acide d'aténolol	0,01	42	0,097	0,80	0,14	0,019
Pyrazole	0,05	41	0,98	4,3	2,3	0,18
Trisobutylphosphate (TIBP)	0,02	41	0,038	0,15	0,049	0,026
Bisoprolol	0,005	39	0,057	0,67	0,14	0,007
2,2,6,6-tétraméthyl-4- pipéridinone	0,1	35	0,79	13	0,62	0,13
Cation de méthyltriphénylphosphonium	0,002	35	0,10	0,99	0,19	0,010
Oxyde de diphénylphosphine (DPPO)	0,01	34	0,059	0,28	0,084	0,016
Acide dichloro-2,4-benzoïque	0,10	30	10	150	8,6	0,07
Acide dyphénylphosphonique (DPPA)	0,01	30	0,11	0,45	0,14	0,008
AMPS	0,01	28	0,025	0,10	0,024	0,00
Cation de tétrapropylammonium	0,005	27	0,045	0,22	0,054	0,00
1H-1,2,4-triazol	0,1	26	0,23	0,45	0,29	0,00
tris(2-chloroéthyl) phosphate (TCEP)	0,03	25	0,085	0,23	0,12	0,00
Cation de tétrabutylammonium	0,01	24	0,098	0,37	0,18	0,00
Cation de (méthoxyméthyl)ltriphénylphosph onium	0,01	19	0,094	0,42	0,044	0,00
Sulfoxyde de terbutryne	0,01	19	0,029	0,076	0,039	0,00
Propène tétracarbonitrile	0,02	17	0,038	0,079	0,039	0,00
Tri-n-butylphosphate (TNBP)	0,02	16	0,052	0,15	0,048	0,00
4-hydroxydiclofénac (4-OH-DCF)	0,005	14	0,022	0,047	0,024	0,00
Diméthomorphe	0,005	13	0,010	0,027	0,007	0,00
14-hydroxyclearithromycine (= 14R-érythromycine)	0,01	10	0,047	0,120	0,034	0,00
Céfuroxime	0,01	8	0,05	0,097	0,018	0,00
Acyclovir	0,02	7	0,032	0,052	0,023	0,00
Aténolol	0,02	5	0,11	0,16	0,000	0,00
Duloxétine	0,003	4	0,008	0,015	0,000	0,00
Uvinul 4050H	0,15	3	0,21	0,22	0,000	0,00
Triphénylphosphine sulfite (TPPS)	0,01	3	0,049	0,072	0,000	0,00
Boscalide	0,025	3	0,030	0,030	0,000	0,00
Oxyde de tributylphosphine	0,01	2	0,012	0,012	0,000	0,00
Thiaclopride	0,01	1	0,020	0,020	0,000	0,00
Acétamipride	0,005	1	0,017	0,017	0,000	0,00
Simvastatine	0,01	1	0,013	0,013	0,000	0,00
Opripramol	0,01	1	0,011	0,011	0,000	0,00
Dimoxystrobine	0,001	1	0,001	0,001	0,000	0,00

* Les substances dont la concentration détectée n'a jamais dépassé la LQ sont listées dans l'annexe 3.2.

Dans le cadre du programme spécial d'analyse, des échantillons ont été prélevés dans le Rhin, mais aussi dans les principaux affluents du Rhin, ceux-ci se distinguant par un pourcentage élevé d'eaux usées (jusqu'à 100 % d'eaux usées dans l'Emscher) par rapport au Rhin (env. 5 % d'eaux usées à hauteur de Bâle). Les substances rejetées via une station d'épuration urbaine devraient donc afficher une concentration plus élevée dans les affluents que dans le

Rhin. En appliquant cette approche aux concentrations mesurées, il est possible d'en tirer des enseignements sur les sources de rejet de substances.

Pour comparer ces valeurs entre le Rhin et ses affluents en excluant les valeurs extrêmes, il est recommandé de se fonder sur le rapport concentration/quantile 90 (VQ90) (fig. 1). Sur les 58 substances au total détectées quantitativement, le quantile 90 des affluents est inférieur à celui du Rhin pour seulement cinq substances : le 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinone (VQ90 = 0,7), le pyrazole (VQ90 = 0,4), le cation de tétrabutylammonium (VQ90 = 0,27), l'AMPS (VQ90 = 0,99) et le tétracarbonitrilpropène (VQ90 = 0). Avec un VQ90 de 1,1, il est pratiquement identique pour le cation d'éthyltriphenylphosphonium et le cation de tétrapropylammonium. Seul un rejet industriel le long du Rhin peut expliquer cette évolution.

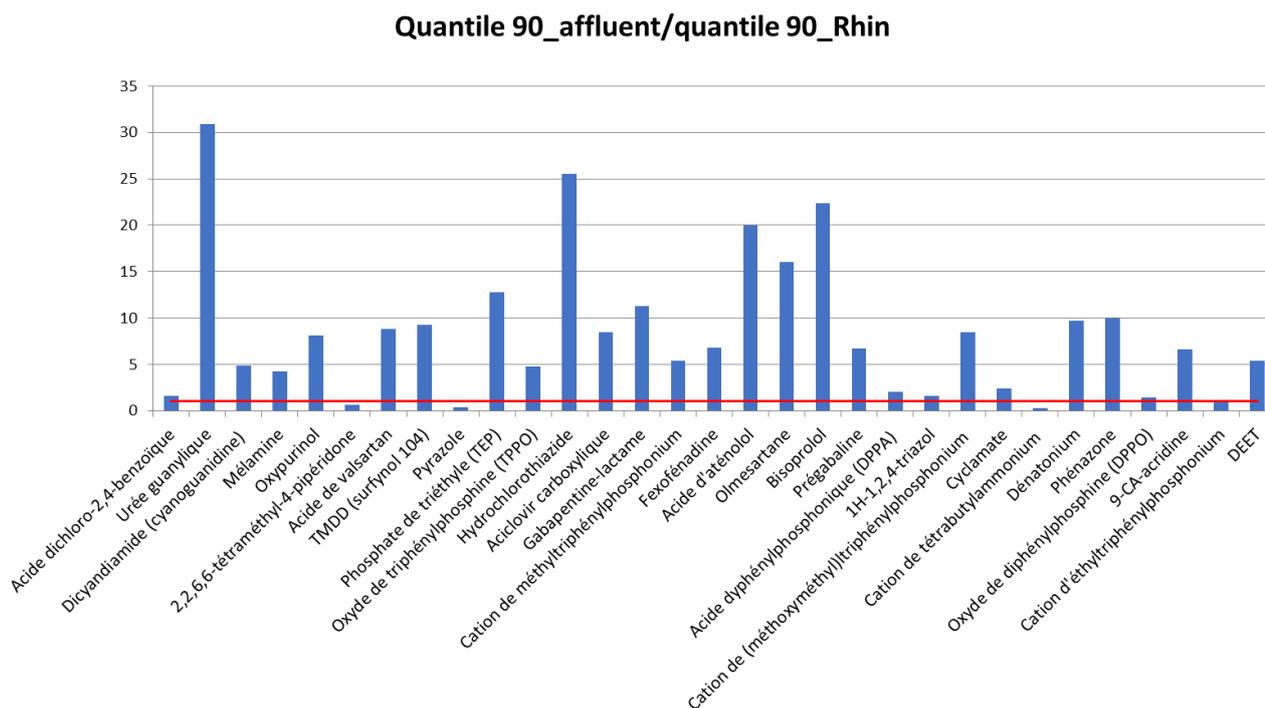


Fig. 1 : rapport concentration/quantile 90 entre les affluents et le Rhin sur toutes les stations d'analyse et tous les prélèvements. Sont représentées les 31 premières substances triées dans l'ordre décroissant de la concentration maximale. La ligne rouge correspond à un rapport concentration/quantile 90 égal à 1.

Si l'on tient compte de l'utilisation connue des substances analysées, on trouve en premier lieu des produits chimiques industriels et des plastifiants avec un VQ90 inférieur à cinq. En revanche, les produits de dégradation de produits pharmaceutiques fréquemment utilisés comme l'oxypurinol, l'acide de valarstan, l'acide d'aténolol, la gabapentine-lactame, qui ne peuvent être affectés à une source ponctuelle, affichent un VQ supérieur à 8. Les deux rapports supérieurs à 20 pour l'urée guanilylique et le bisoprolol s'expliquent en premier lieu par des résultats élevés dans le Schwarzbach et l'Emscher. Par ailleurs, la concentration d'hydrochlorothiazide dans le Main est surprenante. Le VQ de 2,4 pour l'édulcorant cyclamate est surprenant. Étant donné que cette substance est contenue dans les eaux usées, on aurait pu attendre un VQ plus élevé. On ne peut dire avec fiabilité si ces valeurs sont dues à une très bonne dégradation du cyclamate dans les stations d'épuration (puis dans le cours d'eau par la suite) ou si des effets supplémentaires jouent également un rôle.

Il faut tenir compte du fait que cette catégorisation ne permet pas de recenser les rejets ponctuels dans un affluent, par exemple ceux de fexofénadine, car le rejet est masqué par le pourcentage élevé d'eaux usées charrié par le Main.

3.2. Sources

L'approche consistant à prélever des échantillons dans la masse d'eau courante permet de comparer l'évolution des concentrations et/ou flux sur le profil longitudinal. Les substances peu dégradables d'origine urbaine doivent s'enrichir le long du Rhin en fonction du pourcentage d'eaux usées. En revanche, on devrait identifier des rejets ponctuels industriels par des pics de flux proches de la source ou des flux constants ou décroissants en fonction de la dégradabilité spécifique des substances dans le Rhin et via une dilution supplémentaire engendrée par les affluents situés en aval. L'évolution est représentée par une heatmap de la somme des flux sur les quatre prélèvements dans le Rhin (fig. 2). Les exploitants des stations d'analyse ont fourni les données de débit pour calculer les flux (annexe 2). Étant donné que la station de prélèvement de Lobith se trouve directement dans l'effluent sortant de la station d'Emmerich et qu'elle n'est donc pas représentative pour répondre à la question posée, elle n'est pas prise en compte dans la heatmap.

	Weil am Rhein	Karlsruhe/ Lauterbourg	Worms - rive droite	Worms - rive gauche	Coblence - Rhin	Bad Honnef	Bimmen	Maassluis	Source de rejet supposée
Cation de (méthoxyméthyl)triphénylphosphonium									I
1H-1,2,4-triazol									
2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinone									I
Acide dichloro-2,4-benzoïque									I
9-CA-acridine									K
AMPS									
Acide d'aténolol									K
Bisoprolol									K
Boscalide									
Aciclovir carboxylique									K
Acide de clopidogrel									K
Cyclamate									K
DEET									
Cation de dénatonium									K
Dicyandiamide (cyanoguanidine)									
Diméthomorphe									I
Oxyde de diphénylphosphine (DPPO)									I
Acide dyphénylphosphonique (DPPA)									I
Duloxétine									
Cation d'éthyltriphénylphosphonium									I
Fexofénadine									I
Gabapentine-lactame									K
Urée guanylique									K
Hydrochlorothiazide									K
Mélamine									I
Cation de méthyltriphénylphosphonium									I
Olmesartane									K
Opripramol									
Oxypurinol									K
Phénazone									K
Phosphate de triéthyle (TEP)									
Trisobutylphosphate (TIBP)									
tris(2-chloroéthyl) phosphate (TCEP)									
Prégabaline									K
Pyrazole									I
Terbutryne sulfoxyde									
Cation de tétrabutylammonium									I
Propène tétracarbonitrile									I
Cation de tétrapropylammonium									I
TMDD (surfynol 104)									I
Torasémide									K
Oxyde de tributylphosphine									
Tri-n-butylphosphate (TNBP)									
Triphénylphosphine sulfite (TPPS)									I
Oxyde de triphénylphosphine (TPPO)									I
Tris(1,3-dichloro-isopropyl)phosphate(TDCP)									K
Tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP)									
Uvinul 4050H									I
Acide de valarstan									K

Fig. 2 : heatmap de la somme des flux journaliers des quatre prélèvements dans les stations du Rhin ; source supposée : K = rejet urbain, I = rejet industriel (code couleur en fonction du flux croissant, du jaune au rouge en passant par le orange - vert = faible flux, rouge = flux élevé, valeurs de référence par substance)

Le code couleur (vert = faible flux, rouge = flux élevé) utilisé dans la heatmap permet de bien représenter l'évolution des flux. Il faut tenir compte du fait que les deux conduites de prélèvement dans la station d'analyse de Worms ne recensent pas le Rhin dans son ensemble et que seuls sont prélevés des échantillons instantanés à Maassluis. Les évolutions sont révélatrices malgré ces restrictions.

Le flux d'acide de valarstan, substance prise pour comparaison pour un rejet urbain dans la thèse de master de la BfG (chap. 4.1), augmente sensiblement sur le profil longitudinal du fleuve. Des évolutions similaires sont observées pour les substances signalées par un « U ». Le tétracarbonitrilpropène, qui rejoint le Rhin juste en amont de Bâle du fait d'une production industrielle, est un exemple typique de l'évolution des flux après un rejet industriel ponctuel. Les chevauchements de rejets provenant de sources industrielles ponctuelles et d'utilisation des produits (apports diffus ou apport via des stations d'épuration) compliquent l'interprétation des données. La fexofénadine (antihistaminique) par exemple, nouvelle substance provenant du screening non ciblé (voir chap. 4), affiche un bruit de fond d'origine urbaine, mais est principalement rejetée ponctuellement dans le Main. Cette source ponctuelle domine l'évolution des flux vers l'aval, de sorte qu'il faut l'affecter à la catégorie « Rejet industriel ».

Les substances pour lesquelles les résultats proches de la LQ se limitent à quelques détections doivent être interprétées avec prudence en raison de l'incertitude analytique croissante et n'ont donc pas été attribuées aux deux catégories Rejets urbains (U) ou industriels (I). Les flux journaliers de tris(2-chloroéthyl) phosphate par exemple sont de l'ordre de 10 kg à Coblenz et ne sont donc que 2,5 fois supérieurs à la LQ.

3.3. Priorisation des résultats - conséquences pour le programme d'analyse chimique 'Rhin'

La priorisation des résultats du programme spécial d'analyse 2013 s'est fondée sur les concentrations maximales et la fréquence de détection. Étant donné que de nombreux produits chimiques industriels et des affluents parfois très pollués ont été intégrés dans le programme spécial d'analyse 2017, cette approche n'est transposable qu'avec prudence au programme spécial d'analyse 2017. Les concentrations maximales sont surtout conditionnées par les apports des affluents fortement pollués. Par ailleurs, il est attribué une pondération plus élevée aux rejets ponctuels dans les tronçons situés plus en amont qu'aux rejets à proximité du débouché sur la seule base de la fréquence de détection. Néanmoins, les critères ajustés (voir tableau 3) de 2013 ont été choisis pour l'évaluation de base et les substances ont été priorisées selon ces critères d'évaluation (voir tableau 4). Il n'a pas été tenu compte des affluents fortement pollués Emscher et Schwarzbach, dans le critère de la concentration maximale, ceux-ci étant responsables des trois quarts env. de la concentration max. Ce critère n'aurait sinon plus aucune pertinence pour le Rhin. La base d'évaluation (éco)toxicologique étant généralement meilleure pour les produits pharmaceutiques et les pesticides, on a choisi une valeur inférieure d'un facteur 10 pour la priorisation à l'aide des concentrations maximales. Il est ainsi possible d'atteindre au plus 200 points sur la base de ces deux critères (points pour la concentration + points pour les détections sous forme de pourcentage > limite de quantification).

Tableau 3. Critères pour le calcul des scores

Concentration (µg/l)			Résultats exprimés en pourcentage > limite de quantification (LQ)		
Produits pharmaceutiques/pesticides	Autres produits chimiques	Points			Points
≥ 0,1	≥ 1	100	100 %	> LQ	100
≥ 0,075	≥ 0,75	75	75 - 99 %	> LQ	75
≥ 0,05	≥ 0,5	50	50-74 %	> LQ	50
≥ 0,03	≥ 0,3	30	30-49 %	> LQ	30
≥ 0,01	≥ 0,1	10	10-29 %	> LQ	10
< 0,01	0,01- 0,1	1	1-10 %	> LQ	1

Tab. 4 : scores de toutes les substances (représentés à partir de 10 points)

Substance	Concentration max. (sans Emscher et Schwarzbach)	Points de concentration	> LQ	% supérieur à LQ	Points H*	Total
Dicyandiamide (cyanoguanidine)	46	100	52	100	100	200
Mélamine	5,8	100	52	100	100	200
Urée guanylique	3,2	100	52	100	100	200
Oxypurinol	2,3	100	51	98	75	175
Acide de valsartan	0,96	75	52	100	100	175
Féxofénadine	0,84	100	46	88	75	175
Hydrochlorothiazide	0,22	100	49	94	75	175
2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridone	13	100	28	54	50	150
Pyrazole	4,3	100	33	63	50	150
TMDD (surfynol 104)	0,85	75	42	81	75	150
Prégabaline	0,091	75	51	98	75	150
Olmesartane	0,089	75	43	83	75	150
DEET	0,058	50	52	100	100	150
acide dichloro-2,4-benzoïque	57	100	22	42	30	130
Phénazone	0,046	30	52	100	100	130
Phosphate de triéthyle (TEP)	0,20	10	52	100	100	110
Cyclamate	0,33	30	51	98	75	105
Oxyde de triphénylphosphine (TPPO)	0,71	50	38	73	50	100
Aciclovir carboxylique	0,29	10	46	88	75	85
Gabapentine-lactame	0,18	10	44	85	75	85
Tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP)	0,099	10	47	90	75	85
Torasémide	0,028	10	43	83	75	85
Dénatonium	0,069	1	48	92	75	76
Cation d'éthyltriphénylphosphonium	0,056	1	46	88	75	76
Acide de clopidogrel	0,036	1	44	85	75	76
Tris(1,3-dichloro-isopropyl)phosphate (TDCP)	0,031	1	39	75	75	76
Acide dyphénylphosphonique (DPPA)	0,45	30	23	44	30	60
Cation de tétrabutylammonium	0,37	30	16	31	30	60
1H-1,2,4-triazol	0,33	30	18	35	30	60
Oxyde de diphénylphosphine (DPPO)	0,28	10	29	56	50	60
Cation de méthyltriphénylphosphonium	0,27	10	31	60	50	60
Cation de tétrapropylammonium	0,22	10	27	52	50	60
Bisoprolol	0,026	10	31	60	50	60
Acide d'aténolol	0,087	1	34	65	50	51
Acridine-9-carboxylique	0,080	1	36	69	50	51
Trisobutylphosphate (TIBP)	0,062	1	33	63	50	51
Tris(2-chloroéthyl) phosphate (TCEP)	0,12	10	17	33	30	40
AMPS	0,10	10	24	46	30	40
Propène tétracarbonitrile	0,079	1	17	33	30	31
Boscalide	0,030	30	3	6	1	31
Cation de (méthoxyméthyl)ltriphénylphosphonium	0,18	10	15	29	10	20
Diméthomorphe	0,027	10	12	23	10	20
Uvinul 4050H	0,22	10	3	6	1	11
Tri-n-butylphosphate (TnBP)	0,088	1	9	17	10	11
Terbutryne sulfoxyde	0,043	1	14	27	10	11
Acyclovir	0,023	10	1	2	1	11
4-hydroxydiclofénac (4-OH-DCF)	0,012	1	6	12	10	11
Céfuroxime	0,011	10	1	2	1	11
Opripramol	0,011	10	1	2	1	11
Triphénylphosphine sulfite (TPPS)	0,072	1	4	6	1	2
14-hydroxycyclarithromycine (= 14R-érythromycine)	0,013	1	2	4	1	2
Oxyde de tributylphosphine	0,012	1	1	2	1	2

¹ - Nombre de valeurs mesurées supérieures à la limite de quantification ; ² - fréquence

Pour les substances du tableau 4 dont la somme est au moins égale à 100 points, il convient d'examiner si elles doivent être intégrées dans le programme d'analyse. Les produits pharmaceutiques et/ou leurs métabolites (huit substances au total) représentent l'essentiel de ce groupe réunissant 18 substances. La concentration maximale affichée correspond à la concentration maximale déterminée sur toutes les mesures, mais sans les cours d'eau fortement pollués, l'Emscher et le Schwarzbach. L'évaluation suivante devrait également se fonder sur ce jeu de données réduit.

En règle fondamentale, de nouvelles substances ne devraient être intégrées dans un programme d'analyse régulier que si les conditions ci-dessous sont remplies :

- une substance a été détectée dans une concentration supérieure à la limite de quantification dans au moins une des stations d'analyse dans le cadre du programme spécial d'analyse ;
- si une substance a été détectée dans une concentration supérieure à la limite de quantification, il convient d'examiner si elle a dépassé d'un tiers la valeur d'orientation du Plan International d'Alerte Rhin et/ou si la substance ou la concentration détectée dans le cadre du programme spécial d'analyse doit être jugée critique sous l'angle écotoxicologique (si elle est connue) ;
- si la valeur d'orientation a été dépassée d'un tiers et/ou si la substance est pertinente sous l'angle écotoxicologique, la substance devrait obligatoirement être intégrée dans le programme d'analyse régulier. Toutefois, les substances qui sont des produits chimiques industriels provenant de sources ponctuelles ne devraient être intégrées qu'à partir de la source de rejet pour minimiser les efforts à investir et les coûts d'analyse.

Le dicyandiamide, la mélamine, l'urée guanylique et le pyrazole ont été évalués avec plus de 150 points, conformément au schéma d'évaluation de référence. Ces quatre substances sont très polaires et ne peuvent pas être recensées à l'aide des méthodes chromatographiques utilisées usuellement. Il est donc nécessaire de disposer d'une méthode d'analyse spéciale, liée en général à des investissements supplémentaires en termes de temps, de personnel et de coût pour les exploitants des stations d'analyse.

La fexofénadine a obtenu 175 points conformément au schéma d'évaluation de référence. Des recherches consécutives au programme spécial d'analyse 2017 ont montré que la principale source d'apport était une entreprise industrielle dans le Main. L'autorité technique, l'HLNUG à Wiesbaden, s'est exprimée sur ce cas comme suit :

« Le service de la gestion des eaux compétent a connaissance du rejet de fexofénadine sur le Main via la station centrale de traitement des eaux usées d'un grand rejeteur industriel ; après avoir vérifié en détail la pertinence de cette substance pour les eaux, l'autorité a autorisé à nouveau le rejet en 2017 dans le cadre d'une procédure d'autorisation pour un processus alternatif de production de fexofénadine au titre de la loi allemande sur la protection contre les concentrations dans le milieu (BImSchG). Après estimation du danger (substance biodégradable, PEC (concentration minimale avec effet probable) / PNEC < 1), il n'a pas été fixé de valeur de surveillance concrète. Pour minimiser plus encore le rejet de fexofénadine, l'émetteur a toutefois réalisé avec succès des essais d'exploitation qui seront mis probablement mis en œuvre vers la mi-2019 et contribueront à réduire la pollution du Main. » [Courriel : E. Saller du 30.11.2018 à Uwe Kunkel]. En regard de ces enseignements, il semble judicieux de surveiller et/ou d'intégrer cette substance uniquement à Mayence pour contrôler les mesures prises.

L'acide dichloro-2,4-benzoïque, substance ciblée, présente des anomalies dans le Schwarzbach et surtout dans les échantillons prélevés à Coblenz (dans le Rhin mais aussi dans la Moselle). L'évolution des concentrations avec des résultats négatifs à Bad Honnef n'est pas plausible, de sorte qu'il faut vérifier les données disponibles avant d'envisager d'intégrer la substance dans le programme d'analyse.

L'estimation provisoire du GE SANA sur l'intégration de substances, des informations plus détaillées, des enseignements écotoxicologiques, des données sur d'autres résultats d'analyse dans les différentes stations d'analyse, etc. sur les substances qui ont obtenu 100 points ou plus figurent dans l'annexe 3.4.

Sur la base de ces données, la CIPR doit examiner si les substances (voir annexe 3.4) doivent être intégrées dans le programme d'analyse chimique 'Rhin'. Avant de les intégrer dans le programme d'analyse chimique 'Rhin', il conviendra notamment de réaliser une évaluation écotoxicologique des données.

Les substances ayant obtenu plus de 100 points et ne devant pas être obligatoirement intégrées dans le programme d'analyse chimique 'Rhin', mais pouvant s'insérer dans des méthodes existantes, peuvent être ajoutées dans le programme d'analyse facultatif.

4. Analyse non ciblée

Les analyses non ciblées permettent de détecter des substances inconnues jusqu'à présent. Pour détecter également les substances rejetées à un niveau régional et ne pouvant, le cas échéant, être identifiées que là, le nombre de stations d'analyse en aval de bassins affichant une densité élevée de rejets ponctuels éventuellement significatifs a été rehaussé. En regard de l'énorme travail à investir dans l'analyse non ciblée sur 21 stations d'analyse différentes et du temps limité disponible pour une thèse de master, seuls ont été évalués jusqu'à présent en détail les échantillons de la campagne de mars. Les autres campagnes ne sont prises en compte que comme référence et/ou confirmations d'anomalies apparues lors de la campagne de mars. Il n'est pas prévu d'évaluation non ciblée plus approfondie des campagnes de mai, juillet et septembre.

4.1. Thèse de master à la BfG / analyse LC-ESI-HRMS

Dans le cadre de cette thèse (Gemüth 2017¹), les échantillons des 21 stations d'analyse de la campagne de mars ont été analysés à l'aide de la méthode LC-HRMS développée et publiée par la BfG selon Schlüsener et al. (2015)². Le résultat de l'analyse non ciblée est une liste de features (caractéristiques moléculaires) qui se compose de la masse hautement résolue, du temps de rétention (TR) et de l'intensité des pics chromatographiques. Chaque feature peut correspondre à une substance chimique inconnue. La modification de l'intensité est proportionnelle à la modification de la concentration de cette substance. L'intensité des features sélectionnées peut être analysée sur différents échantillons, dans le cas présent sur tout le linéaire du Rhin, pour déterminer des tendances. Si la thèse de master fait ressortir suffisamment d'anomalies pour une feature, il conviendrait de tenter d'en déterminer les causes dans le cadre de futurs travaux et de donner ainsi aux autorités d'exécution les données de base nécessaires à la prise d'autres mesures.

La figure 3 reproduit le nombre des features déterminées des différentes stations d'analyse sur le linéaire du Rhin. Le nombre de features dans le Rhin est en moyenne de 2 250 (ligne rouge). Les affluents dont l'impact anthropique est élevé présentent un nombre nettement plus élevé de features. Avec plus de 25 000 substances éventuellement inconnues, l'Emscher dépasse de loin le Schwarzbach dans lequel ont été trouvées plus de 13 000 features.

¹ Gemüth, T. (2017) Identifizierung von Schadstoffen und ihrer Quellen im Rheinlängsverlauf mittels hochauflösender Massenspektrometrie gekoppelt mit Flüssigkeitschromatographie (LC-HRMS/MS) (disponible auprès de la BfG et de la CIPR (également sur la Workplace))

² Schlüsener M. P., Kunkel U., Ternes T. A. (2015) Quaternary Triphenylphosphonium Compounds: A New Class of Environmental Pollutants Environ. Sci. Technol., 49 (24), pp 14282–14291

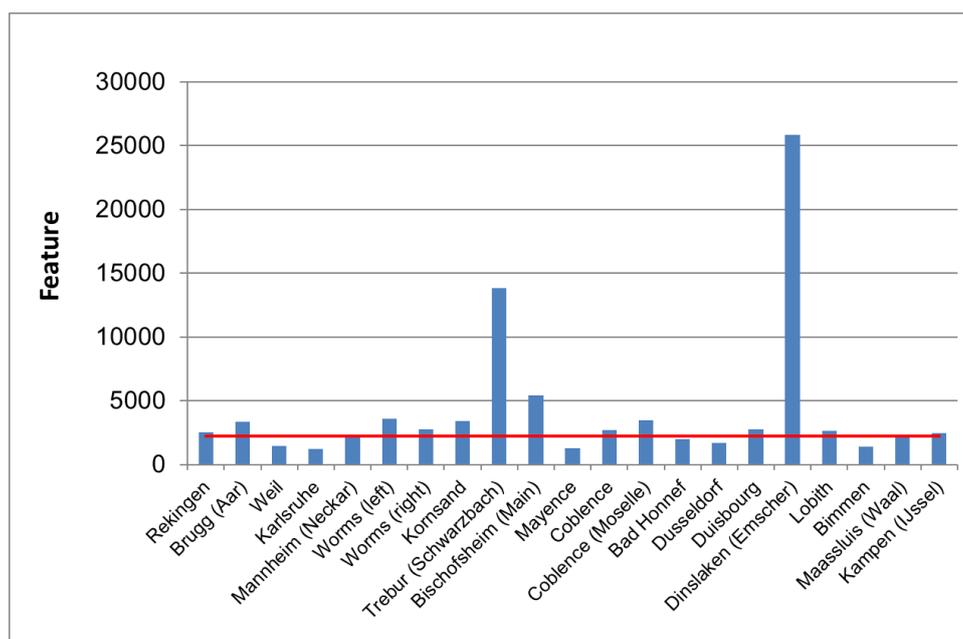


Fig. 3 : nombre des features déterminées des différentes stations d'analyse sur le linéaire du Rhin. La ligne rouge reproduit la moyenne (2 250) des features mesurées dans le Rhin.

Pour identifier les substances nouvellement rejetées dans le Rhin dans différentes stations, il a été effectué une priorisation par comparaison des listes de features avec la station d'analyse précédente. Les affluents ont été comparés avec les échantillons relativement peu pollués de la station d'analyse de Rekingen. Les listes ainsi obtenues ont été classées en fonction de l'intensité et les TOP 35 correspondant à l'ionisation positive et négative dans chaque station ont été analysées plus précisément. Ces TOP 35 ont été attribuées à certaines catégories, à savoir à la catégorie A (source ponctuelle - station d'épuration urbaine) et à la catégorie B (source ponctuelle - stations d'épuration industrielles) en les mettant en relation avec une substance indicative pour les eaux usées urbaines, par exemple la carbamazépine (ionisation positive) ou l'acide de valarstan (ionisation négative). Cette catégorisation n'a pu être effectuée pour les affluents, car dans la comparaison des affluents avec Rekingen les TOP 35 ne font principalement apparaître que des substances aux concentrations surélevées dans les eaux usées urbaines (catégorie A). Les features de la catégorie A ont une évolution similaire à celle des substances prises à titre de comparaison (figure 4).

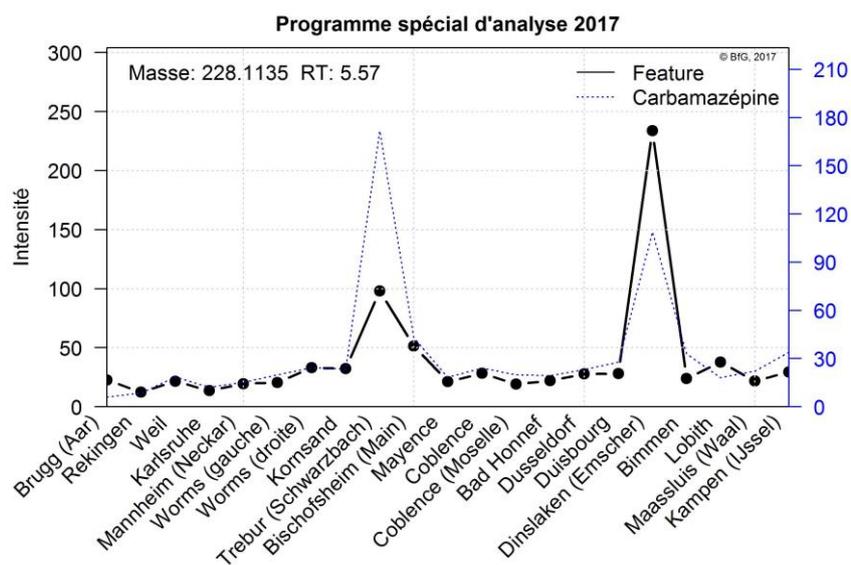


Fig. 4 : exemple de représentation des features de la catégorie A (station d'épuration urbaine par rapport à la carbamazépine).

Les features de la catégorie B (figure 5) ont une intensité ponctuellement élevée à un point de mesure qui se trouve à proximité de la source d'apport. Ensuite, l'intensité baisse et reste à un niveau constant ou tend à baisser légèrement. L'intensité sur le profil longitudinal du Rhin n'est pas similaire à celle de la carbamazépine, substance comparative. Les affluents ne font pas apparaître d'apport dans la plupart des cas.

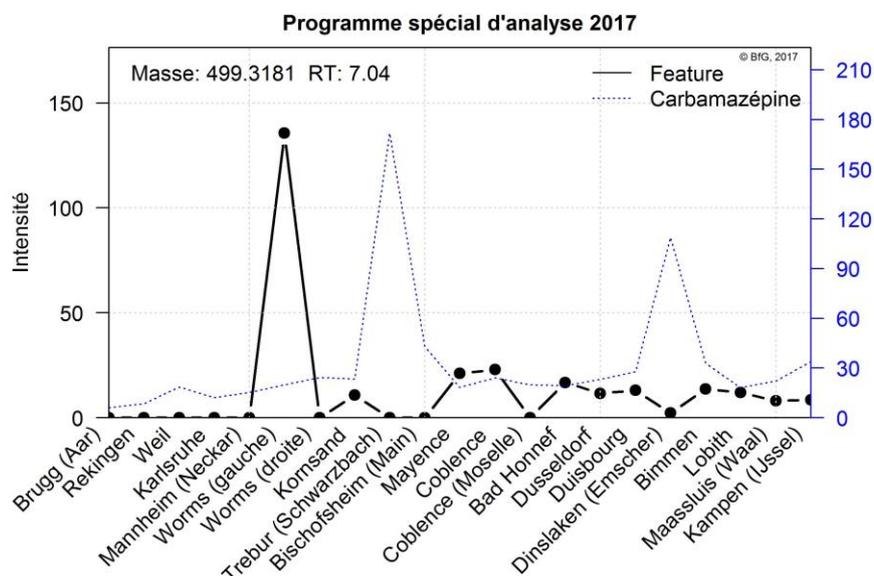


Fig. 5 : exemple de représentation des features de la catégorie B (rejet ponctuel de stations d'épuration non urbaines par rapport à la carbamazépine).

Il ressort de l'évaluation de la catégorisation des TOP 35 qu'en moyenne 40 % des features des TOP 35 peuvent être attribuées aux catégories A (16 %) ou B (24 %). Dans la figure 6, la station de Lobith présente le nombre le plus élevé de features de la catégorie A (33), ce qui est dû à la station d'épuration d'Emmerich, qui rejette ses effluents juste en amont de la station d'analyse sur la même rive du Rhin. À titre de comparaison, Bimmen, qui se trouve sur la rive opposée, ne recense pas de nouveaux apports dans le Rhin. Les signaux les plus

élevés de la catégorie B sont observés à Worms sur la rive gauche du Rhin (63), Duisbourg (40) et Weil (36). Il doit donc exister en amont de ces stations d'analyse des rejeteurs émettant des substances émergentes qui ne sont généralement pas rejetées dans le Rhin via des stations d'épuration urbaines. L'objectif est à présent de déterminer dans le cadre de futurs travaux les substances correspondant aux features priorisées de la catégorie B et de leur attribuer un rejeteur.

Conclusion :

On retiendra que l'analyse non ciblée combinée à un échantillonnage sur le profil longitudinal du Rhin permet de cerner des lieux où sont rejetées des substances jusqu'à présent inconnues. Dans les échantillons de la campagne de mars (prélèvement effectué sur 3 semaines), les principaux lieux de rejet de substances émergentes dans le Rhin se trouvent juste en amont des stations d'analyse de Weil, Worms et Duisbourg. Il est prévu d'identifier les features priorisées au cours des prochaines années. Ce travail sera effectué par la BfG (M. Schlüsener). Une fois que les substances inconnues seront identifiées, il sera possible de déterminer a posteriori la concentration dans le Rhin pour lancer les évaluations. L'analyse non ciblée s'avère être un outil performant de surveillance des eaux permettant de déterminer à la fois la présence, les lieux de rejet ou les responsables des pollutions.

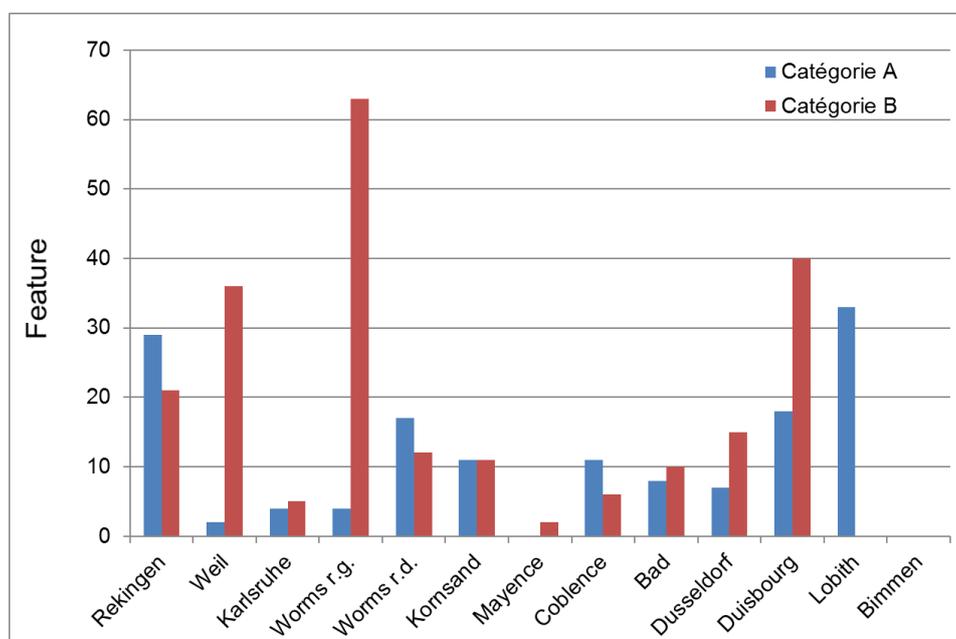


Fig. 6 : features des TOP 35 correspondant aux deux modes d'ionisation sur le profil longitudinal du Rhin, pouvant être attribuées à la catégorie A ou B (pour plus de détails : thèse de master Gemüth 2017³).

4.2. Thèse de master à l'EAWAG et AUE-BS / Analyse GC-DBDI-HRMS

En complément des résultats non ciblés présentés dans la thèse de master réalisée à la BfG, une deuxième thèse de master effectuée à l'Eawag a examiné s'il était possible d'élargir l'éventail de substances détectables pour l'analyse non ciblée avec une autre technique d'analyse. On a utilisé pour ce faire une technique dans laquelle les analytes, après séparation par chromatographie gazeuse, sont ionisés dans un plasma (DBDI - Dielectric Barrier Discharge Ionization) puis détectés dans un spectromètre de masse à haute résolution

³ Gemüth, T. (2017) Identifizierung von Schadstoffen und ihrer Quellen im Rheinlängsverlauf mittels hochauflösender Massenspektrometrie gekoppelt mit Flüssigkeitschromatographie (LC-HRMS/MS) (disponible auprès de la BfG et de la CIPR (également sur la Workplace))

(technologie Orbitrap). Cette méthode donnant lieu à la formation d'ions moléculaires (le plus souvent protonés), de manière analogue au screening LC-ESI-HRMS usuel, elle permet fondamentalement une analyse non ciblée approfondie, notamment pour les substances non polaires, thermostables et volatiles. Dans un premier temps, la méthode GC-DBDI-HRMS a été développée en plusieurs étapes et optimisée. Pour accroître la sensibilité de la détection, on a réalisé en outre une étape de concentration à l'aide d'une extraction de la phase solide (Solid Phase Extraction, SPE). L'éventail de substances détectables à l'aide de cette méthode a été évalué dans une configuration de test englobant 390 substances. 49 % des substances testées ont pu être recensées à l'aide de cette méthode. Tous les autres analytes n'ont pu être détectés, le plus souvent à cause de leur instabilité thermique et des températures pendant la séparation par chromatographie gazeuse.

Par analogie à l'analyse non ciblée avec LC-HRMS (thèse de master réalisée à la BfG), 16 échantillons du Rhin et de ses principaux affluents prélevés durant la campagne de mars ont été analysés avec la méthode CG-DBDI-HRMS nouvellement mise au point. Il a ainsi été possible de détecter 31 substances ciblées, dont le triéthylphosphate et le tétraglyme avec des concentrations maximales de 1 700 ng/l et de 310 ng/l. Même des substances qui ne sont pas encore analysées en routine dans le Rhin ont pu être quantifiées avec succès. Du praziquantel a été détecté dans le Schwarzbach avec une concentration maximale de 680 ng/l. Des comparaisons croisées avec des valeurs mesurées déjà disponibles dans le Rhin font état d'une bonne concordance et soulignent l'adéquation de la méthode développée pour l'analyse quantitative.

De manière analogue à l'analyse non ciblée avec LC-ESI-HRMS, une liste de features - composée de la masse hautement résolue, du temps de rétention (TR) et de l'intensité (surface) des pics déterminés par chromatographie gazeuse - a été générée à partir des données GC-DBDI-HRMS enregistrées. Après standardisation par rapport à un standard de succédané, les surfaces des pics des 1 765 features non ciblées détectées le long du Rhin (les affluents n'ont pas été analysés) ont été présentées dans une heatmap pour identifier les centres de pression locaux (fig. 7). Un nombre anormalement élevé de substances inconnues (features) a été identifié dans les échantillons des stations de Worms rive gauche, Worms rive droite et Coblenz. Les clusters de substances encadrés en bleu dans la figure 7 affichent pour chaque station d'analyse les features inconnues qui sont recommandées pour une identification complexe de la substance.

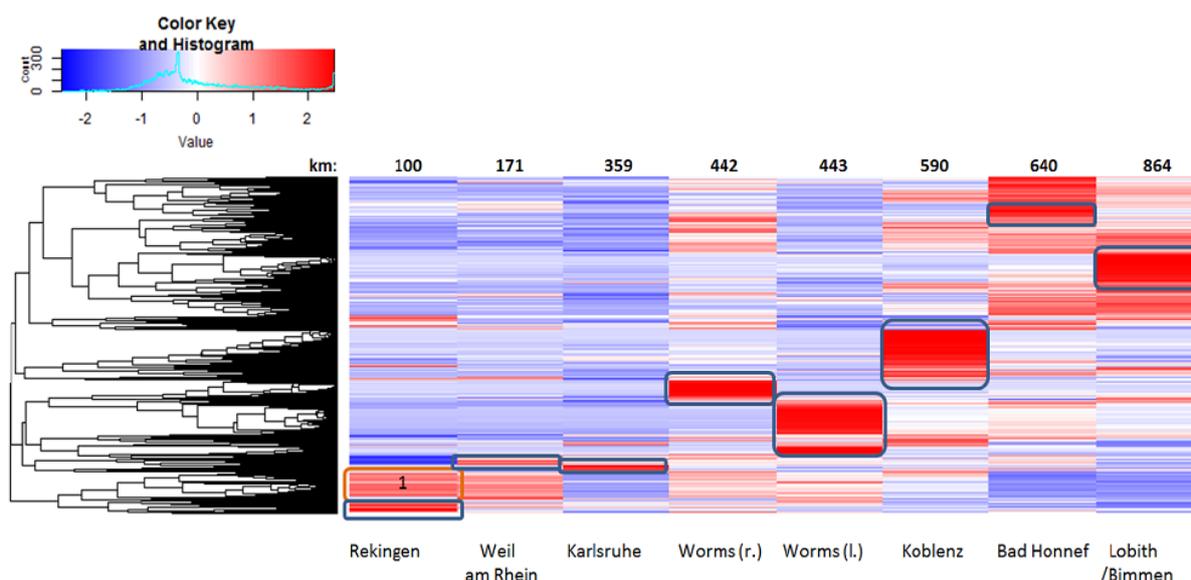


Fig. 7 : heatmap composée de 1 765 features le long du Rhin

Conclusion :

La méthode GC-DBDI-HRMS mise au point peut être utilisée à la fois pour quantifier avec fiabilité des substances ciblées et pour identifier des substances inconnues (feature non ciblée). Combinée à la très bonne résolution de la chromatographie gazeuse, la méthode peut, dans certaines situations, compléter précieusement l'analyse LC-ESI-HRMS conventionnelle sans toutefois la remplacer. Il est donc fondamentalement possible d'utiliser cette méthode dans la surveillance du Rhin, parallèlement à la méthode LC-ESI-HRMS, mais son application n'est pas jugée indispensable du fait de la valeur ajoutée restreinte qu'elle apporte.

4.3 Conclusions tirées de l'analyse non ciblée pour les programmes d'analyse et le choix des stations d'analyse

Les deux méthodes d'analyse non ciblée utilisées dans le programme spécial d'analyse 2017 dans le cadre des thèses de master ont apporté des informations supplémentaires précieuses par rapport à la simple analyse ciblée. Il n'a été possible jusqu'à présent d'identifier que quelques nouvelles substances éventuellement significatives pour le Rhin, détectées dans des concentrations élevées dans de nombreuses stations d'analyse. Les deux thèses de master n'avaient toutefois pas mis l'accent sur cet aspect. Elles se sont concentrées sur l'identification de sources et/ou de substances inconnues sur le Rhin, sur la priorisation de masses détectées (thèse de master effectuée à la BfG) et sur le test d'une méthode d'analyse non utilisée jusqu'à présent dans le monitoring des eaux de surface (thèse de master Eawag). Il s'est avéré ici que la méthode LC-HRMS utilisée jusqu'à présent était la méthode à privilégier dans l'analyse de substances polaires à moyennement polaires.

Les thèses de master se sont focalisées d'une part sur un screening étendu de substances suspectes (analyse ciblée de l'échantillon conformément à une liste de substances disponible), d'autre part et en premier lieu sur l'identification de substances rejetées principalement dans le Rhin via différentes sources ponctuelles industrielles. Cette approche discrimine ne soit des substances qui sont (pratiquement) ubiquistes dans le Rhin mais qui ne figurent pourtant encore sur aucune liste de substances suspectes (liste de substances avec des indications sur la masse précise et en partie sur le temps de rétention). Il s'agit donc précisément des substances non ciblées. Pourtant, avec les concentrations surélevées de l'antihistaminique fexofénadine dans le Main et du vermifuge Praziquantel dans le Schwarzbach, on a identifié deux substances que l'on n'attendait pas dans le Rhin (dans des concentrations surélevées).

Les deux thèses de master ont globalement confirmé qu'il existait, en plus d'un bruit de fond composé de substances issues de stations d'épuration urbaines, quelques centres de pression (connus) en aval de grandes entreprises industrielles rejetant dans le Rhin un grand nombre de substances connues et surtout inconnues. On citera en particulier Weil am Rhein, Worms (rive gauche et rive droite), Duisbourg et en partie Coblenze dans les échantillons de la campagne de mars. Ces résultats devraient être pris en compte dans le planning de futurs programmes d'analyse et dans le choix des stations d'analyse dans le cadre d'une optimisation de la surveillance des eaux en temps réel. Dans les stations d'analyse prioritaires, il faudrait à l'avenir, pour autant que ceci soit possible, utiliser de préférence la méthode LC-HRMS pour la surveillance des eaux en temps réel afin de recenser rapidement et efficacement des rejets inconnus et engager éventuellement des mesures de réduction correspondantes.

On renverra au document « Recommendations for an efficient and contemporary non-target screening with LC/ESI/HRMS/MS along the river Rhine » pour une recommandation sur l'application de l'analyse non ciblée dans la future surveillance du Rhin en temps réel. Ce document présentera les propositions du GE SANA sur l'application d'une procédure harmonisée d'analyse et d'évaluation sur la base de la méthode LC-HRMS. Ce document tiendra compte, en plus des résultats de l'essai interlaboratoire réalisé au sein de la CIPR sur l'analyse non ciblée, des résultats des deux thèses de master mises au point dans le cadre du programme spécial d'analyse 2017.

5. Conclusion

Le programme spécial d'analyse 2017, qui a consisté à examiner en parallèle un volet ciblé et un volet non ciblé et à analyser des échantillons prélevés dans la masse d'eau courante, a permis d'améliorer la compréhension et d'enrichir les connaissances sur les processus dans le Rhin, en particulier ceux concernant les micropolluants, les zones de rejet et les mécanismes sous-tendant ces rejets.

Sur les 89 substances ciblées analysées, 58 ont été détectées au moins une fois de manière positive. Parmi les 51 substances détectées dans le Rhin, 18 sont probablement à mettre sur le compte de rejets industriels. Après priorisation fondée sur le nombre de détections et sur la concentration, on recommande d'intégrer dans le programme d'analyse chimique 'Rhin' les dix substances suivantes : dicyandiamide, mélamine, urée guanylique, oxypurinol, acide de valarstan, féxofénadine, 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinone, pyrazole, oxyde de triphénylphosphine et 1H-1,2,4-triazole.

Le volet non ciblé (deux thèses de master) s'est focalisé sur le recensement et la catégorisation des features observées (combinaison de la masse et du temps de rétention correspondant). Les points noirs en termes de rejets industriels sont au niveau des stations d'analyse de Weil am Rhein, de Worms, de Coblenze et de Duisbourg. Ceci signifie que l'analyse non ciblée reposant sur la technologie LC-HRMS devrait être appliquée en priorité dans ces stations.

Annexe 1 : liste de substances ciblées (89 substances)

Substance	N° CAS	Utilisation	NQE-MA* (PNEC) [$\mu\text{g}/\text{l}$]	commentaire	Laboratoire
14-hydroxyclearithromycine (= 14R-érythromycine)	116836-41-0	Métabolite de l'antibiotique clarithromycine		Clarithromycine sur la Watchlist de l'UE	TZW
1H-1,2,4-triazol	288-88-0	Structure de base de pesticides et de fongicides, inhibiteur de nitrification			TZW
2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridone	826-36-8	stabilisateur UV, composant pharmaceutique			TZW
acide dichloro-2,4-benzoïque	50-84-0	Substance intermédiaire dans la fabrication de produits pharmaceutiques, de pesticides etc.			TZW
3-trifluorométhylaniline	98-16-8	Substance intermédiaire dans la fabrication de produits pharmaceutiques, de pesticides etc.			AUE-BS
4-hydroxydiclofénac	64118-84-9	métabolite/produit de transformation du diclofénac			BfG
acridine-9-carboxylique	5336-90-3	produit de transformation de métabolites de la carbamazépine			BfG
acétamipride	160430-64-8	insecticide		Watchlist de l'UE	AUE-BS
aciclovir	59277-89-3	antiviral			BfG
aciclovir carboxylique	80685-22-9	produit de transformation de l'aciclovir			BfG
aclonifène	74070-46-5	pesticide	0,12	Substance prioritaire, liste de contrôle CIPR 2014	TZW
allopurinol	315-30-0	médicament contre la goutte			BfG
oxypurinol	2465-59-0	métabolite/produit de transformation de l'allopurinol			AUE-BS
amlodipine	8815042-9	médicament hypotenseur			BfG

Substance	N° CAS	Utilisation	NQE-MA* (PNEC) [$\mu\text{g}/\text{l}$]	commentaire	Laboratoire
amoxicilline	26787-78-0	antibiotique		Watchlist de l'UE	BfG
AMPS	15214-89-8	additif de nombreux produits			AUE-BS
aténolol	29122-68-7	bétabloqueur			BfG
acide d'aténolol	56392-14-4	Métabolite/produit de transformation de l'aténolol et du métoprolol			BfG
bifénox	42576-02-03	herbicide	0,012	Substance prioritaire, liste de contrôle CIPR 2014	TZW
acide bifénox	53774-07-5	produit de transformation du bifénox			TZW
bisoprolol	66722-44-9	bétabloqueur			AUE-BS
boscalide	188425-85-6	Fongicide			LANUV
Butyltriphénylphosphonium	1779-51-7 (sous forme de bromure)	produit chimique industriel			BfG
céfaclor	53994-73-3	antibiotique			TZW
céfuroxime	64544-07-6	antibiotique			TZW
chloroxylénol	88-04-0	agent désinfectant			TZW
chloroprophame	101-21-3	herbicide			BfG
Acide de clopidogrel	144457-28-3	Métabolite du clopidogrel, antiagrégant			AUE-BS
clothianidine	210880-92-5	insecticide	0,44 (PNEC)	Watchlist de l'UE	LANUV
DEET	134-62-3	répulsif			BfG
dénatonium	3734-33-6 (sous forme de benzoate)	agent amérisant			BfG
dicyandiamide cyanoguanidine)	461-58-5	Inhibiteur de nitrification, produit chimique industriel (substance intermédiaire)			TZW
diméthomorphe	110488-70-5	Fongicide			AUE-BS
dimoxystrobine	149961-52-4	Fongicide	0,03		AUE-BS
Oxyde de diphénylphosphine (DPPO)	4559-70-0	produit chimique industriel			BfG
Acide dyphénylphosphonique (DPPA)	1707-03-5	produit chimique industriel			BfG

Substance	N° CAS	Utilisation	NQE-MA* (PNEC) [µg/l]	commentaire	Laboratoire
duloxétine	116539-59-4	Antidépresseur			AUE-BS
Éthyltriphényl-phosphonium	1530-32-1 (sous forme de bromure)	produit chimique industriel			BfG
étrimphos	38260-54-7	pesticide	0,004		AUE-BS
phénazone	60-80-0	Anti-inflammatoire			AUE-BS
Fexofénadine	83799-24-0	Antihistaminique		Analyse non ciblée	BfG
flurtamone	96525-23-4	pesticide	0,2		AUE-BS
gabapentine-lactame	64744-50-9	produit de transformation de la gabapentine			BfG
urée guanylique	141-83-3	métabolite/produit de transformation de la metformine			TZW
hydrochlorothiazide	58-93-5	antidiurétique			AUE-BS
icaridine	119515-38-7	insecticide			AUE-BS
lincomycine	154-21-2	antibiotique			TZW
mélamine	108-78-1	Produit intermédiaire dans la fabrication de plastiques			TZW
méthiocarbe	2032-65-7	insecticide		Watchlist de l'UE	AUE-BS
méthoxyméthyl-triphényl-phosphonium	4009-98-7 (sous forme de chlorure)	produit chimique industriel			BfG
Méthylaminoantipyrine	519-98-2	métabolite/produit de transformation du métamizole			BfG
Méthyltriphényl-phosphonium	1779-49-3 (sous forme de bromure)	produit chimique industriel			BfG
cyclamate	139-05-9 (sous forme de sel de sodium)	édulcorant			AUE-BS
névirapine	129618-40-2	antiviral			BfG
nicosulfuron	111991-09-4	herbicide	0,009		AUE-BS
nitenpyrame	150824-47-8	insecticide	0,045 (PNEC)		LANUV
olmesartane	144689-24-7	médicament hypotenseur			AUE-BS

Substance	N° CAS	Utilisation	NQE-MA* (PNEC) [$\mu\text{g/l}$]	commentaire	Laboratoire
ométhoate	1113-02-6	insecticide	0,004		AUE-BS
opipramol	315-72-0	antidépresseur			BfG
pentoxifylline	6493-05-6	Anticoagulant et anti-inflammatoire Anti-inflammatoire			BfG
triéthyl-phosphate (TEP)	78-40-0	Retardateur de flamme, Plastifiants			UBA AT
Trisobutylphosphate (TIBP)	126-71-6	Plastifiants			UBA AT
triphényl-phosphate (TPP)	115-86-6	Retardateur de flamme, Plastifiants			UBA AT
phoxime	14816-18-3	insecticide	0,008		UBA AT
prégabaline	148553-50-8	anti-épileptique			AUE-BS
pyrazole	288-13-1	Substance intermédiaire dans la fabrication de produits pharmaceutiques, de pesticides etc.			LANUV
répaglinide	135062-02-1	médicament antidiabétique			BfG
simvastatine	79902-63-9	médicament hypolipémiant			AUE-BS
tris(2-chloroéthyl) phosphate (TCEP)	51805-45-9	Plastifiants			UBA AT
sulfoxyde de terbutryne	-	produit de transformation de la terbutryne		la terbutryne est une substance prioritaire	BfG
tétrabutylammonium	1112-67-0 (sous forme de chlorure)	produit chimique industriel			BfG
Tétrabutylphosphonium	2304-30-5 (sous forme de chlorure)	produit chimique industriel			BfG
propène tétracarbonitrile	36589-04-5	produit chimique industriel			AUE-BS
tétrapropylammonium	5810-42-4 (sous forme de chlorure)	produit chimique industriel			BfG
thiaclopride	111988-49-	insecticide	0,03 (PNEC)	Watchlist de l'UE	LANUV
thiaméthoxame	153719-23-4	insecticide		Watchlist de l'UE	LANUV

Substance	N° CAS	Utilisation	NQE-MA* (PNEC) [µg/l]	commentaire	Laboratoire
TMDD (Surfynol 104)	126-86-3	agent tensio-actif			TZW
topramézone	210631-68-8	herbicide			AUE-BS
torasémide	56211-40-6	médicament hypotenseur			AUE-BS
oxyde de triphénylphosphine (TPPO)	791-28-6	produit chimique industriel			BfG
triphénylphosphine sulfite (TPPS)	3878-45-3	produit chimique industriel			BfG
triallate	2303-17-5	herbicide		Watchlist de l'UE	TZW
oxyde de tributylphosphine	814-29-9	produit chimique industriel			AUE-BS
tri-n-butylphosphate (TnBP)	126-73-8	Plastifiants			UBA AT
Tris(1,3-dichloro-isopropyl)phosphate-(TDCP)	13674-87-8	Retardateur de flamme			UBA AT
Tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP) tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP)	78-51-3	Plastifiants			UBA AT
uvinul 4050H	124172-53-8	stabilisateur UV			BfG
acide de valarstan	164265-78-5	produit de transformation du valarstan (et d'autres sartans)			AUE-BS
zidovudine	30516-87-1	antiviral			BfG

*Norme de qualité environnementale (NQE), exprimée sous forme de moyenne annuelle (NQE-MA) pour les eaux de surface sans les eaux de transition, conformément au règlement allemand sur les eaux de surface (OGewV) du 20.06.2016

Annexe 2 : station de prélèvement avec temps de prélèvement, débit, conditions générales

PK du Rhin	Station de prélèvement	RUN	Formation des échantillons	Début	Fin	Stockage pendant le prélèvement	Stockage après le prélèvement	Débit (m ³ /s)
100	Rekingen - Rhin	1	proportionnel au temps	19.03.2017 24h00	26.03.2017 24h00	4°C	4°C	350
		2	proportionnel au temps	15.05.2017	22.05.2017	4°C	4°C	495
		3	proportionnel au temps	10.07.2017 0h00	16.07.2017 24h00	4°C	4°C	412
		4	proportionnel au temps	18.09.2017 0h00	24.09.2017 23h59	6°C	4°C	580
103	Brugg -Aare	1	proportionnel au temps	20.03.2017 10h20	27.03.2017 14h10			293
		2	proportionnel au temps	15.05.2017	22.05.2017 14h00		4°C	322
		3	proportionnel au temps	10.07.2017	17.07.2017		4°C	300
		4	proportionnel au temps	18.09.2017	24.09.2017			145
171	Weil am Rhein	1	proportionnel au débit	21.03.2017 8h00	28.03.2017 8h00	4°C	4°C	1010
		2	proportionnel au débit	16.05.2017 8h00	23.05.2017 8h00	4°C	4°C	1140
		3	proportionnel au débit	11.07.2017 8h00	18.07.2017 8h00	4°C	4°C	900
		4	proportionnel au débit	19.09.2017 8h00	26.09.2017 8h00	4°C	4°C	960
359	Karlsruhe/Lauterbourg	1	proportionnel au temps	23.03.2017	29.03.2017	4°C	réfrigéré	1180
		2	proportionnel au temps	18.05.2017	25.05.2017	4°C	réfrigéré	1246
		3	proportionnel au temps	13.07.2017	20.07.2017	4°C	réfrigéré	895
		4	proportionnel au temps	21.09.2017	27.09.2017	4°C	réfrigéré	1013
426	Mannheim (Neckar)	1	proportionnel au temps	24.03.2017	30.03.2017	4°C	réfrigéré	102
		2	proportionnel au temps	19.05.2017	26.05.2017	4°C	réfrigéré	95
		3	proportionnel au temps	14.07.2017	21.07.2017	4°C	réfrigéré	58
		4	proportionnel au temps	22.09.2017	28.09.2017	4°C	réfrigéré	50
443	Worms (rive droite)	1	proportionnel au débit	24.03.2017	30.03.2017	4°C	4°C	1311
		2	proportionnel au débit	19.05.2017	26.05.2017	4°C	4°C	1373
		3	proportionnel au débit	14.07.2017	21.07.2017	4°C	4°C	963
		4	proportionnel au débit	22.09.2017	28.09.2017	4°C	4°C	1074
443	Worms - rive gauche	1	proportionnel au débit	24.03.2017	30.03.2017	4°C	4°C	1311
		2	proportionnel au débit	19.05.2017	26.05.2017	4°C	4°C	1373
		3	proportionnel au débit	14.07.2017	21.07.2017	4°C	4°C	963
		4	proportionnel au débit	22.09.2017	28.09.2017	4°C	4°C	1074
475	Trebur (Schwarzbach)	1	proportionnel au temps	25.03.2017 0h00	01.04.2017 0h00	17°C	7°C	
		2	proportionnel au temps	20.05.2017 0h00	27.05.2017 0h00	25 °C	7°C	
		3	proportionnel au temps	15.07.2017 0h00	22.07.2017 0:00	27 °C	7°C	
		4	proportionnel au temps	23.09.2017 0h00	30.09.2017 0h00	17°C	7°C	
482	Kornsand-Rhin	1	Echantillon instantané	06.04.2017 15h00				
		2	Echantillon instantané	23.05.2017 12h00	-	24°C	4°C	
		3	Echantillon instantané	19.07.2017 15h00	-	24°C	4°C	
497	Bischofsheim (Main)	1	proportionnel au temps	25.03.2017 0h00	01.04.2017 0h00	4°C	4°C	191
		2	proportionnel au temps	20.05.2017 0h00	27.05.2017 0h00	4°C	4°C	154
		3	proportionnel au temps	15.07.2017 0h00	22.07.2017 0:00	4°C	4°C	133
		4	proportionnel au temps	23.09.2017 0h01	30.09.2017 0h01	4°C	4°C	134
499	Mayence - Rhin	3	proportionnel au débit	15.07.2017	21.07.2017	4°C	4°C	1112

PK du Rhin	Station de prélèvement	RUN	Formation des échantillons	Début	Fin	Stockage pendant le prélèvement	Stockage après le prélèvement	Débit (m ³ /s)
590	Coblence - Rhin	1	proportionnel au temps	26.03.2017 0h00	01.04.2017 24h00	4°C	4°C	1530
		2	proportionnel au temps	21.05.2017	27.05.2017	4°C	4°C	1566
		3	proportionnel au temps	16.07.2017 0h00	23.07.2017 0h00	4°C	4°C	1087
		4	proportionnel au temps	24.09.2017	01.10.2017	4°C	4°C	1214
592	Coblence - Moselle	1	proportionnel au temps	26.03.2017 0h00	01.04.2017 24h00	4°C	4°C	211
		2	proportionnel au temps	21.05.2017	27.05.2017	4°C	4°C	90
		3	proportionnel au temps	16.07.2017 0h00	23.07.2017 0h00	4°C	4°C	48
		4	proportionnel au temps	24.09.2017	01.10.2017	4°C	4°C	64
640	Bad Honnef	1	proportionnel au temps	26.03.2017 0h00	01.04.2017 24h00	6-8 °C	6-8 °C	1825
		2	proportionnel au temps	21.05.2017 0h00	27.05.2017 23h59	5-10 °C	6-8 °C	1678
		3	proportionnel au temps	16.07.2017 0h00	23.07.2017 0h00	5-10 °C	6-8 °C	1169
		4	proportionnel au temps	24.09.2017 0h00	30.09.2017 24h00	5-10 °C	6-8 °C	1317
732	Dusseldorf - Rhin	2	proportionnel au temps	22.05.2017 8h00	29.05.2017 8h00	6-8 °C	6-8 °C	1677
		3	proportionnel au temps	17.07.2017 8h00	24.07.2017 8h00	6-8 °C	6-8 °C	1210
779	Duisbourg - Rhin	1	Echantillon instantané	06.04.2017 11h00				
		2	Echantillon instantané	29.05.2017 11h00	-	24°C	4°C	1450
		3	Echantillon instantané	24.07.2017 11h10	-	22.5 °C	4 °C	1290
		4	Echantillon instantané	26.09.2017 14h35	-	20 °C	4 °C	1450
798	Dinslaken (Emscher)	1	proportionnel au temps	28.03.2017 7h00	04.04.2017 7h00	6-8 °C	6-8 °C	13
		2	proportionnel au temps	23.05.2017 8h00	30.05.2017 8h00	6-8 °C	6-8 °C	11
		3	proportionnel au temps	18.07.2017 8h00	25.07.2017 8h00	6-8 °C	6-8 °C	19
		4	proportionnel au temps	27.09.2017 8h00	04.10.2017 8h00	6-8 °C	6-8 °C	15
863	Lobith	1	proportionnel au temps	29.03.2017 0h00	05.04.2017 0h00	5 °C	5 °C	1847
		2	proportionnel au temps	24.05.2017 0h00	30.05.2017 23h59	5 °C	5,4 °C	1593
		3	proportionnel au temps	19.07.2017 0h00	25.07.2017 23h59	5 °C	5 °C	1210
		4	proportionnel au temps	27.09.2017 0h00	03.10.2017 23h59	5 °C	5 °C	1395
865	Bimmen	1	proportionnel au temps	29.03.2017 0h00	04/04/2017 23h59	9 °C	9 °C	1857
		2	proportionnel au temps	24.05.2017 0h00	30.05.2017 23h59	7,3 °C	4 °C	1672
		3	proportionnel au temps	19.07.2017 0h00	25.07.2017 23h59	8,5 – 11,5 °C	4 °C	1272
		4	proportionnel au temps	27.09.2017 0h00	03.10.2017 23h59	8 °C	9 °C	1431
994	Kampen	1	Echantillon instantané	11.04.2017 13h30	-			289
		2	Echantillon instantané	08.06.2017 13h35	-			321
		3	Echantillon instantané	01.08.2017 13h35	-			326
		4	Echantillon instantané	24.10.2017 13h34	-			257
1026	Maassluis	1	Echantillon instantané	06.04.2017 05h05	-			1194
		2	Echantillon instantané	01.06.2017 13h04	-			1141
		3	Echantillon instantané	27.07.2017 10h29	-			1107
		4	Echantillon instantané	02.11.2017 14h50	-			1092

* Le prélèvement aux stations de Trebur, Kornsand, Duisbourg a été effectué sans préleveurs refroidis.

Annexe 3.1 : résultats de l'analyse ciblée dans le cadre de la campagne d'analyse

PK du Rhin	Station de prélèvement	RUN	LQ en µg/l														
			0,01	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,1	1	0,3	
171	Weil am Rhein - Rhin	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
		3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,82	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ					
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
359	Karlsruhe/Lauterbourg - Rhin	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		
		2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,39	< LQ	< LQ	< LQ						
		3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,16	< LQ	< LQ	< LQ						
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		
426	Mannheim - Neckar	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,14	< LQ	< LQ	< LQ						
		2	0,18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,017	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		
		3	0,016	< LQ	< LQ	< LQ	0,19	0,17	< LQ	< LQ	0,058	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		
		4	< LQ	< LQ	0,15	< LQ	< LQ	< LQ	0,005	0,080	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		
443	Worms (rive droite) - Rhin	1	0,13	< LQ	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		
		2	0,033	< LQ	< LQ	1,8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		3	< LQ	< LQ	< LQ	2,9	< LQ	< LQ	< LQ	0,015	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		4	< LQ	< LQ	< LQ	1,1	< LQ	< LQ	< LQ	0,021	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
443	Worms (rive gauche) - Rhin	1	< LQ	< LQ	< LQ	0,18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		2	< LQ	< LQ	< LQ	0,18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		3	< LQ	< LQ	< LQ	0,23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,010	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,42	0,064	0,37	0,22	150	< LQ	0,030	0,13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		2	0,22	0,044	0,38	0,5	14	< LQ	0,043	0,068	< LQ	< LQ	0,025	< LQ			
		3	0,31	0,021	0,4	0,37	1,4	< LQ	0,014	0,13	< LQ	< LQ	0,027	< LQ			
		4	0,26	0,035	0,45	0,2	9,4	< LQ	0,045	0,26	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
497	Bischofsheim - Main	1	< LQ	0,013	0,13	0,1	4,2	< LQ	0,010	0,035	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		2	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	1,4	< LQ	0,012	0,021	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		3	< LQ	< LQ	< LQ	0,12	0,59	< LQ	0,005	0,057	< LQ	0,023	< LQ	< LQ			
		4	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	0,39	< LQ	0,011	0,063	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
590	Coblence - Rhin	1	0,034	< LQ	< LQ	0,61	57	< LQ	0,013	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		2	0,016	< LQ	< LQ	0,18	20	< LQ	< LQ								
		3	< LQ	< LQ	< LQ	0,19	12	< LQ	0,017	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	8,5	< LQ	0,020	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
592	Coblence - Moselle	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,1	< LQ	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,5	< LQ	0,016	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,8	< LQ	0,038	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		4	< LQ	< LQ	< LQ	0,14	1,6	< LQ	0,061	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
640	Bad Honnef - Rhin	1	0,032	< LQ	< LQ	0,41	< LQ	< LQ	0,011	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ			
		2	0,011	< LQ	< LQ	0,17	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		3	< LQ	< LQ	< LQ	0,16	< LQ	< LQ	0,017	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,020	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
798	Dinslaken - Emscher	1	< LQ	0,072	0,22	< LQ	3	< LQ	0,047	0,14	< LQ	0,031	< LQ				
		2	< LQ	0,12	0,29	0,57	2,9	< LQ	0,025	0,13	< LQ	0,024	< LQ				
		3	< LQ	0,034	0,23	0,74	1,3	< LQ	0,029	0,11	< LQ	0,052	< LQ				
		4	< LQ	0,059	0,17	0,79	1,6	< LQ	0,024	0,15	0,017	0,042	< LQ				
863	Lobith - Rhin	1	0,026	< LQ	0,29	0,42	1,1	< LQ	0,015	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		2	0,011	< LQ	0,2	0,16	0,75	< LQ									
		3	< LQ	< LQ	0,23	0,19	0,5	< LQ	0,023	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		4	< LQ	0,011	0,14	< LQ	0,55	< LQ	0,027	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
865	Bimmen - Rhin	1	0,026	< LQ	0,33	0,4	< LQ	< LQ	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		2	0,010	< LQ	0,14	0,11	< LQ	< LQ	0,01	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		3	< LQ	< LQ	0,23	0,14	< LQ	< LQ	0,021	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		4	< LQ	< LQ	0,16	< LQ	< LQ	< LQ	0,023	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
994	Kampen - IJssel	1	0,018	< LQ	0,27	0,57	< LQ	< LQ	0,019	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		2	0,011	< LQ	0,16	0,13	< LQ	< LQ	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,21	< LQ	0,025	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		4	< LQ	< LQ	0,11	< LQ	< LQ	0,006	0,029	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	0,014	< LQ	0,24	0,24	< LQ	< LQ	0,019	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		2	< LQ	< LQ	0,25	0,12	< LQ	< LQ	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		3	< LQ	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	< LQ	0,016	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
		4	< LQ	< LQ	0,11	< LQ	< LQ	< LQ	0,015	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				

PK du Rhin	Station de prélèvement	RUN	Gabapentine-lactame	Urée guanylique	Hydrochlorothiazide	Icaridine	Lincomycine	Mélamine	Méthiocarbe	Méthylaminoantipyrine	Cation de méthyltriphenylphosphonium	Névipirine	Nicosulfuron	Nitenpyrame	Olmesartane	Ométhoate
			0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,025	0,003	0,1	0,002	0,01	0,025	0,01	0,01	0,005
171	Weil am Rhein - Rhin	1	< LQ	0,64	0,017	< LQ	< LQ	0,23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		2	< LQ	0,5	0,011	< LQ	< LQ	0,32	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		3	< LQ	0,43	0,011	< LQ	< LQ	0,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		4	< LQ	0,41	0,014	< LQ	< LQ	0,26	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
359	Karlsruhe/ Lauterbourg - Rhin	1	< LQ	0,46	0,017	< LQ	< LQ	0,43	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		2	< LQ	0,47	0,011	< LQ	< LQ	0,48	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		3	< LQ	0,24	< LQ	< LQ	< LQ	0,61	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		4	< LQ	0,38	0,014	< LQ	< LQ	0,66	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,013	< LQ
426	Mannheim - Neckar	1	0,018	0,54	0,019	< LQ	< LQ	0,38	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		2	0,079	1,6	0,083	< LQ	< LQ	1,6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,038	< LQ
		3	0,18	2,5	0,044	< LQ	< LQ	3,7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,039	< LQ
		4	0,17	2,4	0,1	< LQ	< LQ	1,9	< LQ	< LQ	0,052	< LQ	< LQ	< LQ	0,074	< LQ
443	Worms (rive droite) - Rhin	1	0,024	1,3	0,051	< LQ	< LQ	0,71	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,017	< LQ
		2	0,029	0,85	0,034	< LQ	< LQ	0,87	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,019	< LQ
		3	0,040	0,83	0,019	< LQ	< LQ	1,1	< LQ	< LQ	0,002	< LQ	< LQ	< LQ	0,014	< LQ
		4	0,041	0,81	0,034	< LQ	< LQ	0,75	< LQ	< LQ	0,009	< LQ	< LQ	< LQ	0,021	< LQ
443	Worms (rive gauche) - Rhin	1	0,020	0,92	0,03	< LQ	< LQ	1,8	< LQ	< LQ	0,061	< LQ	< LQ	< LQ	0,013	< LQ
		2	0,018	0,79	0,026	< LQ	< LQ	2,2	< LQ	< LQ	0,27	< LQ	< LQ	< LQ	0,013	< LQ
		3	0,020	0,61	0,016	< LQ	< LQ	5,8	< LQ	< LQ	0,22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		4	0,022	0,68	0,032	< LQ	< LQ	3,1	< LQ	< LQ	0,19	< LQ	< LQ	< LQ	0,015	< LQ
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,57	16	1,7	< LQ	< LQ	2,7	< LQ	< LQ	0,25	< LQ	< LQ	< LQ	0,79	< LQ
		2	0,58	10	0,92	< LQ	< LQ	2,5	< LQ	< LQ	0,34	< LQ	< LQ	< LQ	0,44	< LQ
		3	0,64	3,8	0,64	< LQ	< LQ	2,7	< LQ	< LQ	0,49	< LQ	< LQ	< LQ	0,53	< LQ
		4	1	8,7	1,4	< LQ	< LQ	1,8	< LQ	< LQ	0,99	< LQ	< LQ	< LQ	0,5	< LQ
497	Bischofsheim - Main	1	0,062	3,2	0,16	< LQ	< LQ	2,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,047	< LQ
		2	0,089	2,1	0,18	< LQ	< LQ	2,9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,064	< LQ
		3	0,12	1,9	0,12	< LQ	< LQ	3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,057	< LQ
		4	0,13	2,9	0,22	< LQ	< LQ	2,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,089	< LQ
590	Coblence - Rhin	1	0,026	0,94	0,038	< LQ	< LQ	1,2	< LQ	< LQ	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	0,022	< LQ
		2	0,029	0,6	0,023	< LQ	< LQ	1,1	< LQ	< LQ	0,054	< LQ	< LQ	< LQ	0,017	< LQ
		3	0,035	0,61	0,017	< LQ	< LQ	2,1	< LQ	< LQ	0,041	< LQ	< LQ	< LQ	0,015	< LQ
		4	0,039	0,72	0,031	< LQ	< LQ	1,3	< LQ	< LQ	0,041	< LQ	< LQ	< LQ	0,02	< LQ
592	Coblence - Moselle	1	0,026	0,67	0,029	< LQ	< LQ	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,026	< LQ
		2	0,095	0,31	< LQ	< LQ	< LQ	0,66	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,069	< LQ
		3	0,091	0,94	< LQ	< LQ	< LQ	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,063	< LQ
		4	0,10	1,4	0,037	< LQ	< LQ	1,3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,05	< LQ
640	Bad Honnef - Rhin	1	0,032	1	0,04	< LQ	< LQ	1,1	< LQ	< LQ	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	0,018	< LQ
		2	0,033	0,55	0,027	< LQ	< LQ	1,2	< LQ	< LQ	0,045	< LQ	< LQ	< LQ	0,021	< LQ
		3	0,045	0,55	0,018	< LQ	< LQ	2	< LQ	< LQ	0,036	< LQ	< LQ	< LQ	0,023	< LQ
		4	0,044	0,69	0,043	< LQ	< LQ	1,2	< LQ	< LQ	0,034	< LQ	< LQ	< LQ	0,029	< LQ
798	Dinslaken - Emscher	1	0,29	59	1,6	< LQ	< LQ	21	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,25	< LQ
		2	0,44	60	1,5	< LQ	< LQ	13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,22	< LQ
		3	0,14	21	0,97	< LQ	< LQ	11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,17	< LQ
		4	0,23	44	1,7	< LQ	< LQ	6,1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,24	< LQ
863	Lobith - Rhin	1	0,042	1,8	0,067	< LQ	< LQ	1,5	< LQ	< LQ	0,009	< LQ	< LQ	< LQ	0,029	< LQ
		2	0,045	0,76	0,035	< LQ	< LQ	1,6	< LQ	< LQ	0,038	< LQ	< LQ	< LQ	0,028	< LQ
		3	0,056	1,4	0,056	< LQ	< LQ	2,5	< LQ	< LQ	0,028	< LQ	< LQ	< LQ	0,062	< LQ
		4	0,055	1,6	0,091	< LQ	< LQ	1,7	< LQ	< LQ	0,025	< LQ	< LQ	< LQ	0,039	< LQ
865	Bimmen - Rhin	1	0,036	0,98	0,053	< LQ	< LQ	1,4	< LQ	< LQ	0,009	< LQ	< LQ	< LQ	0,025	< LQ
		2	0,050	0,15	0,028	< LQ	< LQ	1,5	< LQ	< LQ	0,036	< LQ	< LQ	< LQ	0,023	< LQ
		3	0,052	0,73	0,034	< LQ	< LQ	2,2	< LQ	< LQ	0,030	< LQ	< LQ	< LQ	0,027	< LQ
		4	0,049	0,81	0,069	< LQ	< LQ	1,5	< LQ	< LQ	0,026	< LQ	< LQ	< LQ	0,037	< LQ
994	Kampen - IJssel	1	0,050	1,2	0,055	< LQ	< LQ	1,6	< LQ	< LQ	0,017	< LQ	< LQ	< LQ	0,026	< LQ
		2	0,046	0,09	0,011	< LQ	< LQ	1,3	< LQ	< LQ	0,023	< LQ	< LQ	< LQ	0,023	< LQ
		3	0,066	0,71	0,038	< LQ	< LQ	1,4	< LQ	< LQ	0,021	< LQ	< LQ	< LQ	0,021	< LQ
		4	0,061	1,4	0,14	< LQ	< LQ	1,7	< LQ	< LQ	0,018	< LQ	< LQ	< LQ	0,046	< LQ
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	0,033	1,1	0,027	< LQ	< LQ	1,2	< LQ	< LQ	0,009	< LQ	< LQ	< LQ	0,018	< LQ
		2	0,062	0,51	0,046	< LQ	< LQ	1,6	< LQ	< LQ	0,042	< LQ	< LQ	< LQ	0,028	< LQ
		3	0,038	1	0,024	< LQ	< LQ	2,3	< LQ	< LQ	0,013	< LQ	< LQ	< LQ	0,016	< LQ
		4	0,042	0,82	0,068	< LQ	< LQ	1,5	< LQ	< LQ	0,011	< LQ	< LQ	< LQ	0,031	< LQ

PK du Rhin	Station de prélèvement	RUN	Cation de tétrabutylammonium	Cation de tétrabutylphosphonium	Propène tétracarbonitrile	Cation de tétrapropylammonium	Thiaclopride	Thiaméthoxame	TMDD (surfynol 104)	Topramézone	Torasémide	Triallate	Oxyde de tributylphosphine	Tri-n-butylphosphate (TnBP)	Triphénylphosphine sulfite (TPPS)
			0,01	0,005	0,02	0,005	0,01	0,01	0,1	0,01	0,003	0,01	0,01	0,02	0,01
	LQ en µg/l		0,01	0,005	0,02	0,005	0,01	0,01	0,1	0,01	0,003	0,01	0,01	0,02	0,01
171	Weil am Rhein - Rhin	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		3	< LQ	< LQ	0,079	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		4	< LQ	< LQ	0,054	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
359	Karlsruhe/ Lauterbourg - Rhin	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
		3	< LQ	< LQ	0,045	< LQ	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	0,003	< LQ	< LQ	< LQ	
		4	< LQ	< LQ	0,029	< LQ	< LQ	< LQ	0,16	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
426	Mannheim - Neckar	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,65	< LQ	0,014	< LQ	< LQ	< LQ	
		3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,46	< LQ	0,021	< LQ	< LQ	< LQ	
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,023	< LQ	< LQ	< LQ	
443	Worms (rive droite) - Rhin	1	0,16	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,11	< LQ	0,004	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	0,012	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,16	< LQ	0,005	< LQ	< LQ	< LQ	
		3	0,023	< LQ	0,022	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,006	< LQ	0,012	< LQ	
		4	< LQ	< LQ	0,026	< LQ	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	0,007	< LQ	< LQ	< LQ	
443	Worms (rive gauche) - Rhin	1	0,37	< LQ	< LQ	0,017	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,003	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	0,22	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	0,004	< LQ	< LQ	0,029	
		3	0,18	< LQ	0,061	0,061	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,004	< LQ	< LQ	0,072	
		4	< LQ	< LQ	0,033	0,010	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,005	< LQ	< LQ	< LQ	
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,051	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,24	< LQ	0,18	< LQ	0,012	0,029	
		2	0,027	< LQ	< LQ	< LQ	0,02	< LQ	0,27	< LQ	0,11	< LQ	0,12		
		3	0,030	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,26	< LQ	0,12	< LQ	< LQ		
		4	0,050	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,39	< LQ	0,12	< LQ	< LQ		
497	Bischofsheim - Main	1	< LQ	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	< LQ	0,51	< LQ	0,015	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	0,061	< LQ	< LQ	0,67	< LQ	0,022	< LQ	0,031		
		3	< LQ	< LQ	< LQ	0,015	< LQ	< LQ	0,65	< LQ	0,025	< LQ	< LQ		
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,85	< LQ	0,028	< LQ	< LQ		
590	Coblence - Rhin	1	0,24	< LQ	< LQ	0,019	< LQ	< LQ	0,15	< LQ	0,005	< LQ	< LQ	0,021	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	0,053	< LQ	< LQ	0,25	< LQ	0,006	< LQ	0,031		
		3	0,012	< LQ	0,051	0,006	< LQ	< LQ	0,23	< LQ	0,007	< LQ	< LQ		
		4	< LQ	< LQ	0,043	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	< LQ	0,007	< LQ	< LQ		
592	Coblence - Moselle	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,3	< LQ	0,008	< LQ	0,024		
		3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	0,010	< LQ	< LQ		
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,26	< LQ	0,009	< LQ	< LQ		
640	Bad Honnef - Rhin	1	0,20	< LQ	< LQ	0,020	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	0,006	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	0,047	< LQ	< LQ	0,14	< LQ	0,006	< LQ	< LQ		
		3	0,040	< LQ	0,038	0,017	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	0,009	< LQ	< LQ		
		4	< LQ	< LQ	0,027	< LQ	< LQ	< LQ	0,23	< LQ	0,009	< LQ	< LQ		
798	Dinslaken - Emscher	1	0,082	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,4	< LQ	0,1	< LQ	< LQ	0,071	
		2	0,023	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,3	< LQ	0,12	< LQ	< LQ	0,031	
		3	0,015	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,1	< LQ	0,085	< LQ	< LQ	0,033	
		4	0,029	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,6	< LQ	0,1	< LQ	< LQ	0,031	
863	Lobith - Rhin	1	0,19	< LQ	< LQ	0,026	< LQ	< LQ	0,29	< LQ	0,008	< LQ	< LQ	0,048	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	0,037	< LQ	< LQ	0,32	< LQ	0,008	< LQ	< LQ		
		3	0,0208	< LQ	0,027	0,011	< LQ	< LQ	0,26	< LQ	0,013	< LQ	< LQ	0,052	
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,4	< LQ	0,011	< LQ	< LQ	0,088	
865	Bimmen - Rhin	1	0,19	< LQ	< LQ	0,020	< LQ	< LQ	0,22	< LQ	0,007	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	0,037	< LQ	< LQ	0,38	< LQ	0,007	< LQ	< LQ	0,049	
		3	0,022	< LQ	0,026	0,011	< LQ	< LQ	0,3	< LQ	0,01	< LQ	< LQ	0,026	
		4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,41	< LQ	0,009	< LQ	< LQ	< LQ	
994	Kampen - IJssel	1	0,24	< LQ	0,028	0,010	< LQ	< LQ	0,43	< LQ	0,008	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	0,011	< LQ	< LQ	0,035	< LQ	< LQ	0,17	< LQ	0,007	< LQ	< LQ		
		3	< LQ	< LQ	0,032	0,017	< LQ	< LQ	0,2	< LQ	0,014	< LQ	< LQ		
		4	< LQ	< LQ	< LQ	0,062	< LQ	< LQ	0,32	< LQ	0,011	< LQ	< LQ		
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	0,12	< LQ	< LQ	0,022	< LQ	< LQ	0,14	< LQ	0,005	< LQ	< LQ	< LQ	
		2	< LQ	< LQ	< LQ	0,010	< LQ	< LQ	0,46	< LQ	0,009	< LQ	< LQ		
		3	< LQ	< LQ	0,02	0,2	< LQ	< LQ	0,3	< LQ	0,007	< LQ	< LQ		
		4	< LQ	< LQ	< LQ	0,032	< LQ	< LQ	0,2	< LQ	0,008	< LQ	< LQ		

PK du Rhin	Station de prélèvement	RUN	Oxyde de triphénylphosphine (TPPO)	Tris(1,3-dichloro-isopropyl)phosphate(TDCP)	Tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP)	Uvinul 4050H	Acide de valsartan	Zidovudine
			0,01	0,01	0,01		0,15	
171	Weil am Rhein - Rhin	1	< LQ	0,011	0,016	< LQ	0,046	< LQ
		2	0,014	< LQ	< LQ	< LQ	0,052	< LQ
		3	0,020	< LQ	0,015	< LQ	0,065	< LQ
		4	0,023	< LQ	< LQ	< LQ	0,06	< LQ
359	Karlsruhe/ Lauterbourg - Rhin	1	< LQ	0,014	0,015	< LQ	0,062	< LQ
		2	< LQ	0,012	0,012	< LQ	0,087	< LQ
		3	0,012	0,01	0,018	< LQ	0,13	< LQ
		4	0,019	< LQ	< LQ	< LQ	0,13	< LQ
426	Mannheim - Neckar	1	< LQ	< LQ	0,015	< LQ	0,083	< LQ
		2	< LQ	0,012	0,099	< LQ	0,46	< LQ
		3	0,015	0,031	0,064	< LQ	0,88	< LQ
		4	0,015	0,022	0,06	< LQ	0,79	< LQ
443	Worms (rive droite) - Rhin	1	< LQ	0,021	0,03	0,19	0,12	< LQ
		2	< LQ	< LQ	0,029	0,22	0,17	< LQ
		3	0,015	0,013	0,024	0,22	0,28	< LQ
		4	0,018	< LQ	0,012	< LQ	0,23	< LQ
443	Worms (rive gauche) - Rhin	1	0,71	0,01	0,016	< LQ	0,074	< LQ
		2	0,16	0,013	0,019	< LQ	0,11	< LQ
		3	0,25	< LQ	0,014	< LQ	0,15	< LQ
		4	0,23	0,018	< LQ	< LQ	0,16	< LQ
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,27	0,033	0,044	< LQ	4,8	< LQ
		2	0,94	0,033	0,12	< LQ	3	< LQ
		3	2,3	0,026	0,081	< LQ	3,7	< LQ
		4	3,9	0,032	0,036	< LQ	3,2	< LQ
497	Bischofsheim - Main	1	< LQ	0,019	0,038	< LQ	0,25	< LQ
		2	< LQ	0,018	0,041	< LQ	0,51	< LQ
		3	< LQ	0,023	0,019	< LQ	0,96	< LQ
		4	0,011	0,016	0,02	< LQ	0,77	< LQ
590	Coblence - Rhin	1	0,15	0,015	0,03	< LQ	0,12	< LQ
		2	0,022	0,011	0,031	< LQ	0,17	< LQ
		3	0,075	< LQ	0,037	< LQ	0,31	< LQ
		4	0,075	< LQ	0,016	< LQ	0,23	< LQ
592	Coblence - Moselle	1	< LQ	0,01	0,033	< LQ	0,077	< LQ
		2	< LQ	0,016	0,017	< LQ	0,51	< LQ
		3	< LQ	0,016	0,013	< LQ	0,71	< LQ
		4	< LQ	0,019	0,028	< LQ	0,54	< LQ
640	Bad Honnef - Rhin	1	0,091	0,022	0,034	< LQ	0,12	< LQ
		2	0,016	< LQ	0,027	< LQ	0,19	< LQ
		3	0,067	0,016	0,029	< LQ	0,35	< LQ
		4	0,055	0,012	0,014	< LQ	0,33	< LQ
798	Dinslaken - Emscher	1	0,041	0,16	0,14	< LQ	0,81	< LQ
		2	0,014	0,035	0,054	< LQ	1,6	< LQ
		3	0,055	0,03	0,11	< LQ	1,5	< LQ
		4	0,12	0,07	0,15	< LQ	1,2	< LQ
863	Lobith - Rhin	1	0,113	0,011	0,024	< LQ	0,16	< LQ
		2	0,019	< LQ	0,026	< LQ	0,23	< LQ
		3	0,074	0,018	0,034	< LQ	0,45	< LQ
		4	0,083	0,026	0,022	< LQ	0,4	< LQ
865	Bimmen - Rhin	1	0,075	0,018	0,033	< LQ	0,16	< LQ
		2	0,024	0,02	0,024	< LQ	0,23	< LQ
		3	0,087	0,014	0,029	< LQ	0,4	< LQ
		4	0,082	0,019	0,023	< LQ	0,36	< LQ
994	Kampen - IJssel	1	0,044	0,015	0,03	< LQ	0,22	< LQ
		2	0,021	< LQ	< LQ	< LQ	0,22	< LQ
		3	0,1	0,013	0,023	< LQ	0,49	< LQ
		4	0,075	0,011	0,021	< LQ	0,4	< LQ
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	0,055	0,015	0,023	< LQ	0,11	< LQ
		2	0,096	0,011	0,018	< LQ	0,33	< LQ
		3	0,051	0,011	0,011	< LQ	0,33	< LQ
		4	0,052	0,013	0,011	< LQ	0,27	< LQ

Code couleur

0,0001 - 0,01

0,01 - 0,1

0,1 - 1

1 - 200

Annexe 3.2 : 31 substances ciblées dont les concentrations détectées n'ont pas dépassé la limite de quantification

Substance	LQ µg/l	Substance	LQ µg/l
3-trifluorométhylaniline	0,1	Méthiocarbe	0,003
Aclofinen	0,01	Méthylaminoantipyrine	0,1
Allopurinol	0,1	Névapirine	0,01
Amlodipine	1	Nicosulfuron	0,025*
Amoxicilline	0,3*	Nitenpyrame	0,01
Bifénox	0,003	Ométhoate	0,005*
Acide bifénox	0,01	Pentoxifylline	0,01
Cation d'éthyltriphénylphosphonium	0,01	Phosphate de triphényle (TPP)	0,10
Céfaclor	0,1	Phoxime	0,05*
Chloroprophame	0,01	Répaglinide	0,01
Chloroxylénol	0,04	Cation de tétrabutylphosphonium	0,005
Clothianidine	0,01	Thiaméthoxame	0,01
Étrimphos	0,003	Topramézone	0,01
Flurtamone	0,001	Triallate	0,01
Icaridine	0,01	Zidovudine	0,03
Lincomycine	0,01		

*LQ est supérieure à 1/3 de la NQE au titre de la DCE ou 3 x la LD requise selon la Watch List

Annexe 3.3 : description des méthodes d'analyse ciblée

Tab. : relevé des méthodes utilisées par substance et utilisation ou non d'un propre ISTD pour la quantification

Substance	Méthode	Propre ISTD	Substance	Méthode	Propre ISTD	Substance	Méthode	Propre ISTD
14-hydroxyclearithromycine	7		dénatonium	2	x	Phosphate de triéthyle (TEP)	14	
1H-1,2,4-triazol	6	x	Dicyandiamide (cyanoguanidine)	6	x	Trisobutylphosphate (TIBP)	14	
2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridone	12	x	Diméthomorphe	1		phosphate triphényl (TPP)	14	
Acide dichloro-2,4-benzoïque	13	x	Dimoxystrobine	1		phoxime	15	
3-trifluorométhylaniline	1		Oxyde de diphénylphosphine (DPPO)	3		Prégabaline	1	x
4-hydroxydiclofénac	2	x	Acide dyphénylphosphonique (DPPA)	3		Pyrazole	5	x
acridine-9-carboxylique	2	x	Duloxétine	1	x	répaglinide	3	
Acétamipride	1	x	Cation d'éthyltriphénylphosphonium	2	x	Simvastatine	1	x
aciclovir	2	x	étrimphos	1		tris(2-chloroéthyl) phosphate (TCEP)	14	
aciclovir carboxylique	2	x	Phénazone	1	x	sulfoxyde de terbutryne	3	
Aclonifène	1		Fexofénadine	2	x	Cation de tétrabutylammonium	2	x
allopurinol	2		flurtamone	1		Cation de tétrabutylphosphonium	2	x
Oxypurinol	1	x	Gabapentine-lactame	2	x	Propène tétracarbonitrile	1	
amlodipine	2		Urée guanylique	8	x	Cation de tétrapropylammonium	2	x
amoxicilline	2		Hydrochlorothiazide	1	x	Thiaclopride	4	
AMPS	1		icaridine	1		thiaméthoxame	4	
Aténolol	1	x	lincomycine	7		TMDD (surfynol 104)	12	x
Acide d'aténolol	1	x	Mélamine	9	x	topramézone	1	
bifénox	11		méthiocarbe	1		Torasémide	1	X

Substance	Méthode	Propre ISTD	Substance	Méthode	Propre ISTD	Substance	Méthode	Propre ISTD
acide bifénox	10		Cation de (méthoxyméthyl)triphénylphosphonium	2	x	Oxyde de triphénylphosphine (TPPO)	3	
Bisoprolol	1	x	méthylaminoantipyrine	3		Triphénylphosphine sulfite (TPPS)	3	
Boscalide	4		Cation de méthyltriphénylphosphonium	2	x	triallate	10	
Cation d'éthyltriphénylphosphonium	3		Cyclamate	1	x	Oxyde de tributylphosphine	1	
céfaclor	7		névirapine	3		Tri-n-butylphosphate (TNBP)	14	
Céfuroxime	7		nicosulfuron	1	x	tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate (TDCP)	14	
chloroxylénol	12	x	nitenpyrame	4		tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP)	14	
chloroprophame	3		Olmesartane	1		Uvinul 4050H		
Acide de clopidogrel	1		ométhoate	1		Acide de valarstan	1	x
clothianidine	4		opipramol	3		zidovudine		
DEET	2	x	pentoxifylline	3				

Liste des différentes méthodes

	Méthode 1			Méthode 2		
Préparation des échantillons :	Filtration :	oui	via un filtre en fibres de verre	Filtration :	oui	via un filtre en fibres de verre
	Centrifugation :	non		Centrifugation :	non	
	pH :	ajusté à 6,5-7		pH :	comme l'échantillon	
Volume de l'échantillon :	0,5 l			Volume d'injection		
Accumulation :	oui	SPE	cartouche fabriquée en propre régie (Oasis HLB/ ENV+, ZT-WAX, ZT-WCX)	non		
Facteur d'accumulation :			1000		Facteur d'accumulation :	
Injection directe	non			oui		
Volume d'injection :	20 µg/l			Méthode 1 : 80 µg/l ; méthode 2 : 100 µg/l ; méthode 3 : 50 µg/l		
Colonne :	Waters XBridge, C18 3,5 µm, 2,1 mm x 50 mm			Zorbax Eclipse Plus C18 column (2,1 × 150 mm, 3,5 µm)		
Éluants :	Eau/0,1 % HCOOH (A) / MeOH/0,1 % HCOOH (B)			ACN/eau pour 0,1 % HCOOH		
Temp. de la colonne :	25 °C			30 °C		
Mesure LCMS :	LC-HRMS/MS	Gamme de masses :	115-1000	LC-MS/MS	Gamme de masses :	SMRM
		Ionisation :	heated ESI		Ionisation :	ESI
		Quantification :	par Fullscan (résolution 60 000 pour m/z 400)		Quantification	SMRM Spur
		MS/MS	data dependent		MS/MS	oui
	Méthode 3			Méthode 4		
Préparation des échantillons :	Filtration :	oui	via un filtre en fibres de verre	Filtration :	non	
	Centrifugation :	non		Centrifugation :	non	
	pH :	comme l'échantillon		pH :	aucun ajustement	
Volume de l'échantillon :	Volume d'injection			Volume d'injection		
Accumulation :	non			non		
		Facteur d'accumulation :			Facteur d'accumulation :	
Injection directe	oui			oui		
Volume d'injection :	100 µl			100 µl		
Colonne :	Zorbax Eclipse Plus C18 column (2,1 × 150 mm, 3,5 µm)			Synergi Hydro RP 2,5 µm, 100 x 3 mm		
Éluants :	ACN/eau pour 0,1 % HCOOH			A : 2,5 mmol/l HCOONH ₄ /0,005 V % HCOOH / eau B : 2,5 mmol/l HCOONH ₄ + 0,005 V % HCOOH / MeOH		
Temp. de la colonne :	30 °C			40 °C		
Mesure LCMS :	LC-HRMS/MS	Gamme de masses :	100-1200	LC-HRMS/MS	Gamme de masses :	
		Ionisation :	ESI		Ionisation :	ESI pos
		Quantification :	Fullscan		Quantification :	MRM
		MS/MS	data dependent		MS/MS	

	Méthode 5			Méthode 6		
Préparation des échantillons :	Filtration :	non		Filtration :	non	
	Centrifugation :	non		Centrifugation :	non	
	pH :	aucun ajustement		pH :	neutre	
Volume de l'échantillon :	Volume d'injection			1 ml		
Accumulation :	non			aucun		
	Facteur d'accumulation :			Facteur d'accumulation :		
Injection directe	oui			oui		
Volume d'injection :	90 µl			100 µl		
Colonne :	Synergi Hydro RP 2,5 µm, 100 x 3 mm			Thermo Hypercarb, 150 x 2,1 mm, 5 µm		
Éluants :	A : 0,05 V % HCOOH / eau B : 0,05 V % HCOOH / ACN			A : Eau + 0,1 % HCOOH B : MeOH + 0,1 % HCOOH		
Temp. de la colonne :	40 °C			40 °C		
Mesure LCMS :	LC-HRMS/MS	Gamme de masses :		LC-MS/MS	Gamme de masses :	
		Ionisation : ESI pos			Ionisation : ESI pos	
		Quantification : MRM			Quantification : MRM	
		MS/MS			MS/MS oui	
	Méthode 7			Méthode 8		
Préparation des échantillons :	Filtration :	non		Filtration :	non	
	Centrifugation :	non		Centrifugation :	non	
	pH :	neutre		pH :	neutre	
Volume de l'échantillon :	1 ml			1 ml		
Accumulation :	aucun			aucun		
	Facteur d'accumulation :			Facteur d'accumulation :		
Injection directe	oui			oui		
Volume d'injection :	100 µl			40 µg/l		
Colonne :	Phenomenex Kinetex 100 x 2,1 mm, 2,6 µm			TCI Dual ODS CX15, 150 x 2 mm, 5µm		
Éluants :	A : Eau + 0,1 % HCOOH + 0,2 mM HCONH4 B : MeOH + 0,1 % HCOOH			A : Eau + 50 mM HCOONH4 avec HCl sur pH3 B : ACN		
Temp. de la colonne :				40 °C		
Mesure LCMS :	LC-HRMS/MS	Gamme de masses :		LC-HRMS/MS	Gamme de masses :	
		Ionisation : ESI pos			Ionisation : ESI pos	
		Quantification : MRM			Quantification : MRM	
		MS/MS			MS/MS oui	

	Méthode 9			Méthode 10		
Préparation des échantillons :	Filtration :	non		Filtration :	non	
	Centrifugation :	non		Centrifugation :	non	
	pH :	neutre		pH :	neutre	
Volume de l'échantillon :		1 ml			1 ml	
Accumulation :	aucun			aucun		
		Facteur d'accumulation :			Facteur d'accumulation :	
Injection directe	oui			oui		
Volume d'injection :	40 µg/l			100 µl		
Colonne :	Phenomenex Luna, 150 x 3 mm, 3 µm			Waters Xbridge C18, 75 x 2,1 mm, 2,5 µm		
Éluants :	A : Eau + 0,1 % HCOOH B : MeOH + 0,1 % HCOOH			A : Eau + 2 mM acétate NH ₄ B : Eau + 2 mM acétate NH ₄		
Temp. de la colonne :	40 °C			40 °C		
Mesure LCMS :	LC-HRMS/MS	Gamme de masses :		LC-HRMS/MS	Gamme de masses :	
		Ionisation :	ESI pos		Ionisation :	ESI
		Quantification :	MRM		Quantification :	MRM
		MS/MS	oui		MS/MS	oui
	Méthode 11			Méthode 12		
Préparation des échantillons :	Filtration :	non		Filtration :	non	
	Centrifugation :	non		Centrifugation :	non	
	pH :	neutre		pH :	neutre	
Volume de l'échantillon :	20 ml			500 ml		
Accumulation :	oui			oui		
		Facteur d'accumulation :	160		Facteur d'accumulation :	2 500
Injection directe	non			non		
Volume d'injection :	80 µl			2 µl		
Colonne :	Waters Xbridge C18, 75 x 2,1 mm, 2,5 µm			Restek RTX 502.2, 30 m x 250 µm		
Éluants :	A : Eau + 2 mM acétate NH ₄ B : Eau + 2 mM acétate NH ₄					
Temp. de la colonne :	40 °C			jusqu'à 270 °C		
Mesure LCMS :	LC-HRMS/MS	Gamme de masses :		CG-SM	Gamme de masses :	
		Ionisation :	ESI pos		Ionisation :	EI
		Quantification :	MRM		Quantification :	
		MS/MS	oui		MS/MS	non

	Méthode 13			Méthode 14		
Préparation des échantillons :	Filtration :	non		Filtration :	non	
	Centrifugation :	non		Centrifugation :	non	
	pH :	2		pH :	aucun ajustement	
Volume de l'échantillon :	500 ml			500 ml		
Accumulation :	oui			oui		Extraction fl/fl avec dichlorométhane
		Facteur d'accumulation : 2 500			Facteur d'accumulation : 1 000	
Injection directe	non			oui		
Volume d'injection :	2 µl			10 µl		
Colonne :	Agilent DB5 MS, 30 m x 0,32 mm, 1 µ			Zorbax Eclipse Plus C18 column (2,1 × 150 mm, 3,5 µm)		
Éluants :				ACN/eau pour 0,2 % HCOOH		
Temp. de la colonne :	jusqu'à 270 °C					
Mesure LCMS :	CG-SM	Gamme de masses :		LC-HRMS/MS	Gamme de masses :	
		Ionisation :	EI		Ionisation : ESI	
		Quantification :			Quantification : NRM??	
		MS/MS	non		MS/MS	
	Méthode 15					
Préparation des échantillons :	Filtration :	non				
	Centrifugation :	non				
	pH :	neutre				
Volume de l'échantillon :						
Accumulation :	aucun					
		Facteur d'accumulation :				
Injection directe	oui					
Volume d'injection :	20 µg/l					
Colonne :	Colonne Acquity BEH C18 (1,7µm ; 2,1 x 50 mm ; Waters)					
Éluants :	A : Eau + 0,01 % d'acide acétique glacial B : MeOH + 0,25 mM acétate NH4					
Temp. de la colonne :						
Mesure LCMS :	LC-HRMS/MS	Gamme de masses :				
		Ionisation :	ESI			
		Quantification :	MRM			
		MS/MS	oui			

Annexe 3.4 Évaluation du tableau de substances - proposition d'intégration dans le programme d'analyse

Substance	Concentration max. (sans Emscher et Schwarzbach)	Points de concentration	> LQ	Pourcentage > LQ	Points H*	Total	Maximum (sans l'Emscher et le Schwarzbach)	Estimation	Remarque	Substance analysée Mesurabilité*	Valeurs toxicologiques	Liens
Dicyandiamide (cyanoguanidine)	46	100	52	100	100	200	Neckar	obligatoire à partir de Worms	Analyse spéciale - produit chimique industriel et inhibiteur de nitrification, également dans le Rhin > 3 µg/l	1		
Mélamine	5,8	100	52	100	100	200	Worms rive gauche	obligatoire	Analyse spéciale	1	NQE-MA : 525 µg/l NQE-CMA : 6 000 µg/l	https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0077.pdf
Urée guanylique	3,2	100	52	100	100	200	Main	obligatoire	Analyse spéciale, également dans le Rhin > 3 µg/l	1/2	GOW 1 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Oxypurinol	2,3	100	51	98	75	175	Main	obligatoire	Dépassement des seuils réglementaires	2	GOW 0,3 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Acide de valsartan	0,96	75	52	100	100	175	Main	obligatoire	Bruit de fond permanent jusqu'à 0,5 µg/l	2	GOW 0,3 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Fexofénadine	0,84	100	46	88	75	175	Main	obligatoire pour Mayence	Bruit de fond de 0,02 µg/l	2		
Hydrochlorothiazide	0,22	100	49	94	75	175	Main	intégrer si possible	uniquement le Main, sinon aucun dépassement de la valeur de 0,1 µg/l	2		
2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinone	13	100	28	54	50	150	Worms rive droite	obligatoire à partir de Worms	produit chimique industriel	3/2		
Pyrazole	4,3	100	33	63	50	150	Worms rive gauche	obligatoire à partir de Worms	produit chimique industriel	1/2	GOW 3 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
TMDD (surfynol 104)	0,85	75	42	81	75	150	Main	intégrer si possible	Produit chimique industriel, Karlsruhe - maximum de l'ordre de 0,6 µg/l, substance GC-MS	3/2		
Prégabaline	0,091	75	51	98	75	150	Neckar	intégrer si possible		2		
Olmesartane	0,089	75	43	83	75	150	Main	intégrer si possible		2	GOW 0,3 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
DEET	0,058	50	52	100	100	150	Neckar	intégrer si possible	apparaît régulièrement à Bâle sous forme d'ondes avec dépassement de la valeur de 0,1 µg/l	2		
acide dichloro-2,4-benzoïque	57	100	22	42	30	130	Coblence/Rhin	intégrer si possible	Base de données insuffisante, produit chimique industriel	1/2		
Phénazone	0,046	30	52	100	100	130	Main	Ne pas intégrer	Bruit de fond sensiblement inférieur à 0,1 µg/l		GOW 0,3 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
	0,20	10	52	100	100	110						

Substance	Concentration max. (sans Emscher et Schwarzbach)	Points de concentration	> LQ	Pourcentage > LQ	Points H*	Total	Maximum (sans l'Emscher et le Schwarzbach)	Estimation	Remarque	Substance analysée Mesurabilité*	Valeurs toxicologiques	Liens
Phosphate de triéthyle (TEP)							Neckar	Ne pas intégrer	Valeurs mesurées par le LANUV et le LUBW sensiblement inférieures à 1 µg/l, détectable partout			
Cyclamate	0,33	30	51	98	75	105	Neckar	intégrer si possible	édulcorant	2		
Oxyde de triphénylphosphine (TPPO)	0,71	50	38	73	50	100	Worms rive gauche	obligatoire	Produit chimique industriel, important pour les sédiments	2		
Aciclovir carboxylique	0,29	10	46	88	75	85	Main	intégrer si possible		2		
Gabapentine-lactame	0,18	10	44	85	75	85	Main	intégrer si possible	dans le Rhin < 0,1 µg/l	2	GOW 1 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP)	0,099	10	47	90	75	85	Main	Ne pas intégrer			13 µg/l (MPC)	https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/1308
Torasémide	0,028	10	43	83	75	85	Main	Ne pas intégrer				
Cation de dénatonium	0,069	1	48	92	75	76	Neckar	Ne pas intégrer				
Cation d'éthyltriphenylphosphonium	0,056	1	46	88	75	76	Weil am Rhein	intégrer si possible	toxicologiquement significatif, produit chimique industriel, à partir de Bâle	2		
Acide de clopidogrel	0,036	1	44	85	75	76	Neckar	Ne pas intégrer	Principal produit de dégradation du clopidogrel			
Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate (TDCP)	0,031	1	39	75	75	76	Neckar	Ne pas intégrer			10 µg/l	https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20RAFT_25nov2016.pdf
Acide dyphénylphosphonique (DPPA)	0,45	30	23	44	30	60	Worms rive gauche	Ne pas intégrer	produit chimique industriel			
Cation de tétrabutylammonium	0,37	30	16	31	30	60	Worms rive gauche	Ne pas intégrer	produit chimique industriel			
1H-1,2,4-triazol	0,33	30	18	35	30	60	Bimmen	obligatoire	Méthode d'analyse spéciale, est examiné comme métabolite significatif	1		
Oxyde de diphenylphosphine (DPPO)	0,28	10	29	56	50	60	Worms rive gauche	Ne pas intégrer	produit chimique industriel			
Cation de méthyltriphenylphosphonium	0,27	10	31	60	50	60	Worms rive gauche	Intégrer si possible à partir de Worms	toxicologiquement significatif, produit chimique industriel	2		
Cation de tétrapropylammonium	0,22	10	27	52	50	60	Worms rive gauche	Ne pas intégrer				
Bisoprolol	0,026	10	31	60	50	60	Main	Ne pas intégrer			0,1 µg/l	Tolérance définie dans l'eau potable pour les adultes : http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REPO623.pdf
Acide d'aténolol	0,087	1	34	65	50	51	Main	intégrer si possible	Pression durable	2		
Acridine-9-carboxylique	0,080	1	36	69	50	51	Neckar	intégrer si possible	Valeurs dans le Rhin < 0,05 µg/l,	2	GOW 0,1 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Trisobutylphosphate (TIBP)	0,062	1	33	63	50	51	Main	Ne pas intégrer			0,1 µg/l	JRC 2016 : https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20RAFT_25nov2016.pdf

Substance	Concentration max. (sans Emscher et Schwarzbach)	Points de concentration	> LQ	Pourcentage > LQ	Points H*	Total	Maximum (sans l'Emscher et le Schwarzbach)	Estimation	Remarque	Substance analysée Mesurabilité*	Valeurs toxicologiques	Liens
Tris(2-chloroéthyl) phosphate (TCEP)	0,12	10	17	33	30	40	Coblence/Rhin	Ne pas intégrer			4 µg/l	JRC 2016 : https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20RAFT_25nov2016.pdf
AMPS	0,10	10	24	46	30	40	Main	Ne pas intégrer	Pertinente pour l'eau potable, passe dans l'eau filtrée dans les rives et le sol			
Propène tétracarbonitrile	0,079	1	17	33	30	31	Weil am Rhein	Ne pas intégrer	Produit chimique industriel, stable dans la phase aqueuse, rejet en amont de Bâle			
Boscalide	0,030	30	3	6	1	31	Worms, Moselle	Ne pas intégrer			12 µg/l	http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/
Cation de (méthoxyméthyl)triphenyl phosphonium	0,18	10	15	29	10	20	Worms rive droite	intégrer si possible	toxicologiquement significatif, produit chimique industriel	2		
Diméthomorphe	0,027	10	12	23	10	20	Moselle	Ne pas intégrer				
Uvinul 4050H	0,22	10	3	6	1	11	Uniquement à Worms rive droite	Ne pas intégrer				
Tri-n-butylphosphate (TnBP)	0,088	1	9	17	10	11	Lobith	Ne pas intégrer			11 µg/l	JRC 2016 : https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20RAFT_25nov2016.pdf
Terbutryne sulfoxyde	0,043	1	14	27	10	11	Neckar	intégrer si possible	éventuellement significatif sous l'angle toxicologique	2		
Acyclovir	0,023	10	1	2	1	11	Main	Ne pas intégrer	Une seule détection positive		GOW 0,3 µg/l	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
4-hydroxydiclofénac (4-OH-DCF)	0,012	1	6	12	10	11	Résultat positif uniquement dans le Main	Ne pas intégrer				
Céfuroxime	0,011	10	1	2	1	11	Main	Ne pas intégrer				
Opripramol	0,011	10	1	2	1	11	Weil am Rhein	Ne pas intégrer				

GOW = La valeur d'orientation sanitaire (GOW) est la valeur préventive allemande dans l'eau potable et les ressources en eau potable et/ou dans les eaux à partir desquelles est captée de l'eau brute pour la production d'eau potable. Il s'agit d'une valeur préventive générale appliquée aux substances qui ne sont pas génotoxiques et pour lesquelles les données sur la toxicité orale, l'immunotoxicité et la tératogénicité ne débouchent pas sur une valeur inférieure à 1 µg/l (GOW4) (voir UBA, 2003). En tant que telle, elle s'applique également aux composants de sommes de substances ayant un impact simultané similaire.

* Mesurabilité : 1- Analyse par substance individuelle (analyse spéciale), 2 - Analyse possible avec méthodes LC/MS en place, 3 - Analyse possible avec méthodes GC/MS en place, 3/2 - Analyse possible avec méthodes GC/MS ou LC/MS en place, 1/2 - Analyse uniquement possible avec adaptations des méthodes LC/MS en place