Nouvelles contaminations par les pesticides et leur utilisation comme traceur des masses d'eau

Hélène Blanchoud[1*], Arnaud Blanchouin[2], Fabrice Alliot[1], Sira Traoré[1], Patrick Ansart[2], Céline Schott[3], Fulvia Baratelli[1]

[1] EPHE-PSL, UMR METIS (SU, EPHE, CNRS), Paris
[2] INRAe, UR HYCAR, Antony
[3] INRAe, SAD, Mirecourt
[4] SU, UMR METIS (SU, EPHE, CNRS), Paris

[*] helene.blanchoud@ephe.psl.eu

Résumé

Le suivi en continu de la contamination par les pesticides dans le bassin versant de l'Orgeval (France) a été initié en 2008 afin de répondre aux interrogations liées au devenir des pesticides dans les bassins versants sur le long terme et permettre la validation de modèles de transfert des contaminations diffuses développés dans le cadre du PIREN-Seine. Ainsi, 12 ans de données de contamination sont maintenant disponibles pour une liste de molécules toujours en évolution en fonction des nouveaux usages. En parallèle, les usages phytosanitaires passés ont été déterminés par le biais d'enquêtes menées directement auprès des agriculteurs du bassin. Les bilans des usages actuels sont extraits de la BNV-D sur le département de la Seine-et-Marne. Un focus est fait sur les molécules emblématiques pour lesquelles la tendance d'évolution peut être directement mise en relation avec la dynamique saisonnière des usages phytosanitaires comme pour le chlortoluron et le métolachlor. L'atrazine, interdite en 2003, et la terbuthylazine, remise sur le marché en 2018, sont intéressantes à comparer car ces triazines ont des propriétés similaires, mais une temporalité d'usage très différente. Les ratios métabolites / matière active sont utilisés pour expliquer les dynamiques de contamination dans le cours d'eau et dans la nappe, et mettre en évidence les échanges nappe – rivière. Pourtant, en étudiant ces données, certaines incohérences apparaissent, suggérant une origine nouvelle de l'atrazine et de la simazine.

Points clefs

- ✓ *L'usage de spécialités commerciales à base de terbuthylazine apporte des résidus d'atrazine et de simazine dans le bassin versant ;*
- ✓ *Les ratios métabolite / matière active permettent de tracer les échanges nappe – rivière ;*
- ✓ *Les pratiques de désherbage du maïs présentent un risque élevé de contamination des cours d'eau.*

Abstract

The pesticide monitoring in the Orgeval catchment (France) was initiated in 2008 in order to understand the long-term fate of pesticides and to validate the transfer model developed within the framework of PIREN-Seine. Thus, 12 years of contamination data are now available for a list of molecules that is still evolving according to new uses. At the same time, past phytosanitary practices were determined in the basin. The assessments of current uses are extracted from the BNV-D for the Seine-et-Marne department. A focus is made on the emblematic substances for which the evolution trend can be directly related to the seasonal dynamics of phytosanitary uses, such as chlortoluron and metolachlor. Atrazine, which was banned in 2003, and terbuthylazine, which was re-used in 2018, are interesting to compare because these triazines have similar properties but are not homologated at the same time. The metabolite / active ingredient ratios are used to show the dynamics of contamination in the river and in the groundwater, and to highlight groundwater-river exchanges. However, when studying these data, some inconsistencies appear, suggesting a new origin for atrazine and simazine.

Key points

- ✓ The use of commercial terbuthylazine-based specialities brings atrazine and simazine residues into the catchment.
- ✓ The metabolite/active ingredient ratios make it possible to trace groundwater-river exchanges.
- ✓ Weed control practices in maize pose a high risk of river contamination.

Introduction

En raison de leur toxicité et leur utilisation fréquente et à large échelle, les pesticides sont très souvent pointés du doigt comme étant parmi les principaux responsables du déclin de la biodiversité, voire d'effets sur la santé humaine. Malgré l'interdiction d'un panel de molécules parmi les plus dangereuses depuis les années 1990, la contamination des cours d'eau reste préoccupante tant par les anciennes substances encore présentes, que par les nouvelles molécules et leurs métabolites dont les effets restent encore largement méconnus.

La contamination mensuelle par les pesticides est maintenant suivie depuis 2008 à la station des Avenelles sur le bassin versant de l'Orgeval dans le cadre du PIREN-Seine. Ces 12 ans de suivi ont notamment permis de mettre en évidence la dynamique d'exportation des principales substances appliquées sur le bassin. Pour les substances actuellement homologuées, les fluctuations mensuelles de teneurs en pesticides sont comprises entre 1 et 1000 $ng.L^{-1}$. C'est le cas pour le métolachlor, dont le maximum de contamination après la période d'application est atteint en mai-juin, alors que le chlortoluron est majoritairement présent en décembre (Blanchoud *et al*., 2018). Les résidus d'atrazine sont encore très présents malgré l'interdiction de son usage en 2003. Depuis cette date, on a pu constater une diminution rapide de la contamination au niveau des cours d'eau et les pics suivant l'épandage ont disparu. La fréquence de détection de résidus de pesticides de la famille chimique des triazines comme l'atrazine et la terbuthylazine diminue plus progressivement dans les eaux souterraines (Baran *et al*., 2021).

De même, la simazine, parfois retrouvée de par son usage passé en milieu urbain, a brutalement diminué à des concentrations inférieures à la limite de quantification. Ces substances restent cependant présentes à l'état de trace dans les eaux de surface en raison de leur rémanence dans les sols et du délai de transfert dans le système sol – nappe – rivière où la dégradation est fortement ralentie. Les flux maximum obtenus au cours de la crue de mai 2016 dans l'Orgeval suggèrent que les stocks de pesticides sont encore très présents dans les sols. Le relargage progressif serait donc dû à de la désorption progressive de résidus triaziniques depuis les sols de surface avec une migration plus lente vers la zone non saturée. Les anciennes molécules comme l'atrazine, indiquent alors l'origine de l'eau au sein du bassin versant, mais ne permettent pas d'en quantifier directement les apports.

Dans les eaux souterraines, certains métabolites persistent. C'est notamment le cas de la DEA (déséthylatrazine) qui reste une substance d'intérêt, car elle est encore détectée à des valeurs supérieures à 0,1 $\mu g.L^{-1}$ et gêne la production d'eau potable. Des concentrations allant jusqu'à 3 $\mu g.L^{-1}$ ont été mesurées dans des eaux de percolation arrivant à la nappe de la craie, ce qui montre que la DEA est encore un paramètre de déclassement de l'eau pour la ressource en eau potable (Chen *et al*., 2019). La présence de DEA est principalement originaire de la biodégradation de l'atrazine dans les sols de surface. Le ratio DEA / atrazine (DAR) permet d'exprimer le cheminement de l'atrazine dans les zones à fort potentiel de dégradation, et pourrait donc représenter le stockage dans les sols (Mills et Thurman, 1994 ; Thurman *et al*., 1992 ; Thurman *et al*., 1994). Étant donné que l'atrazine a été interdite depuis près de 20 ans, les valeurs du DAR augmentent progressivement avec la disparition progressive de l'atrazine dans les sols. Des valeurs de DAR allant jusqu'à 40 ont été mesurées dans des eaux de percolation de la carrière de Saint-Martin-le-Nœud (Oise) (Chen *et al*., 2019). Le suivi au ru des Avenelles montre cette même tendance à l'augmentation du DAR au cours du temps, allant jusqu'à un maximum de 13. Nous observons également que les concentrations en atrazine dans le cours d'eau se sont progressivement décalées dans la saison et sont maintenant maximales en période d'étiage, c'est-à-dire au moment où la contribution de la nappe au débit du cours d'eau est la plus forte.

Depuis 2018, la terbuthylazine est à nouveau autorisée en France pour le désherbage spécifique du maïs. Cette substance et son principal produit de dégradation, la déséthyl-terbuthylazine (DET), sont susceptibles d'être détectés dans les eaux (Ghirardelli et al., 2021) et ont donc été recherchés dans le suivi réalisé sur le bassin de l'Orgeval. Dans cette étude, nous allons investiguer l'occurrence de ces résidus en rivière et dans quelques échantillons de nappe. L'objectif est de comparer les concentrations et les ratios métabolite / matière active en rivière et dans la nappe pour les triazines. L'hypothèse est que l'homologation récente de la terbuthylazine peut servir de marqueur de transfert rapide de l'eau, alors que les ratios peuvent être utilisés comme marqueurs du temps de résidence dans la zone non saturée.

1. Matériel et méthodes

1.1. Connaissance du bassin versant de l'Orgeval

L'Orgeval, sous-bassin versant de la Marne, affluent du Grand Morin, est situé sur le plateau de la Brie à une soixantaine de kilomètres à l'est de Paris (Fig. 1). Sa superficie est de 104 km² et son débit spécifique est de l'ordre de 5 l/s/km². Sur ce bassin versant représentatif et expérimental, un focus est réalisé sur le ru des Avenelles (47,5 km²). L'aquifère permanente dans la formation de Brie et les sables de Fontainebleau ainsi que la présence de niveaux plus imperméables dans les limons entraînent la formation de nappes superficielles. Dans la région de grande culture de la Brie, le recours au drainage agricole pour désengorger les parcelles a augmenté la capacité de transfert du réseau hydrographique et a entraîné une modification du rapport entre l'infiltration et le ruissellement. On distingue des transferts d'eau rapides (horizontaux) impliquant le drainage artificiel très largement implanté (80% de la surface agricole utile) et des transferts d'eau plus lents correspondant à une infiltration profonde (transferts verticaux), qui alimentent deux principales nappes (nappes de Brie et de Champigny).

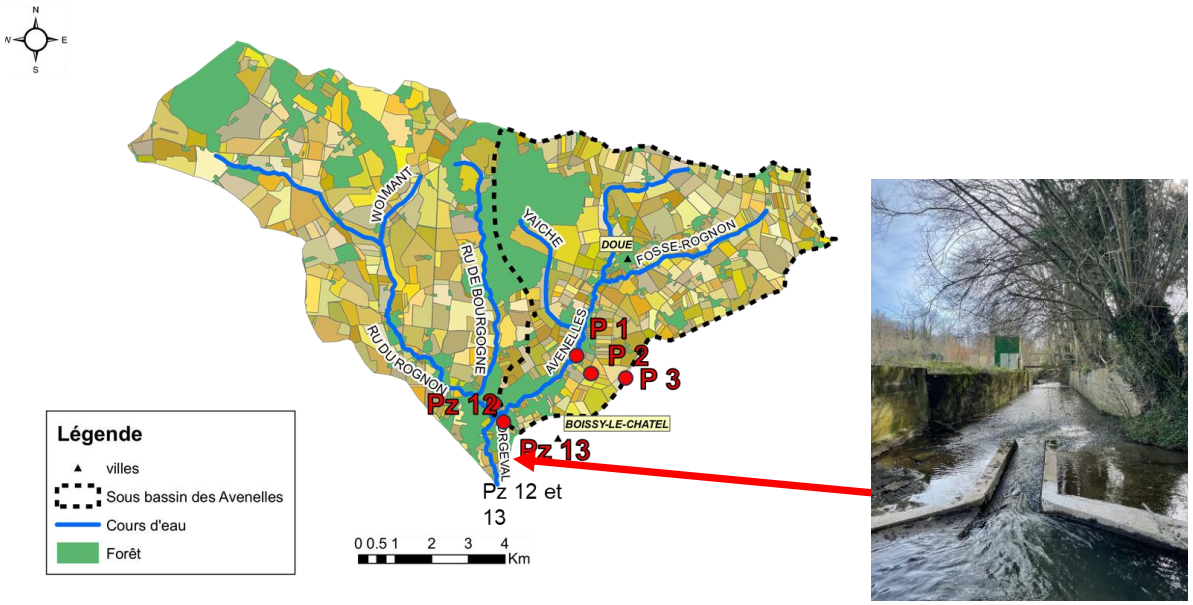


Figure 1. Le bassin versant de l'Orgeval (77) et situation des points de mesure des pesticides dans le ru des Avenelles (photo de droite) et les 5 piézomètres échantillonnés.

Pour renseigner les pratiques phytosanitaires des agriculteurs dans leurs parcelles cultivées sur le temps long (avant 2009), nous nous sommes tournés vers la seule source d'information disponible à ces échelles de temps et d'espace : les carnets de plaine (Nicola *et al.*, 2012). Les enquêtes ont d'abord été réalisées pour obtenir le maximum de carnets de plaine sur le bassin, puis pour préciser au mieux l'assolement. Depuis 2008, la Banque Nationale des Ventes des distributeurs (BNV-d) est alimentée par les déclarations des bilans annuels de ventes de produits phytosanitaires transmis par les distributeurs. Elle permet de suivre à l'échelle nationale et départementale l'évolution des produits vendus chaque année, toutes cultures confondues. Cependant, elle ne permet pas de renseigner l'utilisation de produits en lien avec l'assolement, ni de renseigner les dates d'application. Depuis 2013, une nouvelle base de données centrée sur l'achat de ces produits phytosanitaires par les agriculteurs auprès des points de vente permet de mieux localiser leur usage au code postal de l'exploitation agricole. Ces bases de données ont été utilisées pour compléter le travail de recensement des usages sur le bassin pour la période récente.

Depuis 2008, un suivi continu a été mis en place pour évaluer la contamination des eaux de surface sur une partie du bassin de l'Orgeval. Ce bassin fait partie du GIS Oracle qui concentre les données hydrologiques et physico-chimiques (Oracle, 2019). Les prélèvements en continu sont réalisés à haute fréquence et moyennés mensuellement. Au-delà de la compréhension des processus de transfert, ce mode d'échantillonnage est adapté pour la comparaison des données de contamination avec les résultats de modélisation (flux, concentrations, Queyrel, 2014).
Les 5 piézomètres échantillonnés sont positionnés sur le bassin des Avenelles. Les piézomètres PZ 1B, 2M et 3H sont situés selon un transect perpendiculaire au cours d'eau respectivement en bas, milieu et haut de pente alors que les PZ12 et PZ13 sont situés directement au bord du cours d'eau au niveau de la station de prélèvement du ru des Avenelles en rives droite et gauche respectivement. Les campagnes ont été réalisées le 29 octobre 2020, le 7 avril 2021, le 20 juillet 2021 et le 26 octobre 2021.
Actuellement, 30 pesticides sont suivis (Tableau 1). Ces composés sont recherchés en fonction des pratiques actuelles et passées des agriculteurs, qui sont elles-mêmes directement liées aux types de cultures présentes en Seine-et-Marne. Certains pesticides, comme le glyphosate et l'AMPA, ne peuvent toutefois pas être suivis en raison de leur forte dégradabilité, incompatible avec le protocole de prélèvement choisi. Les analyses sont ensuite réalisées en LC/MS² après une extraction *offline* de 500 mL d'eau filtrée dopée avec un cocktail d'étalons internes sur cartouche Oasis HLB 3CC et concentrée à 0,7 mL.

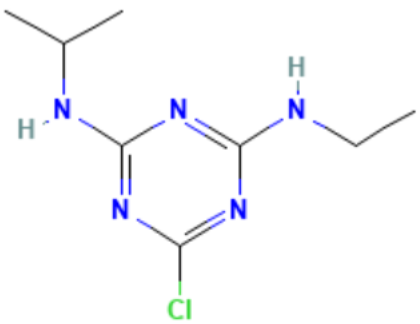
Tableau 1. Liste des substances recherchées actuellement et leur limite de quantification.

Résidu de pesticide	Limite de quantification	Résidu de pesticide	Limite de quantification
Atrazine	0,1 ng.L^{-1}	Metaldehyde	3,9 ng.L^{-1}
Bentazone	0,2 ng.L^{-1}	Metazachlor	0,7 ng.L^{-1}
Carbendazim	0,1 ng.L^{-1}	Metolachlor ESA	0,1 ng.L^{-1}
Chlortoluron	0,1 ng.L^{-1}	Metolachlore	0,3 ng.L^{-1}
Desethyl atrazine	0,2 ng.L^{-1}	Metolaclor OXA	5,4 ng.L^{-1}
Desethyl terbuthylazine	0,5 ng.L^{-1}	Nicosulfuron	0,5 ng.L^{-1}
Deisopropyl atrazine	0,2 ng.L^{-1}	Oxadiazon	0,2 ng.L^{-1}
Dichloroaniline 3,4	0,1 ng.L^{-1}	Pendimethaline	0,7 ng.L^{-1}
Diflufenican	0,5 ng.L^{-1}	Penoxsulam	0,5 ng.L^{-1}
Hydroxyatrazine	0,8 ng.L^{-1}	Propanil	0,9 ng.L^{-1}
Imidaclopride	0,8 ng.L^{-1}	Prosulfuron	0,6 ng.L^{-1}
Imidaclopride olefin	0,4 ng.L^{-1}	Simazine	0,3 ng.L^{-1}
Imidaclopride urea	0,5 ng.L^{-1}	Tebuconazole	0,1 ng.L^{-1}
Irgarol	0,5 ng.L^{-1}	Tebufenozide	0,5 ng.L^{-1}
Isoproturon	0,2 ng.L^{-1}	Terbuthylazine	1,3 ng.L^{-1}

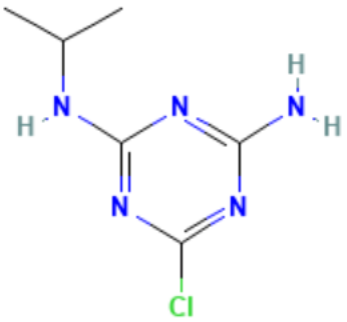
Les prélèvements étant moyennés mensuellement, les flux ont été calculés en multipliant la concentration moyenne mensuelle de chaque substance par la somme des flux d'eau moyens journaliers pour la même période d'échantillonnage. Dans les rares cas de données manquantes (3 prélèvements lors de périodes de gel empêchant le prélèvement), la moyenne des concentrations des mois précédant et suivant a été calculée. Pour l'année 2020, les flux n'ont pas pu être calculés du fait de l'absence de prélèvements pendant la période de confinement national.

1.2. Calcul des ratios molaires des métabolites en fonction de la substance mère

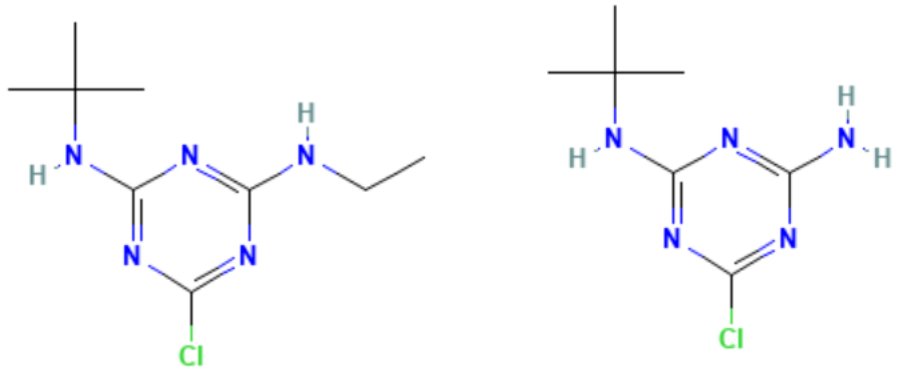
Afin d'étudier la dynamique temporelle de dégradation de l'atrazine et de la terbuthyazine dans le bassin versant, les ratios DEA / Atrazine et DET / Terbuthylazine sont calculés. Ces ratios étant dépendants de réactions de desalkylation (*Figure 2*), la masse molaire des métabolites est plus faible que celle de la substance active (perte d'un groupement éthyle correspondant à une masse molaire de 28). Il convient donc de calculer un ratio molaire plutôt qu'un ratio massique. Ainsi, le DAR (DEA sur Atrazine Ratio) et le DTR (DET sur Terbuthylazine Ratio) sont indépendants de cette perte en masse.



Atrazine MM = 215,68 g.mol^{-1}



DEA MM = 187,63 g.mol^{-1}



Terbuthylazine MM = 229,71 g.mol^{-1} DET MM = 201,66 g.mol^{-1}

Figure 2. Formules développées de l'atrazine, la DEA, la terbuthylazine et la DET et leur masse molaire.

À partir des concentrations en ng.L^{-1}, les ratios sont calculés ainsi :

$$DAR = \frac{[DEA]/_{187,63}}{[Atrazine]/_{215,68}} \quad \text{et} \quad DTR = \frac{[DET]/_{201,66}}{[Terbuthylazine]/_{229,71}}$$

La dégradation de ces deux herbicides en leur métabolite respectif correspondant dans les deux cas à un processus de dééthylation, on peut raisonnablement supposer que les vitesses de transformation sont identiques.

2. Résultats

2.1. Bilan des apports en produits phytosanitaires sur le bassin versant

Un premier bilan des usages de pesticides utilisés sur le blé et le maïs a déjà été réalisé pour la période 1990 – 2009 (Schott *et al.*, 2009). Le travail présenté ici correspond à l'extraction de la BNV-D pour les années 2008 – 2019. Dans un premier temps, les ventes sont extraites pour le département de Seine-et-Marne sur la période considérée (*Figure 3*).

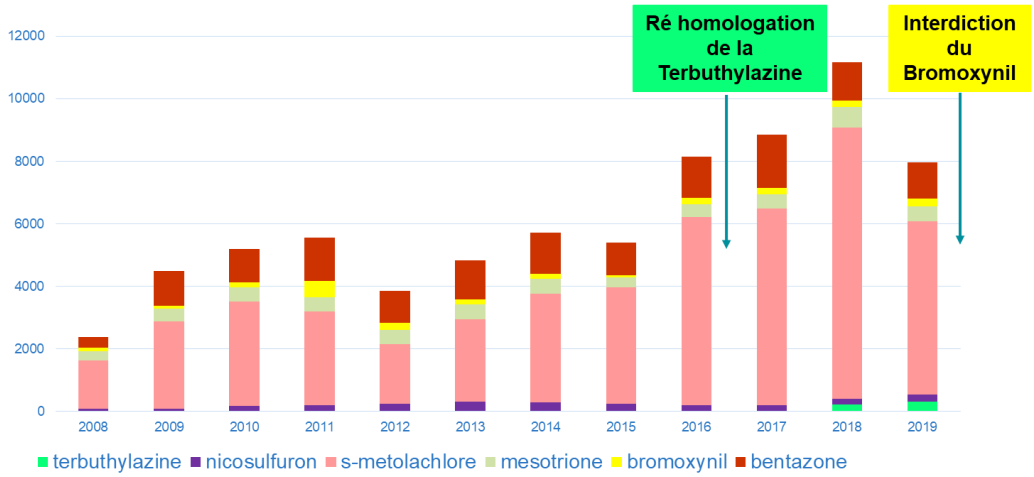


Figure 3. Évolution des ventes en kg de certains herbicides utilisés sur le maïs en Seine-et-Marne (77).

Depuis 2008, les données d'usage des produits phytosanitaires proviennent de la BNV D. Les ventes recensées auprès des distributeurs sont agrégées annuellement par département. Une autre base de données indiquant les achats des exploitants auprès des distributeurs est quant à elle plus précise, car elle indique le code postal de l'exploitation. Cependant, elle n'est renseignée que depuis 2013. La taille du bassin versant étant restreinte, les achats annuels recensés sur les 4 communes couvrant la quasi-totalité du bassin ont été relevés de 2013 à 2019 et comparés aux chiffres de ventes du département de Seine-et-Marne. Le pourcentage des achats de ces communes par rapport aux ventes a été calculé ; les achats sur les communes du bassin de 2008 à 2012 ont ainsi été estimés en considérant que ce pourcentage n'avait pas évolué sur la période considérée (*Figure 5*).

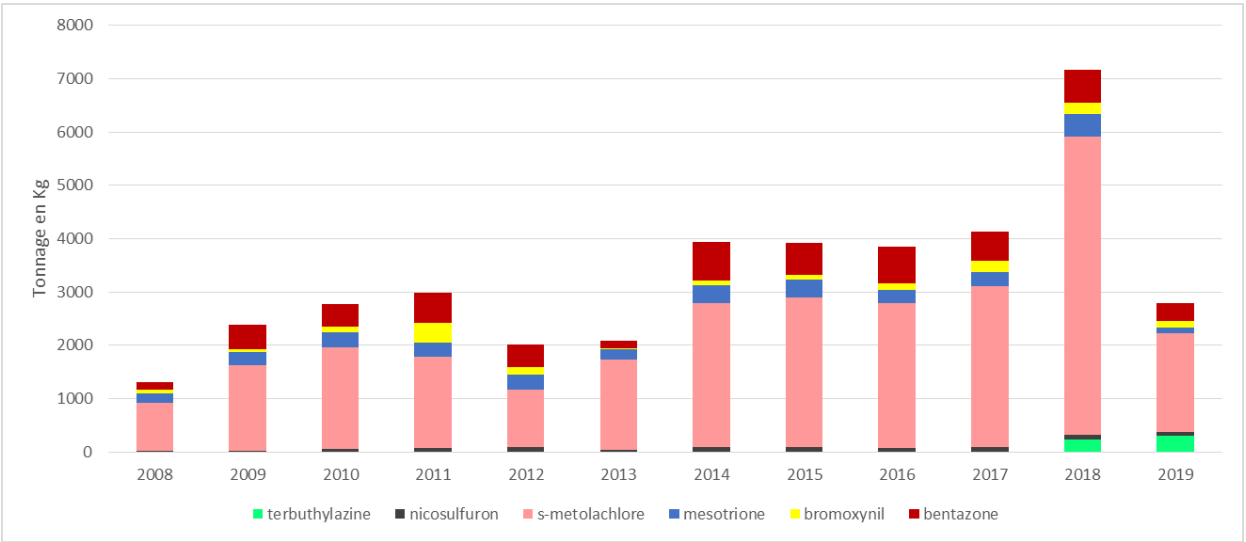


Figure 4. Évolution des achats annuels de certains produits phytosanitaires en kg utilisés pour le désherbage du maïs au niveau des communes du bassin des Avenelles à partir de la BNV-D.

Si une diminution des usages d'herbicides sur maïs pouvait être observée entre 1990 et 2008 (Nicola et Schott, 2009), ce n'est plus le cas sur la période récente. En effet, les retraits d'homologation des herbicides utilisés à des doses d'environ 1kg/ha (atrazine, alachlor) au profit de nouvelles substances utilisées à quelques g/ha (nicosulfuron, mésotrione) sont à l'origine de cette diminution des QMA (Quantité de Matières Actives) jusqu'en 2008. L'augmentation des achats depuis 2008 sur le bassin suit la tendance nationale, notamment en 2018 avec une augmentation des tonnages due à des conditions climatiques défavorables et une hausse de la redevance en 2019 conduisant à des achats anticipés (www.ecologie.gouv.fr). Le S-métolachlor, homologué à 1 kg/ha, reste la substance majoritaire pour cet usage phytosanitaire. Il a remplacé le métolachlor (représenté majoritairement sous la forme R). Il n'est cependant que très difficilement quantifié séparément, c'est pourquoi nous parlerons de métolachlor total.

2.2. Suivi des exportations de résidus triaziniques aux Avenelles

L'évolution des concentrations en métolachlor, isoproturon et chlortoluron ayant déjà fait l'objet d'un précédent rapport (Blanchoud et al., 2018, un focus est réalisé cette année sur les résidus triaziniques. En effet, il est intéressant d'étudier leur dynamique au cours du temps pour comprendre les écoulements dans le système sol – nappe – rivière.

Depuis l'arrêt d'usage de l'atrazine en 2004, les pics de contamination saisonniers se sont progressivement atténués et le bruit de fond fluctue avec un maximum en période d'étiage pour les dernières années (*Figure 5*). Cette dynamique est donc en lien avec des apports de nappes, qui sont devenus la principale source d'atrazine dans le cours d'eau, en période de contribution maximale de la nappe. Les stocks encore présents dans les sols sont progressivement dégradés en DEA qui continue d'augmenter jusqu'en 2016, date à laquelle une crue exceptionnelle s'est produite au printemps. Malgré les fluctuations saisonnières des concentrations en DEA et atrazine dans le cours d'eau, le DAR montre une évolution constante linéaire à l'augmentation jusqu'en 2018. Depuis 2018, ce ratio devient plus variable avec des valeurs allant de 4 à 14.

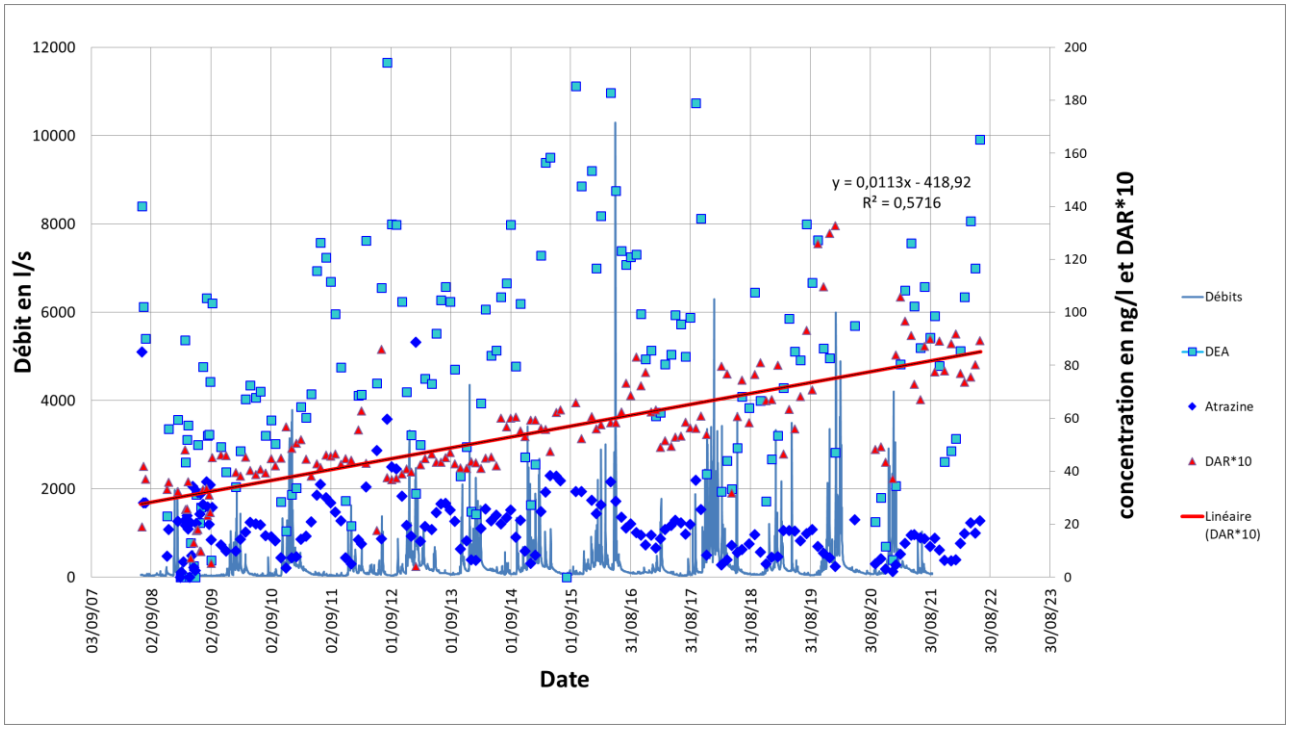


*Figure 5. Évolution des débits (en $L.s^{-1}$; échelle de gauche) et des concentrations en atrazine et DEA (en $ng.L^{-1}$) ainsi que le DAR (*10 ; échelle de droite) dans le ru des Avenelles depuis 2008.*

Trois hypothèses peuvent expliquer de faibles valeurs de DAR *(i)* une chute des concentrations en DEA, *(ii)* une augmentation de l'atrazine ou *(iii)* une désynchronisation des contributions à la rivière.

Dans le cas *(i)*, la DEA serait alors plus rapidement dégradée qu'elle ne serait formée à partir de l'atrazine. Étant donné l'arret des usages d'atrazine depuis 2003 et sa présence à l'état de trace, il semble logique que le stock de résidus d'atrazine dans le sol s'épuise.

Dans le cas *(ii)*, une augmentation de l'atrazine signifierait qu'il y ait de nouveaux apports sur le bassin. La réhomologation de la terbuthylazine pourrait alors être une nouvelle source d'atrazine. En effet, l'atrazine est déclarée comme étant une impureté de cet herbicide à raison de 1‰ de terbuthylazine (Tableau 2). Il est donc possible que cet usage constitue une nouvelle source d'atrazine. Cela signifierait que la propazine et surtout la simazine (correspondant à 3% d'impureté de la terbuthylazine) seraient également liées à l'augmentation dans le cours d'eau.

Tableau 2. Extrait du journal de l'Union européenne sur l'approbation de la Terbuthylazine.

Nom commun, numéros d'identification	Dénomination de l'UICPA	Pureté (1)
Terbuthylazine N° CAS 5915-41-3 N° CIMAP 234	N2-tert-butyl-6-chloro-N4-éthyle-1,3,5-triazine-2,4-diamine	≥ 950 g/kg Impuretés: propazine: au maximum 10 g/kg atrazine: au maximum 1 g/kg simazine: au maximum 30 g/kg

Dans le cas *(iii)*, une modification des contributions d'atrazine et de DEA au cours d'eau résulterait de modifications des écoulements à partir des stocks de pesticides. Cela semble peu probable à l'échelle du bassin versant et serait en lien avec les deux hypothèses précédentes.

L'hypothèse la plus simple à vérifier est la *(ii)*. L'évolution des concentrations en simazine dans le ru des Avenelles est présentée en *Figure 6*. Les concentrations observées depuis 2018 ont dépassé les 50 ng.L^{-1}, voire 100 ng.L^{-1}, ce qui n'était pas arrivé depuis 2008, ce qui confirmerait une augmentation des résidus triaziniques dans le cours d'eau en lien avec l'usage de terbuthylazine.

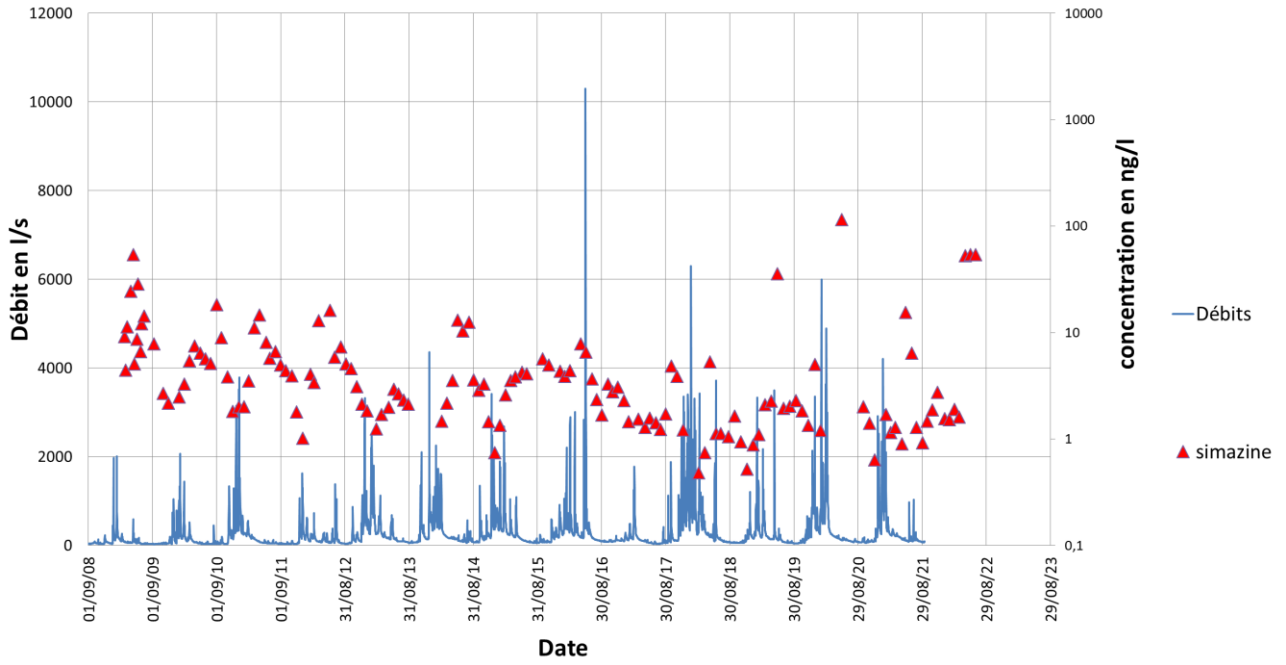


Figure 6. Évolution des débits (en L.s^{-1} ; échelle de gauche) et des concentrations en simazine (en ng.L^{-1} ; échelle log de droite) dans le ru des Avenelles depuis 2008.

Afin de confirmer cela, les concentrations en simazine, terbuthylazine et DET ont été superposées sur le même graphe (*Figure 7*).

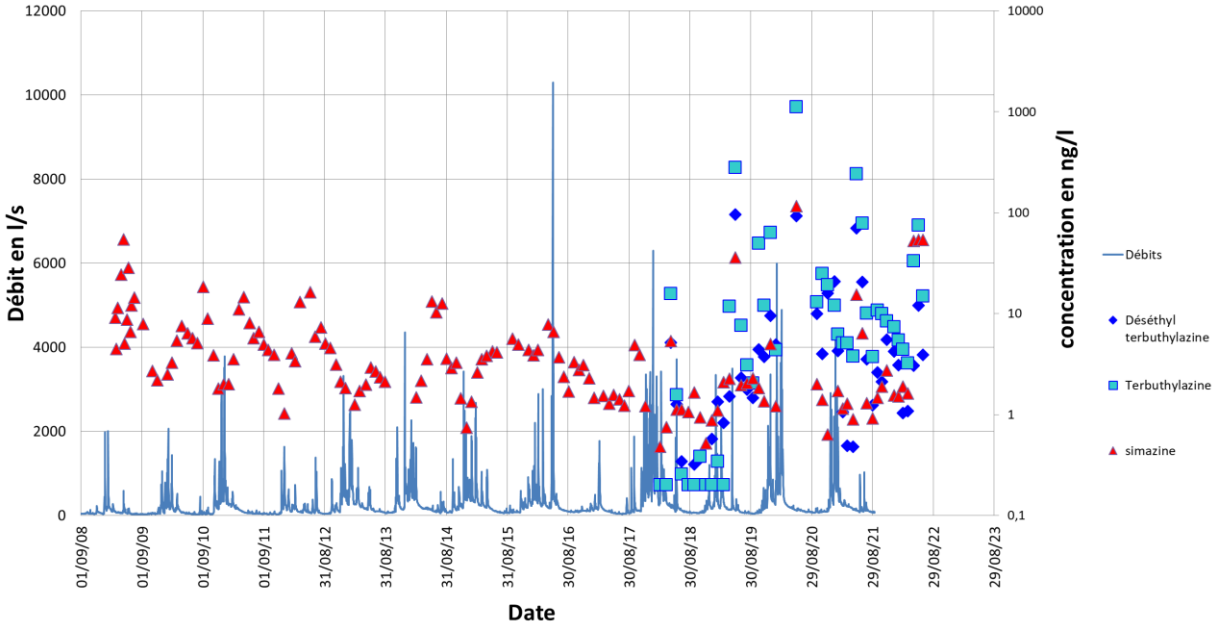


Figure 7. Évolution des débits (en $L.s^{-1}$; échelle de gauche) et des concentrations en simazine, terbuthylazine et DET (en $ng.L^{-1}$; échelle log de droite) dans le ru des Avenelles depuis 2008.

La terbuthylazine, recherchée à nouveau depuis 2018, montre une augmentation des fréquences de détection au cours du temps. Les concentrations en simazine supérieures à 50 ng.L-1 correspondent à des valeurs maximales de terbuthylazine, comprises entre 100 et 1000 ng.L-1. Cette corrélation est mise en évidence dans la Figure 8 (graphe du haut), avec un coefficient directeur d'environ 0,1 entre les concentrations en simazine et celles de terbuthylazine. Ce coefficient est supérieur au taux d'impureté de 0,03 initialement indiqué dans la préparation de la matière active. Ce constat est le même pour l'atrazine (Figure 8, graphe du bas) pour lequel le coefficient est de 0,01 pour une impureté affichée de 0,001. Cependant, ces corrélations sont perturbées par le bruit de fond mesuré (surtout pour l'atrazine) et par les propriétés physico-chimiques différentes entre ces herbicides. En effet, si ces molécules ont une configuration chimique similaire, leur comportement varie dans l'environnement. Notamment, la terbuthylazine est plus volatile que la simazine et l'atrazine et peut donc se diffuser via l'atmosphère, son potentiel de transfert vers les cours d'eau étant alors diminué.

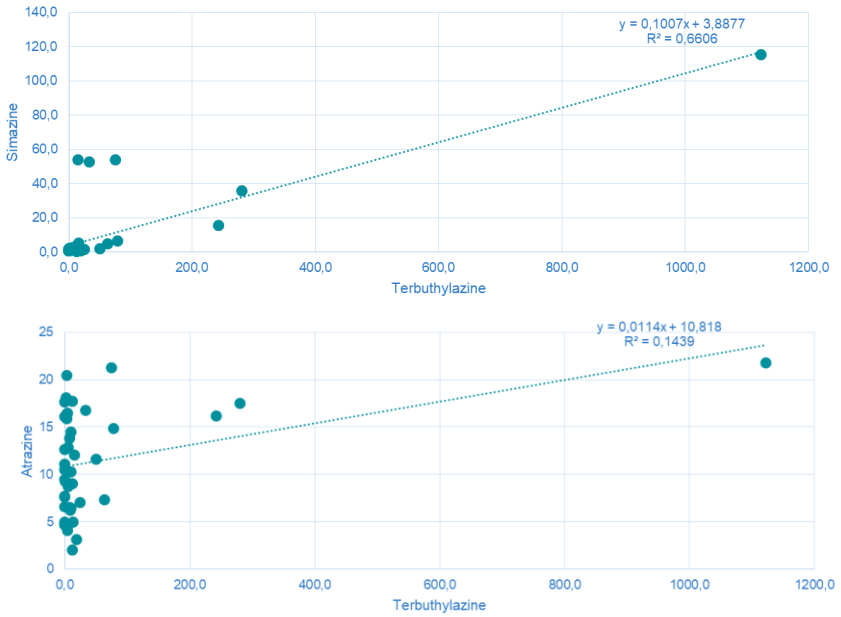


Figure 8. Relation entre les concentrations en simazine (graphe de haut) et en atrazine (graphe du bas) en

fonction de la concentration en terbuthylazine (en ng.L^{-1}) dans le ru des Avenelles mesurées depuis 2018.

L'hypothèse selon laquelle les variations du DAR pourraient s'expliquer par de nouveaux apports d'atrazine semble donc confirmée. Les ratios métabolite / molécule mère sont donc un bon indicateur de temporalité des processus de transfert au sein du bassin versant.

2.1. Comparaison des valeurs de DAR et DTR dans les eaux de surface et souterraines

Ainsi, pour les valeurs de DAR les plus élevées, l'origine de la contamination serait plus ancienne que pour les valeurs de DAR plus faibles. Cette diminution du DAR devrait s'accompagner de valeurs de DTR les plus faibles, se traduisant ainsi par des applications récentes de terbuthylazine. Au cours de cette phase du PIREN-Seine, des prélèvements au niveau de certains piézomètres du bassin ont été réalisés à différentes périodes de l'année. Quand le terbuthylazine ou le DET n'étaient pas détectés, la valeur de DTR a été mise à zéro. Le rapport entre le DTR et le DAR est présenté ci-dessous (Figure 9).

Dans le cours d'eau, les valeurs de DTR sont presque toutes inférieures à 1, ce qui s'explique par des concentrations en terbuthylazine supérieures à son métabolite, confirmant des apports récents.

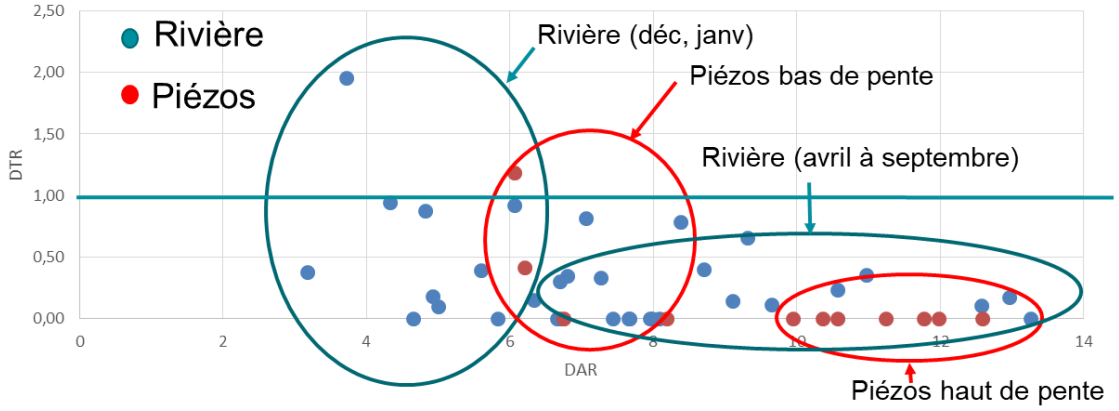


Figure 9. Valeurs du DTR en fonction du DAR depuis 2018 dans le ru des Avenelles (en bleu) et dans les piézomètres (en rouge).

Dans les piézomètres, seuls deux prélèvements ont montré des concentrations supérieures à la LQ au niveau de piézomètres de bas de pente. Toutes les autres mesures ont montré des valeurs inférieures à la LQ. Par contre, les valeurs de DAR sont comprises entre 10 et 13 dans les piézomètres situés en haut de pente. Ces valeurs sont cohérentes avec les observations faites au niveau de la carrière de Saint-Martin-le-Nœud (valeurs du DAR atteignant 40) dans des eaux de percolation (Chen *et al.*, 2019). On observe également des valeurs minimales (de 6 à 8) du DAR dans les piézomètres de bas de pente, les plus proches du cours d'eau (Figure 9). Cette diminution résulte d'un effet de dilution par l'eau de rivière, dont la valeur de DAR est comprise entre 3 et 13 en fonction des conditions hydrologiques. Ainsi, il est possible de confirmer les échanges nappe – rivière par l'étude de ce ratio.

3. Localisation des stocks de résidus et voies préférentielles de transfert

En comparant les ratios du DAR et du DTR en fonction des conditions hydrologiques et de la localisation des piézomètres, il est possible de schématiser les échanges nappe – rivière (Figure 10). Dans les piézomètres les plus éloignés du cours d'eau, les ratios sont stables avec une absence de détection des résidus de terbuthylazine et une présence majoritaire de DEA, expliquant les valeurs de DAR comprises entre 10 et 13, malgré les fluctuations temporelles des concentrations en DEA et atrazine. Le processus de transfert expliquant ces

valeurs correspond à de l'infiltration depuis les sols agricoles situés au-dessus. L'atrazine se dégrade en DEA au niveau des sols de surface, puis ces deux substances migrent lentement vers la nappe. Cependant, la zone non saturée étant épaisse à ce niveau, la terbuthylazine (nouvellement réhomologuée) n'est pas encore détectée. En revanche, les drains peuvent accélérer le transfert de ces produits vers le ru des Avenelles. Si la période de traitement par la terbuthylazine s'effectue dans ces conditions hydrologiques, il y aura alors une augmentation brutale des concentrations de cette matière active dans le cours d'eau et une diminution du DTR. Des traces de simazine et d'atrazine résiduels dans la spécialité commerciale seront également transférées, abaissant la valeur du DAR.

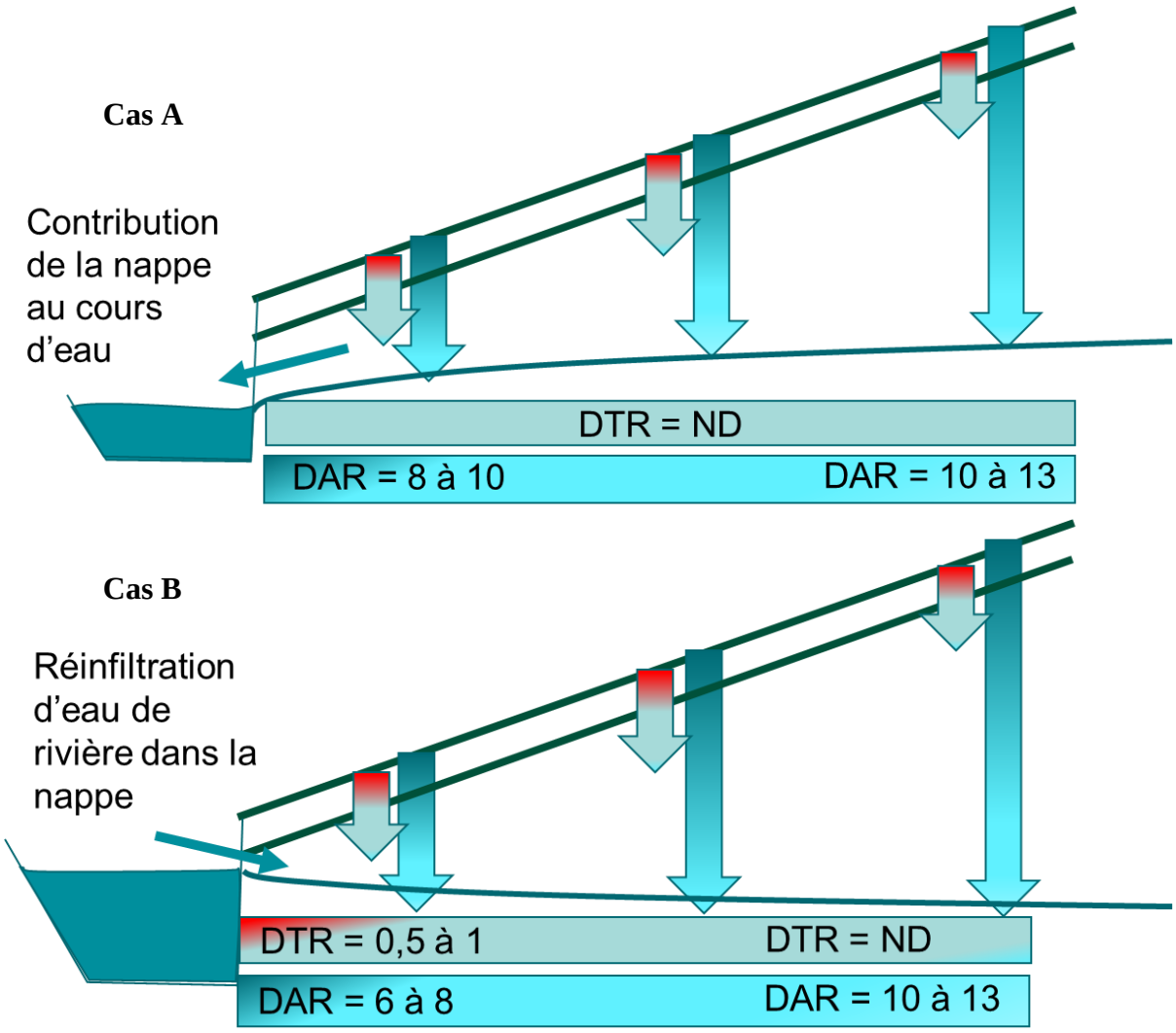


Figure 10. Schéma récapitulatif des échanges nappe – rivière : coupe du transect du ru des Avenelles, la rivière étant à gauche. En bleu, les flèches représentent le transfert des résidus d'atrazine et en gris les résidus de terbuthylazine. Les valeurs de DAR (sur fond bleu) et DTR (sur fond gris) dans la nappe sont indiquées. Le dégradé de couleur indique le mélange métabolite-matière active (rouge pour le DET et vert pour la DEA). Dans le cas A du dessus, les hautes eaux favorisent l'exportation des composés présents dans le sol vers la rivière via les écoulements de subsurface ou les drains. Dans le cas B, le niveau de la nappe baisse, les drains ne fonctionnent plus et la rivière alimente la nappe.

Dans le cas B, en période de basses eaux, l'eau de rivière peut se réinfiltrer dans la nappe alluviale. Cette eau apporte alors les contaminants issus du ruissellement, des écoulements de subsurface et de drainage vers la nappe. Même si cet apport ne modifie pas vraiment les concentrations dans la nappe, le DAR diminue et la terbuthylazine est détectée. L'origine des résidus de terbuthylazine dans la nappe serait donc la rivière. Les apports par infiltration directement depuis les sols agricoles ne sont pas encore visibles, ce qui sous-entend que le sol et la zone non saturée constituent pour l'instant un réservoir de stockage de ces pesticides. Les

pesticides peuvent donc être utilisés comme traceur des échanges nappe – rivière au niveau du bassin de l'Orgeval au cours d'un cycle hydrologique.

Il faut cependant tenir compte des processus de rétention et de dégradation au sein des différents compartiments. Les études précédentes menées sur le bassin de l'Orgeval avaient permis de mettre en évidence que la dégradation et l'adsorption se produisent majoritairement dans le sol de surface. Une fois dans la zone non saturée, le transfert des résidus de pesticides est conservatif (Schott *et al.*, 2015). Ce temps de transfert étant de l'ordre de plusieurs années, des stocks de résidus se forment et augmentent le bruit de fond mesuré en rivière en dehors des périodes de traitement. C'est le cas notamment du métolachlor (Blanchoud *et al.*, 2018). Pour comprendre le transfert à l'échelle du bassin versant, il faut donc intégrer les bilans de transfert sur plusieurs années.

4. Bilan de transfert des principaux pesticides suivis sur le bassin de l'Orgeval

Le bilan de transfert a été réalisé pour les principaux pesticides détectés dans le ru des Avenelles depuis 2010 jusqu'en 2019. L'année 2020 n'est pas représentée ici, car les interruptions de prélèvement au moment de la crise sanitaire n'ont pas permis d'obtenir une estimation fiable du bilan annuel. Les flux n'ont ainsi pas été calculés pour la terbuthylazine, car seules les années 2018 et 2019 pouvaient être représentées. Sur la période considérée, les flux de métolachlor sont majoritaires par rapport aux autres pesticides recherchés, atteignant 1,15 kg de matière active exportée en 2016 (Figure 11). L'année 2016 a été particulière, car une crue de grande ampleur s'est produite en mai et juin, peu de temps après les traitements herbicides de printemps. Si la concentration en Seine pour le métolachlor de 0,3 µg.L^{-1} ne semble pas particulièrement élevée pour cette période de l'année (Mouchel *et al.*, 2017), elle est associée à des débits élevés générés par un cumul de pluies de 75 à 100 mm en 3 jours sur le bassin de l'Orgeval, expliquant des flux anormalement élevés pour le métolachlor. Le flux des autres herbicides est également en augmentation, même s'ils n'étaient pas utilisés au printemps, en lien avec l'augmentation du débit notamment. Malgré le fait que les flux d'eau en 2018 soient plus élevés, les flux de pesticides associés ne sont pas aussi importants qu'en 2016. L'augmentation du débit n'explique donc pas forcément une exportation du stock de pesticides. En effet, en 2018, la crue s'est produite en hiver. Seul le chlortoluron, homologué pour le désherbage des céréales d'hiver, est susceptible d'être utilisé à cette période de l'année et on constate effectivement un flux exporté plus élevé que les 5 années précédentes, dépassant les 1000 g.an^{-1} (Figure 11). Pour les autres substances, la crue de janvier 2016 n'a pas généré de transferts de pesticides vers les eaux de surface, mais plutôt un effet de dilution.

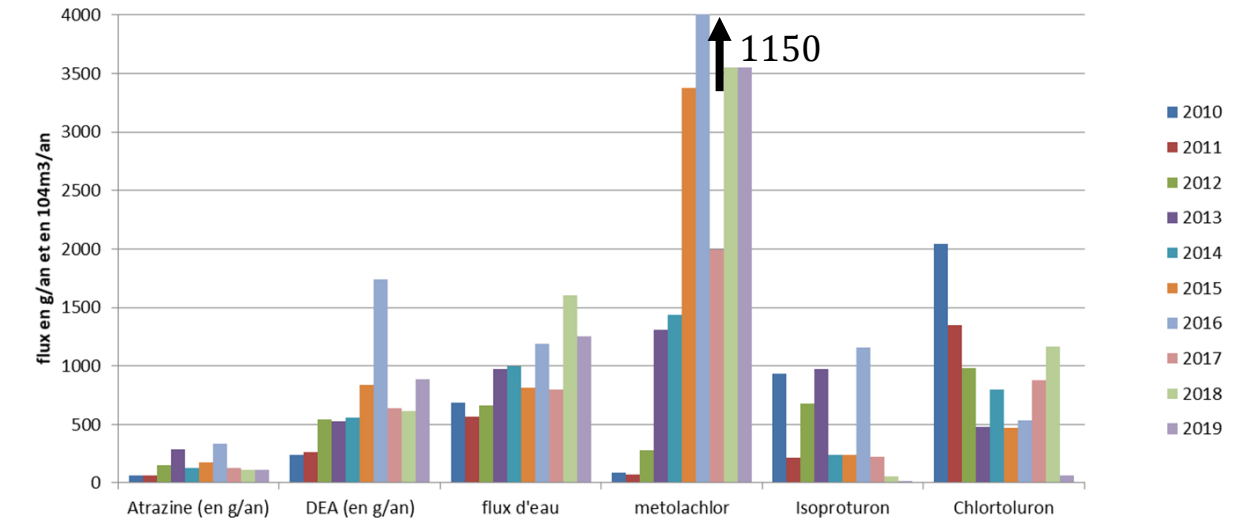


Figure 11 *: Bilans annuels d'exportation des principaux résidus de pesticides (en g.an^{-1}) et des flux d'eau (en 10^{4}m^3.an^{-1}) dans le ru des Avenelles.*

À partir des données d'usage ancien (Schott *et al.*, 2015) et des données issues de la BNV-D présentées en 2.1, les intrants ont été calculés sur la période 1990 – 2019 et comparés aux flux sur la période 2010 – 2019 (Tableau 3).

L'atrazine ayant été interdite en 2003, les intrants sont plus faibles que pour les autres matières actives. Cependant, des applications antérieures à 1990 ont dû être effectuées et les intrants sont donc sous-estimés. Pour compenser ce décalage par rapport aux autres pesticides, le flux d'exportation de DEA a été ajouté à celui de l'atrazine. La longue période d'utilisation de l'atrazine et sa persistance dans les sols et la zone non saturée expliquent qu'on en retrouve toujours des résidus, principalement sous la forme de DEA.

Tableau 3 *: Bilan entrée – sortie des pesticides dans le bassin en tenant compte des intrants sur la période 1990 – 2019 et les exportations sur la période 2010 – 2019, le pourcentage d'exportation et la DT50 ([1]la DT50 vient de la PPDB ; Lewis et al., 2016).*

substance	Intrants (kg) 1990 - 2019	Exports (kg) 2010-2019	% d'exportation	DT50 (jour) typique[1]
Atrazine (+DEA)	15000	1,6 (9,5)	0,01 (0,06)	75 (80)
Métolachlor	26950	27,3	0,1	50
Isoproturon	45800	4,7	0,01	12
Chlortoluron	29500	8,7	0,03	33

Si le chlortoluron est moins utilisé que l'isoproturon (interdit en 2018), les flux exportés sont plus élevés (0,03% des apports). Ces deux molécules de la famille des phénylurées ont un usage similaire, ce sont donc leurs propriétés physico-chimiques qui justifient cette différence et notamment la durée de demi-vie, qui est courte pour l'isoproturon (Lewis *et al.*, 2016) par rapport au chlortoluron.

Le S-métolachlor est l'herbicide le plus utilisé pour le désherbage du maïs, mais la quantité totale d'utilisation reste plus faible que pour le chlortoluron et l'isoproturon. Les exportations sont pourtant largement supérieures aux autres substances et le pourcentage d'exportation représente 0,1% des apports sur toute la période étudiée. Ce pourcentage est le plus fort, en lien notamment avec les très fortes concentrations enregistrées au printemps. Ce pourcentage est proche de ce qui était estimé pour l'atrazine au moment où elle était encore utilisée. Au-delà des propriétés de ces deux herbicides, leurs pratiques phytosanitaires sont similaires (désherbage printanier du maïs). La détection d'autres substances pour cet usage malgré les faibles quantités utilisées, telles que la terbuthyazine (543kg depuis 2018) ou le nicosulfuron (544kg depuis 2008), laisse supposer que c'est la pratique de désherbage printanier du maïs qui représente une pratique à risque pour la qualité des eaux de surface. La présence des cultures en fond de vallée ou drainées doit en outre être un facteur aggravant.

Conclusion

Le suivi sur le long terme de la contamination permet de comprendre la dynamique de transfert des pesticides à l'échelle d'un bassin versant. La succession des pratiques phytosanitaires et surtout les modifications des homologations nous donnent une indication sur les temps de transfert depuis leur usage jusqu'à leur détection dans les eaux de surface et souterraines.

Les résultats de ce suivi montrent que la pression phytosanitaire exercée sur le bassin versant reste élevée. L'atrazine (herbicide pourtant interdit depuis 2003) et son produit de dégradation, la DEA, ont toujours un

taux de quantification de 100%, de même que pour le métolachlor et le chlortoluron, alors que l'isoproturon ne dépasse plus 10 ng.L^{-1}, quand il est détecté, depuis son interdiction.

Une saisonnalité est encore mise en évidence pour l'atrazine et la DEA avec des concentrations légèrement plus élevées en été, lorsque la contribution des eaux souterraines au débit du cours d'eau est la plus importante, c'est-à-dire pendant les étiages. Cette évolution montre que ces résidus sont progressivement lessivés et que la nappe devient la principale source de contamination des cours d'eau. Pourtant, nous avons pu mettre en évidence que l'usage de spécialités commerciales à base de terbuthylazine apporte également de l'atrazine et de la simazine. Ces nouvelles sources sont à considérer dans les bilans de transfert. Les ratios métabolite / matière active peuvent être utilisés comme traceurs des échanges à l'interface nappe – rivière.

Ces résidus peuvent également servir de traceur des eaux souterraines au débit du cours d'eau. D'autres herbicides utilisés pour le désherbage du maïs sont également détectés lors des périodes de traitement comme la terbuthylazine, le nicosulfuron et la bentazone. Cependant, le faible pourcentage de quantification ne permet pas de calculer des flux d'exportation de façon fiable. L'utilisation de préleveurs passifs dans ce contexte est donc intéressante pour comparer les différents modes d'échantillonnage et vérifier la présence de pesticides à l'état de trace. Sur l'Orgeval, la quantification de 26 composés est possible à partir de l'échantillonnage passif alors que seules 14 substances le sont par l'échantillonnage intégré (Blanchoud *et al.*, 2020). Lapratique de désherbage printanier du maïs représenterait ainsi une pratique à risque pour la qualité des eaux de surface. La présence des cultures en fond de vallée ou drainées doit de plus être un facteur aggravant.

Bibliographie

Baran N., Surdyk N., Auterives C. (2021) Pesticides in groundwater at a national scale (France): Impact of regulations, molecular properties, uses, hydrogeology and climatic conditions. *Science of the Total Environment,* 791, 148137.

Blanchoud H., Ferreux T., Alliot F., Traoré S., Ansart P., Blanchouin A., Nespoulet R. (2020) Intérêt des préleveurs passifs pour la caractérisation de la contamination par les pesticides sur le bassin de l'Orgeval et comparaison avec les méthodes directes d'échantillonnage. *Rapport d'activité PIREN-Seine 2020,* 15 p.

Blanchoud H., Tallec G., Desportes A., Ansart P. (2018) Suivi à long terme des pesticides pour la compréhension de leurs processus de transfert à l'échelle du bassin versant, *PIREN-Seine phase VII*, 9p.

Chen N., Valdes D., Marlin C., Pierre Ribstein P., Alliot F., Aubry E., Blanchoud H. (2019) Transfer and degradation of the common pesticide atrazine through the unsaturated zone of the Chalk aquifer (Northern France). *Environmental Pollution*, 255, Part 1, 113125.

Ghirardelli A., Otto S., Masin R. Bano C., Altissimo L., Russo S., Zanin G. Thirty-year monitoring of s-triazine herbicide contamination in the aquifer north of Vicenza (north-east Italy) *Science of the Total Environment* 752 (2021) 141647

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016) An international database for pesticide risk assessments and management. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 22(4), 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242

Mills M. S. and Thurman E. M. preferential dealkylation reactions of s-Triazine herbicides in the unsaturated zone, Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 600-605.

Mouchel J.-M., Flipo N., Fission C. 2017. L'impact de la cxrue de 2016 sur la qualité de l'eau. Rapport de synthèse du Piren Seine. https://www.piren-seine.fr/rapports/autres_rapports_et_etudes/limpact_de_la_crue_de_2016_sur_la_qualite_de_leau_2017

Nicola, L, Schott, C, Mignolet, C., 2012. Dynamique de changement des pratiques agricoles dans le bassin versant de l'Orgeval et création de la base de données APOCA (Agricultural Practices of the Orgeval Catchment Area). Rapport d'activité PIREN-Seine 2011, 49 p.

ORACLE (2022) https://gisoracle.irstea.fr/donnees-doracle/

Queyrel Wilfried (2014), Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle

agronomique : évaluation sur le long terme, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, 233 p.

Schott Céline, Blanchoud Hélène, Queyrel Wilfried, Habets Florence, Ripoche Dominique, Tallec Gaëlle, Launay Marie (2015) La modélisation du devenir des pesticides : Recueil de données et utilisation du modèle agronomique STICS pour simuler les transferts sur le long terme. in "Quelle agriculture pour demain?" Rapport de synthèse 2011-2015 du programme PIREN Seine, 137-174.

Thurman E. M., Goolsby D. A., Meyer M. T., Mills M. S., Pomes M. L. and Kolpin D. A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry, Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 2440-2447.

Thurman E. M., Meyer M. T., Mills M. S., Zimmerman L. R., Perry C. A. Formation and transport of deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface water. Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 2267-2277.