Origine des contaminations récurrentes de pesticides interdits. Rapport final

E. Adoir, Nadia Carluer, Véronique Gouy, C. Margoum, G. Le Hénaff

▶ **To cite this version:**

E. Adoir, Nadia Carluer, Véronique Gouy, C. Margoum, G. Le Hénaff. Origine des contaminations récurrentes de pesticides interdits. Rapport final. [Rapport de recherche] irstea. 2017, pp.188. hal-02607060

HAL Id: hal-02607060
https://hal.inrae.fr/hal-02607060

Submitted on 16 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MALY – équipe PollDiff

Origine des contaminations récurrentes de pesticides interdits

Rapport final

Mars 2017

Emilie Adoir, Nadia Carluer, Véronique Gouy, Christelle Margoum, Guy Le Hénaff
Irstea, Centre de Lyon
5 rue de la Doua
BP 32108
Villeurbanne Cedex

Etude réalisée avec le soutien de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerrannée & Corse

Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture

Synthèse de l'étude

Les données de surveillance de l'état des eaux du bassin Rhône-Méditerranée (RMed) attestent d'une contamination toujours présente des eaux de surface par certaines substances actives, pourtant interdites en France depuis plusieurs années : **atrazine, simazine, norflurazon et oxadixyl (2003), terbuthylazine (2004), diuron (2008)**. L'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (AERMC) a d'abord interprété certaines de ces contaminations récurrentes comme étant le reflet d'usages encore actuels et par conséquent illicites de ces substances actives. Lors de la consultation d'experts d'Irstea, de l'INRA et du BRGM en 2012, l'AERMC a noté qu'une autre hypothèse, celle du relargage de substances actives stockées dans les milieux avant leur interdiction, notamment sous la forme de résidus liés, était incontournable pour interpréter ces contaminations. Il en est ressorti un besoin d'approfondir l'analyse temporelle et spatiale des données de surveillance pour confronter les différentes hypothèses. En 2015, Irstea a présenté une première analyse s'appuyant sur la dynamique du **ratio « concentration en métabolite / concentration en substance active »** dans quelques cas particuliers ainsi que sur la répartition géographique des stations touchées par une contamination récurrente. La présente étude est le prolongement de cette première analyse, en visant une consolidation de la méthode d'analyse proposée et un élargissement de l'analyse des quelques cas particuliers abordés dans l'étude préliminaire à l'ensemble des stations du bassin RMed présentant de fortes concentrations en pesticides interdits.

Objectifs de l'étude

Cette étude est découpée en trois phases, comportant chacune un ou plusieurs objectifs :

- **Phase bibliographique**, dont l'objectif est triple :
  - apporter des connaissances sur les schémas de dégradation des substances actives et les caractéristiques physico-chimiques des molécules (métabolites notamment) ;
  - confirmer la pertinence du ratio « métabolite/substance active » comme indicateur d'application ancienne ou récente de substance active ;
  - rechercher des résultats permettant de cerner l'influence des caractéristiques du milieu sur la dissipation des substances actives, leur détection ou celle de leurs métabolites dans les eaux de surface.
- **Phase d'analyse des données de surveillance**, dont les objectifs sont d'identifier les stations aux profils de contamination « atypiques », et d'étudier s'il est possible d'attribuer ces profils à des contextes agro-pédo-climatiques particuliers.
- **Phase de propositions**, dont l'objectif est de fournir des éléments pour la mise en place d'un dispositif de suivi renforcé.

Les substances actives interdites retenues pour cette étude sont les six substances citées ci-avant, ainsi que le terbuméton (interdit en 1998), qui était appliqué en mélange avec la terbuthylazine, et qui pourrait servir de marqueur d'applications anciennes de terbuthylazine. Cependant, les suspicions d'usages illicites portent surtout sur la terbuthylazine et le diuron, compte tenu des niveaux de contaminations actuels plus élevés et de leur statut autorisé dans d'autres pays de l'Union Européenne (cas de la terbuthylazine, autorisée dans tous les pays frontaliers de la France) ou pour des usages biocides en France (cas du diuron).

Synthèse bibliographique

La phase bibliographique a permis de mieux connaître les substances actives étudiées et leurs métabolites. Des schémas de dégradation de l'atrazine, de la simazine, de la terbuthylazine et du diuron ont été trouvés dans des articles scientifiques. Le fait que des substances actives aient des métabolites en commun (c'est le cas de l'atrazine et de la simazine) apporte déjà une complexité pour l'analyse, tout au moins pour l'étude du ratio « métabolite/substance active ». Les caractéristiques physico-chimiques des molécules sont issues du croisement de deux sources principales, la base de données PPDB (Pesticide Properties DataBase : *http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm*) et les documents européens d'homologation de l'EFSA (European Food Safety Authority). Un manque de données important a surtout été relevé pour le norflurazon et le terbuméton.

La bibliographie n'apporte en revanche pas suffisamment d'éléments pour répondre aux deux autres objectifs de cette phase d'étude. Parmi les 25 articles scientifiques traitant du ratio « métabolite/substance active », on dénombre 22 articles étudiant spécifiquement le ratio « déséthyl-atrazine/atrazine ». De plus, la grande majorité de ces 25 articles n'a porté que sur la période avant interdiction de la substance active étudiée, mis à part trois articles s'intéressant aux eaux souterraines. Par conséquent, aucune de ces études n'a exploré la possibilité d'utiliser le ratio pour discerner des applications récentes de relargages de substances actives par le milieu. Le corollaire à cela est l'absence de valeurs et variations de référence dans la littérature scientifique pour le ratio et les concentrations de substance active et métabolites après interdiction et sans nouvelle application.

Ce manque de références se traduit aussi par le faible nombre d'articles étudiant l'influence des caractéristiques du milieu sur le relargage des molécules, sur l'apparition et le transfert des métabolites.

Analyse des données de surveillance de l'AERMC

Démarche méthodologique

La démarche d'analyse adoptée se décompose en deux niveaux (Figure 1).

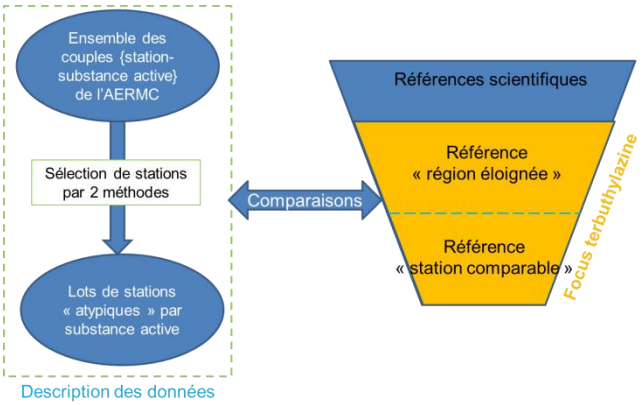


Figure 1 : Schéma de la démarche méthodologique pour l'analyse des données

Le premier niveau consiste à décrire les données (pour les 7 substances interdites) acquises dans le cadre du programme de surveillance, d'abord **à l'échelle du bassin RMed** pour avoir une vue générale sur les données, puis pour **chacune des stations considérées comme ayant un profil de contamination « atypique »** pour une substance interdite donnée. Des critères portant sur les niveaux de contamination ont été définis pour identifier les couples {station-substance active} à profils « atypiques ».

Le deuxième niveau n'a été appliqué qu'à la terbuthylazine, substance considérée comme prioritaire à étudier, et dont les stations « atypiques » correspondantes se situent près de la frontière espagnole (où elle est autorisée). Il consiste en la comparaison des données décrites au premier niveau à des situations de référence. Des références scientifiques sur la possibilité de transferts d'une substance active longtemps après son interdiction, si elles étaient disponibles, auraient pu constituer un point de comparaison utile. A défaut, deux autres points de comparaison ont été testés :

- **Référence « région éloignée »** : il s'agit de rechercher des régions plus éloignées des frontières (moins de risques d'usages illicites), et comportant des occupations du sol comparables au vignoble du Languedoc-Roussillon. Les régions s'entendent ici comme étant des hydro-écorégions (HER) de niveau 1 redécoupées selon les Orientations Technico-Economiques des Exploitations (OTEX) pour cerner au mieux les zones de vignobles. Les courbes enveloppes (90ème centile par quinzaine de jours) des concentrations des stations regroupées à l'échelle de ces entités ont été tracées et comparées.

- **Référence « station comparable »** : au sein de la zone comportant les stations « atypiques » vis-à-vis de la terbuthylazine, des groupes de stations (« atypiques » ou non) homogènes du point de vue de l'occupation du sol, de caractéristiques du milieu physique et de la taille des bassins versants amont ont été constitués. Les chroniques de concentration ont été comparées, ainsi que d'autres facteurs explicatifs non pris en compte dans le regroupement (autres caractéristiques du milieu physique et précipitations).

Description des données

L'étude du ratio « concentration en métabolite / concentration en substance active » à l'échelle du bassin RMed indique que, même si, dans la littérature scientifique, le ratio était plus étudié après interdiction, il est peu probable qu'il soit exploitable dans le but de détecter des usages illicites. En effet, on constate une diminution du nombre de ratios calculés au cours du temps à l'échelle du bassin RMed, ainsi qu'une augmentation de l'incertitude de ceux-ci avec le rapprochement des concentrations de la substance active et de son premier métabolite à leurs limites de quantification (LQ) respectives, et ce pour la majorité des substances actives étudiées.

L'étude de la courbe enveloppe correspondant au 90ème centile par quinzaine de jours des concentrations en substance active et métabolites (Gauroy et al, 2009) sur la période 1999-2016 et à l'échelle du bassin RMed aboutit aux observations suivantes :

- Les substances actives ayant présenté les plus forts niveaux de contamination à l'époque de leur autorisation sont l'atrazine, la terbuthylazine et le diuron (pics de 90ème centile largement supérieurs à 0,1 µg/L). La simazine et l'oxadixyl ont présenté des niveaux de contamination moindres à l'échelle du bassin, mais avec des pics de 90ème centile fréquemment compris

entre 0,05 et 0,1 µg/L. Toutes ces substances actives ne sont aujourd'hui plus ou très peu quantifiées dans la grande majorité des stations de mesure.

- Le terbuméton a, quant à lui, toujours été très peu quantifié depuis son interdiction en 1998 pour la grande majorité des stations. D'après les concentrations maximales en terbuméton, on constate également que les niveaux de contamination ont toujours été très faibles (inférieur à 0,05 µg/L la plupart du temps). Cette substance active peut donc difficilement servir de marqueur d'applications anciennes de terbuthylazine.
- Les métabolites de toutes les substances actives, s'ils ont pour certains été suivis et quantifiés sur la période 1999-2016, sont tous aujourd'hui très peu voire pas quantifiés à l'échelle du bassin RMed.
- Les courbes des concentrations maximales des substances actives montrent qu'une contamination importante persiste sur un faible nombre de stations.

Pour étudier plus particulièrement les stations à profil de contamination « atypique », les critères de sélection suivants ont été appliqués à l'ensemble des couples {station-substance active} sur les données de la période 2010-2015 :

- Fréquence de quantification de la substance active > 30 % (méthode 1)
- Concentration au moins une fois supérieure à 0,1 µg/L (méthode 1)
- Concentration molaire de la substance active supérieure à celle du premier métabolite (méthode 1)
- Fréquence de dépassement du seuil 0,1 µg/L > 5 ou 10 % (méthode 2).

Les résultats de la sélection réunissant les couples sélectionnés par l'une ou l'autre des deux méthodes confirment le faible nombre de stations « atypiques », avec 54 couples {station-substance active} sélectionnés sur 6695. La majorité de ces couples concernent la terbuthylazine (13 couples) et le diuron (26 couples). La répartition géographique (Figure 2) des couples {station-substance active} identifiés comme « atypiques » est cohérente avec celle déjà observée lors de la première analyse présentée en 2015.

Pour chaque substance active, les profils de contamination des stations sélectionnées présentent des différences, et peuvent être regroupés par grande tendance.

Pour la terbuthylazine, qui n'a été suivie avant interdiction que sur une station parmi les 12 stations sélectionnées, on distingue trois cas :

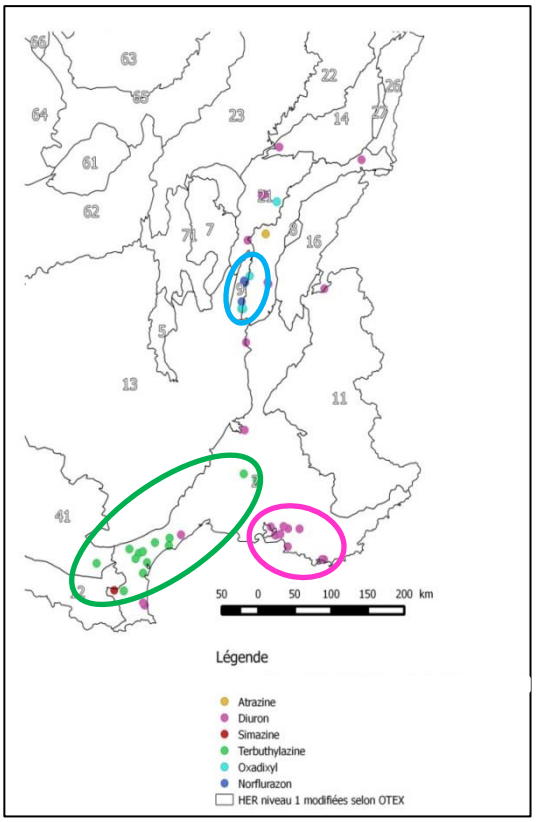


Figure 2 : Répartition géographique des couples {station-substance active} identifiés comme « atypiques »

1. Tendance à la décroissance de l'amplitude des pics de terbuthylazine en fonction du temps (une station) ;
2. Amplitude des pics de terbuthylazine globalement stable et supérieure à 0.1 µg/L (6 stations) ;
3. Amplitude des pics de terbuthylazine variable, le plus souvent inférieure à 0,1 µg/L, mais dépassant subitement ce seuil pour quelques années, différentes selon les stations (5 stations).

Il n'est pas possible d'attribuer une tendance des concentrations en métabolites à chacun de ces trois cas. On constate seulement que des métabolites sont quantifiés longtemps après l'interdiction, à des concentrations moindres que celles des pics de terbuthylazine. La déséthyl-terbuthylazine semble être un métabolite assez fugace, tandis que la concentration en hydroxy-terbuthylazine est souvent assez stable.

Pour le diuron, seules 10 stations parmi les 26 sélectionnées englobent des surfaces en vignes. Les autres stations ne semblent pas comporter d'occupation du sol pouvant faire l'objet d'usages illicites ; la contamination observée pourrait être plutôt due aux usages biocides autorisés en France. On distingue trois cas parmi les 10 stations comportant du vignoble :

1. Niveau de concentration en diuron faible avant interdiction (inférieur à 0.5 µg/L), mais qui se maintient après interdiction (4 stations) ;
2. Niveau de concentration en diuron élevé avant interdiction (supérieur à 1 µg/L), mais qui présente une chute après interdiction, ne dépassant pas 0,5 µg/L (2 stations) ;
3. Pas de suivi avant interdiction, mais des pics élevés apparaissent subitement, pour des années différentes selon les stations (4 stations).

De même que pour la terbuthylazine, il est difficile de relier ces 3 cas à des tendances distinctes de la concentration en DCPMU, premier métabolite du diuron. Sa concentration est toujours inférieure à celle du diuron, et il s'agit aussi d'un métabolite assez fugace.

Un élément qui complique l'interprétation de ces différents cas est la superposition de la période d'application des substances actives étudiées à l'époque de leur autorisation, de la période de relargage supposé des résidus liés (réactivation de l'activité biologique par climat et travail du sol au **printemps**) et de la période d'apparition d'une partie des pics des substances actives dans les données de surveillance. Le fait de ne pas disposer de connaissances suffisantes sur ces processus de relargage ne permet pas d'analyser seuls les profils de contamination des stations « atypiques » : dans tous les cas présentés ci-dessus, on peut à chaque fois avancer les deux hypothèses de phénomènes de relargage ou d'usages illicites.

Recherche de situations de référence en AERMC

Référence « région éloignée »

Après retrait des stations à profil « atypique », il semble que les courbes enveloppes de la concentration en terbuthylazine en Languedoc-Roussillon et en Beaujolais-Mâconnais soient similaires et correspondent à un « bruit de fond » du relargage par les milieux, tandis que la contamination semble avoir disparu en Bourgogne.

Cependant, la quantité de données disponible par quinzaine et par HER redécoupée est insuffisante pour que les courbes enveloppes soient représentatives d'une tendance pour chacune de ces entités spatiales, ce qui rend la comparaison entre HER redécoupées délicate.

Référence « station comparable »

Quatre groupes de de stations homogènes ont été constitués dans le vignoble Languedoc-Roussillon, à partir du croisement de trois données : le taux de surface en vignes, l'IDPR (Indice de Développement et de Persistance des Réseaux) moyen et la surface totale des bassins versants amont des stations de mesure de la qualité de l'eau. Deux stations aux profils « atypiques » n'ont pu être rattachées à aucun groupe de stations homogènes. Le critère « taux de surface en vignes » est très discriminant ; ainsi, seulement 11 stations autres peuvent être comparées à 7 stations « atypiques ». Parmi ces 18 stations, une seule station a fait l'objet d'un suivi de la terbuthylazine avant son interdiction

La comparaison des chroniques de concentration en terbuthylazine et ses métabolites montre que, de manière générale, les variations de la concentration en terbuthylazine sur les stations « atypiques » et les autres stations ne peuvent être rapprochées.

De plus, le constat de petits pics (inférieurs à 0,5 µg/L) sur les autres stations, qui ne correspondent pas aux chroniques de précipitations, posent la question de la limite à fixer pour définir une situation de référence, pour laquelle les soupçons d'usages illicites seraient totalement absents. Cette question se pose d'autant plus que l'échantillonnage est très hétérogène et insuffisant (prélèvements le plus souvent bimestriels, années de suivi pas toujours concordantes entre stations) pour assurer que les stations non sélectionnées dans la partie « Description des données » ne présentent pas des niveaux de contamination similaires aux stations « atypiques ».

Enfin, les chroniques de précipitations ainsi que d'autres caractéristiques du milieu (contextes hydrogéologiques, réserve utile, drainage souterrain, hydromorphie, battance,…), provenant en majorité des données d'entrée de l'outil ARPEGES (Gauroy et al, 2012), ont été comparées au sein de chaque groupe de stations homogènes, afin de chercher d'éventuelles explications aux différences constatées entre chroniques de concentrations. Mais les quelques différences relevées dans ces nouvelles données ne permettent pas d'attribuer des différences de chroniques de concentration des stations à des risques de transfert plus importants au niveau des bassins versants amont des stations « atypiques ».

Conclusions et perspectives

La présente étude a exploré différentes pistes pour apporter des éléments à l'analyse des données de surveillance. Cependant, ce travail ne permet pas de favoriser l'une ou l'autre des hypothèses avancées qui expliquerait la contamination récurrente en pesticides interdits, et il semble qu'en l'état actuel des connaissances, on ne peut aller plus loin dans l'analyse des données. En plus du manque de connaissances sur les processus de relargage et sur le comportement des molécules dans les différents milieux, la stratégie d'acquisition des données dans le cadre du programme de surveillance n'est pas adaptée pour la problématique étudiée :

- fréquence de suivi des molécules trop faible (6 prélèvements par an le plus souvent) ;
- positionnement des prélèvements dans l'année non concentré sur les périodes de transfert ;
- démarrage du suivi après interdiction des substances actives pour un grand nombre de stations de mesure.

En l'absence de connaissances sur les stocks actuels de substances actives interdites dans les sols, notamment ceux des bassins versants des stations à profils de contamination « atypiques », on ne peut aller au-delà des hypothèses établies et remonter plus aux causes de la contamination observée.

Face à ces limites, plusieurs pistes de renforcement et d'ajustement du suivi par rapport à la problématique sont avancées :

Pistes	Incertitudes levées	Limites
Echantillonnages ponctuels sur périodes de transfert majoritaire	Caractère non contaminé des stations non sélectionnées dans l'étude	Choix de station « non contaminée » pertinente
Stratégies d'échantillonnage plus intégratives (échantillonneur passif) sur deux bassins versants comparables mais avec des niveaux de contamination a priori différents	Caractère non contaminé des stations non sélectionnées dans l'étude	Disposer d'échantillonneurs passifs pour tous les couples substances/métabolites. Choix de la période d'exposition pertinente (détermination d'une concentration moyenne)
Echantillonneurs passifs à différents points du cours d'eau d'une station à profil « atypique », et de ses affluents	Zones contributives en substance interdite dans un bassin versant suspecté	Disposer d'échantillonneurs passifs pour tous les couples substances/métabolites.

Rapport complet

Table des matières

1. Contexte, objectifs et démarche 1

1.1. Contexte de l'étude 1

1.2. Objectifs de l'étude 2

1.3. Démarche méthodologique 5

2. Synthèse bibliographique : connaissances sur le ratio, sur les métabolites et le devenir des substances dans les sols 6

2.1. Ordres de grandeur du nombre d'articles disponibles dans la littérature scientifique 6

2.2. Connaissances sur les métabolites des substances actives étudiées 8

2.2.1. Schémas de dégradation connus 8

2.2.2. Caractéristiques physico-chimiques des molécules 12

2.2.2.1. Données disponibles dans la PPDB 12

2.2.2.2. Données disponibles dans les documents d'homologation de l'EFSA 12

2.2.2.3. Autres données disponibles 12

2.2.2.4. Synthèse des données collectées 12

2.3. Etat de l'art de l'utilisation du rapport métabolite/substance active dans la littérature scientifique 13

2.3.1. Le ratio dans la littérature étudiée 13

2.3.1.1. L'atrazine, principale substance active étudiée 13

2.3.1.2. Le ratio calculé pour d'autres substances actives 28

2.3.2. Discussion sur les informations extraites de la bibliographie « ratio » 34

2.3.3. Conclusion sur l' « approche ratio » 35

2.4. Hypothèses émises sur les concentrations en substances actives interdites et connaissances disponibles 35

2.4.1. Stockage des substances actives et métabolites dans le sol, et relargage 36

2.4.2. Inertie dans les eaux souterraines et connexions avec les eaux de surface 36

2.5. Conclusion de la synthèse bibliographique 37

3. Analyse des données et formalisation des différentes situations rencontrées 37

3.1. Traitement des données de concentration en pesticides 37

3.1.1. Prétraitement des données 37

3.1.1.1. Nettoyage de la base de données 37

3.1.1.2. Prise en compte des cas de non-quantification 38

3.1.1.3. Calcul du ratio métabolite/substance active 38

3.1.2. Description globale des données 39

3.1.2.1. Variation du nombre de prélèvements au cours du temps 40

3.1.2.2. Variations des limites de quantification au cours du temps 44

3.1.2.3. Données à l'échelle du bassin RMed 44

3.1.3. Formalisation des profils « atypiques » rencontrés 52

3.1.3.1. Sélection des stations 52

3.1.3.2. Typologie des différentes situations « atypiques » par substance active 56

3.2. Comparaison de situations à différentes échelles spatiales pour la terbuthylazine 69

3.2.1. Echelle des HER de niveau 1 modifiées selon les OTEX 69

3.2.1.1. Découpage des HER de niveau 1 selon l'occupation du sol 69

3.2.1.2. Comparaison des courbes enveloppes 71

3.2.2. Echelle groupes de bassins versants homogènes du point de vue de caractéristiques « visibles » au sein du vignoble Languedoc-Roussillon 73

3.2.2.1. Rattachement des stations à un groupe de stations qualité homogènes 73

3.2.2.2. Résultats de la constitution des groupes 76

3.2.2.3. Comparaison des chroniques de concentrations par groupe homogène 78

3.2.2.4. Comparaison des précipitations et caractéristiques du milieu physique 80

3.2.2.5. Un autre type de comparaison : bassins versants imbriqués de plusieurs stations 81

3.3. Limites de l'analyse des données de surveillance 87

4. Conclusions et propositions de suites à donner 87

Références bibliographiques 90

Liste des annexes

Annexe 1 : Traitement des doublons de la base de données 94

Annexe 2 : Détail des valeurs des critères de sélection pour chaque station sélectionnée 95

Annexe 3 : Cartes de localisation des stations « atypiques » par substance active 99

Annexe 4 : Compilation des chroniques de concentrations des stations « atypiques », par substance active et type de profil de contamination 103

Annexe 5 : Occupation du sol autour des stations « atypiques » pour le diuron 129

Annexe 6 : Découpage des HER de niveau 1 selon les OTEX 133

Annexe 7 : Cartes des caractéristiques du milieu physique et de l'occupation du sol dans le vignoble Languedoc-Roussillon 134

Annexe 8 : Détail des caractéristiques du milieu physique et de l'occupation du sol pour chaque station des groupes homogènes constitués 153

Annexe 9 : Comparaison des chroniques de concentrations et de précipitations par groupe de stations homogènes 155

Table des tableaux

Tableau 1 : Critères de choix des substances actives retenues pour l'étude 3
Tableau 2 : Interdictions en France échelonnées dans le temps des substances actives en fonction des cultures traitées (Source : MatPhyto 2016) 4
Tableau 3 : Localisation des autorisations des substances actives étudiées (source : PPDB 2016, EU Pesticide Database 2016) 4
Tableau 4 : Inventaire du nombre de publications selon des requêtes bibliographiques de plus en plus raffinées (WoS : Web of Science) 7
Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques des substances actives étudiées et leurs métabolites disponibles dans la PPDB et les documents d'homologation 13
Tableau 6: Lien entre concentrations en atrazine et DAR dans les eaux souterraines 14
Tableau 7 : Références citées traitant du ratio 15
Tableau 8 : Principaux résultats de DAR ultérieurs à (Thurman et al, 1996) 21
Tableau 9 : Distinction de quatre cas pour le calcul du ratio métabolite/substance active 39
Tableau 10 : Codification des molécules présentes dans la base de données 40
Tableau 11 : Ordre de grandeur des concentrations maximales en substance active (toute l'AERMC) ... 46
Tableau 12 : Bilan de la méthode 1 54
Tableau 13 : Bilan de la méthode 2 55
Tableau 14 : Répartition géographique des stations sélectionnées selon chaque substance active 56
Tableau 15: Typologie des situations rencontrées pour la terbuthylazine 58
Tableau 16 : Caractéristiques physico-chimiques de la terbuthylazine et ses métabolites 61
Tableau 17 : Typologie des situations rencontrées pour le diuron 63
Tableau 18 : Données d'entrée du modèle ARPEGES relatives à la vulnérabilité intrinsèque des milieux au ruissellement, aux écoulements de subsurface et au drainage souterrain (IDPR : Indice de Développement et de Persistance des Réseaux ; BDGSF : Base de données géographique des sols de France ; UCS : Unité Cartographique de Sol ; BDAT : Base de Données des Analyses de Terre) 75
Tableau 19 : Groupes de stations homogènes du point de vue du taux de surface en vignes, de la surface totale et de l'IDPR 76
Tableau 20 : Comparaison des chroniques de pluies et des caractéristiques du milieu physique 80

Table des figures

Figure 1 : Schéma synthétique de la démarche méthodologique 6
Figure 2 : Nombre d'articles relatifs au ratio, par pays 8
Figure 3 : Nombre d'articles relatifs au ratio, par année 8
Figure 4 : Schéma de dégradation de l'atrazine (Scribner et al, 2000) 9
Figure 5 : Schéma de dégradation du diuron (Scribner et al, 2000) 9
Figure 6 : Schéma de dégradation de la simazine (Barra Caracciolo et al, 2005) 10
Figure 7 : Schéma de dégradation de la simazine proposé par Ellgehausen et al (1985) et Cohen et al (1993) (EFSA, 1996) 10
Figure 8 : Schéma de dégradation de la terbuthylazine proposé par OXON (EFSA, 2011) 11
Figure 9 : Schéma de dégradation de la terbuthylazine (Bottoni et al, 2013) 11
Figure 10 : Evolution du ratio pour un ensemble de rivières et une saison culturale (Thurman et al, 1991) 16
Figure 11 : Concentrations en atrazine et DAR pendant la même période pour la rivière Iroquois - Etats-Unis (Thurman et al, 1996) 17
Figure 12 : Graphique de pseudo-premier ordre du DAR pour 1990 et 1991 (Schottler et al, 1994) 17
Figure 13 : Concentrations, ratio et ruissellement pour la parcelle T1R (La Jaillière, 44) 23
Figure 14 : Concentrations, ratio et drainage pour la parcelle T4D (La Jaillière, 44) 24
Figure 15 : Schéma des évolutions du DAR en fonction des échanges entre eaux souterraines et eaux de surface à Topeka, Kansas (Thurman et al, 1992) 26
Figure 16 : Variations temporelles du DAR en sortie de parcelle (Shipitalo et al, 2003) 27
Figure 17 : Distribution spatiale du DAR pour des échantillons prélevés en pré-émergence et post-émergence du maïs (Battaglin et al, 2003) 28
Figure 18 : Ratios de différents herbicides en pré-émergence et post-émergence (Battaglin et al, 2003) 29
Figure 19 : Evolution du rapport DIA/simazine (Dubernet, 1997) 29
Figure 20 : Ratio, concentrations et nombre de mesures et quantifications du diuron sur le site Ardières-Morcille (Irstea, non publié) 31
Figure 21 : Ratio, concentrations et nombre de mesures et quantifications du norflurazon sur le site Ardières-Morcille (Irstea, non publié) 32
Figure 22 : Ratio, concentrations et nombre de mesures et quantifications de la terbuthylazine sur le site Ardières-Morcille (Irstea, non publié) 33
Figure 23 : Boîtes à moustache du ratio pour le fluometuron, le norflurazon et l'atrazine (Kingsbury et al, 2003) 34
Figure 24 : Evolution du nombre de mesures des substances actives dans les prélèvements d'eau au cours du temps (toute l'AERMC) 41
Figure 25 : Boîtes à moustaches des limites de quantification des différentes molécules analysées en fonction du temps (toute l'AERMC) 42
Figure 26 : Nombre total de mesures de chaque molécule et de données quantifiées en fonction du temps (toute l'AERMC) 43
Figure 27 : Evolution du 90ème centile des concentrations des substances actives et métabolites en fonction du temps (toute l'AERMC) 47
Figure 28 : Nombre de ratios calculés et incertitudes sur le ratio en fonction du temps (toute l'AERMC) 50
Figure 29 : Evolution des ratios métabolite/substance active en fonction du temps (toute l'AERMC) ... 51
Figure 30 : Répartition des valeurs prises par les ratios métabolite/substance active sur toute la période 1988-2016 (toute AERMC) 52
Figure 31 : Répartition spatiale des stations sélectionnées par les méthodes 1 et 2 57
Figure 32 : Exemple de profil de contamination en terbuthylazine pour le Type 1 59

Figure 33 : Exemple de profil de contamination en terbuthylazine pour le Type 2 60
Figure 34 : Exemple de profil de contamination en terbuthylazine pour le Type 3 60
Figure 35 : Exemple de profil de contamination en diuron pour le Type 1 – vignobles 64
Figure 36 : Exemple de profil de contamination en diuron pour le Type 2 – vignobles 64
Figure 37 : Exemple de profil de contamination en diuron pour le Type 3 – vignobles 65
Figure 38 : Exemple de profil de contamination en diuron pour le Type "hors- vignobles" 65
Figure 39 : Evolution des concentrations en fonction du temps pour l'oxadixyl sur la station 6052930 (MORGON A GLEIZE 1, RHONE) 67
Figure 40 : Profil de contamination pour la simazine sur la station 6173500 (MAURY A MAURY, PYRENEES-ORIENTALES) 67
Figure 41 : Profil de contamination pour la simazine sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE, SAONE-ET-LOIRE) 68
Figure 42 : Profil de contamination pour le norflurazon sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE, SAONE-ET-LOIRE) 69
Figure 43 : Redécoupage de l'HER 70
Figure 44 : Evolution du 90ème centile par quinzaine des concentrations en terbuthylazine et ses métabolites pour l'HER modifiée 9 (Beaujolais-Mâconnais) 72
Figure 45 : Evolution du 90ème centile par quinzaine des concentrations en terbuthylazine et ses métabolites pour l'HER modifiée 21 (Côte – plaine de Bourgogne et plateau graylois) 72
Figure 46 : Evolution du 90ème centile par quinzaine des concentrations en terbuthylazine et ses métabolites pour la partie la plus viticole de l'HER modifiée 2 (vignoble du Languedo-Roussillon - stations « atypiques" retirées du graphe) 73
Figure 47 : Carte des groupes de stations homogènes du point de vue du taux de surface en vignes, de la surface totale et de l'IDPR 77
Figure 48 : Concentrations et précipitations pour la station 6183850 (THONGUE A ST-THIBERY, HERAULT) 79
Figure 49 : Concentrations et précipitations pour la station 6183800 (PEYNE A PEZENAS, HERAULT) 79
Figure 50 : Carte des quatre bassins imbriqués des stations AUSSOU A ORNAISONS, ORBIEU A VIGNEVIEILLE, ORBIEU A RIBEAUTE et ORBIEU A NEVIAN 82
Figure 51 : Comparaison concentrations/précipitations pour la station ORBIEU A NEVIAN (exutoire de l'Orbieu) 83
Figure 52 : Comparaison concentrations/précipitations pour la station ORBIEU A NEVIAN (moitié de bassin de l'Orbieu) 84
Figure 53 : Comparaison concentrations/précipitations pour la station ORBIEU A NEVIAN (tête de bassin de l'Orbieu) 85
Figure 54 : Comparaison concentrations/précipitations pour la station AUSSOU A ORNAISON (affluent de l'Orbieu) 86

Principales abréviations

AERMC : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse

AMPA : Acide Aminométhylphosphonique

ARPEGES : Analyse de Risque Pesticide pour la Gestion des Eaux de Surface

BDAT : Base de Données d'Analyse de Terre

BDGSF : Base de Données Géographiques des Sols de France

BVME : Bassin Versant de Masse d'Eau

CLC : Corine Land Cover

CO : Contrôle Opérationnel

DAR : Déséthyl-atrazine/Atrazine Ratio

DDA : Atrazine-déséthyl-déisopropyl

DEA : Déséthyl-atrazine

DES = DIA = Déisopropylatrazine = Déséthyl-simazine

EFSA : European Food Safety Autority

EPA : (United States) Environmental Protection Agency

ESO : Eaux Souterraines

ESU : Eaux de SUrface

HA : Hydroxy-Atrazine

HDIA : Atrazine-déisopropyl-2-hydroxy

HER : Hydro-écorégion

IDPR : Indice de Développement et de Persistance des Réseaux

LQ : Limite de Quantification

OTEX : Orientation Technico-Economique des Exploitations

PAC : Politique Agricole Commune

PPDB : Pesticide Properties DataBase

RCS : Réseau de Contrôle de Surveillance

Rmed : Rhône-Méditerranée

RNB : Réseau National de Bassin

RPG : Registre Parcellaire Graphique

SA : Substance Active

SAAM : Site Ardières-Morcille

UCS : Unité Cartographique de Sol

WoS : Web of Science

1. Contexte, objectifs et démarche

1.1. Contexte de l'étude

Les concentrations en pesticides sont suivies dans les bassins Rhône-Méditerranée et Corse conformément à l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux de la directive cadre sur l'eau. Sur la base de ces mesures, l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (AERMC) publie chaque année un état de la situation des eaux du bassin (cours d'eau, plans d'eau, eaux souterraines, eaux côtières et de transition).

Dans son rapport de la situation 2010 (AERMC, 2011), l'AERMC souligne la forte contamination (fréquence de quantification et dépassement de la norme de 0,1 µg/L) des cours d'eau de certains secteurs par trois substances actives du groupe des triazines, interdites en France depuis plusieurs années: l'atrazine (2003), la simazine (2003) et la terbuthylazine (2004). Pour expliquer ce constat, seul l'argument d'usages illicites est avancé dans ce rapport : *« …dans un milieu vif comme un cours d'eau, la présence de ces substances est bien la preuve de leur usage actuel, bien qu'illicite depuis plusieurs années. Il ne s'agit en aucun cas de résultats liés à des effets de persistance des substances actives »*. Ce rapport cite aussi l'oxadixyl et le diuron comme substances actives fréquemment retrouvées alors qu'interdites.

En 2012, l'AERMC, en accord avec la DRAAF coordinatrice de bassin, a souhaité recueillir des éléments scientifiques permettant de confirmer ou de nuancer cet argument, et de préciser dans quels cas les quantifications élevées observées pourraient être liées à des usages illicites. Elle a pour cela consulté des personnes de l'Institut national de la recherche agronomique (INRA), de l'Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture (Irstea) et du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Les avis recueillis et les stations de mesure identifiées comme préoccupantes pour les trois triazines suspectées ont été rassemblés dans une note à l'attention des DRAAF et DDT (AERMC, juillet 2012). Des réserves ont été émises de la part des scientifiques quant aux conclusions à tirer des contaminations récurrentes de pesticides interdits. D'autres hypothèses peuvent selon eux expliquer ces observations, notamment le stockage dans les sols sous forme de résidus liés et le relargage dans le milieu lors de conditions d'humidité et de température favorables. Cela ne permet cependant pas d'exclure l'hypothèse des usages illicites, notamment dans le cas d'une tendance à la stabilisation et de niveaux de concentrations élevés. Dans le but de recueillir des éléments permettant d'évaluer les différentes hypothèses sur chaque station préoccupante, deux pistes d'analyse ont été proposées :

- Irstea : l'étude des évolutions des rapports de concentrations substance active/métabolite(s) qui sont supposés tendre à la baisse[1] ;
- INRA : l'étude des profils de contamination « atypiques » par groupe de stations homogènes du point de vue de caractéristiques pouvant influencer le risque de contamination (type de milieu, occupation du sol, taille des cours d'eau et bassins versants).

Dans les publications des états des masses d'eau ayant suivi cette consultation (états 2011 et 2013, respectivement publiés en 2013 et 2014), l'AERMC pointe certains cours d'eau pour lesquels l'usage illicite ne fait pas de doute selon elle (AERMC, 2013 ; AERMC, 2014). On note en 2013 une baisse du nombre de quantifications en atrazine, alors que la terbuthylazine et la simazine présentent encore des niveaux de contamination inquiétants (AERMC, 2014).

Irstea a alors proposé d'apporter son expertise scientifique pour intégrer dans l'analyse du problème la dimension temporelle, notamment la dynamique des concentrations en métabolites, et la caractérisation des

[1] Le ratio initialement calculé dans la première analyse de 2015 a été le rapport substance active/métabolite(s), qui est supposé évoluer à la baisse. Cependant, dans la présente étude, c'est le ratio inverse qui est calculé, pour être cohérent avec les ratios calculés dans la littérature scientifique. Ce ratio inverse est donc supposé augmenter au cours du temps.

conditions de milieu des stations suspectées. Une première analyse, présentée en avril 2015 lors d'une réunion avec la profession agricole, a fait ressortir deux points :

- la décroissance du ratio substance active/ métabolite(s) varie selon les substances actives et les milieux, l'interprétation du ratio pour évaluer la possibilité d'usages illicites semble ne pas être aussi directe que ce qui avait été supposé, appuyé par la littérature scientifique ;
- la proximité géographique des contaminations suspectes pour chacune des substances actives est un constat qui soutient l'hypothèse d'une influence croisée des usages et du milieu hydro-pédo-géologique.

Parmi les conclusions de cette réunion, outre le renforcement de la surveillance (qui s'est déjà opéré sur une quinzaine de stations suspectées depuis 2013), l'établissement de plans de contrôle réglementaires régionaux, la poursuite des recherches sur le devenir des molécules (substances actives et métabolites) dans le sol et l'eau (suivis par molécules marquées réalisés par l'INRA et le BRGM), on retient le besoin **d'affiner l'exploitation des données existantes et de confirmer la pertinence du ratio métabolite(s)/substance active, pour élargir cette première analyse réalisée sur quelques cas particuliers. Il s'agit de l'objet de cette étude.**

1.2. Objectifs de l'étude

Cette étude se découpe en trois phases :

- La première est un état de l'art des connaissances disponibles permettant d'analyser la persistance des substances actives et métabolites dans les milieux. L'objectif de cette phase est triple :
  - compléter les connaissances sur le caractère persistant des substances actives et métabolites (caractéristiques physico-chimiques),
  - évaluer la pertinence d'utiliser le ratio métabolite(s)/substance active comme indicateur d'un apport ancien ou récent de substance active, identifier les informations que peut fournir cet indicateur et les limites de son utilisation,
  - mieux cerner l'influence des caractéristiques du milieu sur la dissipation et apparition des molécules (substances actives et métabolites).
- La deuxième phase consiste en une analyse des données de surveillance des cours d'eau sur quelques substances actives interdites (cf Tableau 1), et une formalisation des différentes situations rencontrées dans le bassin Rhône-Méditerranée (RMed).
  - L'objectif initial de cette phase était de réaliser une analyse détaillée et spatialisée des ratios métabolite(s)/substance active, notamment dans le cas de niveaux de concentration élevés. Suite aux conclusions de la première phase, le ratio métabolite(s)/substance active a été examiné, mais n'a pas été central pour réaliser l'analyse des secteurs concernés, d'autant qu'il n'est pas toujours calculable.
  - L'objectif a alors évolué vers le test d'une méthode complémentaire : il s'agit d'identifier des stations présentant des profils de contamination récurrente et significative en pesticides interdits, et d'étudier si les données de surveillance de la qualité des eaux suffisent, sans l'analyse du ratio, pour attribuer ces profils à des contextes particuliers.
- L'objectif de la troisième phase est la présentation de propositions pour établir un suivi renforcé sur des stations à fort niveau de contamination, et si besoin sur des stations homologues peu contaminées et clairement identifiées, afin de disposer d'informations complémentaires pour l'interprétation en faveur ou non d'usages illicites.

Dans ce cadre, huit substances actives ont été retenues pour l'étude, à partir de critères différents selon les substances (Tableau 1):

Substances actives (année d'interdiction en France)	Intérêt pour l'étude	Critères de moindre priorité pour l'étude
Terbuthylazine (2004), diuron (2008)	**Suspicions d'usages illicites (fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L encore élevée et substances autorisées en Union Européenne et en Suisse)**	
Norflurazon (2003), atrazine (2003), simazine (2003)	Détections encore à ce jour, et ratio métabolite/substance active calculable (au moins un métabolite recherché et détecté)	Fréquence de quantification et niveaux de contamination plus faibles + substances actives interdites en UE
Terbuméton (1998)	Historiquement appliqué conjointement avec la terbuthylazine, interdit 6 ans avant cette dernière => marqueur de contaminations provenant d'applications anciennes ?	Détection très faible à ce jour+ substances actives interdites en UE
Oxadixyl (2003)	Fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L encore élevée (plus de 40% sur 2010-2015 pour certaines stations)	Absence de mesure de métabolite (pas de ratio calculable) + substance active interdite en UE
Glyphosate	Substance active et métabolite (AMPA) fréquemment retrouvés, caractéristiques physico-chimiques bien connues	Substance active autorisée en UE

Tableau 1 : Critères de choix des substances actives retenues pour l'étude

L'étude recueillera et comparera donc les données (bibliographie et données de surveillance) sur ces huit substances actives, mais à des niveaux d'approfondissement différents, selon les critères de moindre priorité présentés dans le Tableau 1. Notamment, il paraît vraisemblable de considérer qu'il ne peut y avoir d'usages illicites liés à des importations de substances actives interdites en UE et seulement vendues en Australie ou Etats-Unis (cf Tableau 3 pour l'association {substance active-pays autorisant son utilisation}). Reste l'hypothèse de la fin des stocks en France pour des substances actives interdites depuis plus de dix ans, mais celle-ci est peu probable. C'est le cas pour l'atrazine, la simazine, le norflurazon, le terbuméton et l'oxadixyl. Cependant, pour ces deux dernières substances, c'est avant tout un manque voire l'absence de données sur les métabolites qui justifient l'approfondissement restreint de l'analyse des données les concernant. A contrario, l'hypothèse d'usages illicites de terbuthylazine ou de diuron est fondée, car la France est une exception en Europe pour l'interdiction de la terbuthylazine, et le diuron est encore autorisé en France pour des usages biocides uniquement (peintures antifouling de navires, anti-algue et anti-mousse dans les peintures de façades). Enfin, les données sur le glyphosate et son métabolite n'ont finalement pas été analysées, car cette substance active présente une trop grande complexité par rapport à la problématique de l'étude : en effet, le glyphosate est largement appliqué à la fois en agriculture et en zones non agricoles, alors que son métabolite, l'Acide Aminométhylphosphonique (AMPA), peut provenir de la dégradation des aminométhylène-phosphonates d'origine non agricole (détergents, lessives entre autres). Les données sur le glyphosate restent malgré cela apparents sur les graphiques de cette étude comparant les substances actives entre elles (partie 3.1.2), à titre de comparaison des ordres de grandeur.

Les substances actives d'intérêt sont toutes des herbicides, exceptée l'oxadixyl qui est un fongicide. Elles sont toutes des substances actives qui ont été appliquées sur vignes sauf l'atrazine, mais leurs usages ont pu être plus larges (excepté le terbuméton). Les années d'interdiction dépendent des cultures et sont présentées dans le Tableau 2. Enfin, il s'agit de substances actives qui ont été appliquées exclusivement au printemps (mars-mai).

Année d'interdiction par culture / Substance active (type de pesticide)	1990	1997	1998	2001	2002	2003	2004	2008	Après 2008
Atrazine (herbicide)	pommier					**maïs** grande culture, maïs doux, asperges		**Interdiction totale**	
Diuron (herbicide)		colza d'hiver				Arbres fruitiers, asperge, ail, luzerne, légumineuses fourragères	arbres et arbustes d'ornement	**vignes**, lentille, pommier, poirier	**Interdiction totale sauf usages biocides non agricoles**
Simazine (herbicide)			maïs grande culture, pépinières	arbres et arbustes d'ornement, rosiers		**vignes**, arbres fruitiers, asperges, luzerne		**Interdiction totale**	
Terbuméton (herbicide)			**vignes**			**Interdiction totale**			
Terbuthylazine (herbicide)			traitements généraux (zones cultivées après récolte)		maïs grande culture	arbres et arbustes d'ornement	**vignes**, pommiers, poiriers	**Interdiction totale**	
Norflurazon (herbicide)			traitements généraux (zones non cultivées), arbres et arbustes d'ornement			**vignes**, pommier, poirier, abricotier, pêcher, prunier		**Interdiction totale**	
Oxadixyl (fongicide)						**vignes, cultures légumières, pommes de terre**		**Interdiction totale**	

Tableau 2 : Interdictions en France échelonnées dans le temps des substances actives en fonction des cultures traitées (Source : MatPhyto 2016)

NB : Les cases gris clair indiquent les années à partir de l'interdiction totale d'utilisation de la substance active en agriculture.

Substance active	Statut en Union Européenne	Pays autorisant encore la substance active (potentiellement non exhaustif pour les pays hors-UE)
Atrazine	Interdite en UE et en Suisse	Australie, USA
Diuron	Approuvée par l'UE, mais interdite par tous les pays de l'UE sauf deux ; **usage biocide autorisé en France**	**Bulgarie, Espagne**, **Suisse,** Australie, USA
Simazine	Interdite en UE et en Suisse	Australie, USA
Terbuméton	Interdite en UE	Nouvelle-Zélande
Terbuthylazine	Interdite en France, au Danemark, en Estonie, Lettonie, Lituanie, Finlande, Suède	**Autriche, Belgique, Bulgarie, Chypre, Tchéquie, Allemagne, Grèce, Espagne, Croatie, Hongrie, Irlande, Italie, Luxembourg, Pays-Bas, Pologne, Portugal, Roumanie, Slovénie, Slovaquie, Royaume-Uni**, **Suisse,** Australie, Nouvelle-Zélande
Norflurazon	Interdite en UE	Australie
Oxadixyl	Interdite en UE	Australie

Tableau 3 : Localisation des autorisations des substances actives étudiées (source : PPDB 2016, EU Pesticide Database 2016)

1.3. Démarche méthodologique

La démarche adoptée pour l'analyse des données est schématisée en Figure 1. Elle présente deux niveaux du point de vue des substances actives étudiées :

1er niveau (partie 3.1) : Ce niveau d'analyse, qui consiste en la description et une première interprétation des données de concentrations en substances actives et métabolites, s'applique à **toutes les substances actives interdites étudiées.** On examine aussi l'ordre de grandeur et l'évolution des ratios métabolite(s)/substance active.

D'abord réalisée à l'échelle globale du bassin RMed, l'analyse permet de comparer les ordres de grandeur et dynamiques d'évolution des données du bassin RMed aux résultats disponibles dans la littérature scientifique. Pour les substances actives faisant l'objet de peu de recherches sur leur devenir dans l'environnement, cette étude permet d'acquérir des premières références sur les concentrations et ratios dans le bassin RMed.

Puis la définition de critères, identiques pour toutes les substances actives, permet de retenir, parmi toutes les stations de l'AERMC, celles présentant des profils de contamination récurrente et significative, appelés dans la suite du rapport stations à profil « atypique », ou par abus de langage, stations « atypiques ». Le bilan des couples {station-substance active} ainsi sélectionnés permet d'identifier les substances actives les plus suspectes (c'est-à-dire les plus fréquentes parmi ces couples), puis la comparaison des chroniques de concentration pour chaque substance active est réalisée dans le but de réaliser des regroupements par type de chronique.

2ème niveau (partie 4.2) : La comparaison de données spatialisées est un niveau d'analyse plus poussé **appliqué pour le cas particulier de la terbuthylazine uniquement**.

Le choix de se focaliser sur la terbuthylazine à ce niveau se justifie par le nombre plus important de stations « atypiques » sélectionnées pour la terbuthylazine et par le fait que cette substance soit utilisée dans des pays limitrophes.

Ce niveau d'analyse consiste en la recherche de situation(s) de référence, c'est-à-dire des contextes de milieu physique et d'occupation du sol proches de ceux des stations « atypiques » par rapport à la terbuthylazine. L'objectif est ici d'analyser si le(s) contexte(s) des stations « atypiques » (y compris occupation du sol), peuvent suffire à expliquer les différences de niveau et de dynamique de contamination observées.

Cette analyse s'est effectuée en deux temps :

⇨ Echelle « macro » des Hydro-écorégions (HER) de niveau 1 « modifiées », c'est-à-dire redécoupées à dires d'experts selon l'occupation du sol principale (**partie 3.2.1**) :

L'intérêt de l'échelle « macro » est de pouvoir comparer des zones proches des frontières avec des zones plus éloignées, présentant moins de chances d'usages illicites et par conséquent pouvant a priori être considérées comme « situations de référence ».

Le regroupement des stations par HER modifiées semble pour cela pertinent, car Irstea a, auparavant, mis en évidence (pour d'autres substances actives, non étudiées ici) des comportements spécifiques d'une substance active donnée selon les HER modifiées, ainsi que des similitudes de profils entre certaines HER modifiées pour une substance active donnée.

Cependant, l'étude du 90ème centile à cette échelle s'est avérée insuffisante pour caractériser la représentativité des tendances observées, et est apparue peu adaptée pour la comparaison de HER modifiées d'étendues restreintes. Dans l'impossibilité de trouver une situation de référence à cette échelle, un focus a été entrepris sur la zone rassemblant le plus de stations « atypiques » vis-à-vis de la terbuthylazine.

⇨ Echelle « locale » (**partie 3.2.2**) : des groupes de stations homogènes du point de vue de l'occupation du sol, de la taille des bassins versants amont et de caractéristiques du milieu physique ont été constitués au sein de la zone « focus », afin de rattacher les stations

« atypiques » à des stations supposées être de « référence » (« sans contamination significative »). Les chroniques de concentration ont été comparées, ainsi que d'autres facteurs explicatifs non pris en compte dans le regroupement.

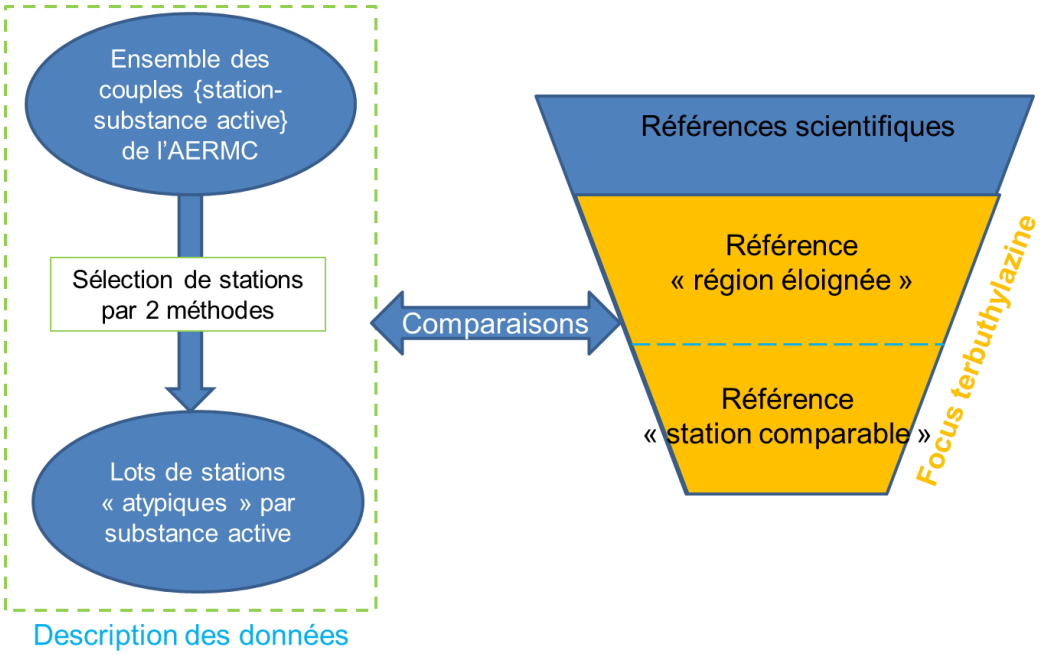


Figure 1 : Schéma synthétique de la démarche méthodologique

2. Synthèse bibliographique : connaissances sur le ratio, sur les métabolites et le devenir des substances dans les sols

Par abus de langage, le terme "ratio" fera référence dans ce rapport au ratio « concentration en métabolite(s)/ concentration en substance active ».

L'identification de références utiles et l'accès à certaines données ont été facilités par la contribution des personnes suivantes : Pierre Benoit (Directeur de recherche INRA), Arnaud Boivin (Direction des produits réglementés, ANSES), Marie Cecchi (Expert environnemenet, SYNGENTA), Tim Cowl (Information Management Team, UK Health and Safety Executive), Thomas Pütz (Institute of Bio- and Geosciences Agrosphere, Germany).

2.1. Ordres de grandeur du nombre d'articles disponibles dans la littérature scientifique

Lors de cette recherche bibliographique, le constat a été fait du faible nombre d'articles relatifs au sujet traité. Cela s'explique d'abord par le nombre relativement restreint d'articles comportant dans leur sujet le nom d'une des molécules étudiées, voire un nombre très faible pour le terbuméton. Le resserrement du périmètre bibliographique au fur et à mesure du raffinement des requêtes bibliographiques pour chaque molécule est présenté dans le Tableau 4 ci-dessous :

		Substance active	Atrazine	Diuron	Terbuthylazine	Simazine	Terbumeton	Norflurazon
Nombre de publications pour :	« [nom substance active] » dans Topic	WoS	10590	2235	592	1833	43	564
		Scopus	9932	3696	588	2423	60	515
	« [nom substance active] » dans Title	WoS	4117	670	141	478	5	165
		Scopus	3906	674	145	452	5	130
	« [nom substance active] and (metabolit* or [nom métabolite] ou [acronyme métabolite]) and (freshwater or river* or stream* or surface water*) » dans Title	WoS	7	1	1	0		0
		Scopus	0	1	1	0		0
	« [nom substance active] and (metabolit* or [nom métabolite] ou [acronyme métabolite]) and (freshwater or river* or stream* or surface water*) » dans Topic (1)	WoS	457	74	49	90		6
		Scopus	320	61	32	90		4
	(1) + and "banned"	WoS	10	5	2	3		
		Scopus	7	2		3		
	(1) + and "ratio"	WoS	47	4	2	9		1
		Scopus	37	3	3	8		0

Tableau 4 : Inventaire du nombre de publications selon des requêtes bibliographiques de plus en plus raffinées (WoS : Web of Science)

La molécule ayant fait l'objet du plus grand nombre de publications est sans surprise l'atrazine, suivie du diuron et de la simazine. La substance active terbuméton a, quant à elle, été très peu étudiée, avec seulement 43 publications contenant "terbuméton" dans le sujet.

Parmi les 10590 publications référencées dans le WoS et contenant "atrazine" dans leur sujet (dans le titre, le résumé ou les mots-clés), on compte 457 articles traitant à la fois de la substance active, du métabolite et des eaux de surface dans le sujet (et seulement 7 articles pour une recherche dans le titre). Mais ces études portent sur des sujets divers et plus ou moins éloignés du sujet de la présente étude, dont principalement les impacts toxicologiques de l'atrazine sur les organismes aquatiques et la mise au point de méthodes analytiques pour quantifier l'atrazine. On recense toutefois 129 articles qui se rapprochent plus du sujet recherché, en ajoutant seulement le mot-clé "transport".

Pour le premier objectif de cette recherche bibliographique, on recherche à minima des articles traitant du ratio, dans l'idéal en période d'interdiction. On remarque que l'ajout du mot-clé "banned" à l'équation (1) (voir Tableau 4) réduit le résultat de la recherche à un nombre très faible d'articles (inférieur ou égal à 10), qui n'ont pas tous un lien avec le sujet de l'étude ; il semblerait donc qu'une fois passée l'interdiction d'une substance active, cette molécule ne fasse plus ou très peu l'objet de recherches.

L'ajout du mot-clé "ratio" donne un résultat légèrement plus large pour l'atrazine, et aussi faible pour les autres molécules. Cependant, on ne compte qu'une vingtaine d'articles pertinents pour l'étude parmi ces 47 articles portant sur l'atrazine. Ce résultat montre bien que le ratio métabolite(s)/substance active a été très peu étudié, et a majoritairement concerné l'atrazine.

Les articles retenus pour cette étude à l'issue de la recherche bibliographique sont au nombre de 47, et se partagent en trois groupes :

1) Articles apportant des données sur les caractéristiques physico-chimiques des molécules et leurs schémas de dégradation : **8 articles**, **des documents d'homologation** et **des bases de données** de substances actives
2) Articles étudiant le ratio : **25 articles**, dont 22 traitant du ratio pour l'atrazine
3) Articles apportant des informations alimentant la connaissance sur l'influence du milieu sur le devenir des substances actives et leurs métabolites : **14 articles**

Une majorité des articles relatifs au ratio a été publiée dans les années 1990 aux Etats-Unis (*Figure 2* et Figure 3). Les articles européens traitant de l'atrazine sont relatifs à des études avant interdiction ou arrêt d'usage volontaire de l'atrazine, excepté pour la publication de Vonberg et al (2014), qui traite uniquement des eaux

souterraines peu profondes.

Deux articles ont été récemment publiés en Europe, mais ont porté sur la terbuthylazine, encore autorisée en Italie et Espagne : (Guzzella et al, 2006) et (Bozzo et al, 2013).

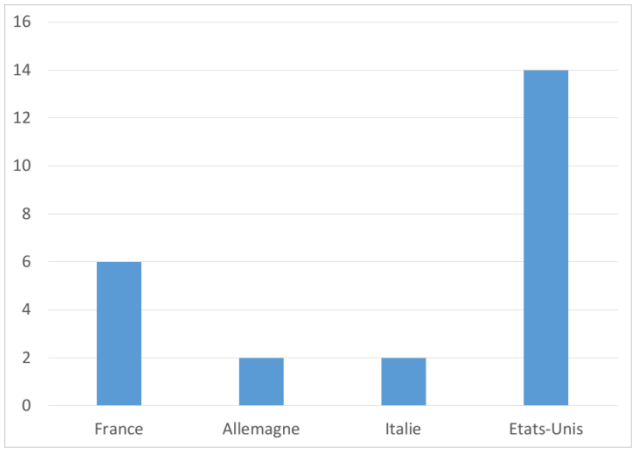


Figure 2 : Nombre d'articles relatifs au ratio, par pays

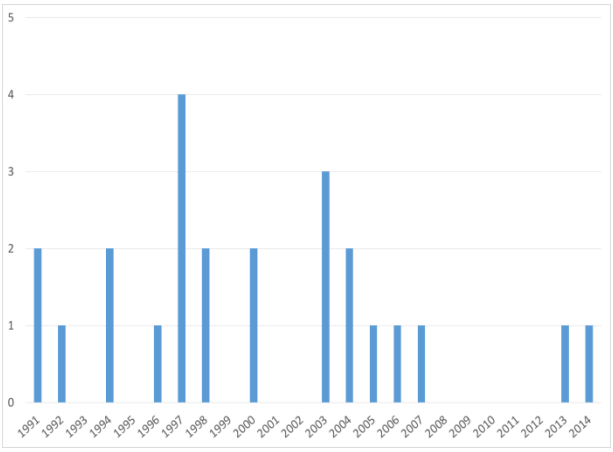


Figure 3 : Nombre d'articles relatifs au ratio, par année

2.2. Connaissances sur les métabolites des substances actives étudiées

Un préalable à l'étude du ratio métabolite/substance active est la connaissance de l'enchaînement d'apparition des différents métabolites d'une substance active (schémas de dégradation) et de leurs caractéristiques physico-chimiques (notamment les demi-vies, les solubilités et potentiels d'adsorption), afin de disposer d'éléments d'interprétation des variations des ratios métabolite/substance active observés. Si ces caractéristiques sont souvent disponibles pour les substances actives dans la base de données Pesticide Properties DataBase (PPDB), elles le sont beaucoup moins pour les métabolites, mis à part pour la déséthyl-atrazine et la déséthyl-terbuthylazine. Une recherche de données a donc été engagée pour compléter autant que faire se peut les données manquantes. La connaissance au préalable des schémas de dégradation des substances actives étudiées est utile pour comprendre la dynamique d'apparition des molécules dans le milieu, et choisir un ou plusieurs métabolites à inclure dans le calcul du ratio.

2.2.1. Schémas de dégradation connus

Un ou plusieurs schémas de dégradation ont été trouvés pour les substances actives suivantes : atrazine (Figure 4), diuron (Figure 5), simazine (Figure 6 et Figure 7), et terbuthylazine (Figure 8 et Figure 9).

Deux schémas quelque peu différents ont été trouvés pour la simazine, celui de Barra Caracciolo et al (2005) étant plus récent que le schéma présenté dans le Draft Assessment Report de l'EFSA (European Food Safety Authority). Dans le 1er schéma, la déséthylsimazine est un métabolite direct de la simazine, alors qu'il s'agit du deuxième niveau de dégradation dans le 2ème schéma. Il est à noter que la déséthylsimazine (DES) est un autre nom de la déïsopropylatrazine (DIA).

De même, deux schémas sont proposés dans la littérature pour la terbuthylazine. Le schéma de Bottoni et al (2013) est plus complet, et fait apparaître un troisième métabolite direct, la DIA, qui est donc un métabolite commun à l'atrazine, la simazine et la terbuthylazine.

Malgré une recherche spécifique sur les schémas de dégradation du norflurazon et du terbuméton, aucun schéma n'a été trouvé pour ces substances actives.

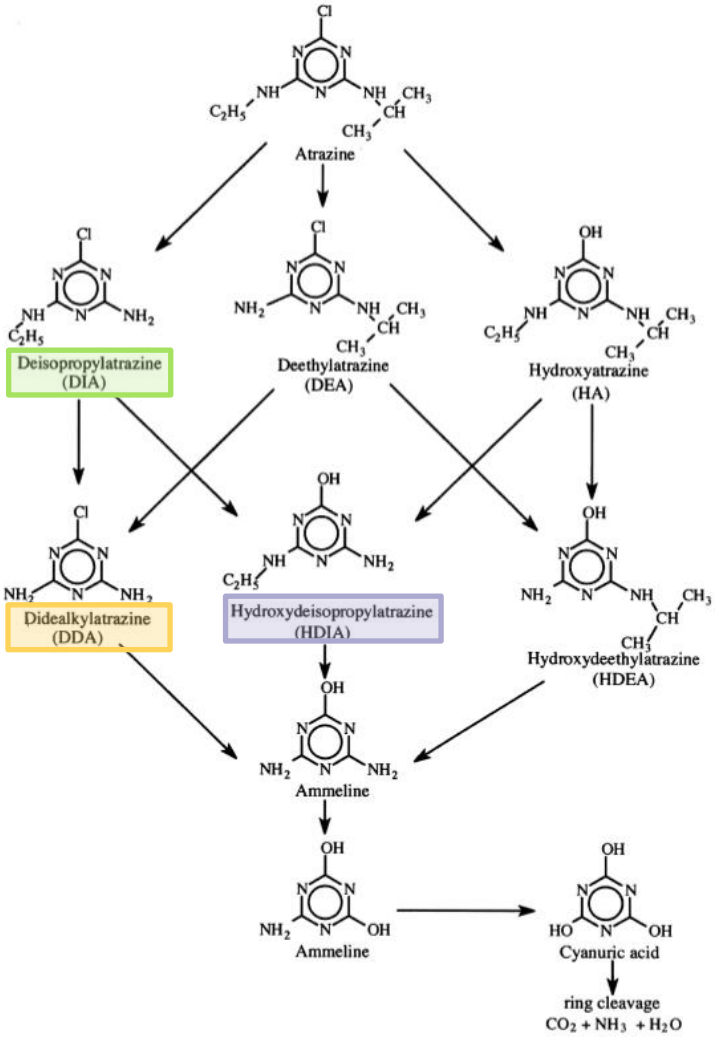


Figure 4 : Schéma de dégradation de l'atrazine (Scribner et al, 2000)

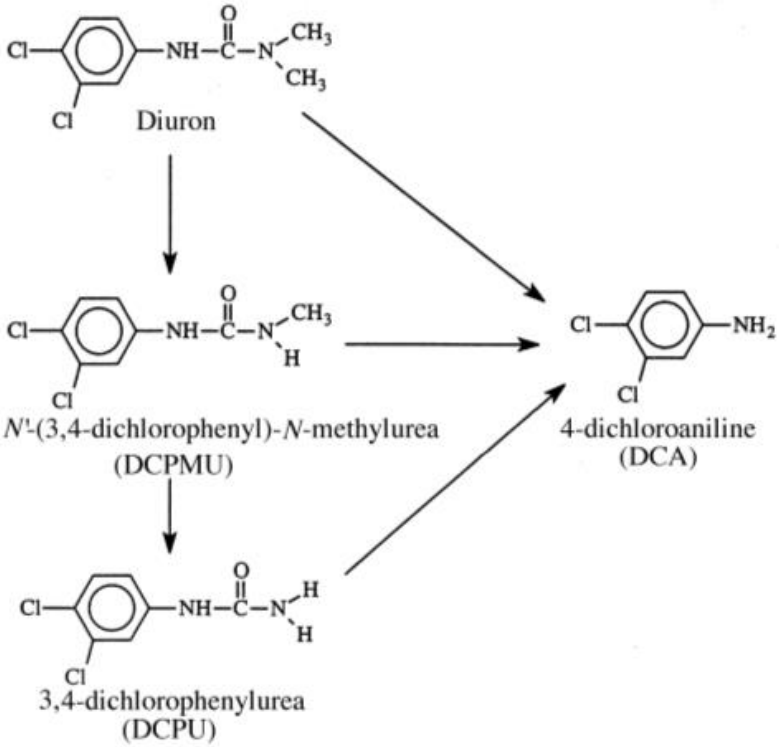


Figure 5 : Schéma de dégradation du diuron (Scribner et al, 2000)

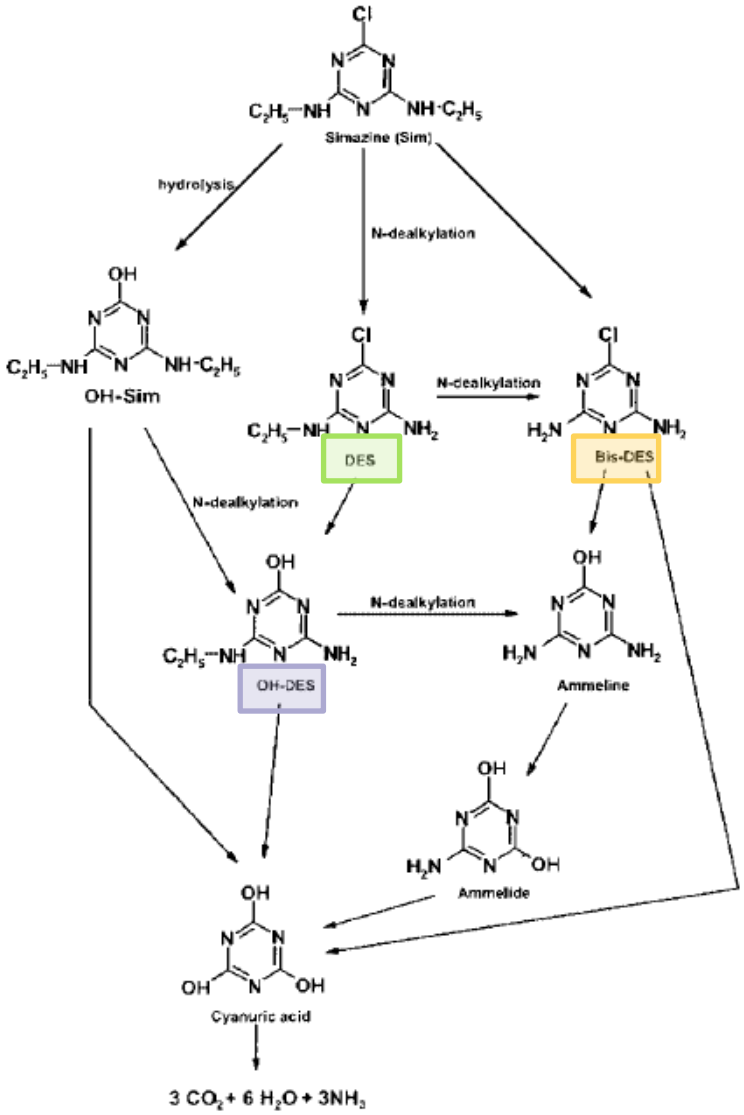


Figure 6 : Schéma de dégradation de la simazine (Barra Caracciolo et al, 2005)

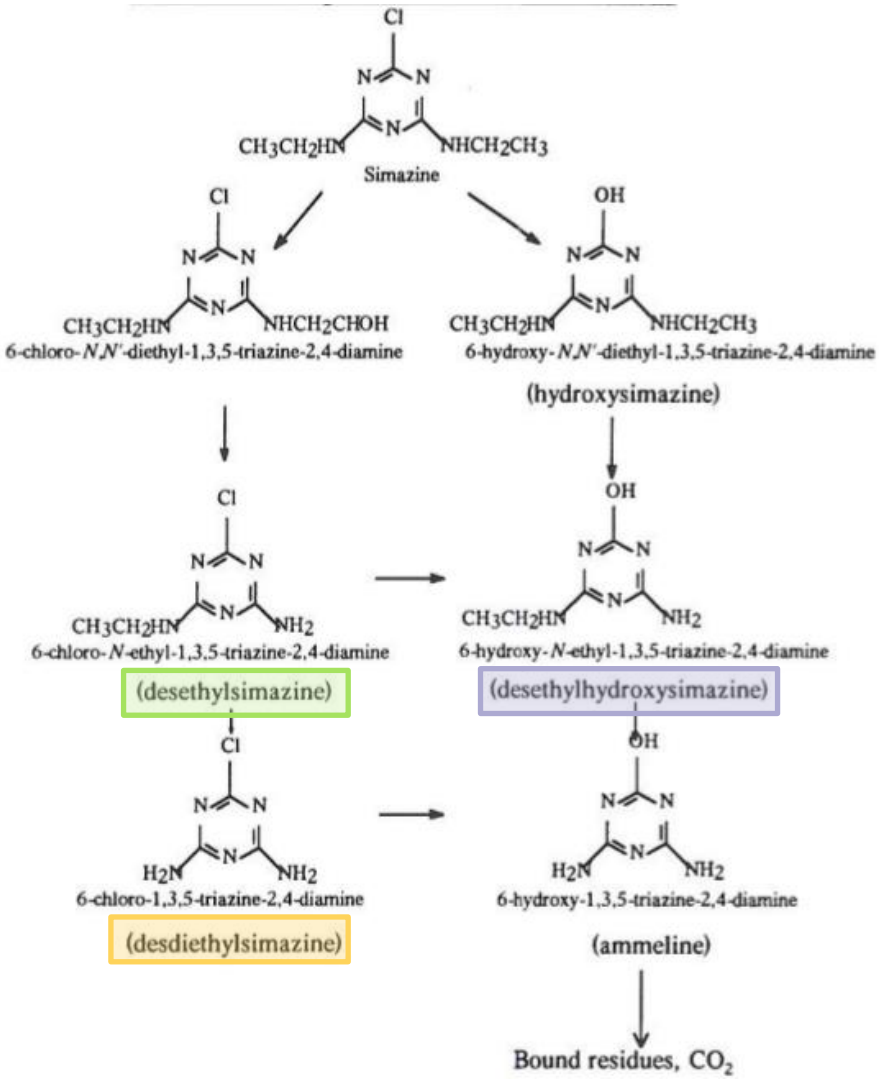


Figure 7 : Schéma de dégradation de la simazine proposé par Ellgehausen et al (1985) et Cohen et al (1993) (EFSA, 1996)

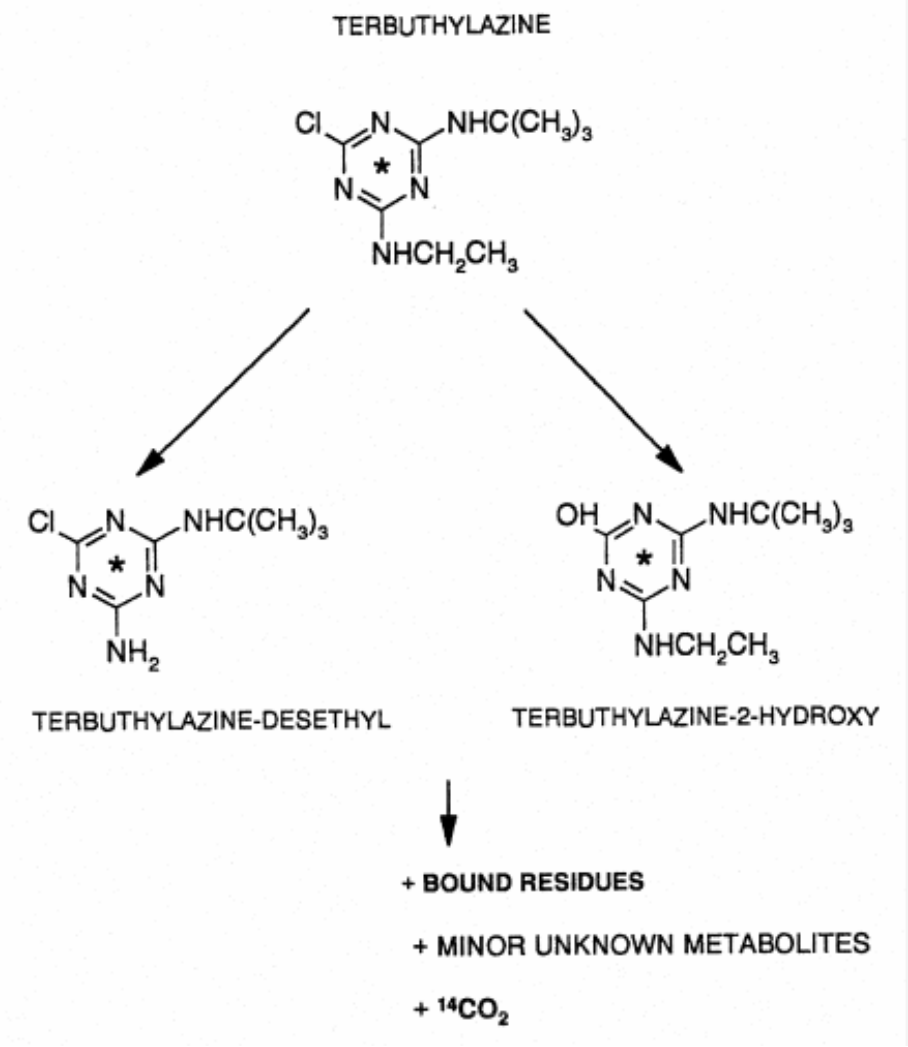


Figure 8 : Schéma de dégradation de la terbuthylazine proposé par OXON (EFSA, 2011)

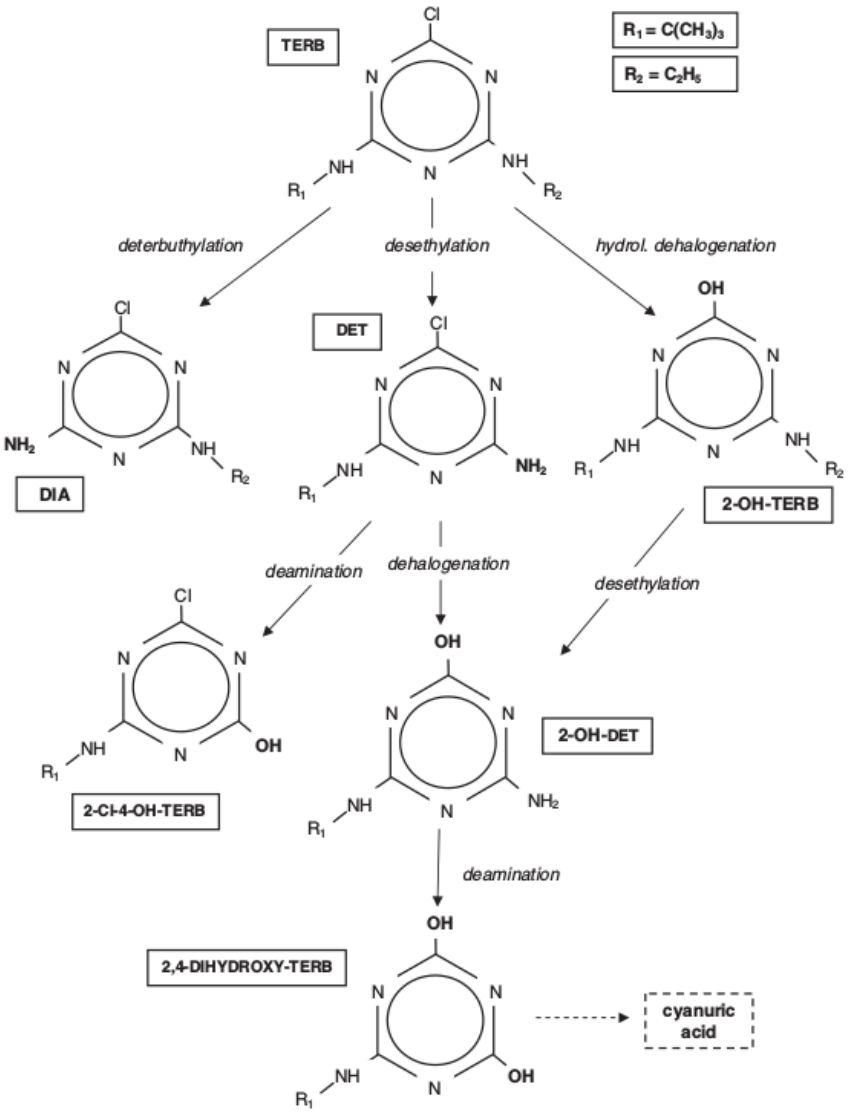


Figure 9 : Schéma de dégradation de la terbuthylazine (Bottoni et al, 2013)

2.2.2. Caractéristiques physico-chimiques des molécules

2.2.2.1. Données disponibles dans la PPDB

On trouve dans la PPDB des valeurs de solubilité dans l'eau, de K_{oc} et de DT_{50} pour la déséthyl-atrazine. On trouve les mêmes données pour la déséthyl-terbuthylazine, mais avec le Kf_{oc} au lieu du K_{oc}.

2.2.2.2. Données disponibles dans les documents d'homologation de l'EFSA

Pour les métabolites non renseignés dans la PPDB, une recherche de documents d'homologation à l'échelle européenne a été menée auprès de l'EFSA.

Tout d'abord, un document intitulé « Conclusion on the peer review » est directement téléchargeable sur le site de l'EFSA pour la terbuthylazine et le diuron. Il s'agit d'une synthèse de l'évaluation pour la ré-homologation de la substance active au niveau européen, suite à la Directive 91/414/CE.

Dans le cas où ce document n'est pas disponible sur internet, il est possible de demander le rapport complet de la ré-homologation intitulé « Draft Assessment Report » auprès du pays membre rapporteur pour chaque substance active. Cela a été possible pour la simazine. Il semblerait qu'il n'y ait pas eu de ré-homologation pour le norflurazon et le terbuméton du fait d'une non-notification par les firmes.

Globalement, les valeurs de la PPDB, lorsqu'elles existent, sont incluses dans les intervalles de valeurs indiqués dans les documents d'homologation (pas de moyenne précisée). Pour le métabolite DCPMU, la demi-vie indiquée de 35 jours est à prendre avec précaution, car une seule étude en laboratoire a été recensée lors de cette évaluation.

2.2.2.3. Autres données disponibles

Un document de l'agence américaine EPA (United States Environmental Protection Agency) portant sur le norflurazon indique une valeur de demi-vie dans le sol supérieure à celle de la PPDB, s'élevant à 130 jours (aucune information n'est donnée sur la mesure en laboratoire ou au champ de cette valeur). Cette même valeur a été fournie à Irstea par Syngenta. Ce document ne donne pas de valeur pour le desméthyl-norflurazon, mais précise juste que ce métabolite est, de même, persistant dans les sols (US EPA, 1996).

Un site internet américain constituant une base de données sur les substances actives (www.pesticideinfo.org) renseigne une valeur encore plus élevée de demi-vie pour le norflurazon dans un sol en aérobiose, atteignant une moyenne de 172 jours, sans préciser la méthode de mesure ni de valeur pour le métabolite.

2.2.2.4. Synthèse des données collectées

Toutes les données collectées sont rassemblées dans le Tableau 5. Ces valeurs permettent d'évaluer la pertinence du ratio pour le diuron et la terbuthylazine, avec toutes les limites d'imprécision de ces valeurs.

Pour le diuron, la pertinence du ratio DCPMU/diuron n'est pas assurée : bien que la solubilité du DCPMU soit bien supérieure à celle du diuron, la demi-vie du DCPMU serait inférieure à celle du diuron. Ainsi, même longtemps après une application, on peut s'attendre à ce que la concentration en diuron soit supérieure à celle du DCPMU. Comme déjà évoqué, la demi-vie du DCPMU a cependant été trop peu étudiée pour tirer clairement une conclusion.

Pour la terbuthylazine, le calcul du ratio déséthyl-terbuthylazine/terbuthylazine semble pertinent : la solubilité du métabolite est bien supérieure à celle de la substance active, et les demi-vies du métabolite et de la substance active sont du même ordre de grandeur, celle du métabolite étant peut-être légèrement inférieure.

Pour la simazine, le calcul du ratio semble pertinent étant donné la plus forte solubilité de la déséthylsimazine et son intervalle de demi-vie en laboratoire qui inclue la demi-vie de la simazine. Les données sont cependant trop peu

nombreuses pour avoir un avis plus sûr. De plus, aucune donnée n'a été trouvée pour la simazine-hydroxy, ce qui ne permet pas de comparer les deux principaux métabolites de la simazine entre eux.

Molécule	Solubilité dans l'eau à 20°C (mg/L)	Koc (mL/g)		Kfoc (mL/g)	DT50 - typical (days)	DT 50 - lab at 20°C (days)		DT 50 - field (days)	
	PPDB	PPDB	EFSA	PPDB	PPDB	PPDB	EFSA	PPDB	EFSA
Atrazine	**35**	**100**		**174**	**75**	**66**		**29**	
Atrazine déséthyl (DEA)	**2700**	**110**			**45**	**170**		**45**	
Atrazine déséthyl déïsopropyl (DDA)									
Atrazine 2 hydroxy (HA)					164				
2-hydroxy-desethyl-Atrazine									
Atrazine déisopropyl-2-hydroxy (HDIA)									
Diuron	**35,6**	**813**	**468-1666**	**1067**	**75,5**	**75,5**	**20-51 à 112-119 jours**	**89**	**14-231**
DCPMU (métabolite du Diuron)	**490**		**651-1358**	**928**			**35 (une étude)**		
DCPU (métabolite Diuron)			527-861						
Simazine	**5**	**130**		**750**	**60**		**54 (moyenne)**	**90**	**14-146 (moyenne : 64)**
Atrazine déisopropyl (=déséthylsimazine = DIA)	**980**	**130**					32 (horizon de surface) - 173 (1m de profondeur)		
Simazine hydroxy									
Terbuméton	**130**	**295**			**300**				
Déséthyl-terbuméthon									
Terbuthylazine	**6,6**		**191-318**	**231**	**75,1**	**75,1**	**65-167**	**22,4**	**10-148**
Terbuthylazine déséthyl	**327,1**		**44-122**	**78**	**70,5**	**53,8**	**27-113**	**28,6**	**2-223**
Terbuthylazine hydroxy			104-280		453	453	207-1000		
Desethylterbutylazine-2-hydroxy			22-1010						
Norflurazon	**34**	**700**		**295**	**90**			**225**	
Norflurazon desméthyl									
Oxadixyl	**3400**	**36**			75	225		75	
Glyphosate	**10500**	**1424**		**16331**	15	15		23,79	
AMPA	**1466561**	**2002**		**9664,5**	121,4	121,4		419	

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques des substances actives étudiées et leurs métabolites disponibles dans la PPDB et les documents d'homologation

2.3. Etat de l'art de l'utilisation du rapport métabolite/substance active dans la littérature scientifique

2.3.1. Le ratio dans la littérature étudiée

Bien qu'aucun article recensé ne traite d'une situation similaire à celle que l'on souhaite étudier (ratio en situation d'interdiction de la substance active, dans les eaux de surface), tous les articles cités dans la partie 2.3.1 (voir Tableau 7) présentant des calculs de ratio ont été analysés afin d'établir une synthèse des connaissances rassemblées sur cet indicateur, notamment sur les tendances suivies par les ratios, leurs ordres de grandeur, leurs variations intra- et interannuelles. Une discussion est ensuite réalisée à partir de cet état de l'art, pour évaluer la méthodologie d'analyse de données envisagée dans cette étude.

2.3.1.1. L'atrazine, principale substance active étudiée

Le ratio métabolite(s)/substance active qui est très majoritairement calculé dans les articles est le ratio déséthylatrazine/atrazine (DAR). Un seul auteur a fait le choix d'intégrer la déisopropylatrazine et l'hydroxyatrazine dans le calcul (Battaglin et al, 2003). Une autre méthode de calcul proposée est le DAR* :

DAR* = concentration molaire en déséthylatrazine /(concentration molaire en déséthylatrazine + concentration molaire en atrazine).

Cet autre ratio permet de contourner le problème de la non-quantification de l'une ou l'autre des molécules pour certains échantillons (Baran et al, 2008).

a. Variations observées du DAR en fonction du temps

Les tendances et ordres de grandeur du DAR sont spécifiques pour chaque type de masse d'eau (eaux de surface ou eaux souterraines).

- Dans les eaux souterraines :

Parmi les premières études rapportant des calculs de DAR, une étude présente les concentrations de déséthylatrazine et atrazine en zone non-saturée pendant une saison culturale (Adams and Thurman, 1991). Les valeurs du DAR y sont supérieures à 1 ou proche de 1, ce qui s'explique conjointement par :

- une plus faible adsorption de la déséthylatrazine (DEA) par rapport à l'atrazine : on relève un K_{oc} égal à 160 pour l'atrazine, et 16 pour la DEA (Vonberg et al, 2014). Remarque : ce K_{oc} de DEA est bien inférieur à celui indiqué dans la PPDB pour la même molécule (110 mL/g).

- par une infiltration lente de l'eau percolée.

Le temps de contact entre l'eau et les micro-organismes est long, donc la déalkylation biotique de l'atrazine en DEA est importante, et la DEA est plus rapidement lixiviée que l'atrazine, d'où une concentration plus importante de DEA en entrée d'aquifère (Vonberg, 2014).

Plus précisément sur les ordres de grandeur du DAR calculé pour les eaux souterraines, Vonberg et al (2014) ont comparé leurs résultats avec ceux de Thurman et al (1998). Ces derniers ont constaté que le DAR dans les eaux souterraines est de plus en plus faible quand la concentration en atrazine augmente, résultat qui se retrouve de manière moins nette dans les résultats de Zwischenscholle (Tableau 6).

Range of atrazine concentration [µg/l]	Thurman et al. (1998)		Zwischenscholle 1991–2011			
	Median DAR	Number of samples	Median DAR	Mean DAR	Number of samples	
0.01 to 0.05	–	–	1.00	0.99	233	
0.05 to 0.1	1.8	61	0.86	0.79	203	
0.1 to 0.2	0.58	14	0.73	0.70	221	
0.2 to 0.4	0.6	14	0.70	0.80	48	
0.4 to 0.8	0.23	12	1.05	1.04	17	Only 820551
0.8 to 2.1	0.23	9	0.02	0.02	29	Only 822951

Tableau 6: Lien entre concentrations en atrazine et DAR dans les eaux souterraines

Année de publication	Nom 1er auteur	Pays	Titre de l'article	Substance(s) active(s) étudiée(s)	Type de masse d'eau	Taille de masse d'eau	Objectifs d'utilisation du ratio
1991	Adams and Thurman	USA	Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone	atrazine	eau souterraine	2 parcelles instrumentées	Quantifier la concentration en atrazine et ses métabolites à l'interface entre la zone saturée et l'aquifère
2008	Baran	France	Agricultural diffuse pollution in a chalk aquifer (Trois Fontaines, France) : Influence of pesticide properties and hydrodynamic constraints	atrazine	eau souterraine	5000 ha	Evaluer les vitesses de transfert de l'atrazine dans la craie en fonction du temps
2003	Battaglin	USA	Herbicide and transformation products in surface waters of the midwestern United States.	atrazine, simazine, métolachlore	eau de surface	En périodes de ruissellement : 9 rivières entre 32000 et 443000 km², 62 rivières entre 200 et 26000 km² ; en période de bas-débit : 70 sites entre 155 et 2770 km²	Estimer la proportion d'herbicides venant du ruissellement et celle venant de l'eau souterraine
2000	Boyd	USA	Herbicides and herbicide degradates in shallow groundwater and the Cedar River near a municipal well field, Cedar Rapids, Iowa	atrazine	eau de surface et aquifère peu profond	lit majeur de 350 à 1000m de large	Connaître les sens de transport de l'atrazine en fonction du temps, entre les compartiments rivière et aquifère alluvial
2013	Bozzo	Italy	Spatial and temporal trend of groundwater contamination from terbuthylazine and desethyl-terbuthylazine in the Lombardy region (Italy)	terbuthylazine	eau souterraine	?	Identifier l'origine de la pollution (diffuse ou ponctuelle)
1997	Cann	France	Etude comparée du transfert des herbicides du maïs : étude menée sur le bassin versant du Coët-Dan	atrazine	eau de surface	1193 ha	
1997	Dankwardt	Germany	Terbuthylazine and Deethylterbuthylazine in rain and surface water – Determination by enzyme immunoassay and GC/MS	atrazine, terbuthylazine	eau de surface (criques et lacs)	?	Evolution spatiale du DAR avec l'éloignement par rapport au lieu d'application (pour eau de pluie), évolution temporelle montrant la dégradation de la molécule-mère, et différences de stabilité/vitesses de dégradation entre substances actives.
1997	Dubernet	France	Dynamique de la simazine, de l'atrazine et de leurs métabolites dans le B.V.R.E. du Ruine (Charente)	atrazine, simazine	eau de surface	10000 km²	Connaître la vitesse de disparition de la simazine et de l'atrazine
2004	Dubernet	France	Surveillance de la qualité des eaux de la Charente et de la Boutonne : campagne 2002	atrazine	eau de surface	10000 km²	Identifier les applications récentes d'atrazine
2005	Dubernet	France	Surveillance de la qualité des eaux de la Charente et de la Boutonne : campagne 2003	atrazine	eau de surface	10000 km²	Identifier les applications récentes d'atrazine
1998	Garmouma	France	Spatial and temporal variations of herbicide (triazine and phenylureas) concentrations in the catchment basin of the Marne river	atrazine	eau de surface	Mélarchez : 7km2 ; Orgeval : 104 km² ; Grand Morin : 1200 km² ; Marne : 12730 km²	Comparer les tendances des différents ratios, et les interpréter par rapport aux phénomènes de transport (transfert rapide par ruissellement printanier après application, ou transfert lent via zone insaturée/temps de résidence long dans les sols puis ruissellement avant traitement)
1997	Goolsby	USA	Herbicides and their metabolites in rainfall - origin, transport and original patterns across the Midwestern and North-Eastern United States	atrazine	eau de surface		
2006	Guzzella	Italy	Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy	terbuthylazine	eau souterraine		Identifier l'origine de la pollution (diffuse ou ponctuelle)
2003	Kingsbury	USA	Shallow groundwater quality in agricultural areas of Northern Alabama and Middle Tennessee, 2000-2001	norflurazon	eau souterraine		Identifier l'origine de la pollution (diffuse ou ponctuelle)
2007	Meyer	USA	Comparison of fate andtransport of isoxaflutole to atrazine and metolachlor in 10 Iowa rivers	atrazine, isoxaflutole, métolachlore	eau de surface	10 rivières, de 1635 à 36358 km²	Comparer les tendances des différents ratios, et les interpréter par rapport aux phénomènes de transport (transfert rapide par ruissellement printanier après application, ou transfert lent via zone insaturée/temps de résidence long dans les sols puis ruissellement avant traitement)
2004	Munaron	France	Etude des apports en herbicides et nutriments de la Charente : modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron	atrazine	eau de surface	10000 km²	Identifier les applications récentes d'atrazine
1994	Schottler	USA	Atrazine, Alachlore and Cyanazine in a large agricultural river system	atrazine	eau de surface	38585 km²	Indications sur le taux de conversion de l'atrazine en DEA.
2003	Shipitalo	USA	Atrazine, Deethylatrazine and Deisopropylatrazine in surface runoff from conservation tilled watersheds	atrazine	eau de surface (sortie de parcelle)	7 petits BV (0,45-0,79 ha)	Identifier le type de contamination (ponctuelle/diffuse) et étudier les phénomènes de transport pour les pollutions diffuses.
1991	Thurman	USA	Herbicides in surface waters of the Midwestern United States : the effect of spring flush	atrazine	eau de surface	de 260 km² à 160000 km²	Quantifier la concentration en atrazine, ses métabolites et d'autres herbicides dans les eaux de surface aux alentours d'un événement de ruissellement
1992	Thurman	USA	A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface-water of the Midwestern United-States using immunoassay and gas-chromatography mass spectrometry	atrazine	eau de surface	de 260 km² à 160000 km²	Evaluer le DAR comme indicateur des interactions entre eau de surface et eau souterraine.
1994	Thurman	USA	Formation and transport of Déethylatrazine and Deisopropylatrazine in surface water	atrazine	eau de surface	1400 km2 pour Sangamon River (parmi les plus petits BV de l'étude)	Etudier l'évolution du DAR en fonction du temps, comparer les demi-vies du DAR en sortie de parcelle et de BV, et en tirer des conclusions sur les phénomènes de transport en jeu (stockage ou non dans le lit majeur).
1996	Thurman	USA	The deethylatrazine/atrazine ratio as an indicator of the onset of the spring flush of herbicides into surface water of the Midwestern United States	atrazine	eau de surface	5000 km²	indicateur de la temporalité de la pollution diffuse (identification du 1er flush de ruissellement) et des phénomènes de transport (ruissellement de surface ou alimentation par eau souterraine
1998	Thurman	USA	Source and transport of desethylatrazine and deisopropylatrazine to groundwater of the Midwestern United States	atrazine	eau souterraine		
2000	Townsend	USA	Atrazine and its metabolites as indicators of stream aquifer interaction in Kansas	atrazine	eau souterraine		
2014	Vonberg	Germany	20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany	atrazine	eau souterraine	zone de prélèvements d'environ 10 * 12 km	Connaître la source de pollution (ponctuelle/diffuse) en regardant le DAR moyen de l'aquifère ou le DAR d'une année et un puit donnés, et la conservation ou non de l'atrazine dans l'aquifère, en regardant l'évolution du DAR.

Tableau 7 : Références citées traitant du ratio

Les variations intra-annuelles du DAR dans les eaux souterraines ne sont présentées dans aucun article recensé.

Concernant les variations interannuelles, il semble qu'il n'y ait pas d'évolution caractéristique du DAR localement dans les eaux souterraines après interdiction de l'atrazine en 1991 en Allemagne : le DAR peut être en augmentation, stabilisation ou décroissance (Vonberg et al, 2014). Ces tendances ne sont cependant qu'évoquées dans l'article, sans présenter de chiffres ou graphiques.

- Dans les eaux de surface :

La majeure partie des articles recensés traitent du DAR calculé pour les eaux de surface. Thurman et al (1991) sont les premiers à étudier ses variations intra-annuelles caractéristiques en sortie de bassin versant : le DAR diminue très fortement juste après la période d'application (DAR inférieur à 0,1), puis augmente jusqu'à 0,4 en période de récolte (Figure 10). Dès ce premier article, Thurman et al expliquent ces variations par le transfert rapide par ruissellement de substance active fraîchement appliquée et peu dégradée, puis en période de récolte par le plus fort ratio métabolite/substance active qui caractérise les eaux souterraines, et notamment l'aquifère alluvial rechargeant la rivière en cette période.

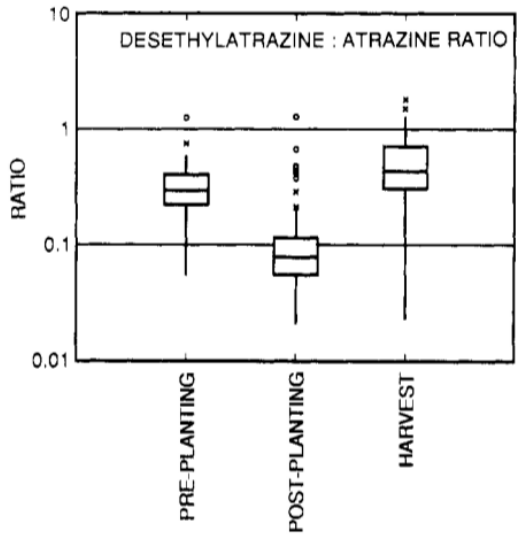


Figure 10 : Evolution du ratio pour un ensemble de rivières et une saison culturale (Thurman et al, 1991)

Par la suite, Thurman et al (1996) observent la même évolution au cours du temps, avec une fréquence d'échantillonnage plus élevée, ce qui permet d'affiner l'observation des variations intra-annuelles du DAR (Figure 11). On remarque que le DAR augmente en tendance, avec cependant des petites variations liées aux pics d'atrazine plus tardifs : le DAR ne diminue pas autant qu'après le premier transfert d'atrazine, mais il est tout de même affecté par ces relargages.

Les auteurs donnent également plus d'éléments d'explication sur les évolutions du DAR observées pour les eaux de surface. De même que pour les eaux souterraines, le fait de retrouver des proportions de DEA plus importantes dans les eaux de surface que dans les sols s'explique par un coefficient d'adsorption plus faible et un coefficient de solubilité plus élevée de la DEA par rapport à l'atrazine, surtout si les transferts sont de subsurface, car alors l'effet rétention du sol peut s'exprimer. L'hydroxyatrazine est peu retrouvée dans les eaux de surface, étant donné son caractère hydrophobe et sa capacité à établir des liaisons avec les argiles par échanges cationiques (voir Tableau 5. pour les caractéristiques des molécules). L'augmentation du DAR en fin de saison culturale s'explique également par la distance à la date d'application, qui implique une dégradation croissante de l'atrazine en DEA, et la disponibilité croissante de la DEA pour être transférée vers la rivière dans le cas de nouveaux événements pluvieux importants (Thurman et al, 1996).

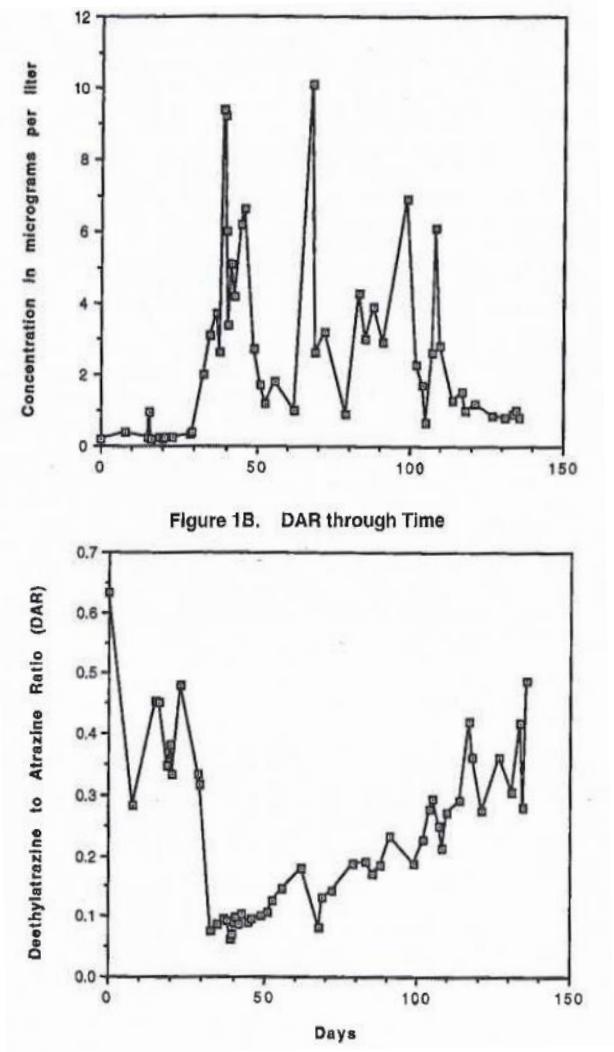


Figure 11 : Concentrations en atrazine et DAR pendant la même période pour la rivière Iroquois - Etats-Unis (Thurman et al, 1996)

Selon Schottler et al (1994), cette évolution peut être modélisée par l'équation $(DAR)_t=(DAR)_0 exp^{(tk)}$, équation qui leur permet de calculer un taux de « demi-transformation » de l'atrazine (Figure 12).

Les variations interannuelles de ce taux s'expliquent plus par des différences d'années climatiques que par des différences de taux de transformation de l'atrazine : selon la pluviométrie de l'année, les transferts d'eau et de solutés sont plus ou moins rapides (sur la Figure 12, plus rapides en 1991 qu'en 1990), ce qui entraîne un temps de contact avec les micro-organismes du sol plus ou moins long pour la dégradation (Schottler et al, 1994).

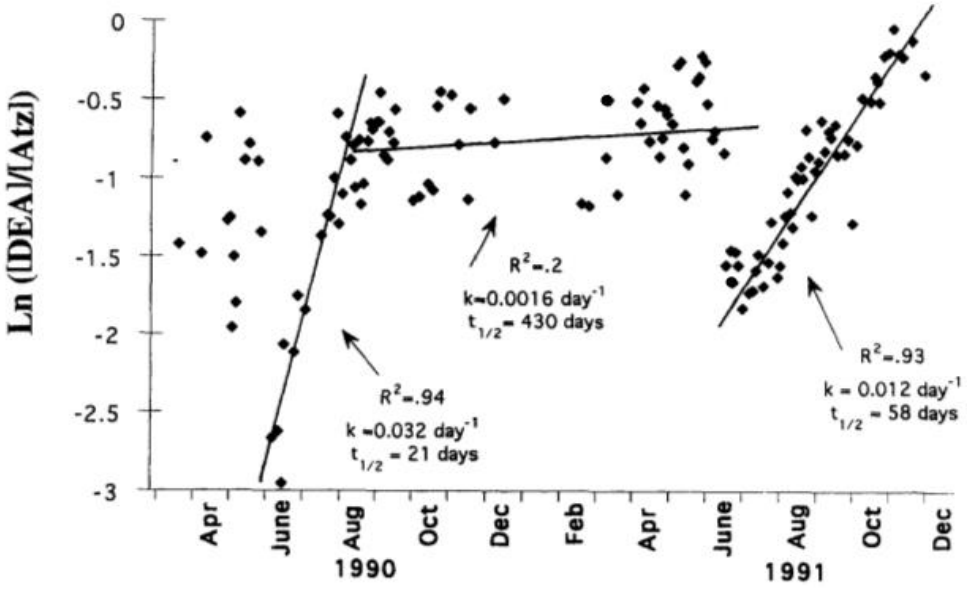


Figure 12 : Graphique de pseudo-premier ordre du DAR pour 1990 et 1991 (Schottler et al, 1994)

Le calcul du taux de « demi-transformation » a également été effectué dans l'article de (Thurman et al, 1994). La comparaison des évolutions du DAR en sortie de parcelle et sortie de bassin (taux de demi-transformation bien plus faible en sortie de parcelle qu'en sortie de bassin) permet de mettre en évidence l'influence des phénomènes de transport et stockage temporaires sur le temps d'arrivée du « signal » en sortie de bassin versant (Thurman 1994).

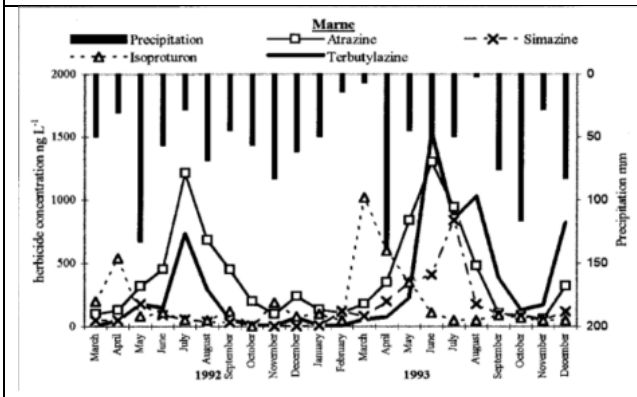
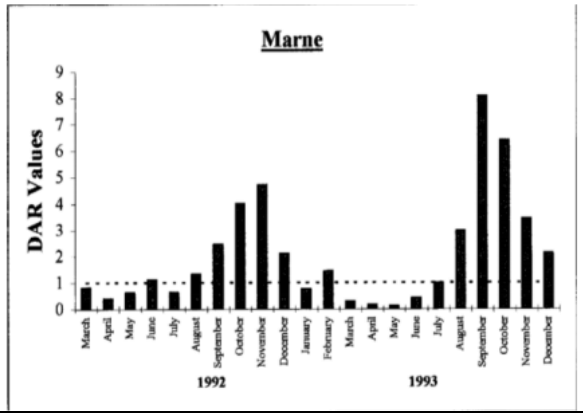
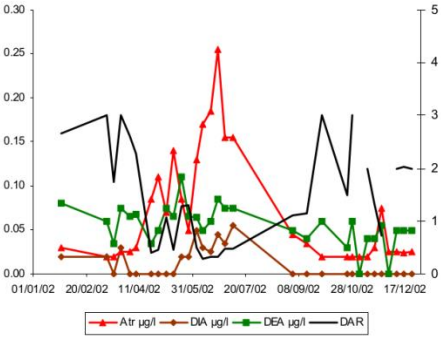
L'évolution caractéristique du DAR décrite précédemment s'est vue confirmée dans d'autres études et d'autres pays (Tableau 8), bien que quelques écarts à cette tendance générale soient constatés, ou que la période d'étude soit plus large que celle étudiée classiquement dans le début des années 1990, sans que cela soit toujours expliqué.

En ce qui concerne le bassin du Coët-Dan, on observe bien une diminution du DAR entre début et fin juin 1996, avec une stabilisation en juillet ; mais la nouvelle diminution du DAR en août à des valeurs inférieurs à 0.01 n'est pas expliquée par les auteurs (Cann et Gigandon, 1997).

Sur le bassin de la Marne, une diminution « précoce » du DAR s'observe en décembre 1992, liée à une légère augmentation de l'atrazine; on retrouve cependant bien la tendance à l'augmentation du DAR en s'éloignant des applications printanières (Garmouma et al, 1998).

De même, on constate des chutes soudaines du DAR coïncidant avec de petits pics d'atrazine en janvier 2002 et février 2003 sur la Charente (Munaron, 2004).Ces travaux sur la Charente montrent également la variabilité intra- et interannuelle du DAR, qui suit la variabilité de la chronique de concentration en atrazine. La tendance est moins nette sur le bassin de la Charente au printemps 2003 : des oscillations du DAR au-dessus de la valeur 1, précèdent deux fortes chutes à des valeurs inférieures à 1, coïncidant avec des pics d'atrazine, mais décalés par rapport à la période d'application classique à mi-août et mi-novembre (Dubernet et al, 2005). Les auteurs suggèrent que des apports d'atrazine aient été faits à ces moments-là. Enfin, on remarque aussi que des diminutions du DAR peuvent aussi être dus à une stabilisation de la concentration de l'atrazine et à une diminution de la concentration en DEA à l'automne (Dubernet et al, 2004).

Les études mettant en parallèle les précipitations, les débits, les concentrations et le DAR sont très rares : seuls les articles (Garmouma et al, 1998) et (Munaron, 2004) croisent des données chimiques avec des données climatiques ou hydrologiques.

Principaux résultats de DAR	Référence	Zone géographique	Types de bassins versants
<table><tr><th></th><th colspan="2">COET-DAN</th><th colspan="2">KERLETEST</th></tr><tr><th></th><th>Surface</th><th>Profondeur</th><th>Surface</th><th>Profondeur</th></tr><tr><td></td><td colspan="4">D.E.A./atrazine</td></tr><tr><td>06/06/96</td><td>0,5</td><td>< 2</td><td>0,118</td><td>0,123</td></tr><tr><td>28/06/96</td><td>0,123</td><td>0,2</td><td>0,079</td><td>0,094</td></tr><tr><td>17/07/96</td><td>0,126</td><td>0,244</td><td>0,067</td><td>0,135</td></tr><tr><td>14/08/96</td><td>< 0,01</td><td>< 0,11</td><td>< 0,007</td><td>< 0,031</td></tr></table>	Cann et al, 1997	France (bassin versant du Coët-Dan, Morbihan)	1193 ha
 	Garmouma et al, 1998	France (Marne)	12730 km^2
<table><tr><th>Site name (Fig. 3)</th><th colspan="3">DEA/atrazine</th></tr><tr><th></th><th>June</th><th>July</th><th>August</th></tr><tr><td>CRM-15</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td></tr><tr><td>CRM-16</td><td>1.4</td><td>2.0</td><td>1.9</td></tr><tr><td>CRM-17</td><td>0.35</td><td>0.33</td><td>0.29</td></tr><tr><td>CRM-18</td><td>1.3</td><td>1.4</td><td>1.2</td></tr><tr><td>CRM-19</td><td>0.64</td><td>–</td><td>–</td></tr><tr><td>SD-64</td><td>0.24</td><td>0.29</td><td>0.21</td></tr><tr><td>SD-62</td><td>0.23</td><td>0.24</td><td>0.24</td></tr><tr><td>SD-61</td><td>0.16</td><td>0.28</td><td>0.45</td></tr><tr><td>Cedar River</td><td>0.19</td><td>0.65</td><td>0.93</td></tr></table>	Boyd et al, 2000	Etats-Unis (Iowa)	36680 ha
 **Figure 21 : Concentrations en atrazine, DIA et DEA dans la Boutonne à Carillon et variation du DAR**	Dubernet et al, 2004	France (Charente)	10000 km^2

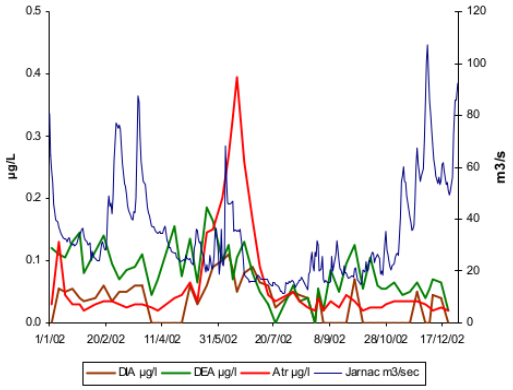


Figure 17 : Concentrations en atrazine et ses métabolites dans la Charente à Saint–Savinien

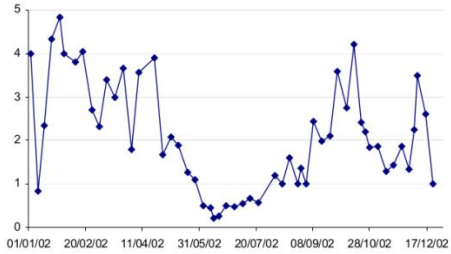


Figure 18 : Variations du rapport DEA/ Atrazine

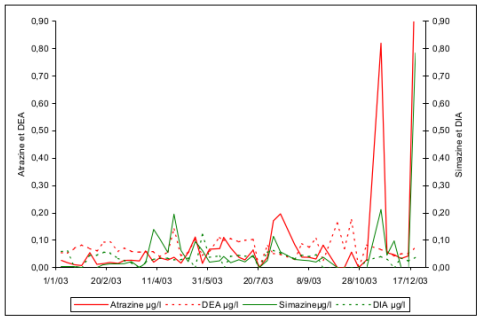


Figure 27 : Concentrations en atrazine et simazine et leurs métabolites dans la Charente à Saint–Savinien

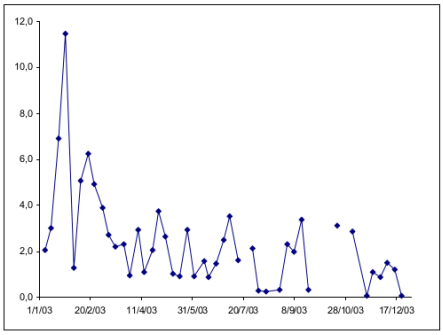


Figure 28 : Variations du rapport DEA/ Atrazine

Dubernet et al, 2005

France (Charente)

10000 km^2

TABLE 3. Summary of Herbicide TP(s) to Source Herbicide(s) Ratios for Pre- and Post-Emergence Samples Collected at 76 Surface Water Sites.

Herbicide TPs to Source Herbicides Ratios*	Pre-Emergence Samples			Post-Emergency Samples			Low Flow Samples		
	25th Percentile	Median	75th Percentile	25th Percentile	Median	75th Percentile	25th Percentile	Median	75th Percentile
Acetochlor ratio	0.13	1.00	3.38	3.37	8.18	19.6	2.38	340	940
Alachlor ratio	1.47	9.00	440	8.01	335	800	260	770	1,210
Atrazine ratio	0.13	0.20	0.35	0.32	0.51	0.75	1.06	2.72	4.86
Cyanazine ratio	0.23	0.58	1.00	1.00	1.12	1.71	1	1	1.25
Metolachlor ratio	0.58	1.97	6.67	1.30	2.88	5.75	23.3	45.7	1,100

*A ratio was calculated for every sample. A value of 0.001 mg/L was used when concentrations of herbicides or herbicide TPs were reported as less than the detection limit.

Battaglin et al, 2003

Etats-Unis (Etats du MidWest)

En périodes de ruissellement : 9 rivières entre 32000 et 443000 km², 62 rivières entre 200 et 26000 km² ; en période de bas-débit : 70 sites entre 155 et 2770 km²

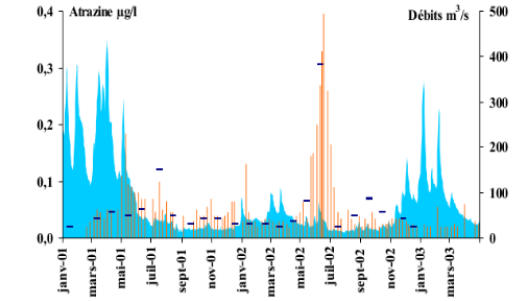
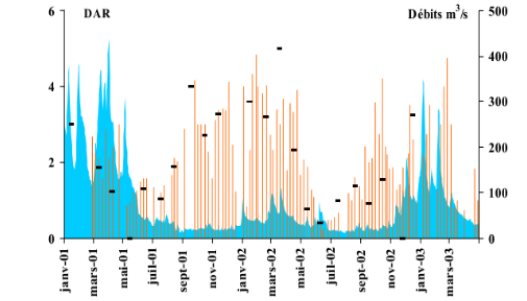
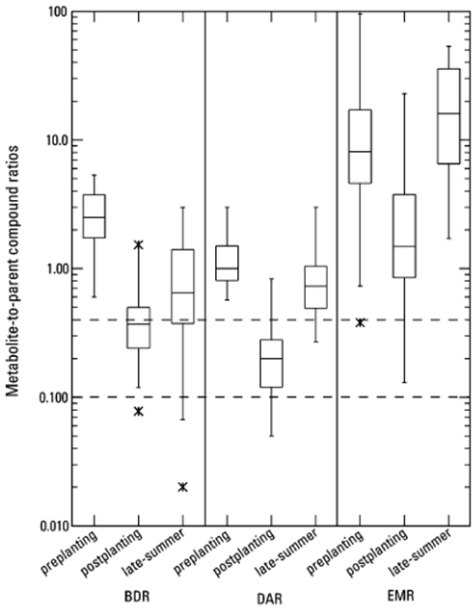
 *Figure 88 : Représentation graphique des teneurs en atrazine (µg/l) au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s).* *(les tirets noirs représentent les teneurs en atrazine à Bourg sur Charente à la même période)*  *Figure 89 : Représentation graphique du rapport DAR au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s).*	Munaron, 2004	France (Charente)	10000 km^2
	Meyer et al, 2007	Etats-Unis (Iowa)	10 rivières, de 1635 à 36358 km^2

Tableau 8 : Principaux résultats de DAR ultérieurs à (Thurman et al, 1996)

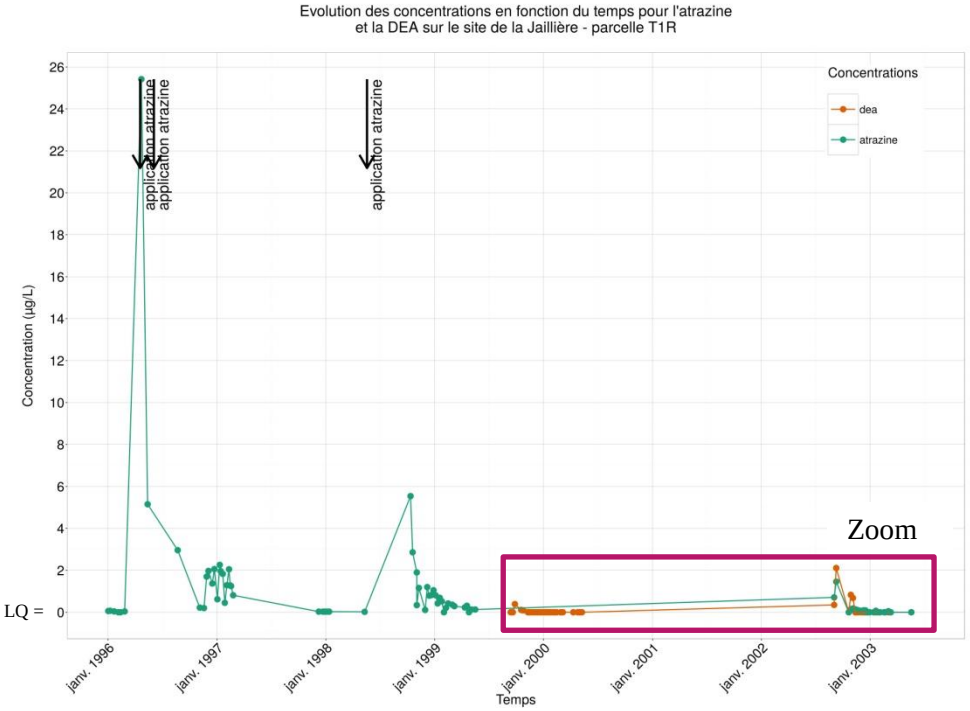
Enfin, les résultats disponibles sur l'évolution des concentrations et du ratio dans les eaux de surface après interdiction de l'atrazine sont très peu nombreux. L'étude de Dankwardt et al (1997) présente les mesures dans des lacs du sud de l'Allemagne de concentrations en atrazine et DEA pendant les quatre années suivant son interdiction en 1991. On constate que les concentrations en atrazine peuvent être encore élevées quatre ans après interdiction, avec une moyenne de 0.15 µg/L d'atrazine en 1995. La gamme de valeurs prises par le DAR sur cette période évolue chaque année, avec toujours une valeur minimale aussi faible de 0.2, mais des valeurs extrêmes qui augmentent jusqu'à 1.3. Cependant, Dankwardt et al ne font pas d'analyse spécifique de l'évolution du DAR par rapport à la date d'interdiction.

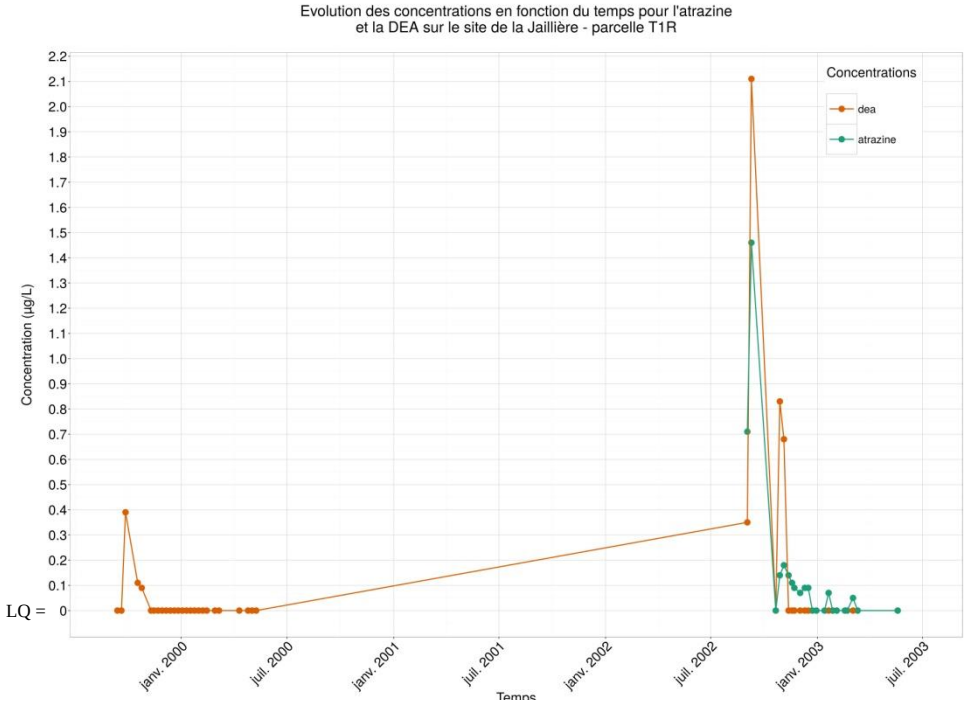
Le DAR a également été calculé à l'occasion de cette présente étude sur les données du site de la Jaillière. Ces données, acquises par Arvalis, sont des moyennes hebdomadaires de la concentration en atrazine et DEA dans les eaux de drainage et de ruissellement au niveau de plusieurs parcelles expérimentales.

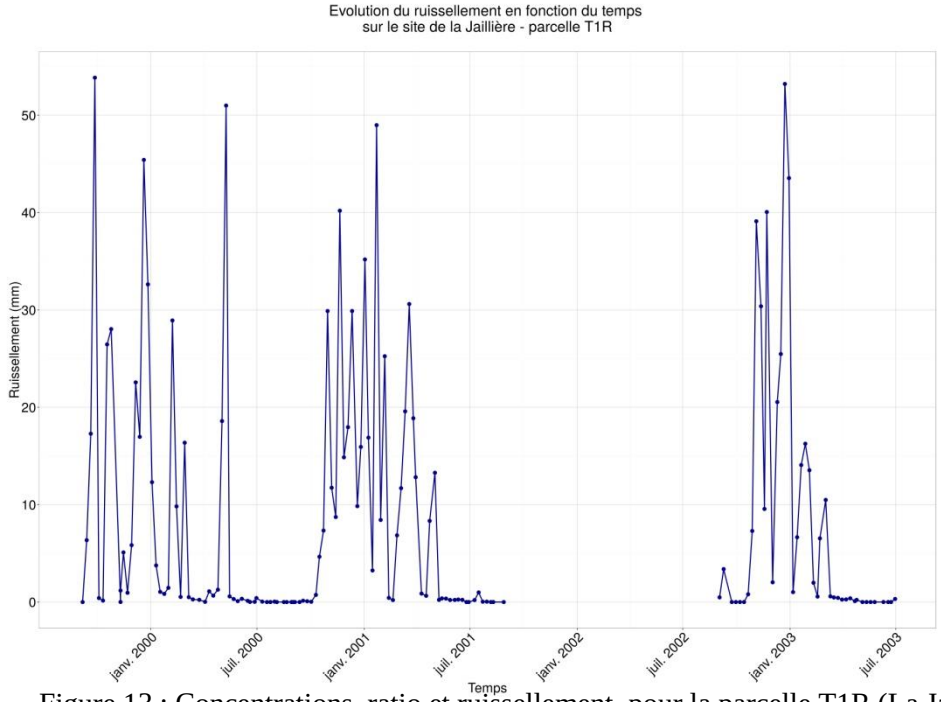
Pour la parcelle non drainée T1R (mesure du ruissellement), la dernière application d'atrazine date de 1998 (Figure 13). De février 1999 à mai 2002, l'atrazine n'est pas quantifiée, on relève seulement quelques pics de DEA en août 1999. On observe ensuite à l'hiver 2002-2003 des pics d'atrazine assez élevés (1.5 µg/L) simultanément à des pics de DEA, puis des pics moins élevés d'atrazine au printemps 2003 avec des concentrations très faibles en DEA. Dans ce cas, le DAR augmente puis diminue, sans qu'il n'y ait de nouvel apport d'atrazine. Un certain nombre de points ne peuvent de plus pas être calculés lorsque la concentration en atrazine n'est pas quantifiée ou que l'atrazine et/ou le DEA ne sont pas recherchés.

En ce qui concerne la parcelle T4D (mesure du drainage), les valeurs du ratio sont généralement au-dessus de 1, avec de nombreuses oscillations (Figure 14). Le DAR a pu être calculé dans les périodes automne-hiver qui ont suivi les applications d'atrazine de juin 1999 et mai 2001 (les seules de la période 1996-2004 pour cette parcelle), mais ni l'atrazine, ni la DEA n'ont été quantifiées en-dehors de ces périodes.

Ces deux exemples montrent que l'on ne peut pas toujours calculer un ratio après l'arrêt d'application d'atrazine, et lorsqu'on peut le calculer, ses variations ne suivent pas une tendance aussi nette que celle relevée dans les publications citées jusqu'à présent dans cette synthèse. De plus, même pour des eaux de ruissellement (le drainage se produisant en hiver), les pics d'atrazine ne sont pas toujours observés au printemps juste après une application : dans le cas du site de la Jaillière, on observe ces pics en automne/hiver.







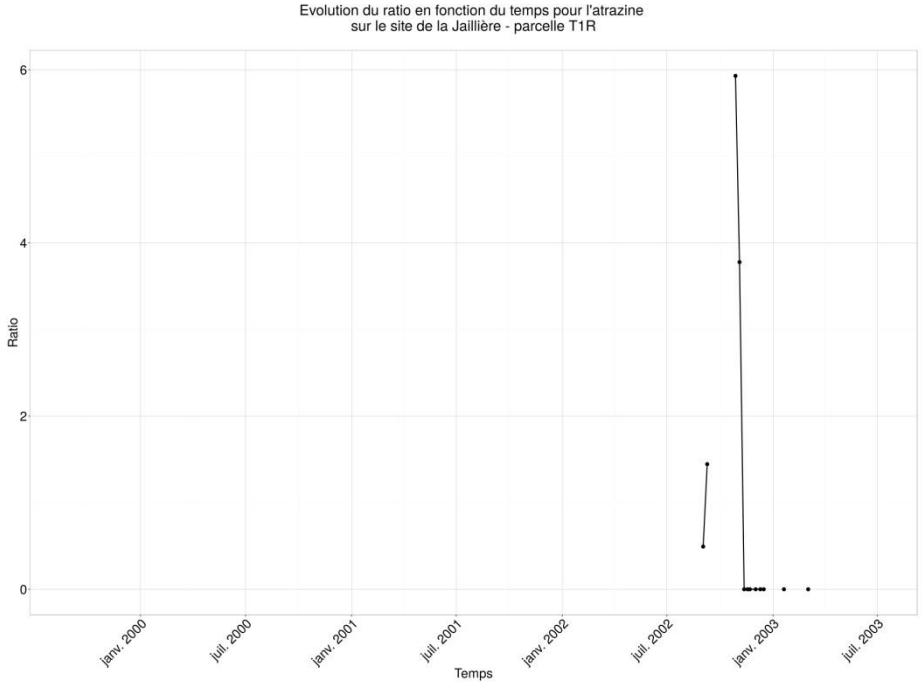
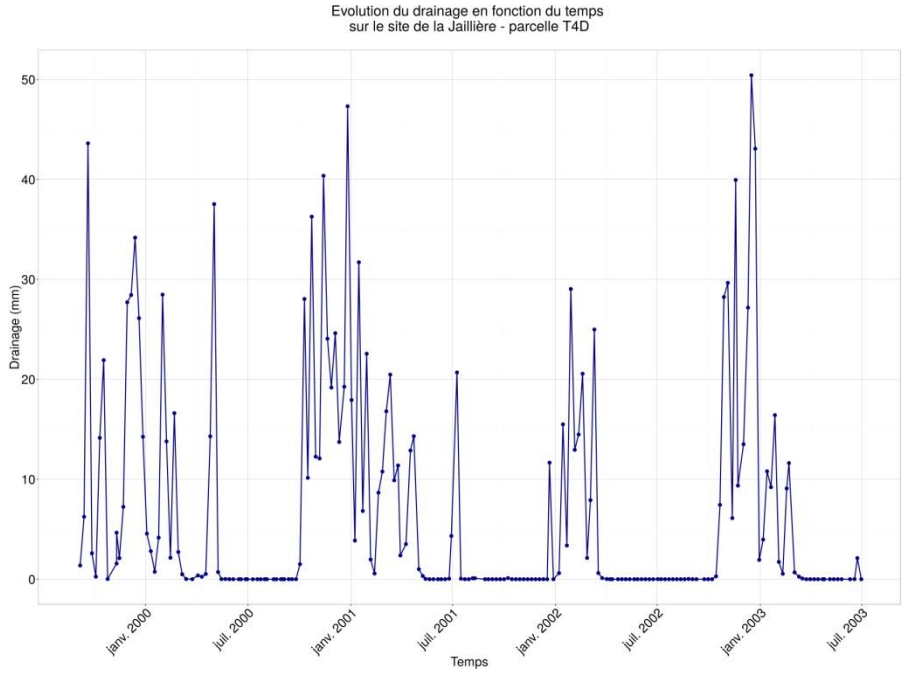
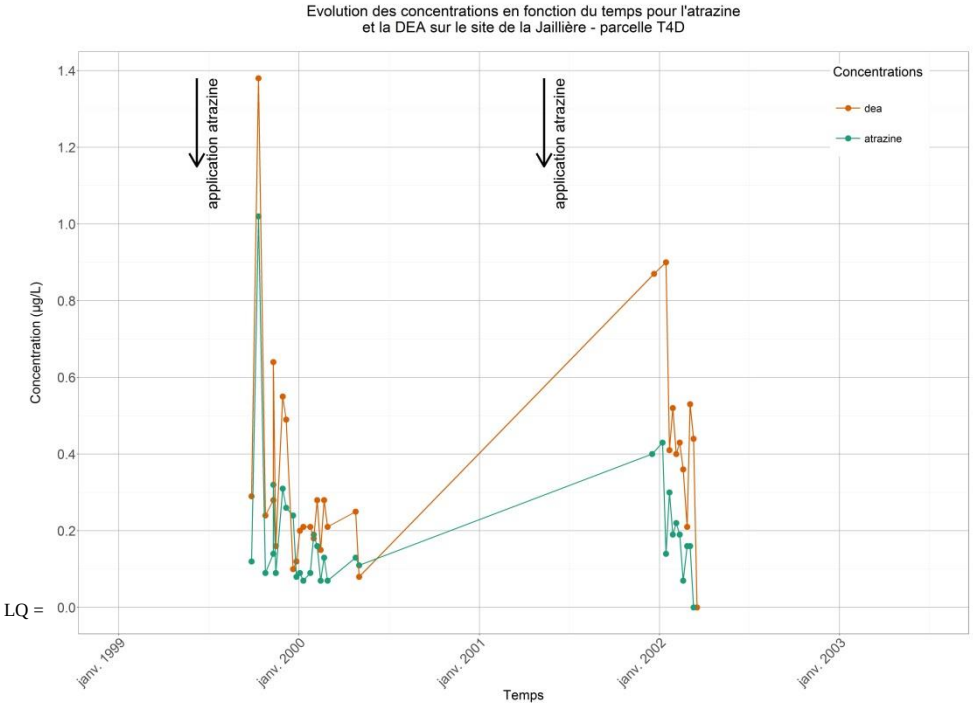


Figure 13 : Concentrations, ratio et ruissellement pour la parcelle T1R (La Jaillière, 44)





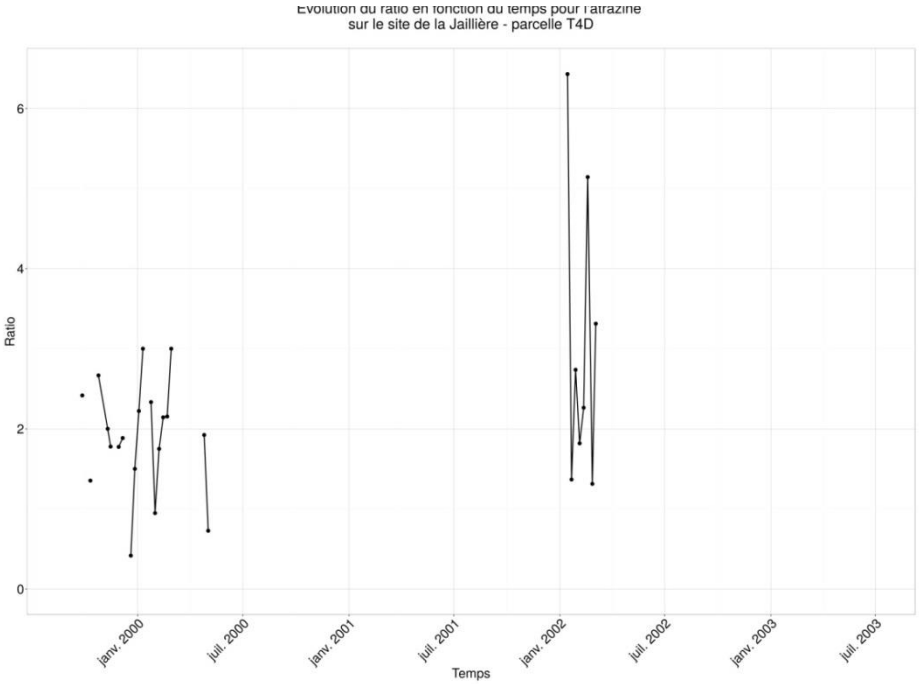


Figure 14 : Concentrations, ratio et drainage pour la parcelle T4D (La Jaillière, 44)

b. Utilisations du DAR par les auteurs

- Dans les eaux souterraines

Dans le cas des eaux souterraines, le DAR est un indicateur proposé par Adams et Thurman (1991) pour distinguer une pollution ponctuelle d'une pollution diffuse. En effet, dans le cas d'une pollution ponctuelle due à un court-circuit naturel ou artificiel, le temps de contact de l'atrazine avec les micro-organismes du sol est très court, donc on s'attend à retrouver des concentrations en atrazine supérieures à celles en DEA (Vonberg et al, 2014). Cette utilisation du DAR se base sur l'hypothèse, confirmée notamment par Muir en 1991 (Thurman et al, 1994), que le taux de dégradation de l'atrazine dans les aquifères est très faible, avec une demi-vie de plusieurs mois à un an. Cela est dû au faible taux de matière organique et à la rareté en population microbienne et en oxygène dans ce compartiment (Vonberg et al, 2014).

Dans certaines publications, la valeur 1 est considérée comme un seuil pour différencier une pollution ponctuelle d'une pollution diffuse (Adams and Thurman, 1991 ; Townsend and Young, 2000). Cependant, il n'y a pas toujours de valeur seuil explicitée dans l'article : notamment, Vonberg et al (2014) estime qu'une moyenne de 0.84 sur le long terme du DAR dans l'aquifère suggère une pollution majoritairement diffuse.

- Dans les eaux de surface

L'évolution caractéristique du DAR à l'échelle annuelle en période d'autorisation a été interprétée par plusieurs auteurs dans différents objectifs. Le DAR leur a permis de :

- déterminer la date du 1er pic d'atrazine emporté par ruissellement de la campagne en cours (Thurman et al, 1991 ; Thurman et al, 1996), en considérant que la chute printanière du DAR correspond au 1er pic du nouvel apport d'atrazine.

- suivre les échanges entre eaux de profondeur et eaux de surface au cours de l'année, et notamment mettre en évidence l'alimentation de la rivière en fin de saison estivale par les eaux de profondeur avec l'augmentation progressive du DAR (Thurman et al, 1991). Ce processus a été schématisé par Thurman et al en 1992 (Figure 15), et remobilisé pour l'interprétation de plusieurs articles (Thurman et al, 1994 ;Schottler et al, 1994 ; Boyd, 2000). Battaglin et al (2003) vont même jusqu'à utiliser le DAR pour évaluer la part des eaux de surface en provenance du ruissellement et des eaux souterraines.

- avoir un traceur du mouvement de l'eau dans un réservoir, avec la mesure du DAR en différents points de ce réservoir et à différents moments (Thurman et al, 1996).

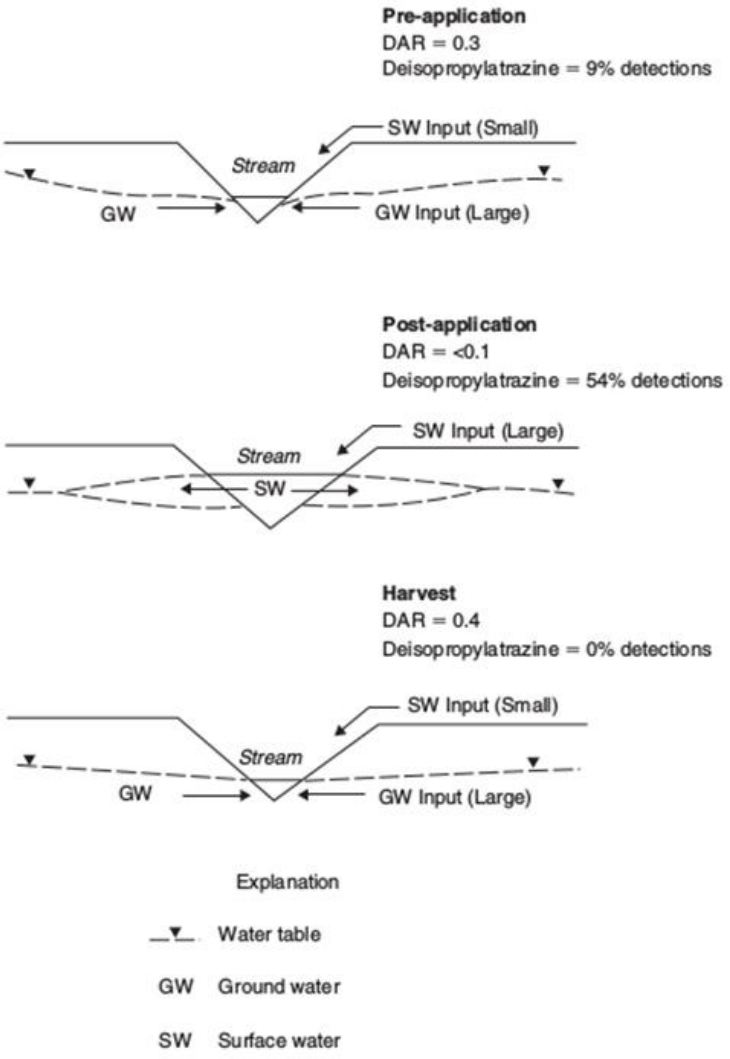


Figure 15 : Schéma des évolutions du DAR en fonction des échanges entre eaux souterraines et eaux de surface à Topeka, Kansas (Thurman et al, 1992)

Remarque : ces interprétations du ratio sont possibles étant donné que le ratio n'est pas affecté par la dilution à l'échelle du bassin (Thurman et al, 1994).

Selon les études, des valeurs sont prises comme seuil pour identifier les différentes parties du signal du DAR. Dans ses différents articles sur les eaux de surface (1991, 1992 et 1996), Thurman considère qu'il y a eu une baisse importante du DAR lorsqu'il est descendu en-dessous de 0.1. Meyer et al (2007) considèrent la même valeur 0.1 pour définir un DAR faible indicatif d'un transfert rapide d'atrazine juste après application. Garmouma et al (1998) partagent plutôt les périodes par rapport à la valeur 1, notamment la période de mars à juin où le DAR est faible.

c. Facteurs influençant le DAR

Comme rapidement évoqué au §a du 2.3.1.1, les variations et valeurs du DAR peuvent être différentes selon les années climatiques. Cette variabilité peut aussi s'observer dans l'article de Shipitalo et al (2003), où les points de mesure ne sont pas à la sortie d'un bassin versant, mais plutôt en sortie de parcelle, appelée par abus de langage « bassin versant » (Figure 16).

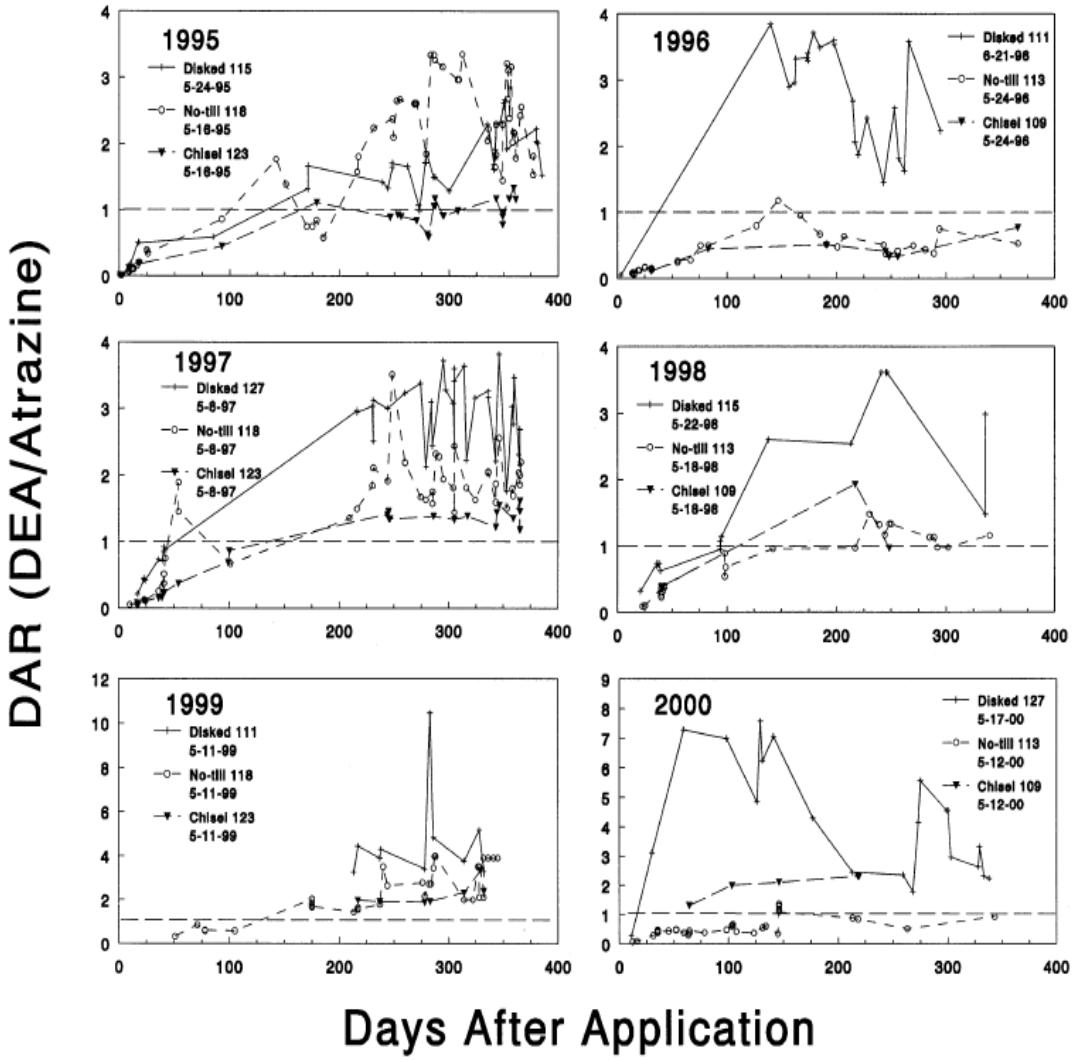


Figure 16 : Variations temporelles du DAR en sortie de parcelle (Shipitalo et al, 2003)

En comparant des parcelles se distinguant par leur type de sol et le travail du sol opéré, cet article met également en évidence l'influence de ces deux facteurs sur les valeurs du DAR, et l'importance de prendre en compte ces facteurs pour utiliser le DAR comme indicateur de suivi du transfert de l'atrazine dans un bassin versant, ou comme indicateur du type de pollution (ponctuelle ou diffuse).

La variabilité de l'évolution et des valeurs du DAR selon les types de bassins versants n'est cependant pas évoquée dans les articles recensés pour les eaux de surface. Les articles traitent soit d'un seul bassin versant, soit de mesures simultanées sur plusieurs bassins versant, mais les résultats sont dans ce cas moyennés. Le détail par bassin versant n'est pas présenté, alors que certains articles portent sur un ensemble de bassins versants de tailles très différentes. Une seule étude présente des valeurs de DAR spatialisées aux Etats-Unis (Figure 17) : on observe un DAR très faible quasiment sur tous les bassins versants sauf quelques exceptions en pré-émergence, puis une augmentation du DAR en post-émergence à des vitesses inégales selon les bassins (Battaglin et al, 2003). Concernant les eaux souterraines, l'étude de Vonberg et al (2014) a mis en évidence des différences spatiales de tendances du DAR au sein d'un même aquifère, sans pouvoir plus le mettre en relation avec des caractéristiques du milieu.

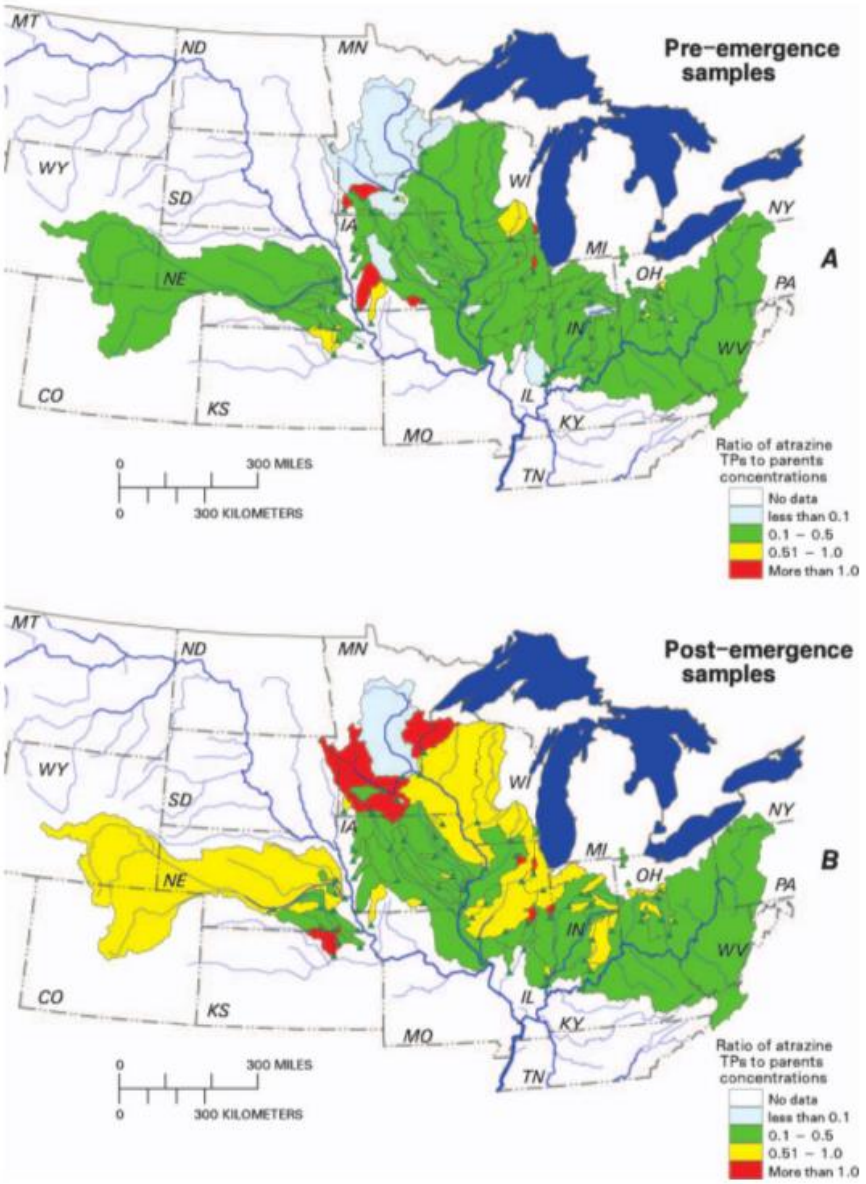


Figure 17 : Distribution spatiale du DAR pour des échantillons prélevés en pré-émergence et post-émergence du maïs (Battaglin et al, 2003)

2.3.1.2. Le ratio calculé pour d'autres substances actives

a. <u>Dans les eaux de surface</u>

Le calcul du ratio métabolite/substance active, largement effectué pour l'atrazine, a également été appliqué pour d'autres molécules dans le cadre d'études sur les eaux de surface. On observe pour celles-ci la même tendance observée pour l'atrazine : des ratios plus faibles en moyenne juste après l'application par rapport aux ratios en fin de saison (Battaglin et al, 2003 ; Meyer et al, 2007).

Les ordres de grandeur des ratios sont propres à chaque molécule : cela s'explique soit par des différences de caractéristiques des molécules et leurs métabolites, soit par une évolution des usages telle que des réductions de doses ou le remplacement par de nouvelles molécules (Battaglin et al, 2003). Par exemple, on voit sur la Figure 18 que le ratio de l'alachlore est très élevé, allant jusqu'à 1000, ce qui s'explique par le déclin de son usage juste avant l'étude et par la persistance de son métabolite dans le milieu. Le ratio de métolachlore est quant à lui plus élevé que

celui de l'atrazine, car la dégradation du métolachlore dans le sol est plus rapide que celle de l'atrazine, et que la concentration en métabolite du métolachlore reste stable au cours du temps.

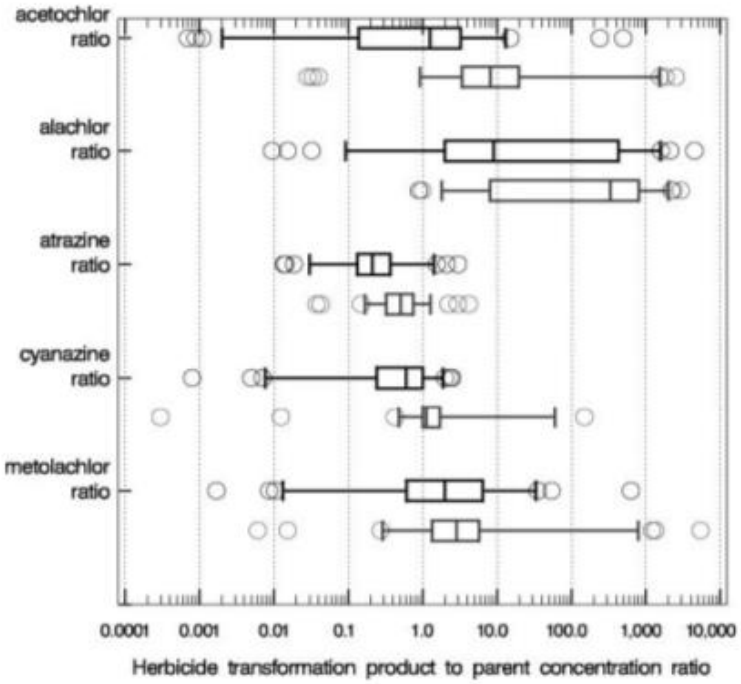


Figure 18 : Ratios de différents herbicides en pré-émergence et post-émergence (Battaglin et al, 2003)

Les mêmes observations ont pu être faites dans l'article (Meyer et al, 2007) : le ratio du métolachlore est plus élevé que ceux de l'atrazine et de l'isoxaflutole, étant donné sa dégradation plus rapide, la persistance de son métabolite et une voie de dégradation abiotique.

Enfin, un ratio plus faible pour la terbuthylazine par rapport au DAR serait dû à une plus faible dégradation de la terbuthylazine (Danskwardt, 1997).

Un seul article calculant le ratio pour la simazine a été recensé (Dubernet, 1997). On observe bien une évolution et des ordres de grandeurs assez proches de ceux du DAR sur une microparcelle n'ayant reçu que de la simazine en 1995 (Figure 19).

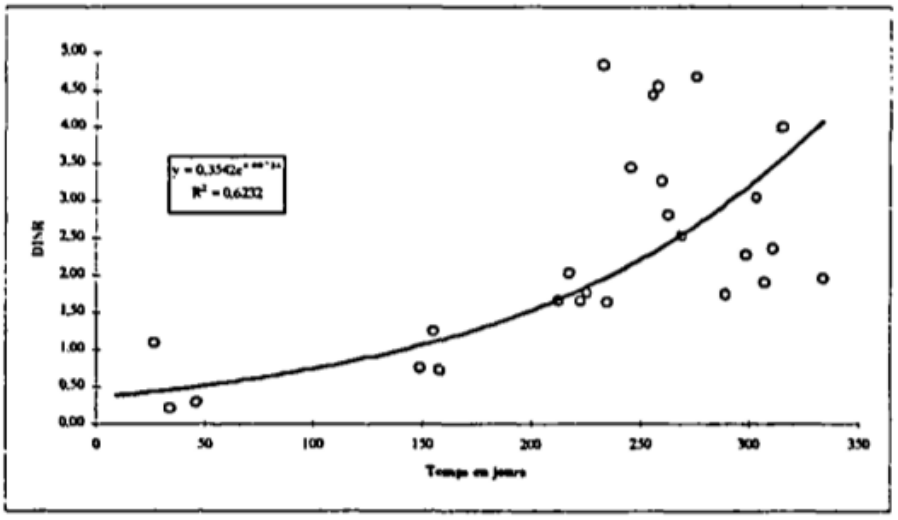


Figure 19 : Evolution du rapport DIA/simazine (Dubernet, 1997)

Pour compléter ces données issues de la bibliographie, et étudier les ratios pour d'autres substances actives, la base de données du Site Atelier Ardières-Morcille (SAAM) géré par Irstea a été utilisée pour calculer des ratios du diuron, du norflurazon et de la terbuthylazine. Il s'agit d'une source de données assez rare car les concentrations ont été suivies plusieurs années après leur interdiction.

Après interdiction du diuron en 2008, on ne détecte plus de pics importants de cette substance active, et la concentration en métabolite se stabilise à un niveau bas (Figure 20). Pour autant, on voit peu de différences entre les valeurs et variations du ratio DCPMU/diuron avant et après interdiction : le ratio reste majoritairement en-dessous de 1, avec des oscillations annuelles. On constate cependant une légère augmentation des minimums pris par le ratio après interdiction.

L'évolution du ratio desméthyl norflurazon/norflurazon est un peu différente : le ratio est quasiment toujours au-dessus de 1 après interdiction en 2003, et sa tendance est à la hausse, avec quelques variations dues aux fluctuations de la concentration en desméthyl-norflurazon, la concentration en norflurazon restant assez stable et faible (Figure 21).

Enfin, la terbuthylazine et son métabolite ont été moins suivis, notamment à partir de 2007, et certaines mesures sont inférieures à la limite de quantification (Figure 22). De ce fait, le nombre de ratios calculé est assez faible, voire très faible après 2007, et il est plus difficile de dégager une tendance. Il semble cependant que le ratio soit faible (inférieur à 1) en printemps/début d'été, et plus élevé en période hivernale.

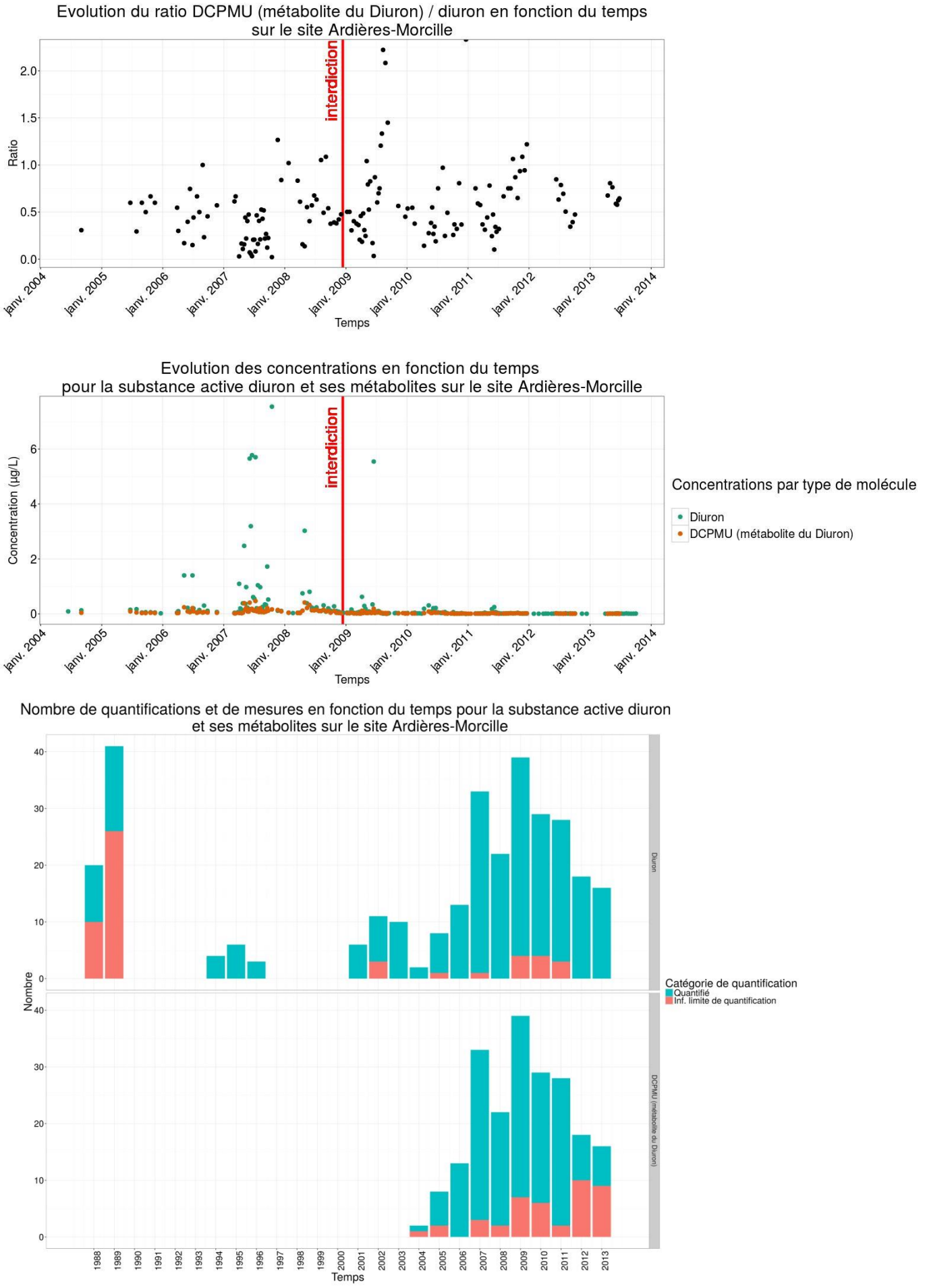


Figure 20 : Ratio, concentrations et nombre de mesures et quantifications du diuron sur le site Ardières-Morcille (Irstea, non publié)

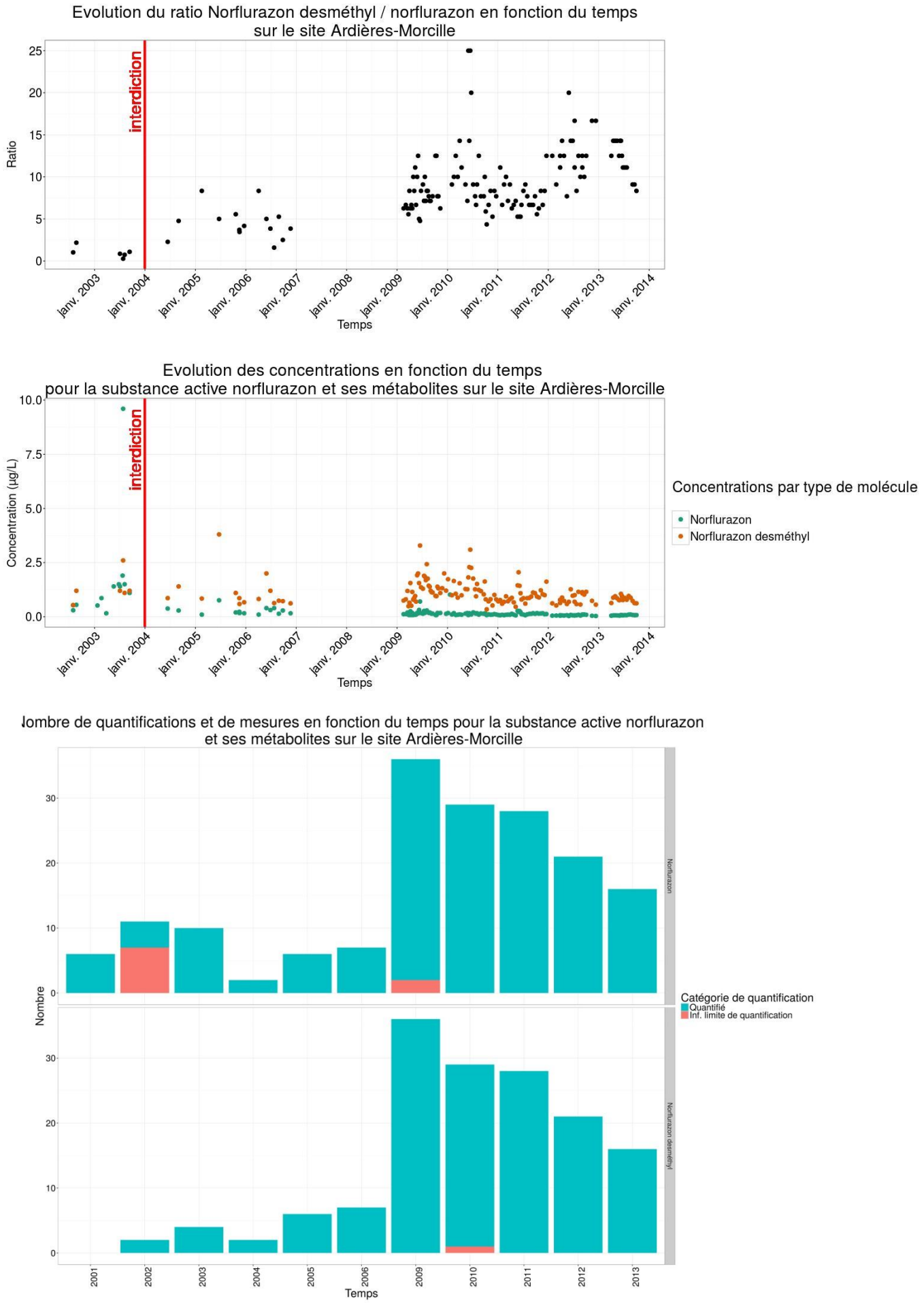


Figure 21 : Ratio, concentrations et nombre de mesures et quantifications du norflurazon sur le site Ardières-Morcille (Irstea, non publié)

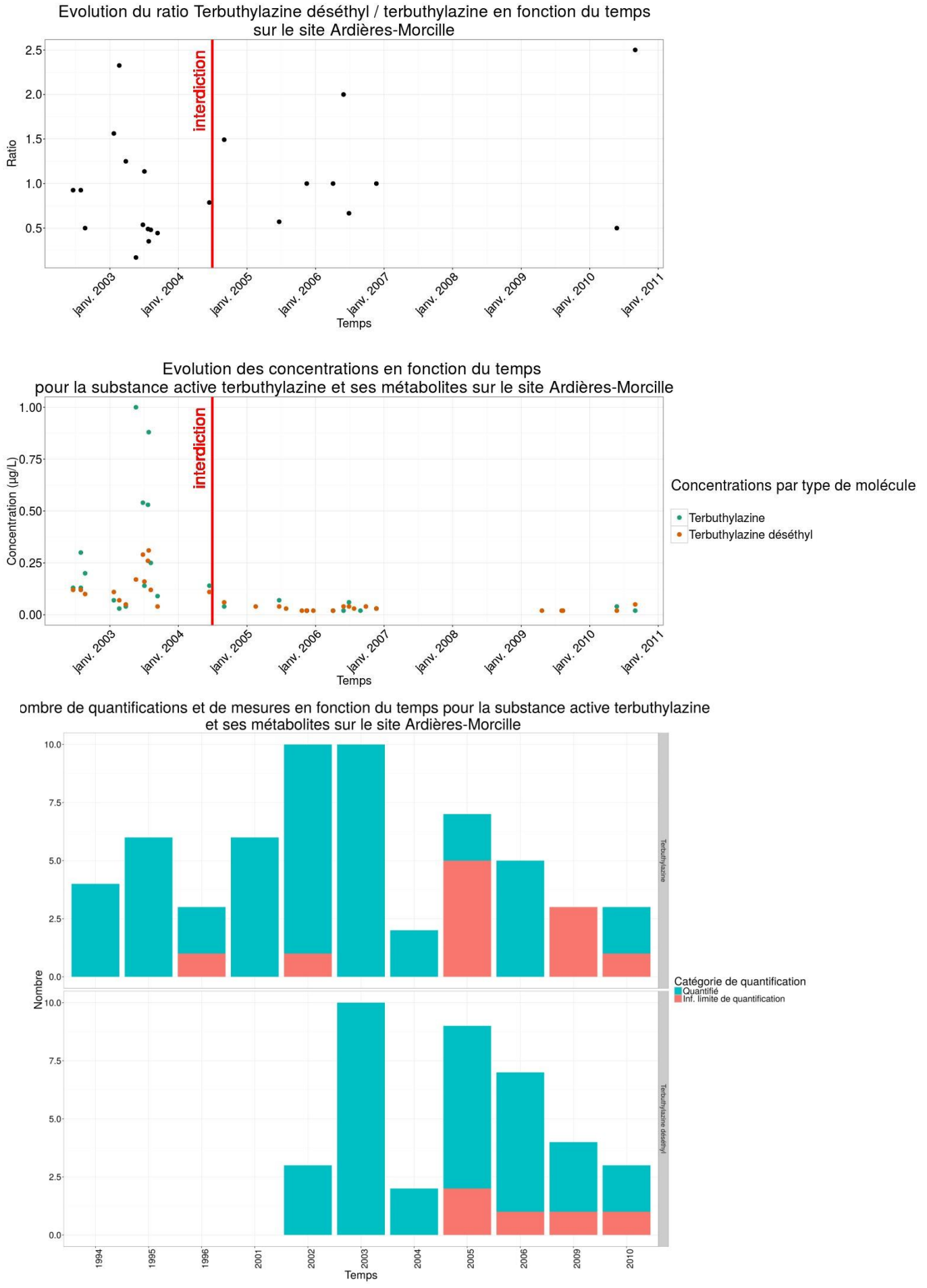
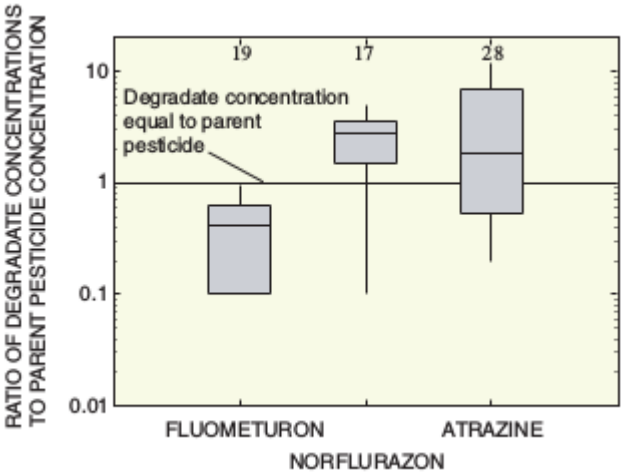


Figure 22 : Ratio, concentrations et nombre de mesures et quantifications de la terbuthylazine sur le site Ardières-Morcille (Irstea, non publié)

d. Dans les eaux souterraines :



Des ratios ont également été calculés pour les eaux souterraines, mais de manière très globale. (Kingsbury et al, 2003) ont calculé le ratio de norflurazon pour les 32 puits d'un aquifère du Mississippi, pour la période 2000-2001 : la majorité des valeurs se trouvent au-dessus de 1 (Figure 23).

Figure 23 : Boîtes à moustache du ratio pour le fluometuron, le norflurazon et l'atrazine (Kingsbury et al, 2003)

De même, les ratios de déséthyl-terbuthylazine/terbuthylazine calculés en Lombardie (Italie) par (Guzzella et al, 2006) à partir des concentrations moyennes sur la campagne 1999-2000 ont servi à identifier les cas de pollution ponctuelle et ceux de pollution diffuse. (Bozzo et al, 2013) ont fait le même type de calcul dans la même région sur la période 2005-2009 (toujours en période d'autorisation), également dans le but de distinguer pollution diffuse et ponctuelle.

2.3.2. Discussion sur les informations extraites de la bibliographie « ratio »

Le premier élément qui se dégage de cette recherche bibliographique est l'absence d'études portant précisément sur le sujet de l'interprétation du ratio en période d'interdiction d'une substance active. En effet, les objectifs des publications étudiées sont axés sur la qualification du type de pollution (ponctuelle/diffuse) et sur la dynamique du transfert des substances actives à l'échelle de bassins versants.

Aucune publication n'a donc permis de connaître les variations du ratio dans des situations où l'absence d'application est connue, ce qui constituerait des situations de référence pour l'interprétation des ratios.

On peut toutefois retenir quelques informations principales :

- Le ratio diminue fortement juste après application et a tendance à augmenter en s'éloignant de la date d'application.

- Le DAR peut rechuter en période automnale ou hivernale, lorsque des petits pics d'atrazine sont observés. A priori, il n'y aurait pas eu d'application d'atrazine à cette période car le maïs est désherbé au printemps, mais aucune information dans les articles étudiés ne permet de confirmer qu'il ne s'agit pas d'autres usages (désherbage de voirie, désherbage d'automne pour d'autres cultures,…).

- Les valeurs les plus faibles atteintes par le DAR lors des petits pics d'atrazine en-dehors de la période printanière sont souvent plus élevées que les valeurs prises par le DAR juste après les applications du printemps. Il est cependant difficile d'identifier une valeur seuil de DAR distinguant ces deux cas de figure.

- La diminution du DAR n'est pas forcément due à une augmentation de la concentration en SA : elle est aussi parfois observée lorsque la concentration en substance active est stable et lorsque la concentration en métabolite diminue.

Par ailleurs, il est difficile d'apprécier la variabilité des variations et des valeurs du ratio en fonction des tailles de bassin versant et des contextes pédo-climatiques, car ces paramètres sont souvent peu décrits et peu

comparables entre publications. De plus, lorsqu'une publication porte sur un ensemble de bassins versants de même contexte mais de tailles différentes, les résultats sont présentés de manière globalisée.

Enfin, cette analyse bibliographique nous informe que le ratio diffère selon les caractéristiques physico-chimiques des substances actives et de leurs métabolites. Néanmoins, les publications portant sur les substances actives étudiées autres que l'atrazine (simazine, terbuthylazine et norflurazon) sont très peu nombreuses et présentent des résultats très ponctuels ou très globalisés, qui renseignent assez peu sur les variations attendues des ratios, au moins en période d'autorisation. Aucune publication portant sur le ratio du diuron ou du terbuméton dans les eaux de profondeur ou de surface n'a été trouvé. D'après l'analyse des données recueillies sur les caractéristiques des métabolites, le calcul du ratio semble en tout cas avoir un sens pour le diuron et la terbuthylazine, c'est-à-dire que le métabolite a une demi-vie élevée et supérieure à celle de la substance active (Schottler et al, 1994).

2.3.3. Conclusion sur l' « approche ratio »

Etant donné le manque important d'informations sur le sujet, il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives sur les avantages et limites de l' « approche ratio » vis-à-vis de l'objectif de cette étude, c'est-à-dire l'identification d'applications récentes de substances actives interdites.

Le ratio permet, au moins pour l'atrazine, d'émettre l'hypothèse de récentes applications, surtout si des diminutions du ratio sont observées pendant la période d'application classique de la substance active en question. Cependant, il ne permet pas de l'affirmer. Son interprétation est indissociable de l'analyse des courbes de concentration en substance active pour vérifier le pic effectif de substance active au moment de la diminution du ratio.

De plus, une des limites pressenties de l'utilisation du ratio en période d'interdiction est le manque de points calculés pour le ratio, car avec la diminution des concentrations pendant cette période, le nombre de concentrations inférieures à la limite de quantification augmente, et il est nécessaire d'avoir les concentrations quantifiées à la fois de la substance active et du métabolite pour pouvoir calculer un ratio. C'est pourquoi il est important de rechercher des stations « à risque » également sur la base des niveaux de concentration en substance active.

Enfin, dans le cas attendu de concentrations faibles proches de la limite de quantification (LQ), le ratio est à interpréter de manière raisonnée, car cette proximité des concentrations à la LQ implique de fortes incertitudes.

2.4. Hypothèses émises sur les concentrations en substances actives interdites et connaissances disponibles

Le ratio métabolite(s)/substance active est une piste d'analyse des données de suivi de qualité de l'eau. Cependant, l'état de l'art à ce sujet ne permet pas de confirmer l'usage de ce ratio comme un indicateur discriminant les apports récents et anciens de substances actives interdites.

D'autres approches doivent donc être mobilisées parallèlement pour interpréter les chroniques de concentration, et notamment une approche spatiale basée sur les différences de milieu (pédologie, géologie, géochimie, climat). Cela permettrait d'évaluer d'autres hypothèses formulées pour l'existence de pics de substances interdites, suggérant notamment un relargage des stocks de substances actives appliquées avant interdiction.

Cette approche spatiale nécessite de connaître l'influence des caractéristiques du milieu sur le devenir des substances actives et leurs métabolites dans l'environnement. Les connaissances disponibles à ce sujet semblent toutefois assez restreintes, et sont synthétisées dans cette partie. À nouveau, les publications traitent majoritairement de l'atrazine.

2.4.1. Stockage des substances actives et métabolites dans le sol, et relargage

L'existence de stocks important dans les sols d'atrazine, sous forme extractible (adsorbée) et sous forme de résidus liés, a été démontré dans plusieurs études, et ceci bien après son interdiction ou son arrêt d'usage, de 8 à 22 ans après (Amalric et al, 2008 ; Guttierez et Baran, 2009 ; Jablonovski et al, 2009 ; Vonberg et al, 2014). Dans le cas du bassin de Brévilles, on relève un stock d'atrazine (1.4 kg pour 3000 ha) supérieur à celui de DEA (0.52 kg) ; des estimations théoriques indiquent que, dans la plupart des scénarios de relargage, la concentration en atrazine à l'entrée de la zone insaturée serait supérieure à 0,1µg/L (Amalric et al, 2008).

La fraction d'un stock d'atrazine qui pourrait être lixiviée, ainsi que les conditions de sa remobilisation, sont encore assez peu connues (Guttierez et Baran, 2009 ; Jablonowski et al, 2009). Néanmoins, des études ont montré le rôle de facteurs abiotiques (Hayar et al, 1997), notamment les cycles de dessication-réhydratation (Jablonovski et al, 2012), et le rôle de l'activité microbienne (Jablonovski et al, 2009) sur le relargage de résidus liés, les rendant bio-accessibles pour la dégradation. Par ailleurs, une étude présente l'influence des caractéristiques pédologiques de treize sols français différents sur l'adsorption et de la désorption de cinq substances actives, mettant en évidence l'effet majeur de la matière organique et du pH selon les types de pesticides (Boivin et al, 2005).

La dégradation des substances actives étudiées étant principalement biotique, tout au moins pour l'atrazine (Meyer et al, 2007) et la terbuthylazine (Bottoni et al, 2013), on peut s'attendre aussi à un effet de la matière organique sur la dégradation de ces molécules. Dousset et al (1996) n'ont cependant pas pu mettre cela en évidence, les demi-vies calculées de l'atrazine et de la terbuthylazine n'étant pas significativement différentes entre les trois types de sol dans leur étude de court-terme (45 jours). Jablonowski et al (2010) ont quant à eux montré que la capacité des populations microbiennes d'un sol à dégrader l'atrazine dépend de l'historique d'application de cette substance active sur ce sol.

2.4.2. Inertie dans les eaux souterraines et connexions avec les eaux de surface

Plusieurs études s'intéressent au suivi de la concentration en atrazine dans les eaux souterraines après son interdiction ou son arrêt d'usage, et visent à apporter des éléments hydrogéologiques explicatifs à ces observations (Morvan et al, 2006 ; Baran et al, 2008 ; Guttierez et Baran, 2009). Dans chacun des contextes étudiés, la concentration en atrazine est stable ou en légère décroissance, à un niveau de concentration relativement élevé (de l'ordre de 0.1µg/L), tandis que la concentration en DEA est supérieure à celle de l'atrazine (supérieure à 0.5µg/L) et plus variable en fonction du temps. Les auteurs expliquent ce maintien des niveaux de concentration par le temps de transfert long dans la zone insaturée, la faible diffusivité dans les aquifères étudiés, et le stockage supposé d'atrazine dans la zone insaturée également.

Dans le cas de Brévilles, une interaction entre eaux souterraines et eaux de surface existe, du fait de la source qui constitue l'exutoire de l'aquifère. Des interactions entre eaux souterraines et eaux de surface pourraient expliquer les concentrations parfois encore élevées dans les eaux de surface (sources, résurgences de karst, nappe

alluviale,…).

Des niveaux de concentration élevés pour l'atrazine et d'autres substances actives interdites dans les eaux souterraines ont également été relevés dans d'autres études et pays : atrazine en Italie (Bottoni et al, 2013), en Espagne (Kock-Schulmeyer et al, 2014) et en Allemagne (Vonberg et al, 2014), terbuméton en France (Boudesoque et al, 2006).

2.5. Conclusion de la synthèse bibliographique

Cette synthèse bibliographique a permis de constater plusieurs choses :

- L'absence d'étude ayant eu le même objectif de distinguer apport récent et apport ancien pour les substances actives étudiées
- L'absence d'étude sur l'évolution sur le long terme des concentrations de ces substances actives dans les eaux de surface après arrêt certain de leur application
- Le manque important de données sur les caractéristiques des métabolites
- Le manque de connaissances sur les conditions du relargage des substances actives et de leurs métabolites dans le milieu sur le long terme.

Malgré cela, les articles analysés apportent une quantité d'informations qui sera utile pour l'analyse des données de suivi de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, notamment sur les évolutions et ordres de grandeur du ratio avant interdiction, ou après pour certains cas particuliers, ainsi que sur les ordres de grandeur de concentrations de substances actives interdites dans d'autres contextes.

3. Analyse des données et formalisation des différentes situations rencontrées

3.1. Traitement des données de concentration en pesticides

La démarche méthodologique pour le traitement des données a déjà été décrite au §1.3. Le traitement des données a été principalement réalisé avec le logiciel R, avec une utilisation ponctuelle d'outils SIG lorsque cela s'y prêtait.

3.1.1. Prétraitement des données

La base de données exploitée pour l'étude regroupe toutes les données acquises sous maîtrise d'ouvrage de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse (AERMC) entre 1988 et mai 2016 pour les huit substances actives retenues dans le projet et leurs métabolites, ce qui représente **25 molécules** au total, sans aucun métabolite suivi pour l'oxadixyl (Tableau 9). Il s'agit des données des stations du Réseau National de Bassin (RNB) gérées par l'AERMC avant 2007, puis des données issues du programme de surveillance à partir de 2007. Les données de réseaux spécifiques (Conseils Départementaux, DREAL, DRAAF,…) n'ont pas été incluses dans l'étude, de manière à avoir un jeu de données acquises de manière homogène. Cette base de données comprend au total **609 915 mesures**, toutes substances et métabolites confondus, pour **855 stations** et **6695 couples {station-molécule}.**

3.1.1.1. Nettoyage de la base de données

Avant toute utilisation de la base de données, une vérification de l'absence de doublons a été menée. Cette

analyse a d'abord permis de vérifier qu'aucun doublon de lignes totalement identiques n'est présent dans la base de données.

On relève toutefois 756 couples et 44 triplets de mesures qui ont chacun en commun la station, la date de mesure et la molécule mesurée, soit 800 **groupes de mesures** (1644 lignes dans la base de données). Ils sont répartis sur 54 stations, sur la période 2008-2016, et concernent 22 molécules sur les 25 étudiées. Il s'agit donc de doublons ou triplets assez diffus dans la base de données.

Après application de choix détaillés en Annexe 1, on obtient finalement une base de données avec **609 071 observations uniques** pour la combinaison station/molécule/jour de prélèvement.

3.1.1.2. Prise en compte des cas de non-quantification

Le champ « codremarq » de la base de données est un code permettant de distinguer trois cas :

- La molécule est quantifiée.
- La molécule est détectée mais n'est pas quantifiée (cas minoritaire : 4041 données, soit 0.6% des données de la base totale)
- La molécule n'est ni quantifiée, ni détectée (cas majoritaire : 92.7 % des données de la base totale).

Le choix a été fait de ne retenir que deux catégories, « quantifiée » et « non quantifiée », en regroupant les deux derniers cas ci-dessus, car l'information « détectée mais non quantifiée » n'a été bancarisée que sur une courte période (2005-2009), et de fortes incertitudes sont associées à cette catégorie.

Afin de faire apparaître les cas de non-quantification et de les distinguer des cas d'absence de mesure sur les graphiques de concentration uniquement, une nouvelle valeur pour le champ « valeur_mesure_physique » a été attribuée aux mesures non quantifiées : c'est la valeur (LQ/2) qui a été retenue.

3.1.1.3. Calcul du ratio métabolite/substance active

A partir des types de ratios métabolite(s)/substance active inventoriés dans la bibliographie (un métabolite ou plusieurs pris en compte, concentrations massiques ou molaires, dénominateur avec la concentration en substance active ou la somme des concentrations en substance active et métabolite(s), ratio pour chaque mesure ou ratio des moyennes des concentrations,…), la méthode de calcul du ratio retenue pour cette étude est la suivante :

- Seule la concentration du 1er métabolite (au sens du classement des métabolites décrit dans le Tableau 10) de la substance active est intégrée au calcul du ratio, car c'est ce qui est le plus fréquemment retrouvé dans la bibliographie.
- Le ratio « métabolite/substance active » calculé est le quotient de deux concentrations massiques, car on s'intéresse aux variations temporelles du ratio, et non à ses valeurs (au-dessus/en-dessous de 1).
- Un ratio est calculé pour chaque date et chaque station où la substance active et son 1er métabolite sont mesurés conjointement. On dénombre ainsi 198 470 couples de mesures, sur les 286 493 mesures de substances actives, le nombre de mesures des 1ers métabolites étant le facteur limitant.
- Selon la quantification ou non de la substance active (SA) et de son 1er métabolite pour une date et une station donnée, on distingue quatre cas, qui impliquent chacun un calcul différent du ratio, en faisant appel à la LQ si nécessaire (code couleur du tableau repris dans les graphes traitant du ratio) : ces cas sont détaillés dans le Tableau 9.

Cas n°	Substance active	1er métabolite	Calcul du ratio	Nombre de couples {station-date} dans ce cas
1	Quantifiée	Quantifié	(Concentration massique du 1er métabolite) / (Concentration massique de la SA)	8771
2	Quantifiée	Non quantifié	(LQ du 1er métabolite) / (Concentration massique de la SA)	6370
3	Non quantifiée	Quantifié	(Concentration massique du 1er métabolite) / (LQ de la SA)	8021
4	Non quantifiée	Non quantifié	Aucun ratio calculé	175308

Tableau 9 : Distinction de quatre cas pour le calcul du ratio métabolite/substance active

Dans le cas n°2, le ratio ainsi calculé correspond en fait à une valeur « plafond » : le ratio « réel » est compris entre 0 et cette valeur. De façon réciproque, le ratio calculé dans le cas n°3 correspond à une valeur « plancher » : le ratio « réel » est compris entre cette valeur et l'infini. Dans les deux cas, il s'agit bien de la LQ qui est utilisée pour calculer le ratio, et non la LQ/2 qui est uniquement utilisée sur les graphes de concentration pour faire apparaître les mesures non quantifiées (cf §3.1.1.2).

On remarque que le nombre de ratios « vrais » (cas n°1) est presque négligeable si on le compare au nombre de ratios non calculés (cas n°4) : il y a une quantité très importante de données dont on ne peut tirer d'information sur la dynamique métabolite/substance active.

3.1.2. Description globale des données

Le Tableau 10 ci-dessous présente toutes les molécules incluses dans la base de données exploitée pour l'étude et la codification associée (« sa », « m1 »-« m6 »)[2]. Sur chaque ligne, on peut lire le classement des métabolites affecté à chaque substance active, réalisé de façon à avoir le métabolite le plus utilisé dans la littérature scientifique pour calculer le ratio placé en « m1 ». Il ne s'agit pas forcément du 1er métabolite dans l'ordre de dégradation, comme dans le cas de la déséthyl-terbuthylazine, qui est issue d'une voie de dégradation parallèle avec celle de l'hydroxy-terbuthylazine. Les autres métabolites ont été classés de manière arbitraire selon leur année de début de suivi. Cette classification et le code couleurs associé est valable pour tous les graphiques de ce rapport.

On remarque un début de suivi tardif pour un bon nombre de métabolites, notamment les molécules m2 à m6 ont toutes été suivies après l'interdiction de leur substance active, excepté le m2 de l'atrazine. On note également que trois métabolites sont communs à l'atrazine et la simazine : l'atrazine déisopropyl (DIA), l'atrazine déséthyl-déisopropyl (DDA) et l'atrazine déisopropyl-2-hydroxy (HDIA).

[2] « sa » pour substance active ; « $m_{1 \text{ à } n}$ » pour métabolite 1 à n.

Type de molécule (année de début de suivi en AERMC)						
sa	m1	m2	m3	m4	m5	m6
Atrazine (1988)	Atrazine déséthyl (1988)	Atrazine déisopropyl = **DIA** (1992)	Atrazine 2 hydroxy = **HA** (2005)	Atrazine déséthyl déïsopropyl = **DDA** (2008)	2-hydroxy-desethyl-Atrazine (2014)	s-Triazin-2-ol-4-amino-6-(ethylamino)- / autre nom : Atrazine déisopropyl-2-hydroxy = **HDIA**) (2014)
Simazine (1988)	Atrazine déisopropyl = **DIA** (1992)	Simazine hydroxy (2005)	Atrazine déséthyl déisopropyl = **DDA** (2008)	s-Triazin-2-ol-4-amino-6-(ethylamino)- / autre nom : Atrazine déisopropyl-2-hydroxy = **HDIA**) (2014)		
Terbuthylazine (1988)	Terbuthylazine déséthyl (1988)	Terbuthylazine hydroxy (2005)	Desethylterbutylazine -2-hydroxy (2014)			
Diuron (1988)	DCPMU (2004)					
Terbuméton (1997)	Déséthyl-terbuméthon (2014)					
Norflurazon (1995)	Norflurazon desméthyl (2001)					
Glyphosate (2001)	AMPA (2001)					
Oxadixyl (1988)						

Tableau 10 : Codification des molécules présentes dans la base de données

3.1.2.1. Variation du nombre de prélèvements au cours du temps

Bien que la base de données rassemble toutes les mesures des molécules étudiées sur la période 1988-2016, seule la période 1999-2016 est tracée dans les graphes de cette étude, d'abord pour une raison de lisibilité des graphes. De plus, comme on peut le voir sur la Figure 24, le nombre de prélèvements pour chaque substance active est très faible avant 1999, comparativement à la période 1999-2016 (et d'autant plus faible pour les métabolites, dont le début du suivi est souvent plus tardif que la substance active, cf Tableau 10).

Au sein de la période 1999-2016, on observe deux périodes homogènes du point de vue du nombre de prélèvements : ils sont encore peu nombreux entre 1999 et 2006 (moins de 1000 prélèvements/an sur toute l'AERMC), puis leur nombre augmente subitement en 2006 pour se stabiliser autour de 3000 prélèvements/an en 2015. Des différences s'observent entre substances actives sur la période 2006-2009. Toutefois, atrazine, simazine et diuron suivent la même évolution du nombre de prélèvements et sont les plus suivis sur cette période.

Les programmes analytiques mis en œuvre expliquent ces différences, avec :

- des substances suivies au titre de l'évaluation de l'état chimique de la DCE pour les eaux de surface et au titre des suivis pesticides ;
- des substances suivies exclusivement au titre des suivis pesticides ;
- des analyses d'opportunité (substance non imposée par l'agence mais analyse réalisée par les laboratoires).

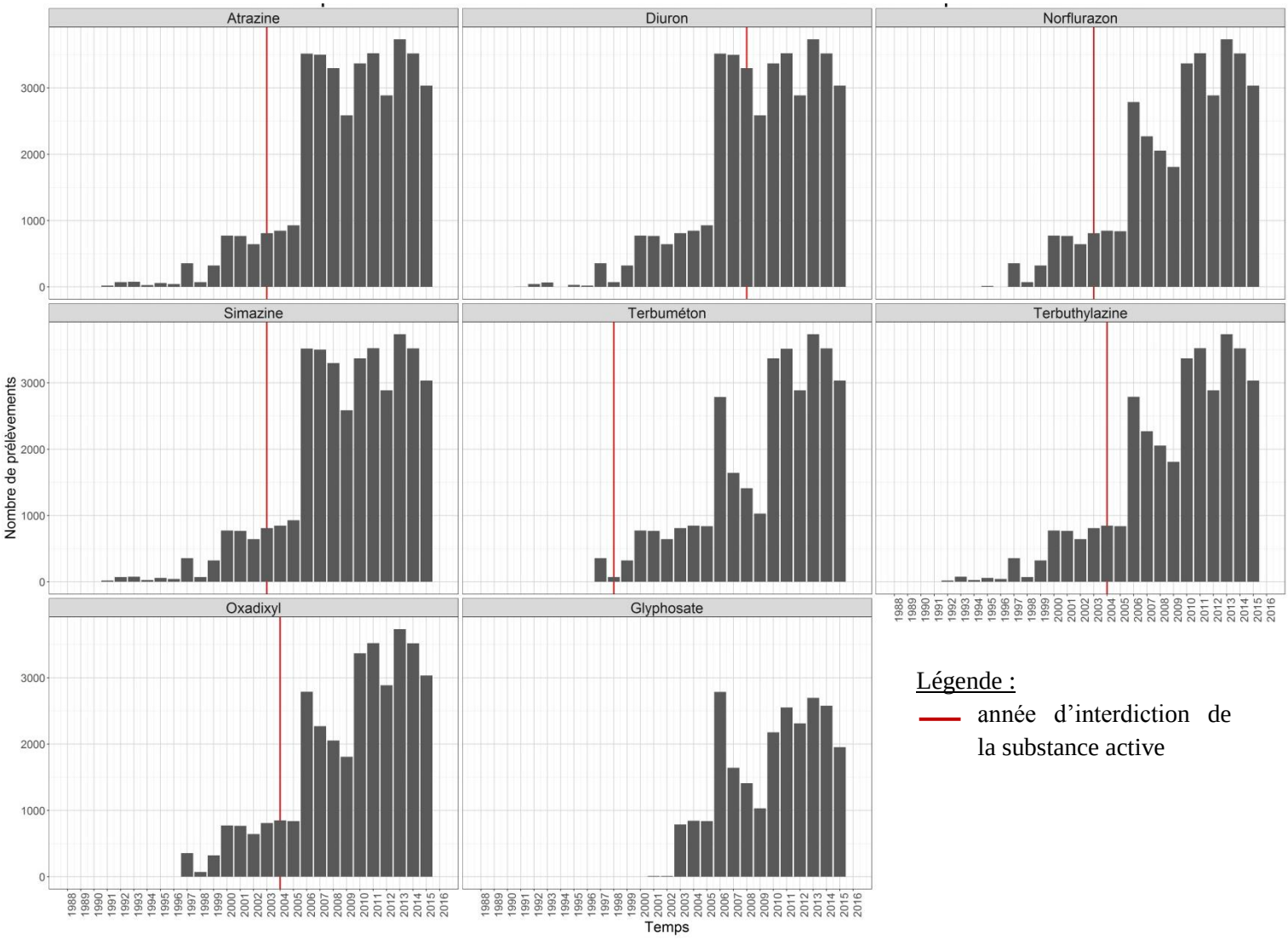


Figure 24 : Evolution du nombre de mesures des substances actives dans les prélèvements d'eau au cours du temps (toute l'AERMC)

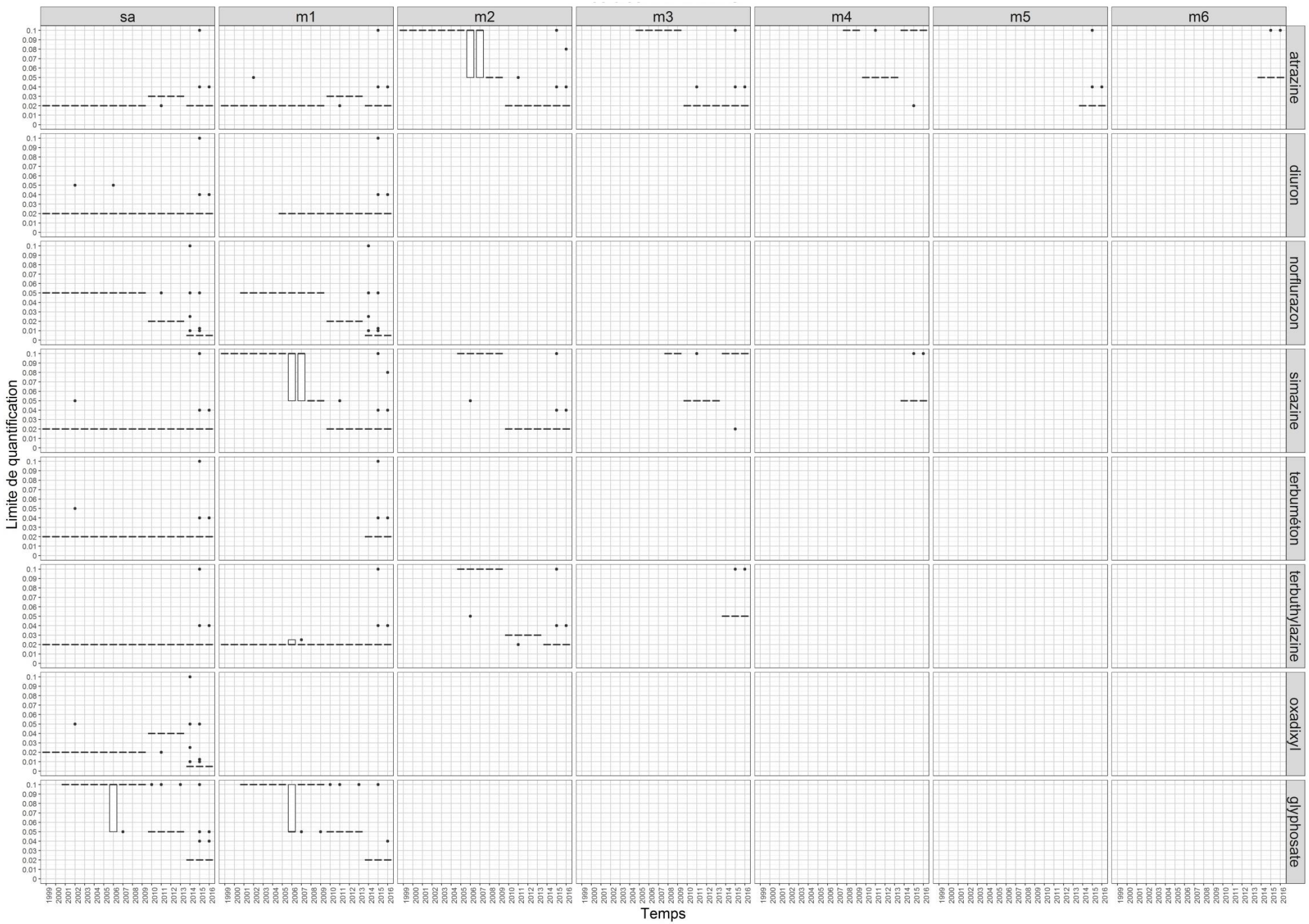


Figure 25 : Boîtes à moustaches des limites de quantification des différentes molécules analysées en fonction du temps (toute l'AERMC)

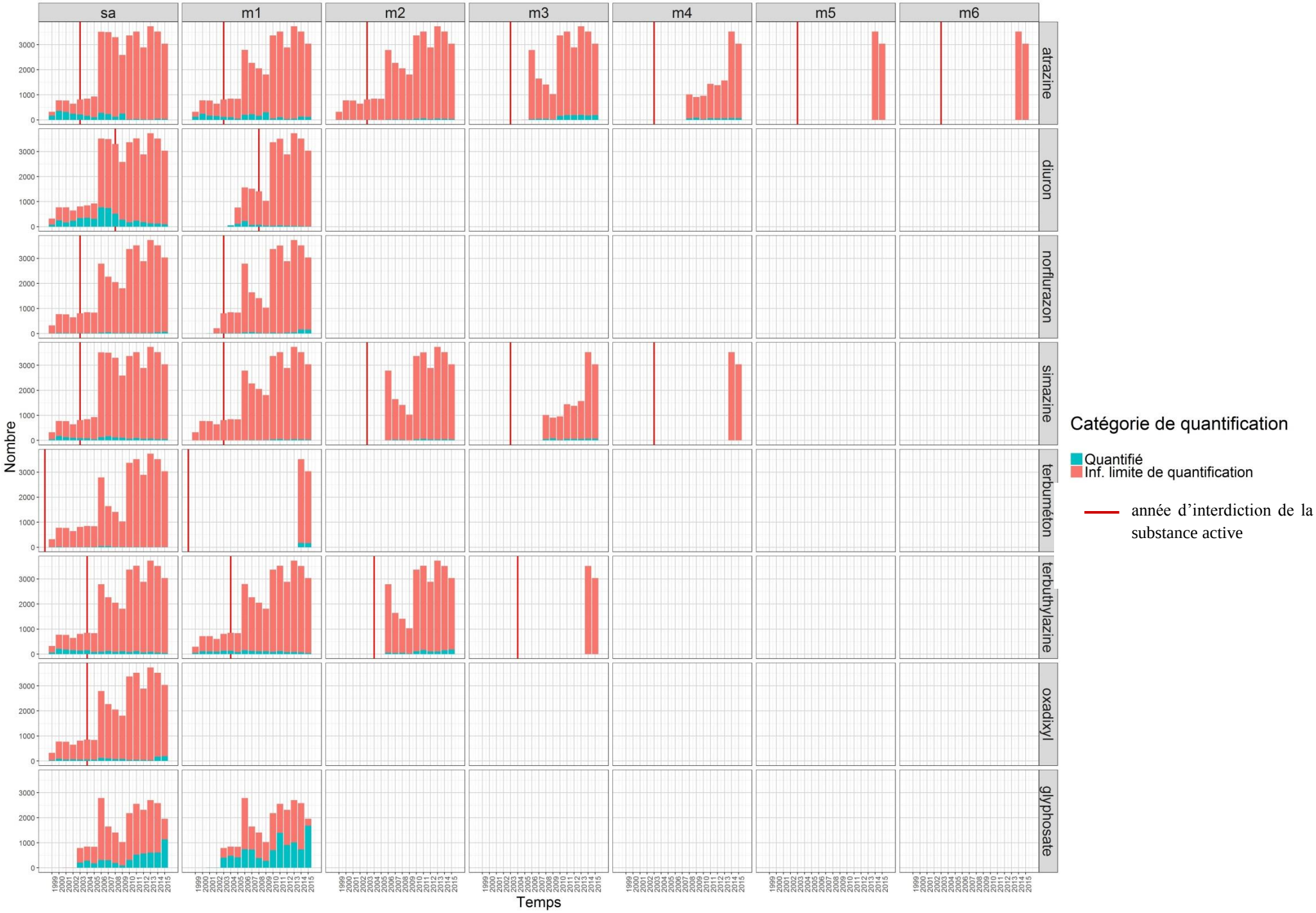


Figure 26 : Nombre total de mesures de chaque molécule et de données quantifiées en fonction du temps (toute l'AERMC)

3.1.2.2. Variations des limites de quantification au cours du temps

Avant d'analyser des chroniques de concentrations, il est utile de connaître les variations des limites de quantification sur la période étudiée (1999-2016). La Figure 25 permet de relever plusieurs informations :

- Les boîtes à moustaches, pour la plupart très compactées et se réduisant à des lignes, reflètent la variabilité quasi-nulle des LQ pour chaque année. Les points isolés au-dessus ou en-dessous de certaines boîtes à moustaches correspondent quant à eux à des valeurs de LQ particulières pour certaines stations.
- La limite de quantification de chacune des substances actives n'a pas varié au cours de la période, ou très peu (+0,01µg/L pour la LQ de l'atrazine entre 2010 et 2013), exceptées la LQ du norflurazon, qui a diminué deux fois (de 0,05 à 0,02 µg/L en 2010, puis jusqu'à 0,005 µg/L en 2013), la LQ de l'oxadixyl, qui a augmenté de 0,02 à 0,04 µg/L en 2010, puis a chuté à 0,005 µg/L en 2013.
- La LQ est restée relativement stable pour quelques métabolites (la déséthyl-atrazine, m1 de l'atrazine, le DCPMU, m1 du diuron, et la déséthyl-terbuthylazine, m1 de la terbuthylazine). Pour les autres métabolites, la LQ présente de fortes variations, le plus souvent entre 0,1 et 0,02 µg/L, avec parfois un palier intermédiaire à 0,05 µg/L, les années charnières étant 2006-2007, 2009-2010 et 2013-2014.
- Les valeurs et variations des LQ sont globalement les mêmes pour chaque couple {substance active – métabolite m1}, excepté pour la simazine et son 1er métabolite (déisopropyl-atrazine), qui présentent des limites de quantification différentes jusqu'en 2010.

Ces variations peuvent s'expliquer par un changement de laboratoire lors d'un renouvellement de marché public (tous les 4 ans), qui entraîne a fortiori des changements de LQ : en particulier, le LDA 26 avait la responsabilité des analyses de micropolluants dans les cours d'eau entre 2006 et 2009 ; depuis 2010, ces analyses sont confiées à CARSO. Un changement de LQ peut aussi apparaître en cours de marché, les laboratoires mettant à disposition de leurs clients les méthodes les plus récentes avec l'utilisation d'équipements plus performants, si celles-ci ne modifient pas le prix des analyses.

Outre les variations de limites de quantification, il est important de garder à l'esprit les incertitudes associées aux valeurs de LQ jusqu'en 2008. En effet, les limites de quantification n'étaient pas renseignées sur les analyses d'eau fournies par les laboratoires, qui étaient sous format papier jusqu'à cette année. Une valeur de référence était alors renseignée « à la main » pour le champ « limite de quantification », mais il est possible qu'il y ait eu des écarts entre valeurs de référence et limites de quantification réellement pratiquées par les laboratoires.

3.1.2.3. Données à l'échelle du bassin RMed

a. Quantification des mesures :

Sur la Figure 26, on peut voir une stabilisation du nombre de quantifications pour la plupart des substances actives, voire une augmentation des quantifications pour l'oxadixyl en 2014 (lié à la forte diminution de la LQ citée au §3.1.2.2). Les quantifications des métabolites sont également assez stables, pour un nombre de mesures qui suit globalement celui de la substance active, excepté pour le diuron et le terbuméton. Que ce soit pour les substances actives ou les métabolites, le taux de quantification à l'échelle du bassin RMed est néanmoins très faible. Les limites de quantification ne peuvent de manière générale avoir eu d'effet sur ces tendances, car elles ont peu varié voire pas du tout sur la période étudiée (cf §3.1.2.2).

b. Concentrations des substances actives et métabolites

Afin d'avoir une vue globale des niveaux de contamination à l'échelle de l'AERMC sans pour autant obtenir un nuage de points illisible, la courbe enveloppe des concentrations est tracée pour chaque substance active et métabolite (Figure 27), de manière analogue à la méthode d'interprétation des données décrite par Gauroy et al (2012). Il s'agit du calcul du 90ème centile des données pour chaque quinzaine de jours de la période 1999-2016. La concentration maximale en substance active, tracée en gris, rend compte de l'amplitude des valeurs prise par les 10% de valeurs supérieures, et donne un ordre de grandeur des valeurs extrêmes prises avant et après interdiction pour chaque molécule.

Une échelle log10 pour les concentrations rend possible la lecture de toutes les données, qui présentent une amplitude de valeurs très importante entre les périodes avant (maximum élevés) et après interdiction (90èmes centiles très faibles). L'année d'interdiction de la substance active est matérialisée par une ligne verticale rouge sur les graphiques.

Pour rappel, ces graphiques intègrent toutes les mesures réalisées sur le bassin RMed et sur la période étudiée, y compris les mesures non quantifiées remplacées par la valeur (LQ/2), qui ont compté dans le calcul du 90ème centile (cf 3.1.1.2). Des périodes sans aucune quantification de la molécule sont donc matérialisées par des lignes horizontales, et certaines variations de LQ sont ainsi visibles et repérables par des « marches d'escalier ».

Le Tableau 11 rassemble des ordres de grandeurs de concentrations en substance active relevés sur la Figure 27. Plusieurs éléments sont à relever sur cette figure :

- Le terbuméton a toujours présenté une faible contamination (90ème centiles et max) : l'utilisation du terbuméton comme substance « marqueur » d'usages anciens est donc peu pertinente pour cette étude.
- Le norflurazon, quant à lui, a présenté des niveaux de contamination élevés avant interdiction pour ce qui est des concentrations maximales (pics entre 0.3 et 8 µg/L). Mais cette contamination a dû être restreinte à un faible nombre de stations, car la courbe des 90èmes centiles ne présente que deux très faibles pics, inférieurs à 0.05 µg/L, les mesures n'étant pas quantifiées le reste du temps.
- Pour les autres substances interdites, les maxima atteints par les SA avant interdiction sont très variables d'une SA à l'autre : élevés pour le diuron et la terbutylazine, moindres pour l'atrazine, la simazine et l'oxadixyl.
- Il y a globalement un rapport de 1 à 10 entre les valeurs des pics des 90èmes centiles et des pics des maxima avant interdiction pour ces substances, sauf pour l'atrazine où l'écart est plus faible. Par conséquent, les 90èmes centiles de la terbuthylazine, de l'atrazine et du diuron étaient également largement au-dessus de la norme 0.1 µg/L avant leur interdiction, tandis que les 90èmes centiles de la simazine et de l'oxadixyl étaient le plus souvent en-dessous de 0,1µg/L.
- Après interdiction, on constate un écartement important entre les courbes des 90èmes centiles et des maximas de la concentration en substance active, du fait de la diminution des 90èmes centiles et de la stabilité globale des maxima. La diminution des 90èmes centiles va même jusqu'à se stabiliser au niveau du plateau (LQ/2) pour l'atrazine et la terbuthylazine à partir de 2010, de même que la simazine apparaît seulement lors de trois faibles pics très proches de la LQ après cette année, les mesures étant non quantifiées le reste du temps. Cet écart entre concentrations maximales et 90ème centiles reflète le maintien d'une contamination récurrente en substances actives interdites sur un faible nombre de stations pour chacune des substances.
- De manière générale, le 90ème centile du 1er métabolite suit la tendance décroissante du 90ème centile de la substance active après interdiction. Le positionnement de ces deux courbes l'une par rapport à l'autre dépend de chaque substance active : les pics de déséthyl-atrazine (m1 atrazine) petit à petit égalisent voire

dépassent les pics d'atrazine, de même que les pics de déséthyl-terbuthylazine (m1 terbuthylazine) égalisent ceux de terbuthylazine, tandis qu'aucun pic de DCPMU (m1 diuron) n'est détecté après 2010. Sur la période 2010-2013, les LQ de l'atrazine et de la déséthyl-atrazine sont passées de 0.02 à 0.03µg/L, ce qui suffit à ne plus pouvoir distinguer les évolutions de chacun des 90èmes centiles, les pics de ces deux molécules étant de l'ordre de 0.02 µg/L (très proches de la LQ donc) entre 2006 et 2010. Cependant, après 2013, on voit apparaître trois pics de déséthyl-atrazine, très proches de la LQ, tandis que l'atrazine reste à LQ/2. Pour la simazine, il est difficile de connaître la relation entre les deux courbes (substance active et 1er métabolite), car jusqu'en 2010, la LQ de la déisopropyl-atrazine (m1 simazine) a été bien supérieure à celle de la simazine. Après 2010, le 90ème centile de la déisopropyl-atrazine reste en-dessous de la LQ, sauf un pic en 2011 synchrone avec un pic du 90ème centile de la simazine, mais à nouveau très proche de la LQ.

Substance active	Intervalle de valeurs des pics avant interdiction (c° max)	Ordre de grandeur des pics les plus fréquents avant interdiction (c° max)
Oxadixyl	0.05 à 1 µg/L	0.3 µg/L
Simazine	0.2 à 18 µg/L	0.6 µg/L
Atrazine	0.7 à 6 µg/L	2 µg/L
Terbuthylazine	1 à 10 µg/L	4 µg/L
Diuron	1 à 11 µg/L	5 µg/L

Tableau 11 : Ordre de grandeur des concentrations maximales en substance active (toute l'AERMC)

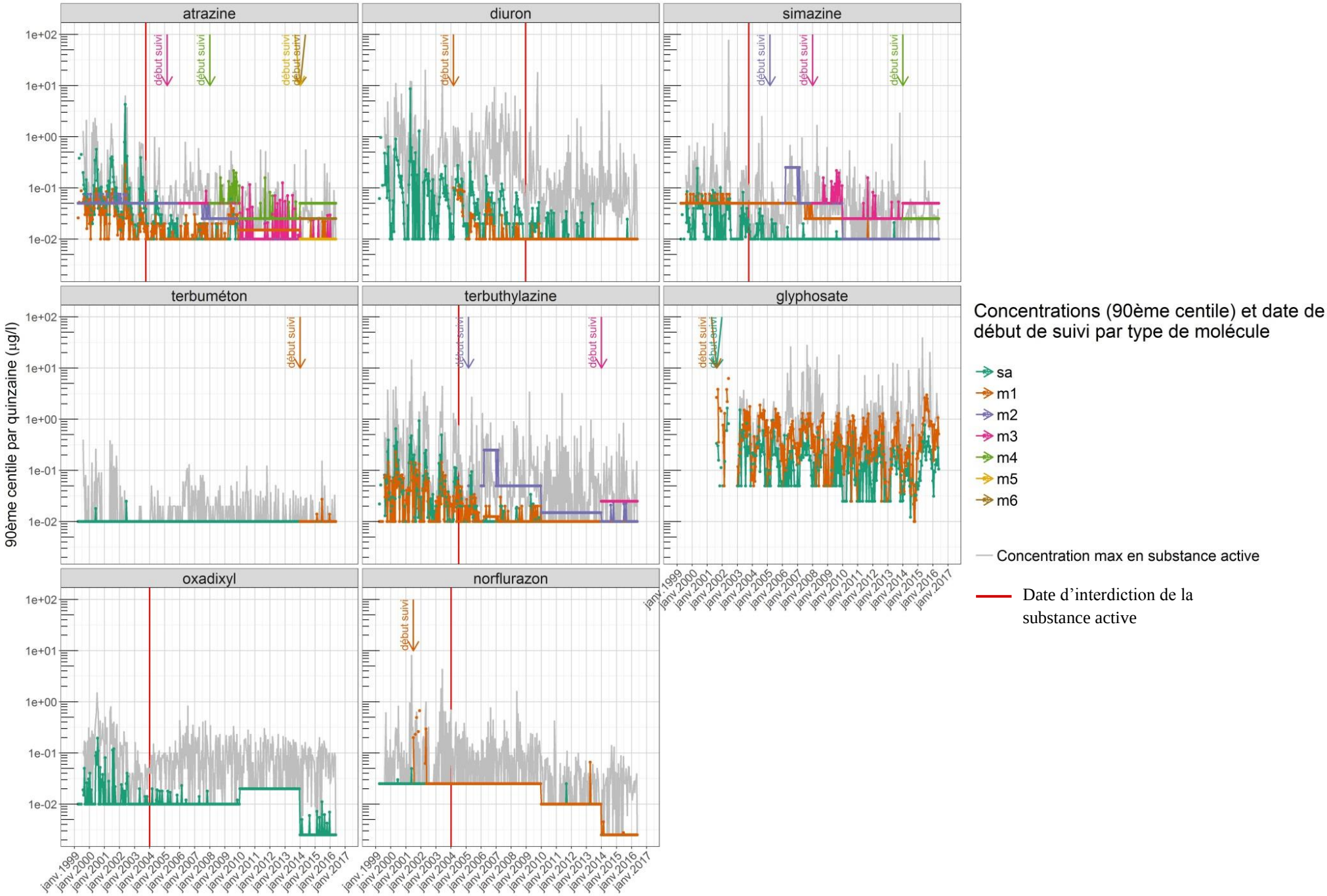


Figure 27 : Evolution du 90ème centile des concentrations des substances actives et métabolites en fonction du temps (toute l'AERMC)

- Pour les trois triazines étudiées, on dispose également de données sur deux (terbuthylazine), trois (simazine) et cinq (atrazine) autres métabolites. Pour rappel, trois métabolites sont communs à l'atrazine et la simazine :

    - Déisopropyl-atrazine (DIA) : **m2 atrazine** = **m1 simazine**
    - Atrazine déséthyl-déisopropyl (DDA) : **m4 atrazine** = **m3 simazine**
    - Atrazine-déisopropyl-2-hydroxy (HDIA) : **m6 atrazine** = **m4 simazine**

  Parmi ceux-ci, la DDA est retrouvée depuis le début de son suivi en 2008 jusqu'en 2014 à des niveaux de contamination bien supérieurs (maximum à 0.2 µg/L) à ceux de l'atrazine, la simazine, la déséthyl-atrazine, la DIA et la simazine-hydroxy. Après 2014, la LQ de la DDA remonte à 0.1 µg/L, ce qui masque potentiellement de nouveaux pics. Cette observation pose la question de la pertinence de n'intégrer que le 1er métabolite dans le calcul du ratio, étant donné la disparition précoce du 1er métabolite par rapport aux autres métabolites. Le calcul de ratios intégrant l'ensemble des métabolites d'une substance active donnée est envisageable, mais l'origine double de la DDA rendrait cependant difficile l'interprétation des ratios de l'atrazine et de la simazine, à moins que les usages des deux substances actives soient bien distincts spatialement. Pour la présente étude, c'est bien le ratio 1er métabolite/substance active qui a été calculé.

  L'hydroxy-atrazine (m3 atrazine) présente également des pics fréquents compris entre 0.05 et 0.1 µg/L sur la période 2010-2013, qui étaient potentiellement masqués par la LQ à 0.1 µg/L avant 2010, et ainsi que des pics très proches de la LQ (0.02 µg/L) entre 2014 et 2016.

  La terbuthylazine-hydroxy n'est quant à elle pas comparable à la terbuthylazine et déséthyl-terbuthylazine jusqu'en 2014 car elle est mesurée avec des LQ trop élevées par rapport aux pics de ces deux molécules, mais la terbuthylazine hydroxy présente quelques pics en 2014 et 2015.

  Les trois métabolites non encore cités et suivis depuis 2014 (2-hydroxy-déséthyl-atrazine, HDIA et déséthyl-terbuthylazine-2-hydroxy) présentent des 90èmes centiles au niveau de la LQ/2, mais les LQ du HDIA et du m3 terbuthylazine (déséthyl-terbuthylazine-2-hydroxy) sont encore assez élevées (0.05 µg/L) par rapport aux pics des autres métabolites.

On retient donc plusieurs informations de cette analyse :

- Toutes les substances actives ayant présenté de forts niveaux de contamination à l'époque de leur autorisation (atrazine, diuron, terbuthylazine ; dans une moindre mesure la simazine et l'oxadixyl) ont aujourd'hui totalement ou quasiment disparu dans la grande majorité des stations de mesure.
- Les métabolites de ces substances actives, s'ils ont pour certains été quantifiés sur la période d'étude, sont tous aujourd'hui très peu voire plus quantifiés à l'échelle du bassin.
- Les courbes des concentrations maximales des substances actives montrent qu'une contamination importante persiste sur certaines stations, qui seront étudiées dans la suite de cette étude.

c. Ratio métabolite/substance active

L'étude du ratio à l'échelle du bassin présente l'intérêt de donner des ordres de grandeur du ratio pour chaque substance active et des tendances d'évolution différentes de ce ratio entre substances. Cependant, des limites à cela existent et découlent des observations faites précédemment sur la Figure 27 : la quasi-disparition de la substance active et/ou du 1er métabolite dans la majeure partie des stations implique un faible nombre de ratios « vrais »

(substance active et 1er métabolite tout deux quantifiés) calculés pour chaque substance (Figure 28). Celui-ci atteint au maximum environ 200/an pour l'atrazine et le diuron, 100/an pour la terbuthylazine, 60/an pour le norflurazon et 40/an pour la simazine. Seuls six ratios par an sont calculés depuis le suivi du déséthyl-terbuméton. Une hypothèse sur la valeur de la LQ a été faite pour les valeurs quantifiées sans LQ renseignées dans la base de données sur la période 1988-2007 (cf 3.1.1.1), sans quoi le graphique de la Figure 28 serait incomplet : la valeur 0,02 µg/L a été retenue pour tous ces cas.

Les tendances sont à la baisse pour le nombre de ratios calculés de l'atrazine, du diuron et de la terbuthylazine. Pour l'atrazine, le nombre de ratios calculés chute considérablement en 2010 : quasiment aucun ratio ne sera calculé entre 2010 et 2013 (sans doute lié à l'augmentation de la LQ de 0.02 à 0.03 µg/L pour l'atrazine et son 1er métabolite). Le nombre de ratios pour ces trois substances actives est en 2014 et 2015 de l'ordre de 20 ratios calculés/an, ce qui est très faible pour tout le bassin. L'augmentation du nombre de ratios calculés pour le norflurazon et la simazine est à relier aux variations de la LQ survenues en 2006 et 2010 pour la déisopropyl-atrazine, et en 2010 et 2014 pour le norflurazon et le norflurazon-desmethyl.

Par ailleurs, on constate sur la Figure 28 qu'une part de plus en plus importante des ratios calculés comporte une incertitude très élevée, car résulte du quotient de deux concentrations dont au moins une est très proche de la LQ (<2LQ). Cela est moins vrai pour le norflurazon, sans doute car la LQ de cette substance active et de son 1er métabolite a récemment atteint un niveau très faible (0.005 µg/L).

Ces constats conduisent à revoir l'objectif initial de réaliser une analyse détaillée et spatialisée des ratios métabolite(s)/substance active ; l'étude détaillée des chroniques et ratios à l'échelle des stations « à profil atypique » permettra de dire si le ratio est malgré tout interprétable à ce niveau, car il est probable que le peu de ratios calculés à l'échelle du bassin proviennent de ces stations. Le faible nombre de ratios empêche également de tracer la courbe enveloppe du 90ème centile des ratios en fonction du temps, car cela reviendrait à tracer la courbe « ratio maximum ».

Malgré ces limites, il est intéressant d'avoir une vue globale des valeurs prises par les ratios (Figure 30) et de ses variations au cours du temps (Figure 29) selon les substances actives. Les valeurs des ratios varient fortement d'une substance active à l'autre.

Pour l'atrazine et le diuron, les valeurs sont assez resserrées et majoritairement en-dessous de 1, tandis que l'amplitude des valeurs des ratios pour le norflurazon est assez large, de même que celle des ratios pour la simazine et la terbuthylazine dans une moindre mesure. Il est à noter que le repère « ratio = 1 » est seulement indicatif, mais n'est pas tout à fait comparable aux valeurs de ratios calculés, car il s'agit des ratios de concentrations massiques et non molaires.

Concernant la dynamique temporelle, la gamme des valeurs prises par les ratios « vrais » de l'atrazine, de la terbuthylazine et de la simazine (après 2007 pour cette dernière), reste globalement constante pendant toute la période. Un nombre non négligeable de ratios « plafond » (substance active quantifiée et m1 non quantifié) sont relevés après 2010, malgré le faible nombre de ratios « vrais » calculés sur la même période. Ces ratios « plafond » sont à étudier au cas par cas, car il est fort probable que les concentrations associées de substance active soient très faibles et proches de la LQ. La gamme des valeurs du diuron reste de même assez constante, mais le nombre de ratios « plafond » est bien plus important, et le nombre de ratios « plancher » bien plus faible que pour les substances actives précédentes. Dans le cas du norflurazon, une tendance à la hausse des ratios « vrais » au cours de la période semble se distinguer, alors qu'on observe dans le même temps l'apparition d'un nombre important de ratios « plafond », dû à la faible LQ du norflurazon et de son métabolite à partir de 2014.

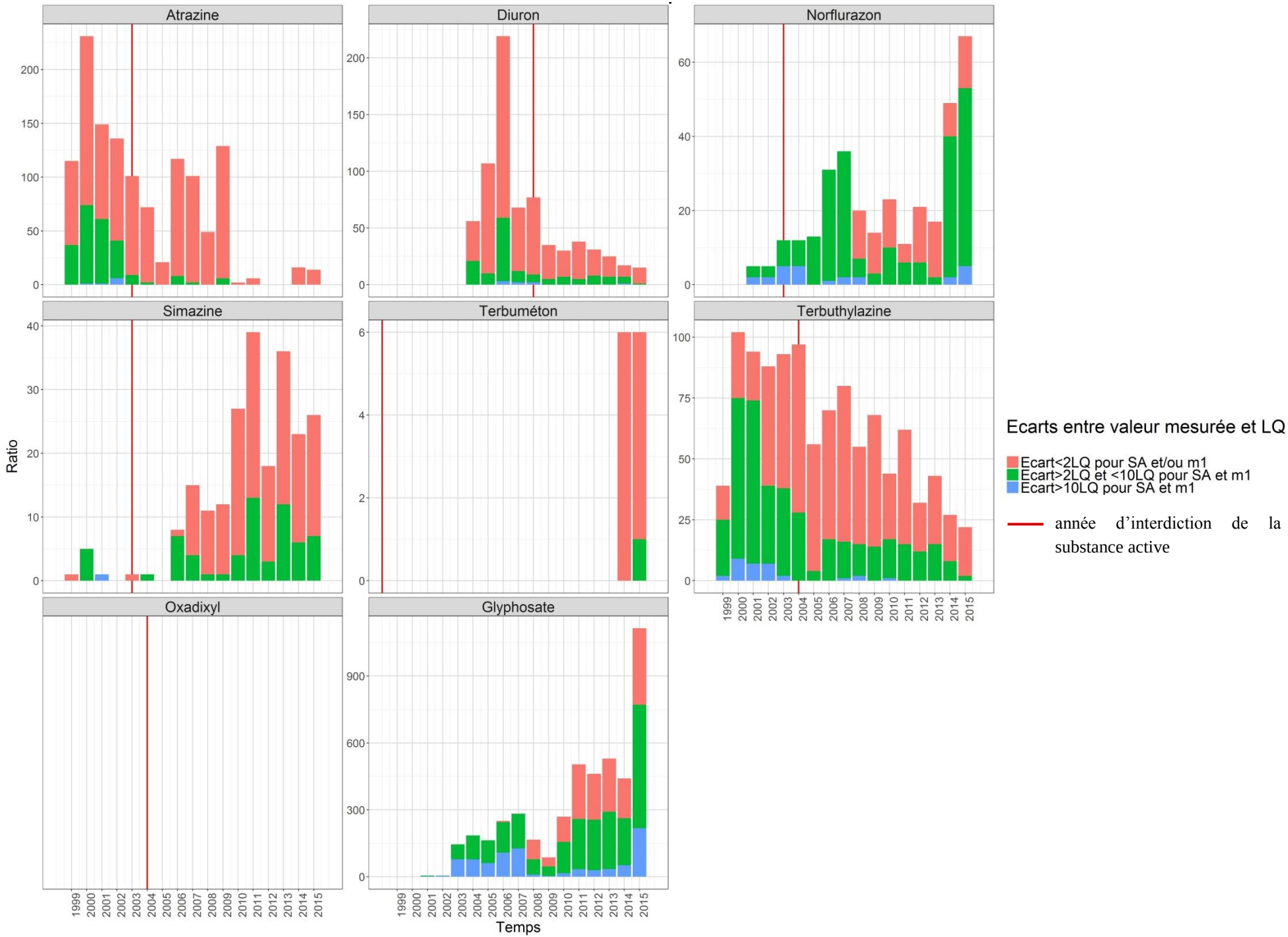


Figure 28 : Nombre de ratios calculés et incertitudes sur le ratio en fonction du temps (toute l'AERMC)

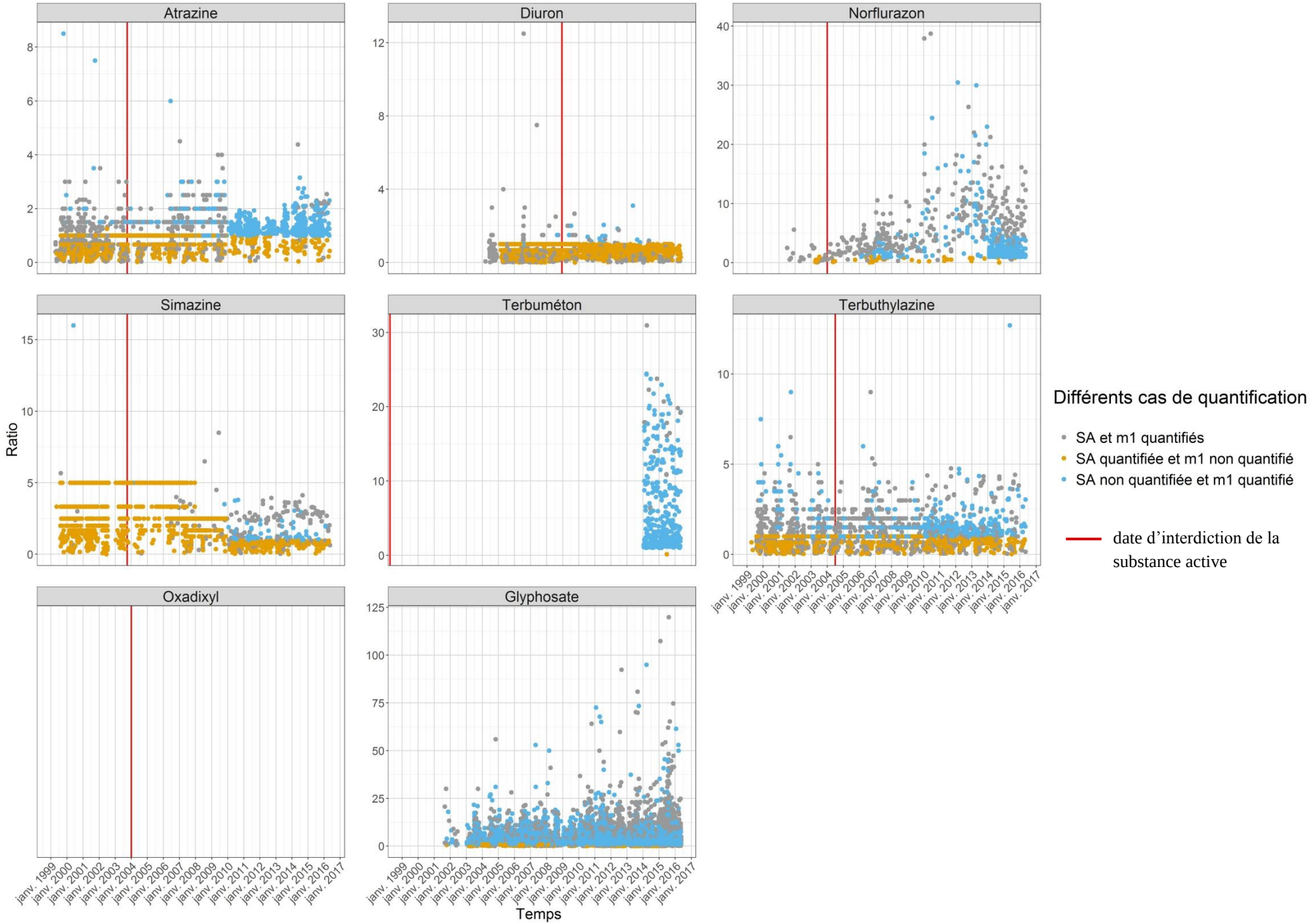


Figure 29 : Evolution des ratios métabolite/substance active en fonction du temps (toute l'AERMC)

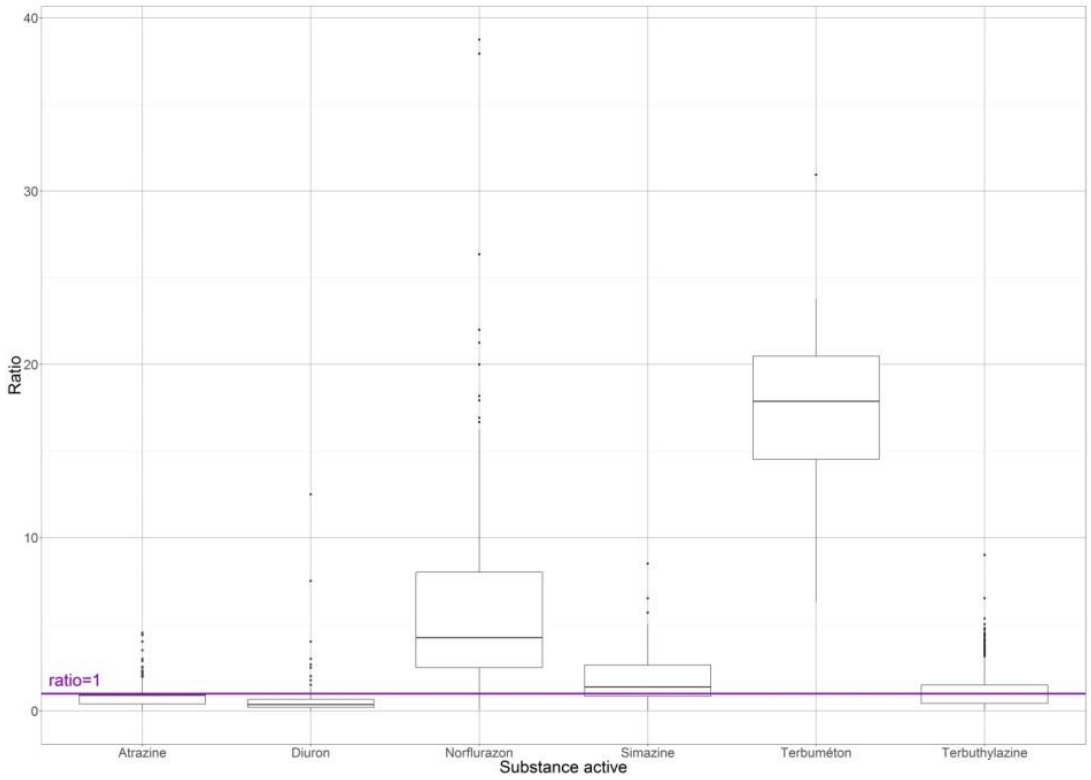


Figure 30 : Répartition des valeurs prises par les ratios métabolite/substance active sur toute la période 1988-2016 (toute AERMC)

Cette analyse à l'échelle du bassin est une lecture globale des données, et a l'avantage de regrouper suffisamment de données pour obtenir des chroniques continues sur toute la période. Mais elle n'est pas suffisante pour caractériser les liens entre la dynamique des concentrations en substance active et celle des concentrations en métabolites, car trop intégratrice de la variabilité des milieux et occupations du sol.

3.1.3. Formalisation des profils « atypiques » rencontrés

Afin d'identifier les stations présentant une contamination récurrente en pesticides interdits et de caractériser au mieux les secteurs concernés, une méthode de sélection des stations a été définie, et une typologie des chroniques a été réalisée substance par substance, et station par station.

3.1.3.1. Sélection des stations

a. Méthode de sélection :

Deux méthodes de sélection complémentaires ont été définies, qui diffèrent toutes deux de celle employée pour établir la liste indiquée dans la note à l'attention des DRAAF et DDT de 2012.

Les critères qui avaient été appliqués en 2012 (uniquement sur l'atrazine, la simazine et la terbuthylazine) étaient les suivants :

- une première sélection basée sur le nombre de mesures au-dessus du seuil de quantification a été réalisée : pour cela, seules les stations qui ont présenté plus de 10 quantifications sur les 9 dernières années avaient été retenues (donc 2003-2011) ;
- une deuxième sélection avait été appliquée pour dégager les stations qui ont présenté des concentrations en pesticides supérieures aux concentrations des produits de dégradation. Afin de tenir compte uniquement des contaminations récentes, seules les deux dernières années

(2010/2011) avaient été considérées.

Cette méthode avait conduit à sélectionner 8 stations pour l'atrazine, 16 stations pour la simazine et 17 stations pour la terbuthylazine.

La première différence avec les deux méthodes qui suivent porte sur la période étudiée : afin de tenir compte des chroniques les plus récentes, tous les critères retenus ont été appliqués sur la période 2010-2015.

Méthode 1 :

- La première étape ne porte pas sur un nombre, mais sur une fréquence de quantification, afin de pouvoir comparer des stations qui ne présentent pas la même fréquence de suivi (6 à 12 prélèvements/an selon les stations et les substances actives), ni la même périodicité (tous les ans ou tous les trois ans selon le type de réseau). Le seuil retenu est une fréquence de quantification supérieure à 30%. Cela correspond à :
  - ⇨ 3,6 quantifications/an si la fréquence de suivi est de 12 prélèvements par an tous les 3 ans ;
  - ⇨ 1,8 quantifications/an si la fréquence de suivi est de 6 prélèvements par an tous les 3 ans ;
  - ⇨ 1,8 quantifications/an si la fréquence de suivi est de 6 prélèvements par an tous les ans.

  Le revers de cet indicateur est de potentiellement manquer des cas où le nombre de quantifications par an est faible pour une fréquence de suivi élevée par an, mais où l'on retrouve des dépassements de normes significatifs.
- La seconde étape retient, parmi l'ensemble de couples {station-SA} retenus lors de la 1ère étape, les couples {station-SA} où la concentration dépasse au moins une fois la norme 0,1 µg/L sur 2010-2015 (dimension qui n'était pas prise en compte dans la sélection de la « note 2012 »).
- La troisième étape est un filtre supplémentaire s'appliquant sur l'ensemble issu de la 2ème étape. Il prend en compte le ratio métabolite/substance active intégrant, pour ce travail de sélection uniquement, les concentrations molaires. L'intérêt de ce ratio est de pouvoir être comparé à la valeur 1, afin de détecter les cas où la quantité de substance active présente dans le milieu est effectivement supérieure à celle de son 1er métabolite, indépendamment de leurs différences de masses. Une distinction en trois sous-ensembles est faite (ce critère a été affiné par rapport à la « note 2012 », mais la prise en compte du 1er métabolite seulement est un aspect commun avec le critère de cette note) :
  - cas « a » : la substance active et le 1er métabolite sont quantifiés en même temps au moins une fois, et la concentration en SA dépasse au moins une fois celle du m1 ;
  - cas « b » : le 1er métabolite n'est jamais quantifié mais la substance active l'est au moins une fois ;
  - cas « c » : la concentration en SA est toujours inférieure à celle du m1 quand les deux molécules sont quantifiées, mais il est possible que la SA soit quantifiée alors que le m1 est non quantifié à certaines dates. .

Méthode 2 :

Cette méthode vise à identifier d'autres stations qui auraient été exclues par le 1er critère « fréquence de quantification > 30% », mais qui présentent un profil de contamination préoccupant.

Elle consiste à sélectionner tous les couples {station-SA} dont la fréquence de dépassement du seuil 0,1 µg/L est supérieure à 5% ou 10%.

Ces deux dernières méthodes ont été appliquées en parallèle sur tous les couples {substance active – station de mesure} du bassin RMed, puis leurs résultats ont été comparés.

b. Résultats de la sélection :

Bilan de la méthode 1:

Le bilan est synthétisé dans le Tableau 12. Sur les 82 couples {station-SA} pour lesquels la fréquence de quantification dépasse 30% entre 2010 et 2015, seuls 46 ont une concentration au moins une fois supérieure à 0,1 µg/L, ce qui représente 42 stations sur 855. Ce chiffre confirme le constat de la partie 3.1.2.3, montrant que seul un faible nombre de stations est touché par une contamination récurrente en substance active interdite. On remarque au passage que certaines stations sont concernées pour au moins deux substances actives. Le cas le plus fréquent est le cas «3a » avec 33 couples sélectionnés, notamment pour le diuron et la terbuthylazine. L'ensemble des couples {station-SA} retenu pour la méthode 1 est l'ensemble des 42 couples vérifiant les deux premiers critères (lignes en gris clair).

Critères de la méthode 1 (sur 2010-2015 pour chacun)			**Couples {station-substance active}**		**Stations (sur 855 pour toute l'AERMC)**	
			Nombre	Total	Nombre	Total
1 – Fréquence de quantification ≥ 30%	2 – Concentration maximum en substance active ≥ 0,1 µg/L	3a - Concentration en SA au moins une fois supérieure à la concentration en m1	33 couples (diuron : 19 ; simazine : 3 ; terbuthylazine : 10 ; norflurazon : 1)	46	29	42
		3b – Métabolite m1 jamais quantifié mais substance active quantifiée	4 couples (atrazine : 1 ; diuron : 3)		4	
		3c - SA et métabolite m1 quantifiés en même temps au moins une fois, mais Concentration en SA toujours inférieure à Concentration en métabolite m1 lorsque les deux molécules quantifiées	2 (norflurazon)		2	
		Pas de recherche simultanée de la SA et son m1 (cas de l'oxadixyl)	7 (oxadixyl)		7	
	Concentration toujours < 0,1 µg/L		36 couples (atrazine : 1 ; diuron : 3 ; norflurazon : 3 ; oxadixyl : 15 ; simazine : 7 ; terbuméton : 1 ; terbuthylazine : 6)		31	

Tableau 12 : Bilan de la méthode 1

Bilan de la méthode 2 :

Le bilan est synthétisé dans le Tableau 13. Il ressort de cette 2ème sélection que 8 couples {station-SA} n'ont pas été identifiés par la méthode 1 (ligne en gris clair), mais qu'ils présentent des fréquences de dépassement de la norme suffisamment significatives pour être considérées : la méthode 1 ne passe finalement à côté que d'un faible nombre de couples. Si leur fréquence de quantification n'était pas inférieures à 30%, ces 8 couples se seraient trouvés soit dans le cas « 3a » (concentration en SA au moins une fois supérieure à la concentration en m1), soit dans le cas « 3b » (métabolite m1 jamais quantifié mais SA quantifiée).

Groupes de sélection	Méthode 2 (sur 2010-2015) : fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L	Couples {station-substance active} sélectionnés par la méthode 2		Couples {station-substance active} sélectionnés dans la « note 2012 »	
		Nombre	Total	Nombre	Total
Méthode 1/3a - Concentration en SA au moins une fois supérieure à la concentration en m1	>10%	14 (diuron : 8 ; terbuthylazine : 6)	33	3	7
	5% < fréquence < 10%	7 (diuron : 6 ; terbuthylazine : 1)			
	<5%	12 (diuron : 5 ; terbuthylazine : 3 ; simazine : 3 ; norflurazon : 1)		4	
Méthode 1/3b – Métabolite m1 jamais quantifié mais substance active quantifiée	>10%	1 (atrazine)	4		0
	5% < fréquence < 10%				
	<5%	3 (diuron)			
Méthode 1/3c - SA et métabolite m1 quantifiés en même temps au moins une fois, mais Concentration en SA toujours inférieure à Concentration en métabolite m1	>10%	1 (norflurazon)	2		0
	5% < fréquence < 10%				
	<5%	1 (norflurazon)			
Méthode 1/Pas de recherche simultanée de la SA et son m1 (cas de l'oxadixyl)	>10%	5 (oxadixyl)	7		0
	5% < fréquence < 10%	1 (oxadixyl)			
	<5%	1 (oxadixyl)			
Stations avec fréquence de quantification < 30% (hors sélection de la méthode 1)	>10%	2 (diuron et terbuthylazine)	8		1
	5% < fréquence < 10%	6 (diuron : 3 ; terbuthylazine : 2 ; simazine : 1)		1	

Tableau 13 : Bilan de la méthode 2

Les groupes de sélection déjà constitués dans la méthode 1 sont reportés dans ce tableau, afin de savoir comment ils se départagent sur le nouveau critère de la méthode 2. Seuls 21 couples sur 37 des cas « 3a » et « 3b » ont une fréquence de dépassement de la norme supérieure à 5%. En revanche, 5 couples sur 7 du groupe « Méthode 1/Pas de recherche simultané de la SA et son m1 » (stations où l'oxadixyl est fréquemment quantifié avec au moins une concentration supérieure à 0,1µg/L) ont une fréquence de dépassement supérieure à 10%.

L'ensemble des couples {station-SA} étudié pour caractériser les chroniques de contaminations récurrentes dans la partie suivante 3.1.3.2 est l'union du lot de couples {station-SA} retenu par la méthode 1, et les huit nouveaux couples {station-SA} ajoutés par la méthode 2.

Enfin, la liste des couples {stations-SA} figurant dans la « note 2012 » se recoupe peu avec les couples sélectionnés par les deux méthodes ci-dessus : seuls 7 couples sur 41 se retrouvent dans le cas « 3a », 5 couples dans la « sélection 1 », et 1 couple parmi les couples sélectionnés uniquement par la méthode 2. Il y a donc 28 couples identifiés en 2012 qui ne se retrouvent dans aucune sélection. Cela peut s'expliquer par des critères et niveaux de seuil différents (notamment fréquence de quantification au lieu du nombre), ainsi que la période sur laquelle s'appliquent les critères (2010-2015 au lieu de 2003-2011 pour le nombre de quantifications).

Les listes de stations correspondant à chaque groupe de sélection ainsi que le détail des indicateurs associés sont en Annexe 2.

L'atrazine ne présentant qu'une seule station « atypique » et seulement suivie depuis 2015, cette substance active ne sera pas étudiée dans la suite de ce rapport.

Répartition spatiale des stations sélectionnées dans la partie précédente

La Figure 31 cartographie l'ensemble des points obtenus par sélection précédemment.

L'ensemble des cartes de répartition des différents groupes de stations sélectionnées (y compris la répartition des stations du groupe « >30% de quantification / <0,1µg/L » non retenu pour la suite) en fonction des substances actives se trouve en Annexe 3, et permet de distinguer précisément la localisation des couples {station-SA}. En effet, sur la Figure 31, certains points peuvent être recouverts par d'autres étant donné que certaines stations ont été sélectionnées pour plusieurs substances actives.

La répartition spatiale des stations préoccupantes est semblable à celle décrite lors de la présentation d'Irstea en avril 2015, bien qu'il ne s'agisse pas des mêmes stations. Le Tableau 14 résume les observations faite à partir de la Figure 31.

Substance active	Répartition géographique des stations sélectionnées
Terbuthylazine	Stations regroupées au sud de l'AERMC, majoritairement sur les départements de l'Hérault, de l'Aude et des Pyrénées Orientales (**sud-ouest de l'HER modifiée 2, sauf SOU A MALVIES**), avec deux stations à l'écart dans le Gard et le Vaucluse
Oxadixyl	Stations concentrées dans le val de Saône
Diuron	Stations dispersées dans le bassin RMed
Norflurazon	Trois stations uniquement en Beaujolais-Mâconnais
Simazine	Quatre stations, dont une en Beaujolais et trois en Languedoc-Roussillon
Atrazine	Une seule station, en Saône-et-Loire

Tableau 14 : Répartition géographique des stations sélectionnées selon chaque substance active

3.1.3.2. Typologie des différentes situations « atypiques » par substance active

Avant toute chose, il est important de rappeler que l'on ne dispose pas de situation de référence « après arrêt d'application de substance active » pour les concentrations en cours d'eau (cf §2.5), ni de connaissance sur l'historique des usages réels avant interdiction, ni de données complètes sur les caractéristiques physico-chimiques des molécules étudiées, en particulier les métabolites. Cela implique que les analyses des chroniques à l'échelle des stations de mesure de la qualité de l'eau ne peuvent permettre que d'émettre des hypothèses, et non des arguments en faveur d'une hypothèse ou une autre.

Tous les graphes des chroniques de concentration citées dans cette partie sont rassemblés en Annexe 4.

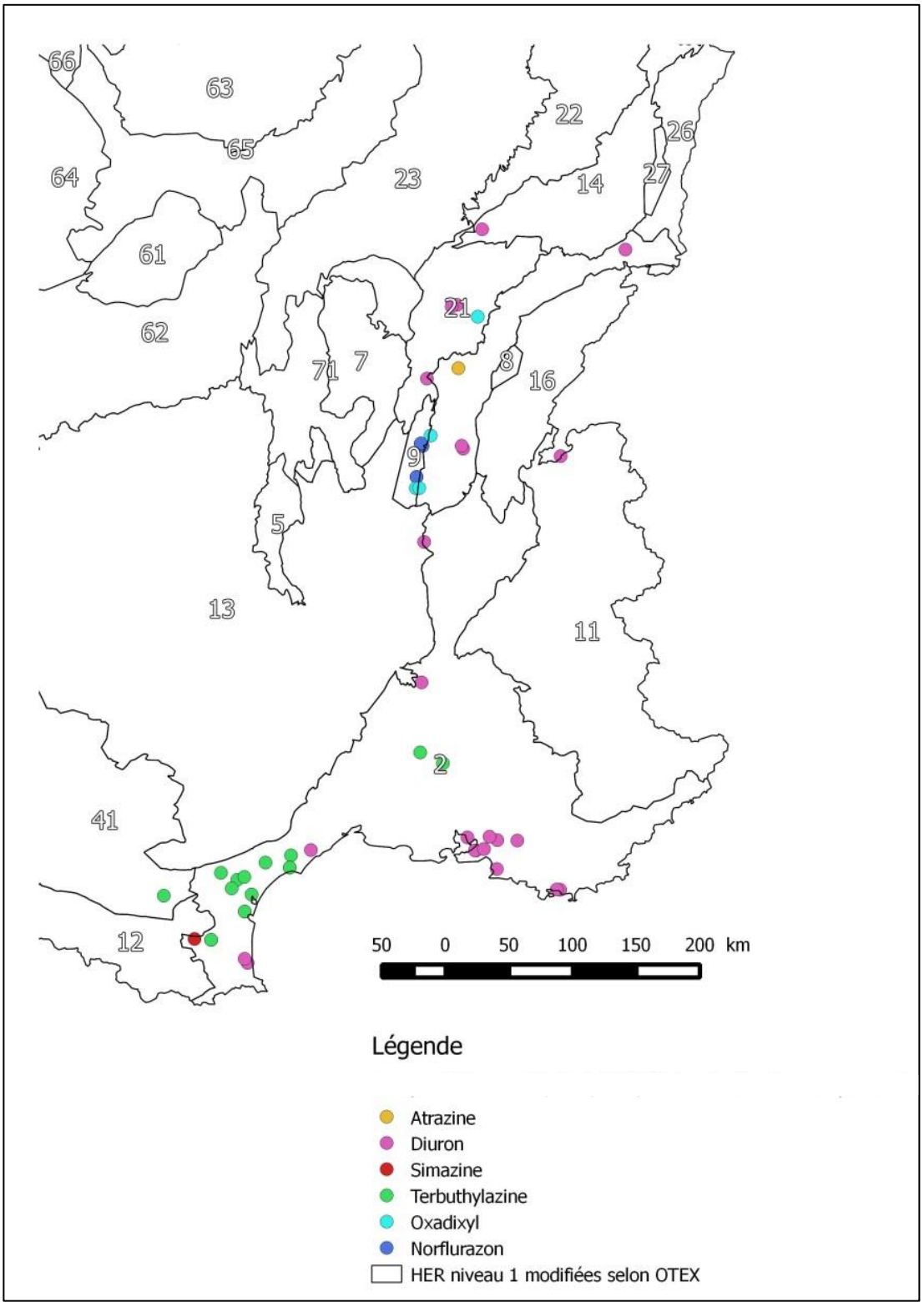


Figure 31 : Répartition spatiale des stations sélectionnées par les méthodes 1 et 2

NB : Superposition de points pour certaines stations

a. Terbuthylazine :

L'analyse de la fréquence et de l'amplitude des pics de terbuthylazine pour les chroniques de concentrations des stations sélectionnées pour cette substance active conduit à distinguer trois types de situations, décrites dans le Tableau 15. Les stations surlignées en gris dans ce tableau sont les stations illustrant les Types 1, 2 et 3 respectivement dans la Figure 32, la Figure 33 et la Figure 34.

Remarque sur la station « THONGUE A ST-THIBERY » présentée en Figure 33 : il s'agit d'une station du Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS), suivie dans le cadre d'un suivi substances prioritaires (état chimique) en 2007, 2010, 2013 et 2016. C'est aussi une station Contrôle Opérationnel (CO) pesticides depuis 2015 (six prélèvements/an au minimum). Cela explique les périodes sans mesure indiquées sur la figure.

Groupes	Stations	Caractéristiques
Type 1	06173500 - MAURY A MAURY	Tendance à la décroissance de la concentration en terbuthylazine et à l'augmentation, en tendance, du ratio déséthyl-terbuthylazine / terbuthylazine. L'hydroxy-terbuthylazine, contrairement à la déséthyl-terbuthylazine, reste stable et majoritaire après 2014.
Type 2	06183850 - THONGUE A ST-THIBERY 06176670 - SOU A MALVIES 2 06178014 - LIROU A BEZIERS 2 06188740 - LIBRON A VIAS 06180750 - AUSSOU A ORNAISONS 3 06121020 – TAVE A LAUDUN	Pics élevés de terbuthylazine chaque année suivie (systématiquement au-dessus de 0.1 µg/L) et souvent synchrones à ceux de la déséthyl-terbuthylazine, sauf en 2015 où aucun pic supérieur à 0.1 µg/L n'apparaît (toutes les stations sauf THONGUE A ST-THIBERY). Concentrations en terbuthylazine supérieures à celles de la déséthyl-terbuthylazine dans la plupart des mesures. Les concentrations en hydroxy-terbuthylazine sont du même ordre de grandeur que les pics en déséthyl-terbuthylazine. De manière générale, l'hydroxy-terbuthylazine reste à un niveau stable par rapport aux variations de la substance active, sauf dans deux cas : - THONGUE A ST-THIBERY : les variations de l'hydroxy-terbuthylazine semblent être de « vrais » pics (pas de niveau stable), synchrones avec ceux de la terbuthylazine. - TAVE A LAUDUN : l'hydroxy-terbuthylazine n'est quasiment jamais quantifiée, pour la même LQ que sur les autres stations.
Type 3	06179700 - ORBIEU A NEVIAN 06180000 - AUDE A MOUSSAN 1 06180500 - CANAL DE LA ROBINE A GRUISSAN 06180550 - RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 06710036 – GRANDE LEVADE A BEDARRIDES 1	Pics de faible concentration en terbuthylazine observés chaque année, avec quelques pics dépassant subitement les 0.1 µg/L. Tous les pics de substance active observés sont globalement synchrones avec ceux de la déséthyl-terbuthylazine. Contrairement au type 1 et 2, on ne constate pas de stabilisation de l'hydroxy-terbuthylazine : soit elle n'est jamais détectée, soit on observe des petits pics synchrones et du même ordre de grandeur de ceux de la déséthyl-terbuthylazine.
Station non classée	06181150 - OGNON A OLONZAC 3	Début de suivi trop récent

Tableau 15: Typologie des situations rencontrées pour la terbuthylazine

Cette catégorisation n'est qu'une aide pour l'analyse, mais repose sur certaines limites. D'une part, l'affectation des stations « THONGUE A ST-THIERY », « LIROU A BEZIERS 2 » et « TAVE A LAUDUN » au type 2 est discutable car le suivi a été discontinu sur leurs périodes de suivi respectives. Ainsi il se pourrait très bien que les pics de concentration soient très faibles lors des années non mesurées, et que ces stations appartiennent au type 3. D'autre part, le début de suivi de la terbuthylazine sur ces 13 stations est très variable (en majorité après 2007, donc après l'interdiction), ainsi que la périodicité de suivi, ce qui rend cette typologie approximative. Enfin, la fréquence de suivi par année est assez faible sur toutes les stations (de 3 à 6 prélèvements par an), ce qui biaise sans doute l'analyse.

Parmi ces types de situation, on dégage des tendances de comportement des métabolites, mais on trouve des cas particuliers pour chacun des types, et le nombre de situations par type ne permet pas de confirmer statistiquement un lien entre tendance des concentrations en terbuthylazine et tendance des concentrations en métabolites.

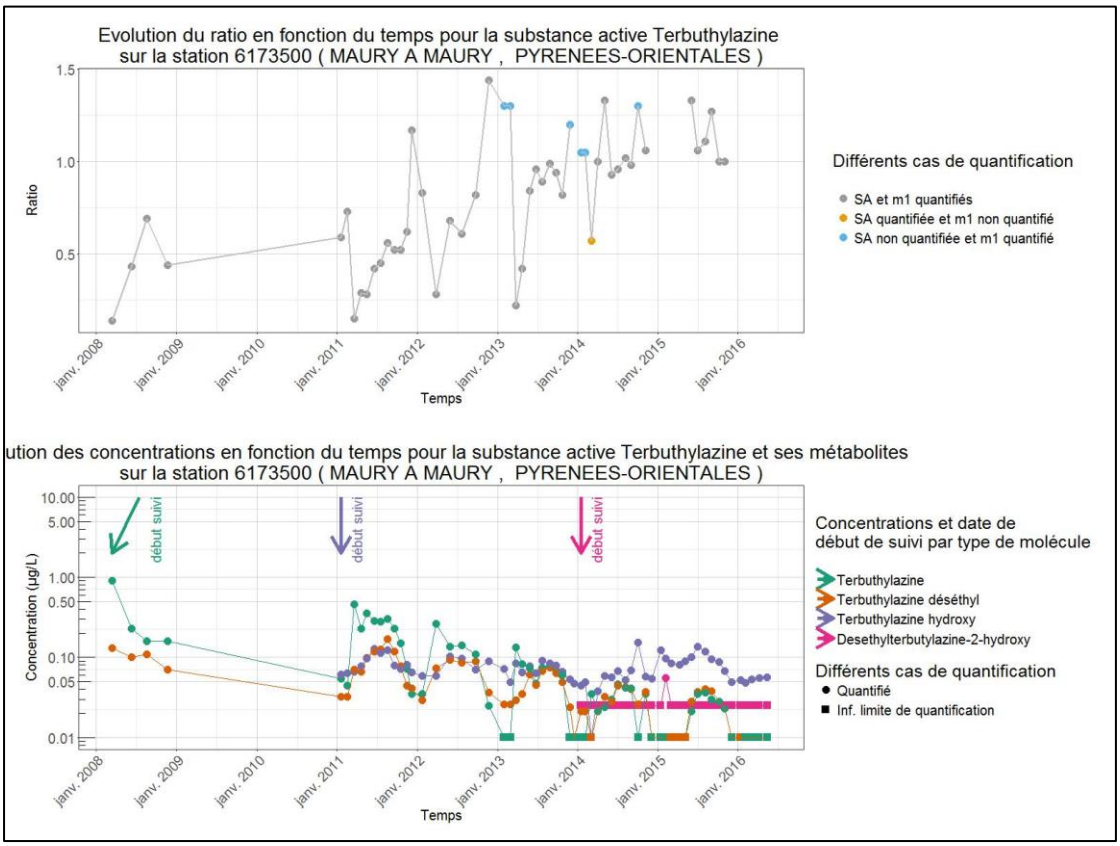


Figure 32 : Exemple de profil de contamination en terbuthylazine pour le Type 1

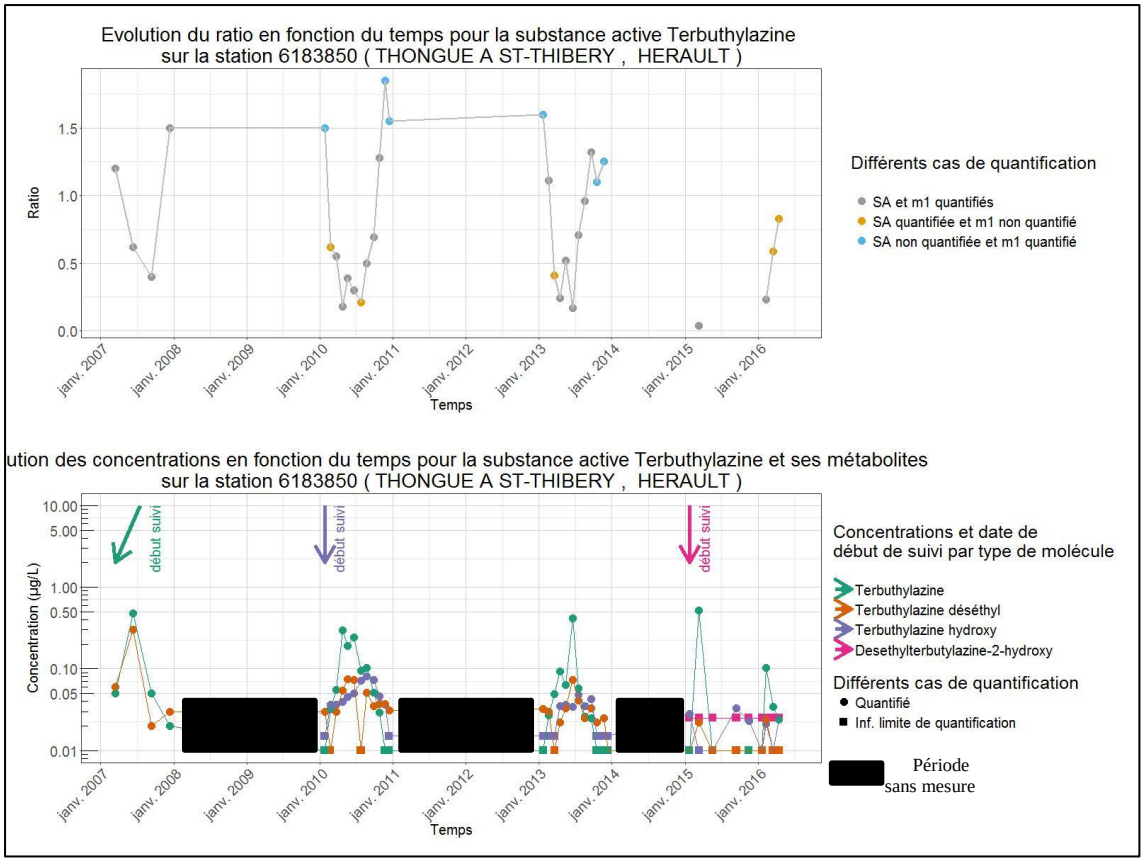


Figure 33 : Exemple de profil de contamination en terbuthylazine pour le Type 2

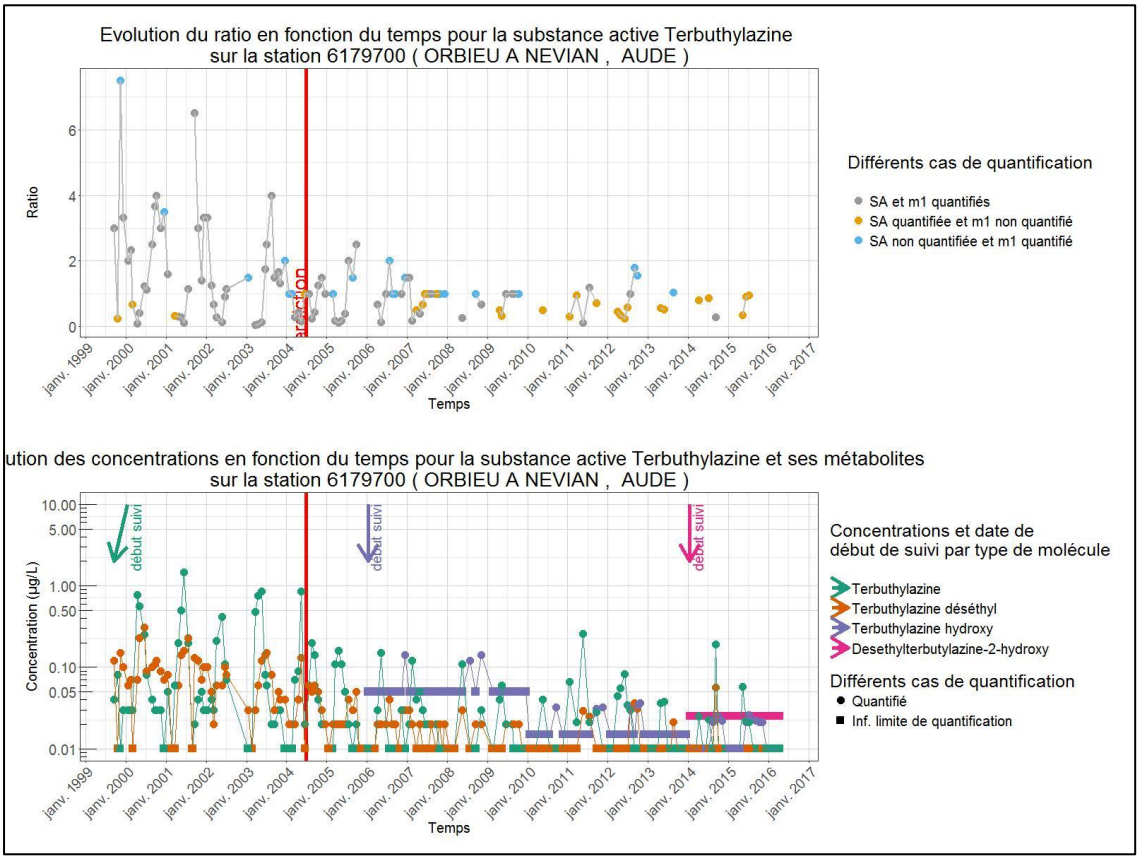


Figure 34 : Exemple de profil de contamination en terbuthylazine pour le Type 3

Interprétation des différentes situations :

Pour rappel, les deux métabolites étudiés de la terbuthylazine suivent des voies de dégradation indépendantes (cf §2.2.1), et les caractéristiques physico-chimiques de la terbuthylazine et ses métabolites sont rappelées dans le Tableau 16 suivant :

Molécule	Solubilité dans l'eau à 20°C (mg/L)	Koc (mL/g)		Kfoc (mL/g)	DT50 - typical (days)	DT 50 - lab at 20°C (days)		DT 50 - field (days)	
	PPDB	PPDB	EFSA	PPDB	PPDB	PPDB	EFSA	PPDB	EFSA
Terbuthylazine	**6,6**		**191-318**	**231**	**75,1**	**75,1**	**65-167**	**22,4**	**10-148**
Terbuthylazine déséthyl	**327,1**		**44-122**	**78**	**70,5**	**53,8**	**27-113**	**28,6**	**2-223**
Terbuthylazine hydroxy			104-280		453	453	207-1000		
Desethylterbutylazine-2-hydroxy			22-1010						

Tableau 16 : Caractéristiques physico-chimiques de la terbuthylazine et ses métabolites

La chronique de la station « MAURY A MAURY » (type 1) s'interprète comme une réduction progressive des stocks de terbuthylazine mobilisables, sans que l'on puisse faire la part de leur origine entre un stock dans les sols liés à des usages anciens et de possibles usages illicites en décroissance. La déséthyl-terbuthylazine semble être un métabolite assez « fugace », qui suit de près les variations de la terbuthylazine (pics synchrones ou presque, et mêmes tendances à la baisse ou à la stabilisation des amplitudes de pics), ce qui paraît cohérent avec le faible Koc et la faible DT50 de la déséthyl-terbuthylazine (Tableau 16). Le niveau assez stable de la concentration en hydroxy-terbuthylazine peut s'expliquer par la DT50 élevée de cette molécule (Tableau 16), mais ne permet en rien d'estimer si cette hydroxy-terbuthylazine dérive d'applications récentes ou non.

Le constat troublant dans les chroniques du type 2 est le niveau de concentration élevé des pics (supérieur à 0,1 µg/L) quelles que soient les années, exceptée l'année 2015 pour certaines stations, combiné à l'absence de tendance à la décroissance de la concentration en terbuthylazine, pouvant laisser penser à des usages illicites mais limités. L'hypothèse d'un relargage du milieu n'est cependant pas caduque : il pourrait s'agir de secteurs où les stocks de terbuthylazine sont tels (usages historiques importants, plus forte affinité de la molécule à « se fixer » dans le milieu,…) qu'ils ne sont pas limitants vis-à-vis du processus de relargage, ce qui expliquerait le niveau quasi-constant de contamination.

Les pics élevés et soudains des chroniques du type 3 sont encore plus surprenants. On remarque notamment que les années durant lesquelles la contamination a été la plus importante diffèrent selon les stations :

- ⇨ ORBIEU A NEVIAN : 2011 et 2014
- ⇨ AUDE A MOUSSAN 1 : 2011
- ⇨ RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1 : 2014 et 2015
- ⇨ CANAL DE LA ROBINE A GRUISSAN : 2015
- ⇨ GRANDE LEVADE A BEDARRIDES : 2011

L'hypothèse d'années particulières d'un point de vue climatique et hydrologique sera étudiée dans la partie 3.2.2.3.

Un élément rendant par ailleurs l'analyse complexe est la coïncidence entre la période d'application de la terbuthylazine en période d'autorisation (printemps) et la période d'observation des pics sur les chroniques (mars-avril), qui est aussi la période pendant laquelle se produit potentiellement le relargage, avec la réactivation de l'activité biologique par le climat et le travail du sol.

Une seule station (RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES) présente non seulement un pic élevé (0.1 µg/L)

en juillet 2014, mais également un pic de 0.2 µg/L en janvier 2015. Etant donné le caractère consécutif des deux pics, les deux hypothèses posées pour les pics printaniers (relargage de stocks anciens ou usages illicites) peuvent aussi l'être dans ce cas pour expliquer le niveau élevé du pic de janvier 2015, le niveau élevé d'humidité en hiver contribuant au lessivage des résidus de l'année dans le sol.

Enfin, la très faible détection d'hydroxy-terbuthylazine dans certaines chroniques des types 2 et 3 pose question : cela signifie-t-il que la dégradation de terbuthylazine en hydroxy-terbuthylazine n'a pas encore commencé ? Est-ce une voie de dégradation défavorisée dans certains types de milieu ? Ou bien encore ce métabolite est-il stocké plus longtemps (avant d'être transféré) dans certains milieux que dans d'autres ?

b. Diuron

La particularité du diuron par rapport aux autres substances interdites étudiées est son autorisation actuelle en France pour un usage biocide non agricole. Avant tout travail de caractérisation des situations, il convient donc de distinguer, parmi les vingt-six stations sélectionnées pour le diuron, celles pour lesquelles un usage agricole illicite est probable. Les principales cultures ayant été traitées par le diuron, seul ou en mélange, sont les lentilles majoritairement, la vigne et les arbres fruitiers dans une moindre mesure (INERIS 2007). Parmi les usages agricoles historiques, on peut s'attendre à observer plus de contamination en diuron dans les zones de vignobles, de par le caractère pérenne et spatialement concentré de cette culture par rapport aux autres.

On dénombre ainsi 10 stations de mesure dont les bassins versants englobent des surfaces cultivées en vignes, plus ou moins importantes. Cet inventaire a été réalisé par lecture de la couche Corine Land Cover 2012 (voir cartes en Annexe 5). Ce groupe de stations présente plusieurs types de chroniques de concentration en diuron selon l'évolution de l'amplitude des pics entre avant et après interdiction, quand les données le permettent.

Pour les autres stations, une lecture du Registre Parcellaire Graphique (RPG) 2012 a été effectuée, pour confirmer l'absence de légumineuses à grains au sein des bassins versants concernés.

La description des chroniques de concentration est résumée dans le Tableau 17. Les quatre types ressortant de cette description sont illustrés dans l'ordre dans la Figure 35, la Figure 36, la Figure 37 et la Figure 38.

Groupes	Stations	Caractéristiques
Vignobles - Type 1	06194800 – ARC A ROUSSET 1 06195000 – ARC A AIX-EN-PROVENCE 06195500 – ARC A BERRE-L'ETANG 06169050 – AGULLA DE LA MAR A ALENYA	Les concentrations en diuron avant interdiction n'ont pas dépassé 0,5 µg/L, bien que le recul soit faible étant donné le début de suivi de ces stations (un à deux ans avant interdiction). La contamination en diuron persiste jusqu'en 2016, avec cependant des fluctuations d'amplitude, ne dépassant pas les 0,3 µg/L, sauf le pic de 2009 à 1µg/L sur la station AGULLA DE LA MAR A ALENYA. Les pics sont observés à toute période de l'année, sans qu'il y ait un niveau de contamination plus fréquent pour une période donnée.
Vignobles - Type 2	06188900 – PALLAS A LOUPIAN 2 06300113 – DENANTE A DAVAYE	Les concentrations en diuron avant interdiction ont été très élevées, supérieures à 1µg/L, avec les pics les plus importants survenant au printemps. Puis les concentrations ont chuté après l'interdiction à un niveau ne dépassant pas 0,5 µg/L, avec des pics observés à toute période de l'année. Sur la station DENANTE A DAVAYE, aucune contamination n'est détectée à partir de 2013.
Vignobles - Type 3	06169100 – FOSSELLA A ST-NAZAIRE 06180550 – RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1 06038900 – THALIE A ST-REMY 06052435 – VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1	Le début de suivi de ces stations après interdiction ne permet pas de comparer les niveaux de concentration en diuron avant et après interdiction. Des pics élevés voire très élevés surgissent dans les chroniques, mais pour des années différentes selon les stations. Les pics sont observés à toute période de l'année.
Hors-vignobles	06196948 – RAUMARTIN A MARIGNANE 06196950 – CADIERE A MARIGNANE 1 06198100 – HUVEAUNE A MARSEILLE 2 06416550 – SALON A CHALINDREY 06710200 – EYGOUTIER A TOULON – LE BOSQUET 06710040 – EYGOUTIER A LA-GARDE-LES-GRAVETTES 06194000 – RUISSEAU DE LUYNES A AIX-EN-PROVENCE 06016000 – OUCHE A CRIMOLOIS 06458450 – AUTRUCHE A FONTENELLE	Les pics de concentration en diuron sont le plus souvent inférieurs à 0,3 µg/L, avant et après 2008. Deux exceptions à cela : - la station EYGOUTIER A TOULON où un pic à 2µg/L apparaît subitement en 2012 ; - la station OUCHE A CRIMOLOIS, où les concentrations sont très souvent supérieures à 1µg/L avant interdiction, dépasse 10µg/L juste après 2008, puis ne dépasse pas ou très peu 0,1µg/L jusqu'en 2016.

Tableau 17 : Typologie des situations rencontrées pour le diuron

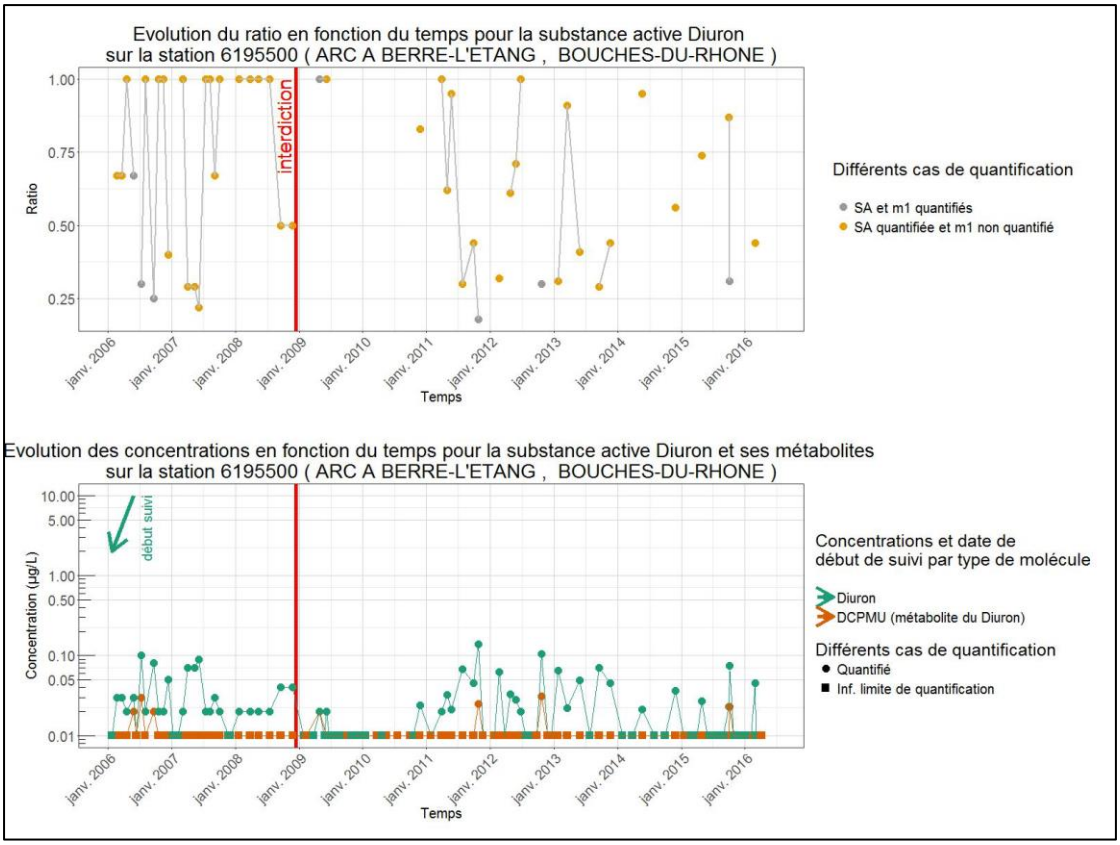


Figure 35 : Exemple de profil de contamination en diuron pour le Type 1 – vignobles

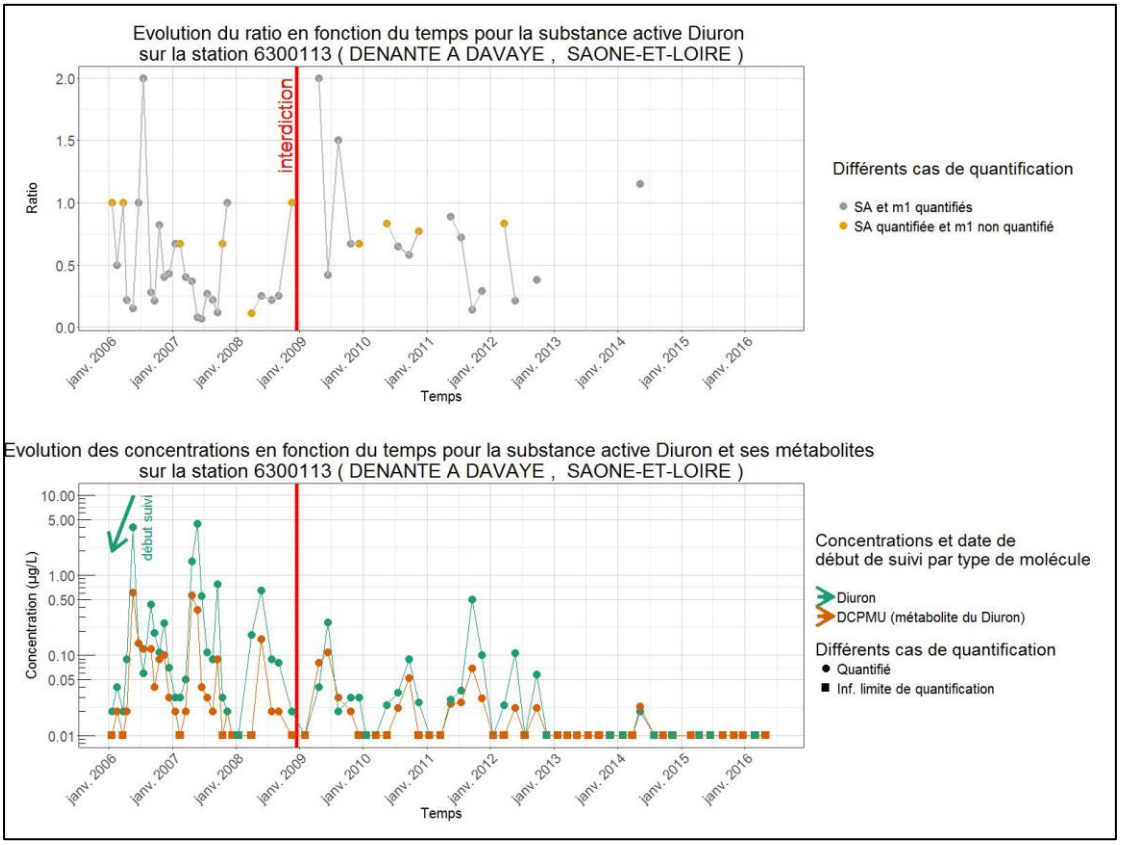


Figure 36 : Exemple de profil de contamination en diuron pour le Type 2 – vignobles

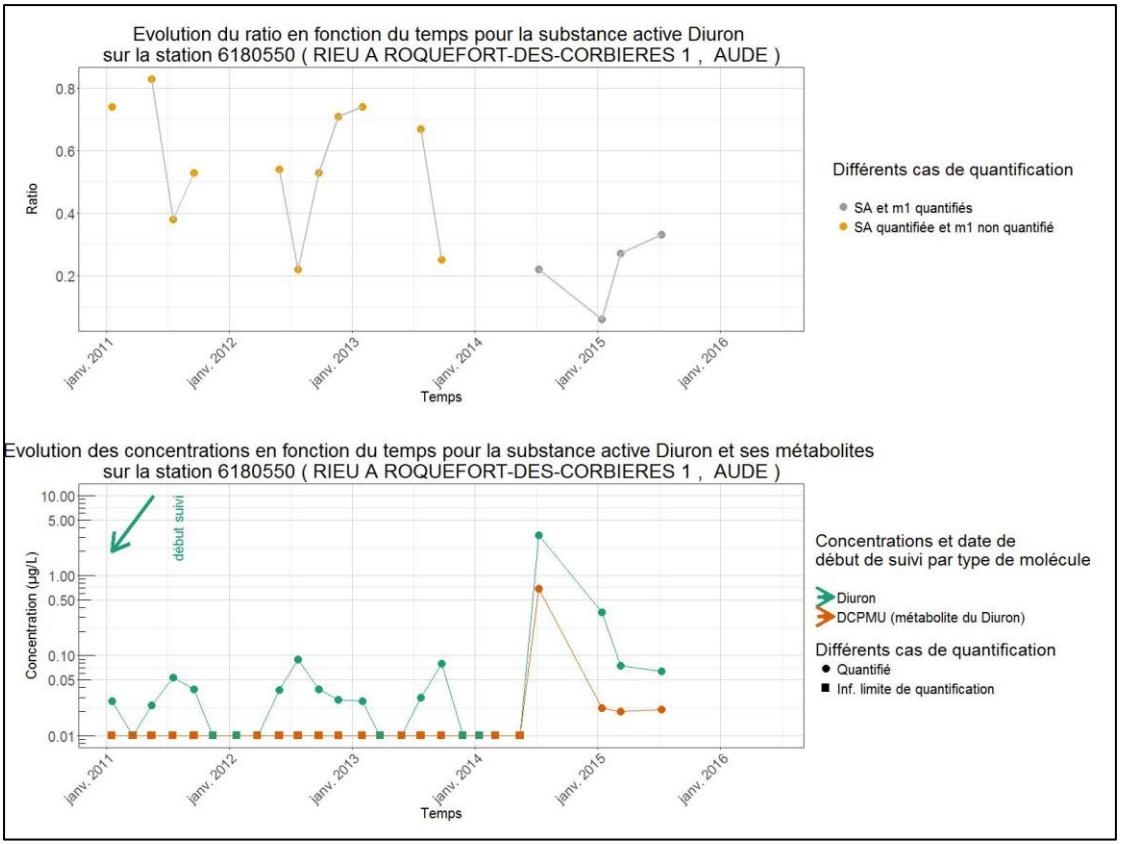


Figure 37 : Exemple de profil de contamination en diuron pour le Type 3 – vignobles

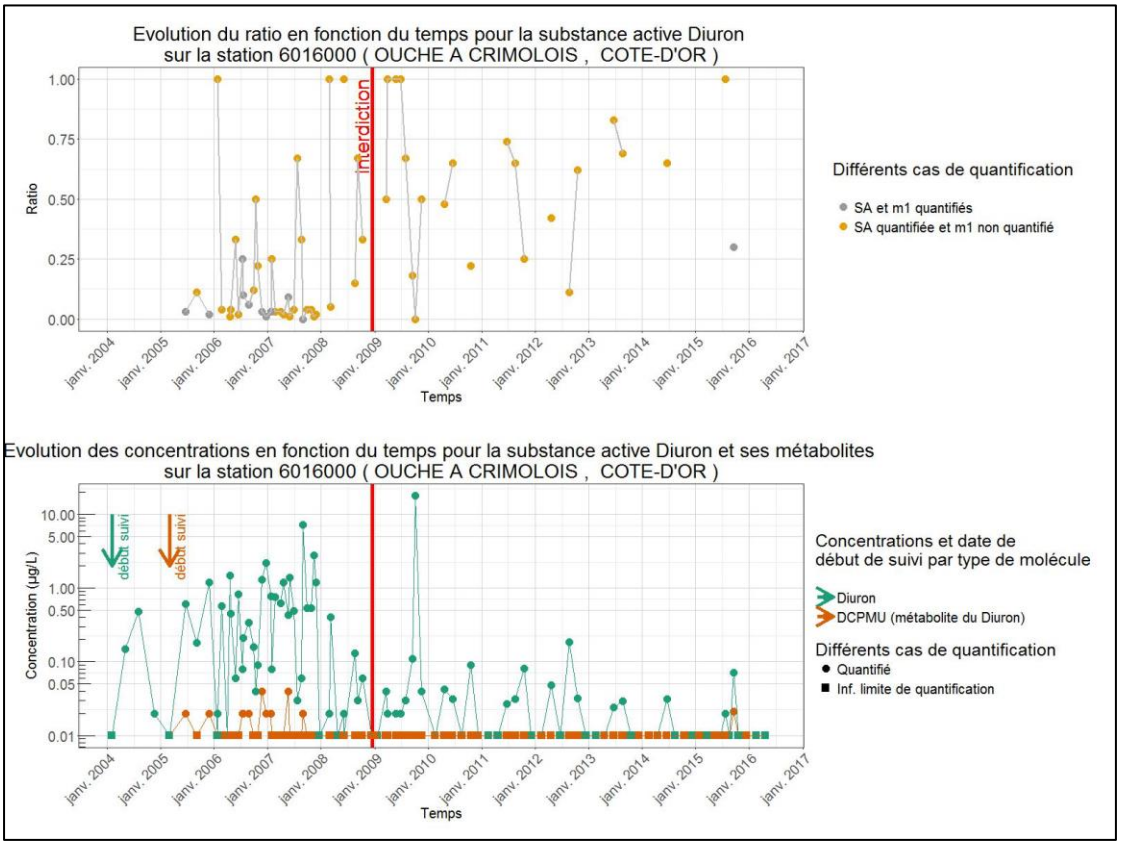


Figure 38 : Exemple de profil de contamination en diuron pour le Type "hors- vignobles"

Interprétation des différentes situations :

Dans les zones de vignobles, l'interprétation est complexe, car la contamination peut provenir de trois sources, dont les effets, potentiellement, se superposent : le relargage de diuron stocké dans les sols, l'usage agricole actuel et illicite, ou l'usage actuel du diuron comme biocide.

Pour le type 1 des stations en zones de vignobles, la faible contamination avant interdiction pose la question de l'historique des usages agricoles sur les bassins versants des stations considérées. Le faible recul avant interdiction rend cependant cette observation insuffisante pour l'analyse.

Le type 2 des stations en zone de vignobles fait penser à une diminution voire un arrêt de l'usage du diuron suite à son interdiction en 2008. Il reste cependant une source de contamination non identifiable sur la station PALLAS A LOUPIAN.

Le type 3 peut ressembler aussi bien aux chroniques des types 1 et 2 (seulement PALLAS A LOUPIAN), mais l'absence de données avant interdiction bloque l'analyse. Certains pics de concentrations plus élevées posent cependant question : peut-on identifier un taux d'occupation du sol en vignes plus important par rapport aux deux types précédents ? On remarque notamment la chronique très particulière de la station RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES, qui présente la même tendance que pour la terbuthylazine, avec un pic subitement très élevé en 2016 (cf paragraphe précédent).

Enfin, les chroniques des stations hors-vignobles suivent globalement des tendances comparables aux stations du type 1 – vignoble. Les chroniques des cas particuliers montrent que de fortes concentrations (supérieures à 1µg/L) peuvent aussi apparaître en zone d'usage non-agricole du diuron (sous l'hypothèse faite précédemment que ces stations hors-vignobles se trouvent au droit de bassins versants ne pouvant faire l'objet que d'usages non-agricoles). De plus, la chronique de la station OUCHE A CRIMOLOIS présente une tendance similaire à celle des stations du type 2 – vignoble : on peut dans ce cas supposer que la contamination avant 2008 était principalement due à l'entretien de voiries et chemins de fer (station juste en aval de Dijon), et a soudainement chuté suite à l'interdiction pour ces usages à partir de 2008.

c. Oxadixyl

Les sept stations sélectionnées présentent des tendances assez similaires du point de vue des concentrations en oxadixyl. La Figure 39 illustre un exemple de cette tendance. La fréquence de quantification de l'oxadixyl est très élevée, en majorité supérieure à 70%, de même que la fréquence de dépassement de la norme 0,1µg/L. Cependant, les concentrations ne vont guère au-delà de 0,2µg/L. La contamination est particulièrement récurrente, on relève des concentrations significatives plusieurs fois par an pour chacune des années suivies de chaque station sélectionnée.

Ces observations sont en faveur de l'hypothèse du relargage de l'oxadixyl par le milieu (stocks d'oxadixyl dans les sols ou dans les nappes)

d. Simazine

Sur les quatre stations sélectionnées, on distingue deux cas :

⇨ La station MAURY A MAURY (Figure 40): sur cette station, la simazine est fréquemment quantifiée, mais sa concentration et celles de ses métabolites présentent une tendance à la baisse, en suivant une tendance très similaire à la tendance des concentrations en terbuthylazine et ses métabolites sur cette même station. Les pics apparaissent en juillet chaque année.

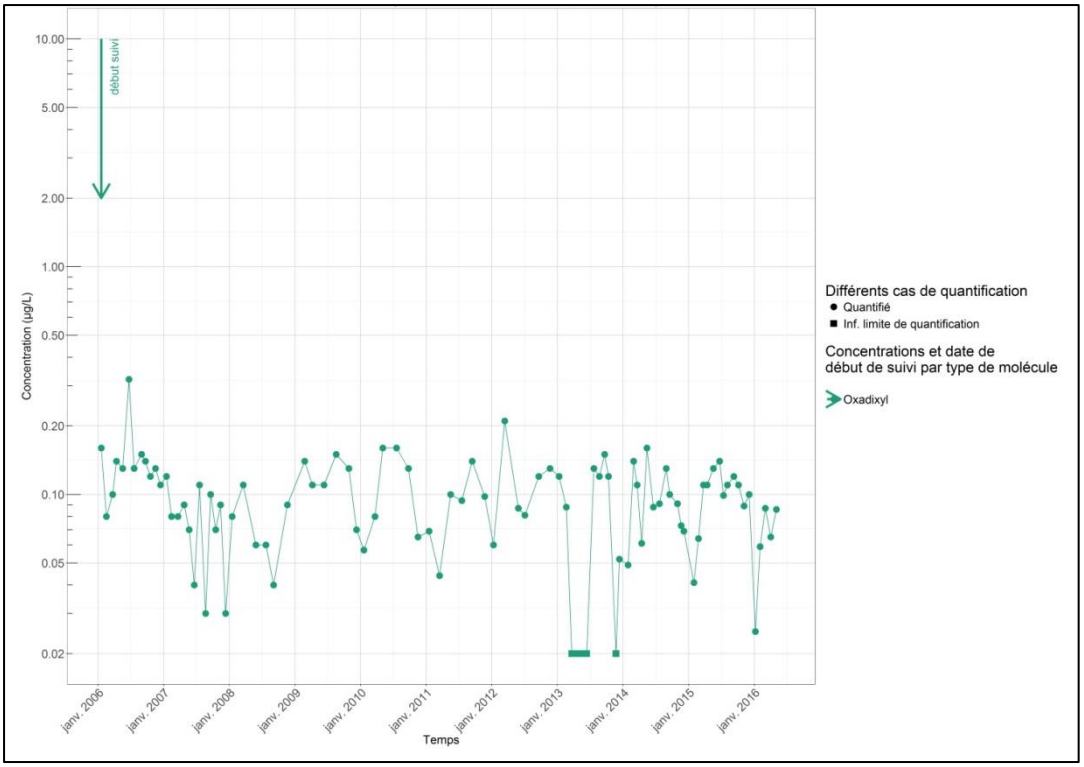


Figure 39 : Evolution des concentrations en fonction du temps pour l'oxadixyl sur la station 6052930 (MORGON A GLEIZE 1, RHONE)

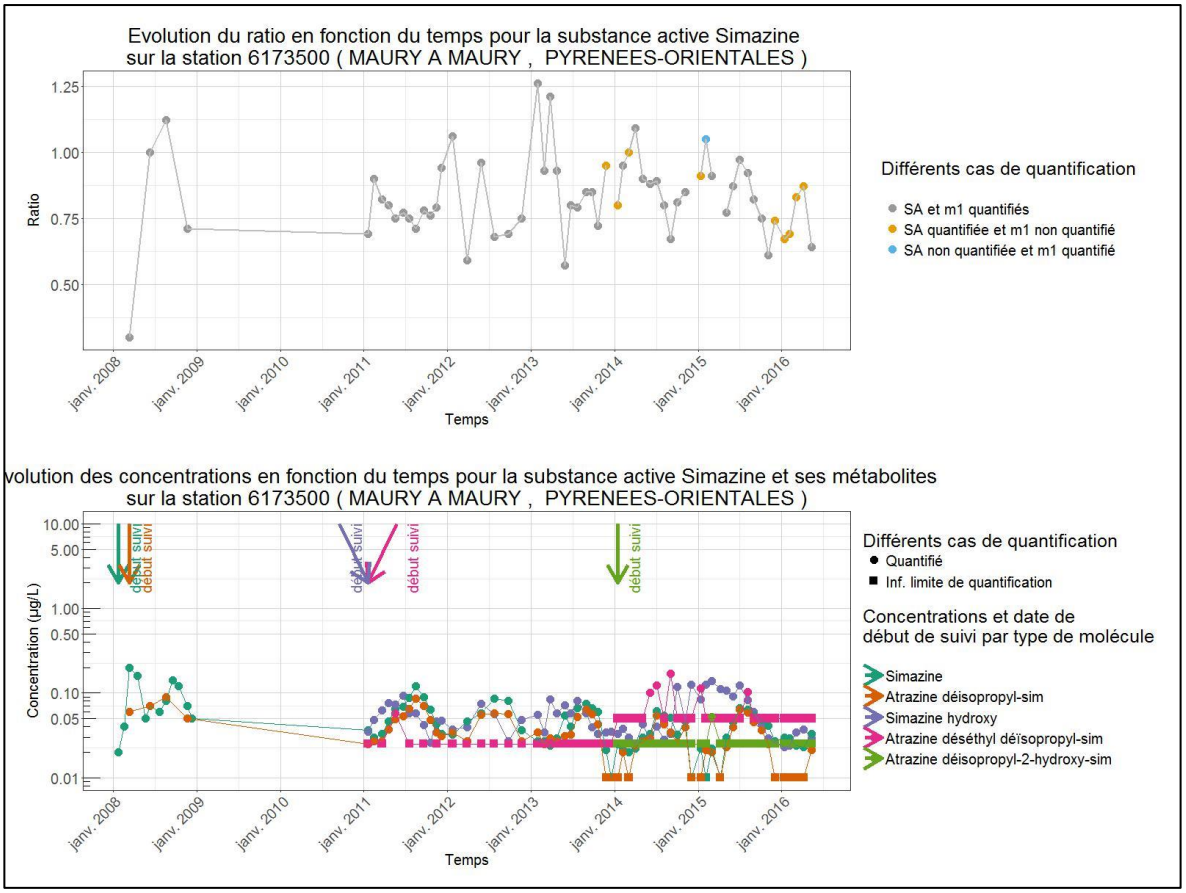


Figure 40 : Profil de contamination pour la simazine sur la station 6173500 (MAURY A MAURY, PYRENEES-ORIENTALES)

⇨ Les trois autres stations (LIBRON A VIAS, DENANTE A DAVAYE et BOULZANE A ST-PAUL DE FENOUILLET) présentent rarement des pics au-dessus de 0,1µg/L, mais ceux-ci surviennent pour des années différentes selon les stations. Les pics apparaissent principalement au printemps, mais pas uniquement. La même hypothèse que celle énoncée pour le type 3 des stations sélectionnées par rapport à la terbuthylazine (années particulières d'un point de vue climatique et hydrologique) se pose pour ces stations. La Figure 41 illustre l'une de ces stations.

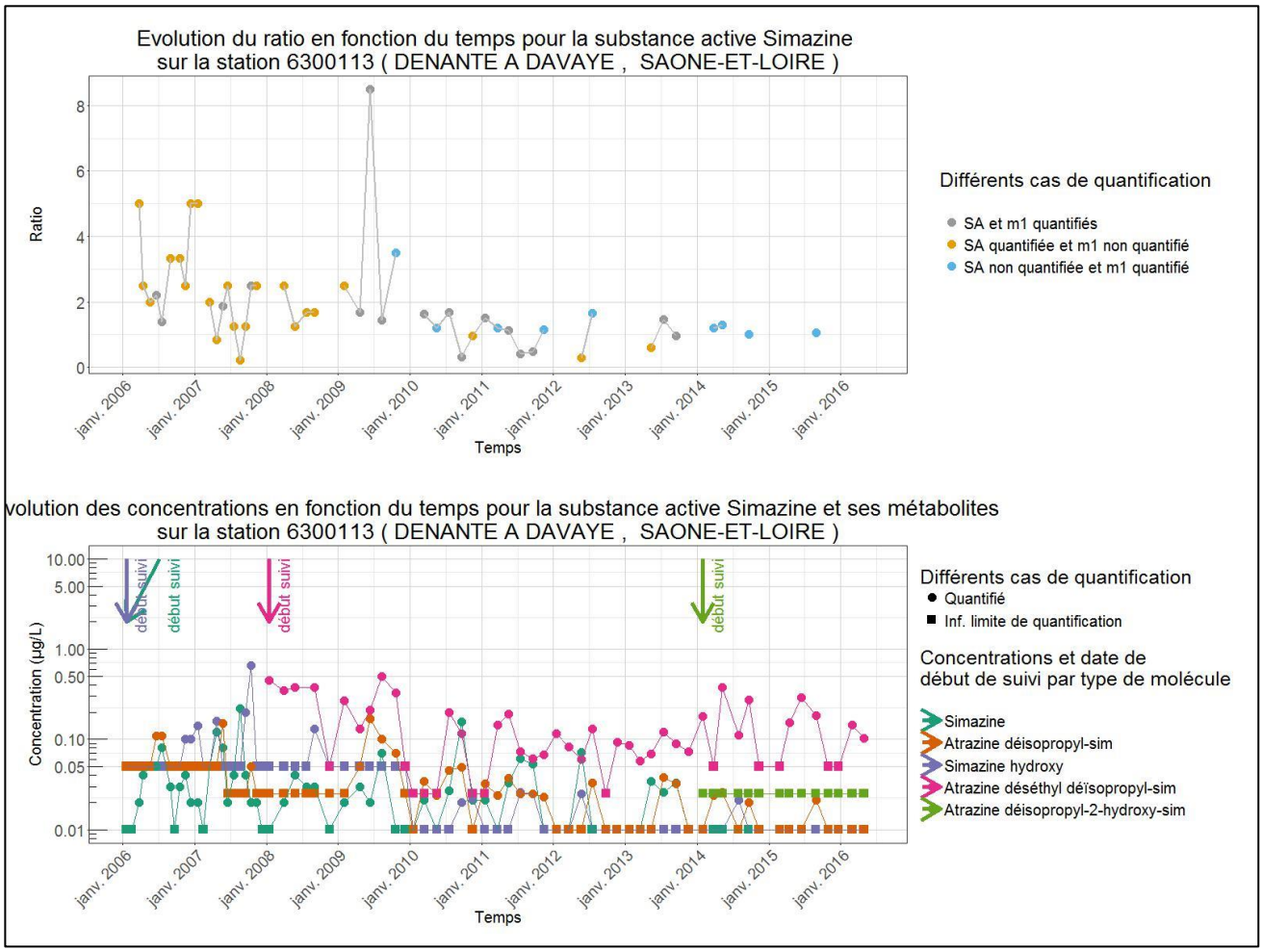


Figure 41 : Profil de contamination pour la simazine sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE, SAONE-ET-LOIRE)

Cependant, on ne dispose d'aucune information sur le niveau de contamination avant interdiction de ces quatre stations.

e. Norflurazon

Les trois stations sélectionnées sont très proches géographiquement, et présentent d'importantes similitudes du point de vue des chroniques de concentration en norflurazon et norflurazon desméthyl. Tout d'abord, la concentration en métabolite est toujours 5 à 10 fois plus élevée que la concentration en norflurazon. Les concentrations semblent assez peu fluctuer au cours du temps, ceci avec toutes les incertitudes liées à la faible fréquence de prélèvement. On remarque sur les trois stations des décrochages similaires de la concentration en norflurazon desméthyl en 2011 et fin 2012, qui seraient à relier aux données hydrologiques. On retrouve également sur les trois stations une lente augmentation puis une stabilisation de la concentration en norflurazon sur la période 2014-mi 2015, alors que le norflurazon desmethyl reste stable.

Malgré l'étrange pic de norlfurazon à près de 2µg/L au printemps 2008 sur la station DENANTE A DAVAYE, ces chroniques font penser à un « bruit de fond » du relargage du norflurazon et de son métabolite dans le milieu (voir la Figure 42 pour la chronique). Ces données ne sont cependant pas suffisantes pour l'affirmer.

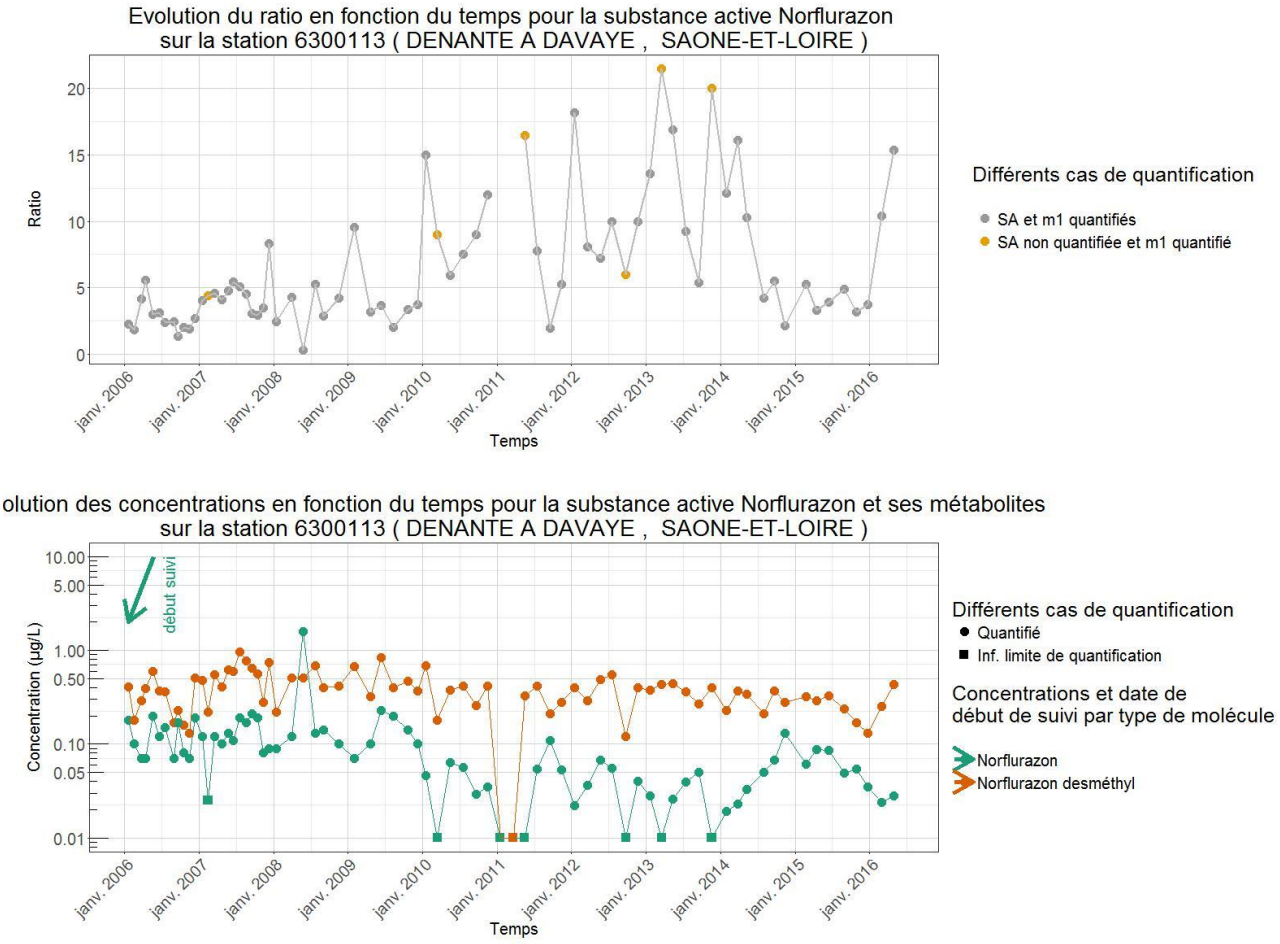


Figure 42 : Profil de contamination pour le norflurazon sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE, SAONE-ET-LOIRE)

3.2. Comparaison de situations à différentes échelles spatiales pour la terbuthylazine

3.2.1. Echelle des HER de niveau 1 modifiées selon les OTEX

L'analyse des données à l'échelle des HER se base sur une méthode d'analyse proposée par Irstea, permettant de compenser l'hétérogénéité des données de surveillance, notamment du point de vue de la durée, la périodicité et la fréquence de suivi (Gauroy et al, 2012). Selon cette méthode, le niveau de contamination est apprécié par la courbe enveloppe des 90èmes centiles des concentrations par quinzaine.

3.2.1.1. Découpage des HER de niveau 1 selon l'occupation du sol

La méthode d'origine citée précédemment considère comme découpage pertinent les HER de niveau 1 redécoupées à dires d'experts selon l'OTEX (Orientation Technico-Economique d'Exploitation) majoritaire par commune du Recensement Général Agricole 2000 (voir carte en Annexe 6).

Pour les besoins de l'étude, ce découpage a des limites, car certaines grandes HER modifiées présentent malgré

tout une hétérogénéité importante des OTEX majoritaires, en particulier l'HER modifiée 2, au sein de laquelle se trouvent les stations « atypiques » par rapport à la terbuthylazine. C'est pourquoi un redécoupage de l'HER modifiée 2 a été réalisé (Figure 43) pour ne garder que la partie concentrant le plus de vignobles (Languedoc-Roussillon), en prenant comme coupure une ligne de partage des eaux dans la zone où le vignoble devient plus dispersé. Dans la suite de ce rapport, on appellera «vignoble du Languedoc-Roussillon » cette partie de l'HER modifiée 2 redécoupée.

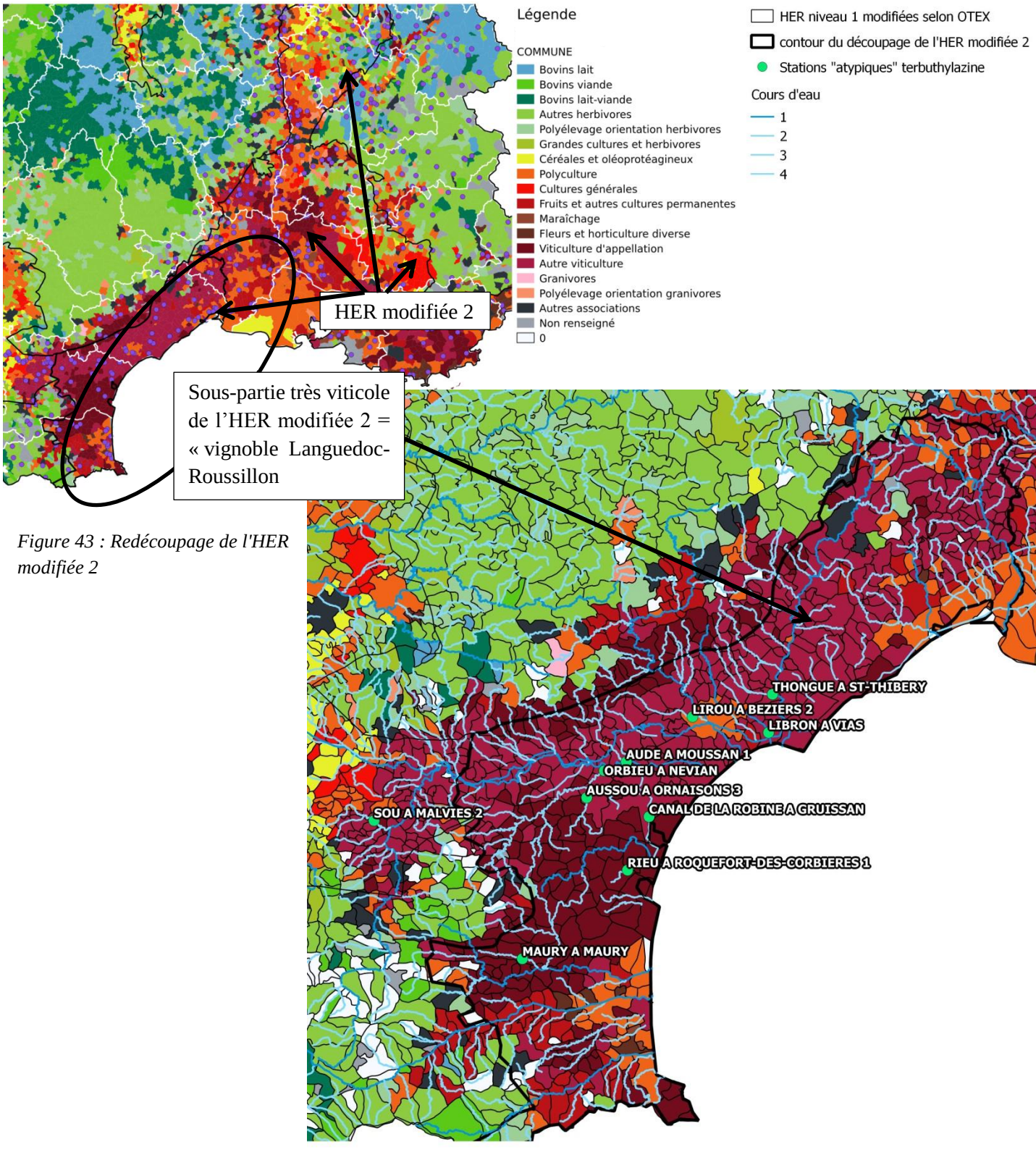


Figure 43 : Redécoupage de l'HER modifiée 2

3.2.1.2. Comparaison des courbes enveloppes

L'objectif dans cette partie est de mettre en œuvre cette méthode, après avoir retiré du jeu de données les stations « atypiques » par rapport à la terbuthylazine. Cela permet d'évaluer la tendance des concentrations propre aux autres stations du vignoble Languedoc-Roussillon, et donc en partie la variabilité des chroniques de concentration au sein de cet ensemble de stations. Par comparaison à d'autres HER modifiées, on cherche à évaluer si les tendances observées dans le vignoble Languedoc-Roussillon se retrouvent dans d'autres zones englobant des vignobles.

Avant toute chose, il faut noter que le calcul du 90ème centile n'a de sens que s'il est appliqué sur un jeu de données suffisant. Il faut au minimum disposer de 10 valeurs par quinzaine ; en-dessous, le 90ème centile revient à calculer un maximum. En calculant le 90ème centile des concentrations sur de très petites HER modifiées telles que l'HER 9 (Beaujolais-Mâconnais) ou sur des sous-parties de grandes HER modifiées, le risque est de perdre la signification de ce 90ème centile. Pour faire la différence entre un « vrai » 90ème centile, et un 90ème centile calculé sur un jeu de données trop faible, la courbe du maximum de concentration en terbuthylazine a été rajoutée en gris clair sur les graphes.

L'**HER modifiée 9 (Beaujolais-Mâconnais)** est comparable au vignoble Languedoc-Roussillon en termes d'OTEX, car elle contient majoritairement du vignoble. L'**HER modifiée 21 (Bourgogne)** peut, dans une moindre mesure, être comparée au vignoble Languedoc-Roussillon, mais le vignoble ne représente qu'un faible pourcentage de l'HER modifiée 21. La concentration maximum en terbuthylazine peut tout de même renseigner sur la persistance ou non de la contamination dans cette zone.

La comparaison des graphes de courbes enveloppes pour ces trois HER modifiées (Figure 44, Figure 45 et Figure 46) conduit aux observations suivantes :

- La très faible fréquence de dépassement de la norme 0,1µg/L pour la concentration maximale en terbuthylazine après 2007, ainsi que la forte diminution en deux temps des 90èmes centiles (inférieurs à 0.05 µg/L entre 2007 et 2010, puis inférieurs à la limite de quantification à partir de 2010), suggèrent une disparition de la contamination en **Bourgogne (HER modifiée 21)** sur les dernières années de mesure ;
- Malgré les fortes discontinuités du graphe des 90èmes centiles du **Beaujolais-Mâconnais (HER modifiée 9)**, on relève quelques points de 90èmes centiles de la concentration en terbuthylazine (qui ne sont pas toujours des maximas) supérieurs à 0.1 µg/L après 2007, parfois au printemps, ainsi que de nombreux points de 90èmes centiles entre 0.05 et 0.1 µg/L. La même observation peut être faite sur le graphe du vignoble Languedoc-Roussillon.
- Les 90èmes centiles des concentrations en déséthyl-terbuthylazine du Beaujolais-Mâconnais **(HER modifiée 9)** sont en général aussi élevées voire plus élevées que ceux du vignoble Languedoc-Roussillon.

Dans l'hypothèse d'une absence d'usages illicites en Beaujolais-Mâconnais, on peut supposer que les observations faites sur les 90èmes centiles du Beaujolais-Mâconnais et du vignoble Languedoc-Roussillon correspondent à un « bruit de fond » du relargage par les milieux, tandis que les observations faites pour la Bourgogne peuvent s'interpréter par une moindre persistance de la terbuthylazine dans ce milieu.

Cependant, la faible masse de données utilisées pour tracer ces 90èmes centiles paraît insuffisante pour considérer ces ressemblances et différences significatives, d'autant plus que le 90ème centile ne donne pas accès à l'information sur la variabilité des valeurs. Ces limites sont en faveur d'une comparaison de groupes de stations homogènes constitués au sein de l'HER modifiée 2 redécoupée « vignoble Languedoc-Roussillon ».

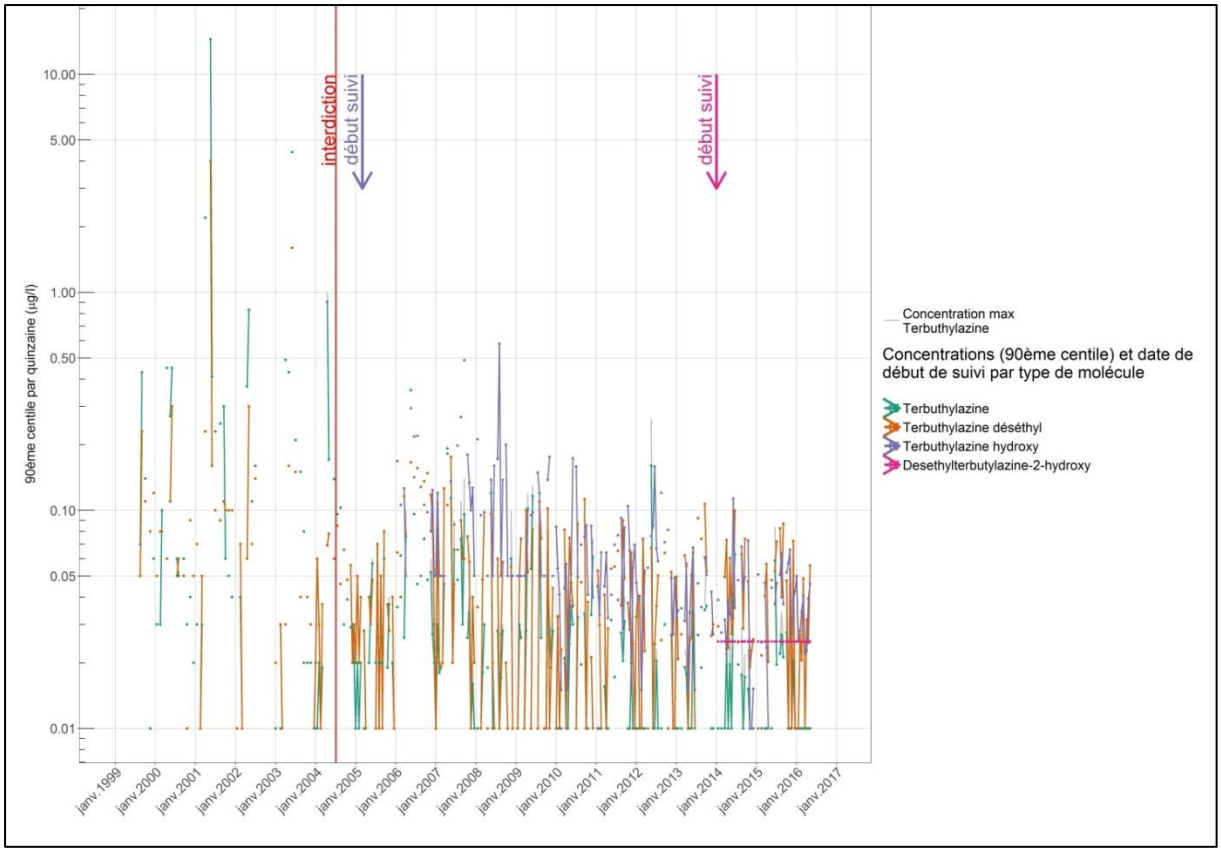


Figure 44 : Evolution du 90ème centile par quinzaine des concentrations en terbuthylazine et ses métabolites pour l'HER modifiée 9 (Beaujolais-Mâconnais)

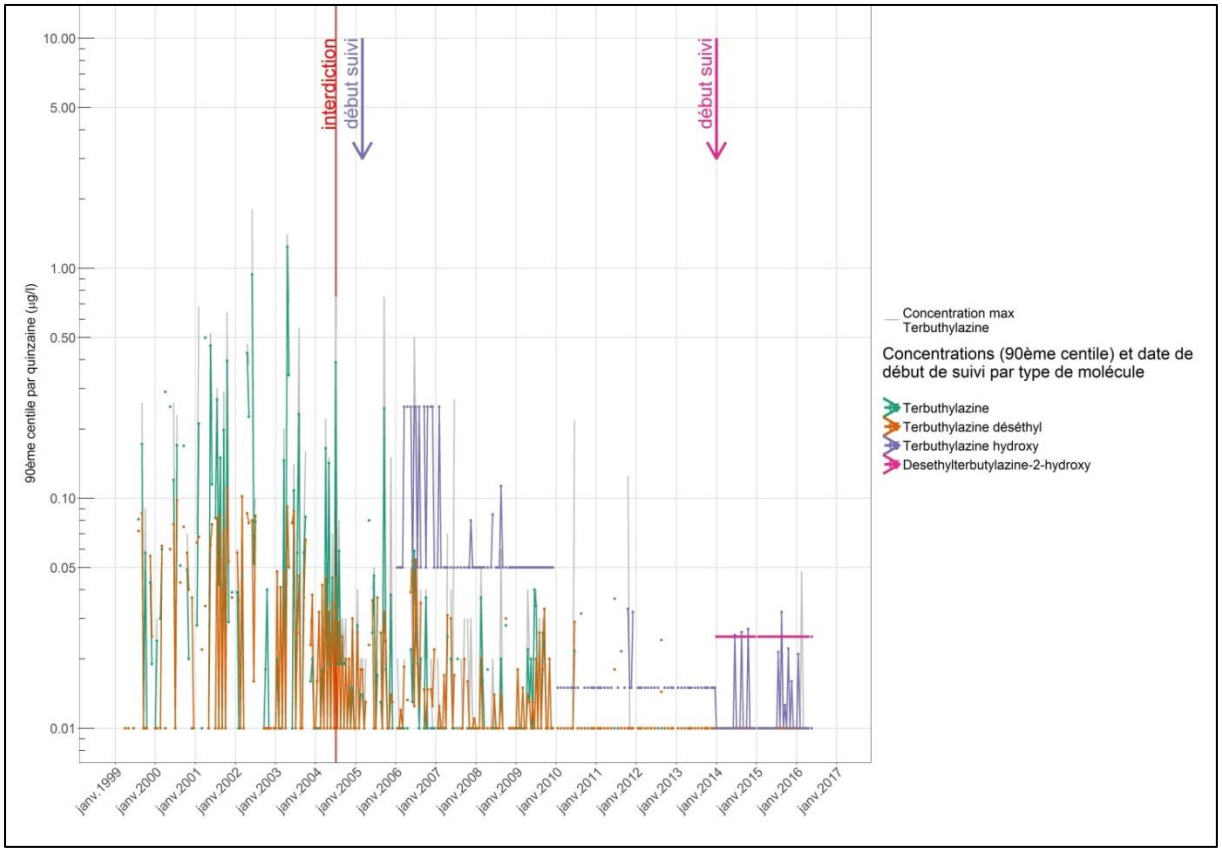


Figure 45 : Evolution du 90ème centile par quinzaine des concentrations en terbuthylazine et ses métabolites pour l'HER modifiée 21 (Côte – plaine de Bourgogne et plateau graylois)

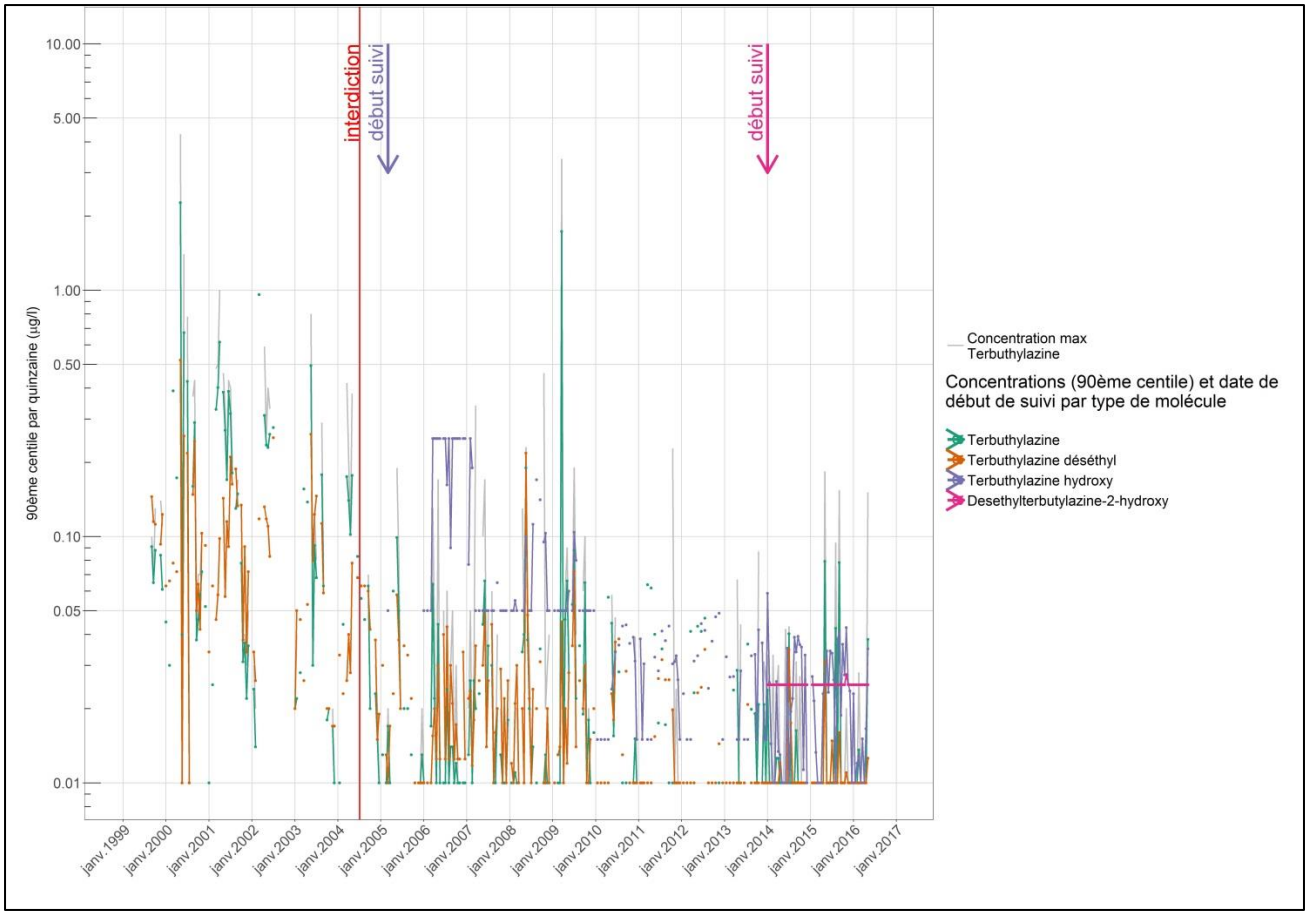


Figure 46 : Evolution du 90ème centile par quinzaine des concentrations en terbuthylazine et ses métabolites pour la partie la plus viticole de l'HER modifiée 2 (vignoble du Languedo-Roussillon - stations « atypiques" retirées du graphe)

3.2.2. Echelle groupes de bassins versants homogènes du point de vue de caractéristiques « visibles » au sein du vignoble Languedoc-Roussillon

3.2.2.1. Rattachement des stations à un groupe de stations qualité homogènes

Avant toute chose, les données servant à réaliser des groupes de stations homogènes étant étudiées à l'échelle des bassins versants dont les exutoires sont des stations de mesure, une étape préalable d'acquisition des **contours de ces bassins versants** a été nécessaire.

Elle a été réalisée à partir de la couche des Bassins Versants de Masse d'Eau (BVME), un BVME étant défini comme le bassin versant de l'exutoire d'une masse d'eau, et amputé des bassins versants des masses d'eau amont (Agences de l'Eau, 2010). Les polygones d'un bassin versant intégrant une station qualité ont donc été fusionnés, en ajustant les contours pour que le point de mesure devienne l'exutoire. Ainsi, 74 bassins versants ont été définis dans la partie fortement viticole au sud-ouest de l'HER modifiée 2 (cf 3.2.1). Lors de cette étape, quatre stations « atypiques » ont été écartées de l'analyse :

- ⇨ AUDE A MOUSSAN 1 : bassin versant bien trop grand pour pouvoir le comparer à un autre (de l'ordre de 6000 km²) ;
- ⇨ CANAL DE LA ROBINE A GRUISSAN : bassin versant difficilement identifiable car écoulements très artificialisés ;

⇨ TAVE A LAUDUN et GRANDE LEVADE A BEDARRIDES : stations en-dehors du périmètre « vignoble Languedoc-Roussillon », plutôt en Côtes du Rhône;

⇨ OGNON A OLONZAC 3 : très peu de recul sur cette station car le suivi a débuté en 2015.

Les données qui ont d'abord été rassemblées pour réaliser le rattachement des stations « atypiques » à des groupes de stations homogènes sont de deux types :

- **une donnée reflétant la pression** historique et actuelle liée à la viticulture, à savoir le taux de surface en vigne des bassins versants associés aux points de mesure de la qualité des cours d'eau : la donnée utilisée pour calculer cet indicateur est la couche d'information géographique Corine Land Cover 2012, qui comporte un groupe spécifique « vignoble » parmi les groupes de cultures renseignés. Cette couche d'information est plus complète que le RPG d'un point de vue des vignobles, car les viticulteurs ne sont pas soumis à la déclaration de leurs surfaces pour la PAC (Politique Agricole Commune). Le taux de surface en vigne se définit ici comme le quotient de la surface en vigne sur la surface totale du bassin versant. L'utilisation de cet indicateur repose sur l'hypothèse que l'intensivité de l'usage de la terbuthylazine à la parcelle a été homogène sur toute la région regroupant les stations « atypiques ». Les seuils retenus pour classer les bassins versants ont été choisis de manière à pouvoir comparer les stations « atypiques » à un nombre de stations non sélectionnées significatif.

- des données relatives aux caractéristiques du milieu pouvant avoir une **influence sur le devenir des substances actives.** La plupart d'entre elles sont des données d'entrée du **modèle ARPEGES** servant au calcul de la vulnérabilité intrinsèque des milieux par rapport aux types de transfert « ruissellement », « écoulements de subsurface » et « drainage souterrain ». Pour les besoins de ce modèle développé par Irstea (Gauroy et al, 2012), ces données, détaillées dans le Tableau 18, avaient été agrégées ou désagrégées pour en disposer à la maille élémentaire des BVME (unité de base du modèle), échelle qui convient bien pour les besoins de l'étude. Les seuils employés pour classer les BVME sont les seuils fixés dans ARPEGES, à une échelle nationale. L'AERMC a également fourni à Irstea deux couches d'information géographique complémentaires à ces données :

- la couche des **entités hydrogéologiques de niveau régional** du bassin RMed, contenant notamment des règles de découpage par grands ensembles (thèmes) plus précises que le référentiel hydrogéologique BDLISA, pour adapter ce référentiel aux spécificités du bassin. Cette donnée est donc complémentaire à l'IDPR, qui intègre déjà les différences de géologie selon les zones.
- la couche des **relations Eaux superficielles-Eaux souterraines** (ESU-ESO), issue d'une étude à maîtrise d'ouvrage AERMC.

Dans un deuxième temps, la **surface totale des bassins versants** est croisée aux groupes précédemment constitués, comparables d'un point de vue du milieu et de l'occupation du sol. La prise en compte de ce facteur permet de minimiser les possibles différences de dynamiques de transfert entre des bassins versants de tailles différentes. Les seuils des catégories pour cette donnée ont été définis à dires d'expert, afin notamment de mettre à l'écart les grands bassins versants (>200 km²), où d'éventuels usages illicites pourraient être masqués par la dilution.

Toutes les cartes superposant les contours des 74 bassins versants et les données spatiales ci-dessus se trouvent en Annexe 7 de ce rapport.

Variables	Données			Source	Méthode d'évaluation au niveau des BVME
	Nom	*Unité spatiale ou échelle spatiale*	*Date*		
Ruissellement/infiltration	IDPR	1/50 000	2016	V. Mardhel, BRGM	Agrégation par la moyenne
Réserve utile	BDGSF	UCS	1998	GIS Sol	Agrégation probabiliste
Drainage	RGA	Canton	2000	Agreste	Désagragation-réagrégation
Hydromorphie	Carte de l'hydromorphie	PRN	1987	P. Lagacherie	Agrégation probabiliste
Battance	BDGSF	UCS	2002	GIS Sol	Agrégation probabiliste
Ripisylve 30 m	BDTOPO®	1/ 25 000	2010	IGN	Agrégation par la somme
Ripisylve 10 m	BDTOPO®	1/ 25 000	2010	IGN	Agrégation par la somme
Bande enherbée	BDTOPO®	1/ 25 000	2010	IGN	Agrégation par la somme
Matière Organique du sol	BDAT	Cantons	2000-2004	GIS Sol	Agrégation probabiliste

Tableau 18 : Données d'entrée du modèle ARPEGES relatives à la vulnérabilité intrinsèque des milieux au ruissellement, aux écoulements de subsurface et au drainage souterrain (IDPR : Indice de Développement et de Persistance des Réseaux ; BDGSF : Base de données géographique des sols de France ; UCS : Unité Cartographique de Sol ; BDAT : Base de Données des Analyses de Terre)

Etant donné la multiplicité des combinaisons des données spatiales étudiées selon les bassins versants, un travail en trois étapes a été réalisé :

1. Les stations « atypiques » ont d'abord été rattachées à des groupes de stations homogènes par rapport à la combinaison des trois facteurs « taux de surface en vignes », « IDPR » et « surface totale des bassins versants », l'IDPR étant une composante importante du risque de transfert par ruissellement et écoulements latéraux peu profonds. Les stations d'un groupe ne sont pas forcément contiguës géographiquement.
2. Les chroniques des stations ont été comparées au sein de chaque groupe ainsi constitué, afin de caractériser les différences qui séparent les chroniques des stations « atypiques » de celles des stations non sélectionnées.
3. Les autres données caractérisant le milieu physique de chaque station ont été comparées au sein de chaque groupe, afin d'estimer si les différences relevées pourraient expliquer les différences au niveau des chroniques.

Le détail des caractéristiques du milieu physique et de l'occupation du sol pour chaque station des groupes homogènes constitués est disponible en Annexe 8.

Enfin, deux autres types de données ont été collectés pour tenter d'affiner l'analyse au sein des groupes homogènes de stations:

- les **données de la Banque HYDRO** (EauFrance) contenant les chroniques de débit de stations hydrométriques proches des stations qualité (rattachement station qualité – station hydro fourni par l'AERMC). La proximité d'une station hydrométrique d'une station qualité ne signifie cependant pas que l'étude conjointe de ces stations est pertinente. En effet, les stations hydrométriques sont très souvent sur un segment hydrographique d'un ordre différent de celui de la station qualité. Pour cette raison, ces données n'ont finalement pas servi à l'analyse (une seule station qualité –ORBIEU A NEVIAN- pourrait être rattachée approximativement à une station hydro – Y1564010).

- les **données de précipitations (liquides et solides) de l'analyse SAFRAN** sur 50 ans (Vidal et al, 2010), disponibles à une résolution de maille carrée 64 km² et pour la période 2006-2016. Ces données sont journalières, et un travail d'intégration de la donnée à l'échelle des bassins versants étudiés a été conduit. Pour cela, et après intersection entre les contours des bassins versants et des mailles SAFRAN, la valeur de chaque maille SAFRAN intersectant un bassin versant a été pondérée par la part de surface qu'occupe chacune dans le bassin versant. Des cumuls mensuels ont ensuite été calculés à partir de ces données journalières.

3.2.2.2. Résultats de la constitution des groupes

Le croisement des trois données « Taux de surfaces en vignes », « Surface totale du bassin versant » et « IDPR », a conduit à la constitution de six groupes, dont les effectifs varient entre 4 et 5 stations, excepté les groupes B et F. Ces deux groupes se résument à une station « atypique » chacun. La station du groupe B est cependant très proche des stations du groupe A, car la valeur moyenne de l'IDPR sur son bassin est très proche du seuil moyen/fort. La station du groupe F est quant à elle un cas à part, car son bassin versant est le seul à avoir à la fois une surface totale très grande (>20000 ha) et un taux de surface en vignes élevé. Le Tableau 19 ci-dessous reprend ces éléments et fait le lien entre groupe de stations homogènes et type de chronique de concentrations pour les stations « atypiques ». La localisation des stations de chacun des groupes est présentée sur la Figure 47.

Groupe de stations homogènes	Code station	Nom station	Taux de surfaces en vignes	Surface totale du bassin versant	IDPR	Type de chronique « atypique »	Effectifs totaux
A	**6188740**	**LIBRON A VIAS**	**très élevé**	**grande**	**2/3 fort , 1/3 moyen**	**type 2**	5, dont 3 « atypiques »
A	**6183850**	**THONGUE A ST-THIBERY**	**très élevé**	**grande**	**fort**	**type 2**	
A	**6180750**	**AUSSOU A ORNAISONS 3**	**très élevé**	**grande**	**fort**	**type 2**	
A	6169150	REART A ST-NAZAIRE	très élevé	grande	majorité fort		
A	6183800	PEYNE A PEZENAS	très élevé	grande	majorité fort		
B	**6178014**	**LIROU A BEZIERS 2**	**très élevé**	**grande**	**moyen**	**type 2**	1 « atypique »
C	**6180550**	**RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1**	**élevé**	**moyenne**	**moyen**	**type 3**	4 dont 1 « atypique »
C	6188920	VENE A POUSSAN 1	élevé	moyenne	majorité moyen		
C	6300400	SALAISON A MAUGUIO 2	élevé	moyenne	moyen		
C	6190700	BERANGE A CANDILLARGUES 2	élevé	moyenne	moyen		
D	**6173500**	**MAURY A MAURY**	**élevé**	**moyenne**	**fort**	**type 1**	5 dont 2 « atypiques »
D	6188785	LEZ A PRADES-LE-LEZ 3	élevé	moyenne	fort		
D	**6181150**	**OGNON A OLONZAC 3**	**élevé**	**moyenne**	**fort**		
D	6179200	CLAMOUS A BOUILHONNAC	élevé	moyenne	fort		
D	6177988	TRAPEL A VILLEMOUSTAUSSOU	élevé	moyenne	fort		
E	**6176670**	**SOU A MALVIES 2**	**élevé**	**grande**	**fort**	**type 2**	3 dont 1 « atypique »
E	6178025	CRIEULON A ORTHOUX-SERIGNAC-QUILHAN	élevé	grande	fort		
E	6179550	ARGENT DOUBLE A AZILLE	élevé	grande	fort		
F	**6179700**	**ORBIEU A NEVIAN**	**élevé**	**très grande**	**fort**	**type 3**	1 « atypique »

Tableau 19 : Groupes de stations homogènes du point de vue du taux de surface en vignes, de la surface totale et de l'IDPR
NB : - les lignes en gras correspondent aux stations « atypiques » ; les lignes remplies en gris clair correspondent aux stations dont le suivi a débuté pendant ou après 2015 ;

- seuils du taux de surface en vignes : nul ; faible (0-6 %) ; moyen (6-21%) ; élevé (21-39%) ; très élevé (39-64%)

- seuils de la surface totale des bassins : petite (<3000 ha) ; moyenne (entre 3000 et 10000 ha) ; grande (entre 10000 et 20000 ha) ; très grande (>20000 ha)

- seuils de l'IDPR : faible (<800) = forte infiltration ; moyen (800-1200) ; fort (>1200) = faible infiltration

- les types de chroniques « atypiques » de la terbuthylazine sont détaillés dans le Tableau 15.

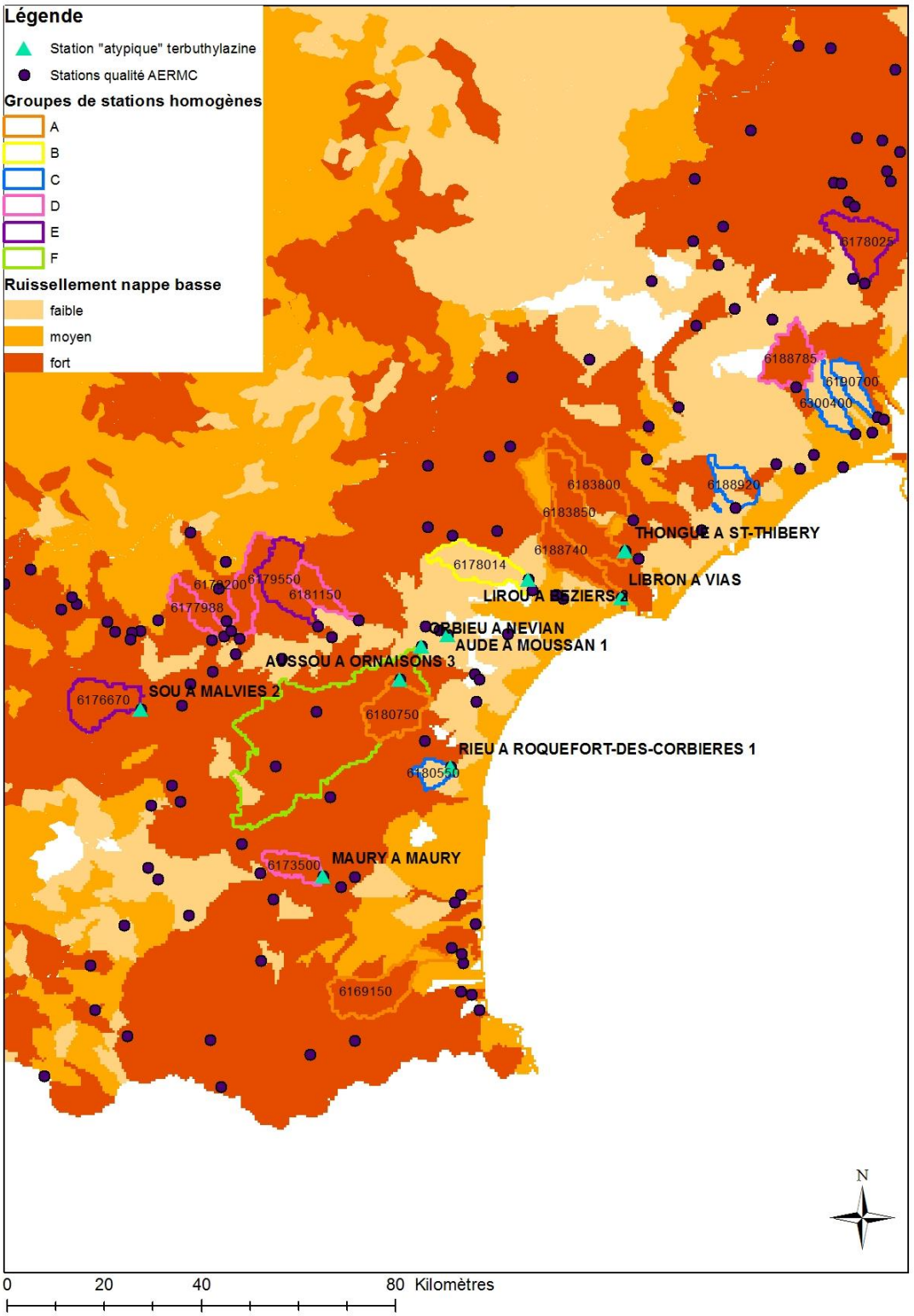


Figure 47 : Carte des groupes de stations homogènes du point de vue du taux de surface en vignes, de la surface totale et de l'IDPR

A partir de ces seuls trois critères, le nombre de stations « sans contamination significative » auxquelles sont rattachées les stations « atypiques » est très faible (11 stations sur 66 non problématiques au total), car le critère « taux de surface en vignes » est très discriminant : la moitié des stations « atypiques » a des taux de surface en vignes très élevés (39-64%), l'autre moitié a des taux élevés (21-39%), alors que 22 bassins parmi les 66 bassins amont des stations « sans contamination significative » de la région ont des surfaces en vignes nulles. A cela sont retirées trois stations (la station OGNON A OLONZAC ayant déjà été retirée précédemment) qui présentent trop peu de recul pour pouvoir être comparées aux stations « atypiques ».

3.2.2.3. Comparaison des chroniques de concentrations par groupe homogène

Les chroniques des stations de chaque groupe sont compilées en Annexe 9. Il faut noter que, parmi toutes les stations listées dans le Tableau 19, une seule station a été suivie depuis la période d'avant interdiction (station « atypique » ORBIEU A NEVIAN). De manière générale, les variations des chroniques de concentrations en terbuthylazine des stations « atypiques » ne sont pas retrouvées sur les stations « sans contamination significative » au sein de chaque groupe de stations homogènes. Cependant, la comparaison est assez restreinte, du fait des différences de période, de périodicité et de fréquence de suivi.

Sur ces dernières (stations « sans contamination significative »), on relève parfois des petits pics de terbuthylazine, inférieurs à 0.05 µg/L (proches de la LQ) et souvent en période printanière (mais pas uniquement). Selon les stations, ces petits pics apparaissent à des années différentes, et ne correspondent pas forcément à des années particulières d'un point de vue des précipitations de chacune des stations. A titre d'exemple, les chroniques de concentrations (et de précipitations) des deux stations proches géographiquement THONGUE A ST-THIBERY et PEYNE A PEZENAS sont présentées en Figure 48 et Figure 49.

Ces petits pics peuvent-ils également être suspectés ? A quel niveau de contamination peut-on exclure l'hypothèse d'usages illicites ? Est-il possible que, dans l'hypothèse d'usages illicites, et selon les surfaces traitées, la position des parcelles traitées dans le bassin ou encore les caractéristiques du milieu physique, les pics de concentration ne dépassent pas 0.05 µg/L ? En l'absence de situation de référence connue après interdiction (c'est-à-dire des mesures sur des bassins versants dont l'absence d'application de terbuthylazine est absolument certaine), et **en l'absence de suivi avant interdiction** sur les stations « sans contamination significative » étudiées ici, il est difficile de fixer une limite.

Le fait de ne pas pouvoir relier ces petits pics aux précipitations de chaque station conduit à poser deux hypothèses :

- Ces petits pics pourraient traduire des usages illicites (potentiellement très restreints) pour les années où ils apparaissent : dans ce cas, les stations « sans contamination significative » ne peuvent servir de situation de « référence » au sein de groupes de stations homogènes.

- Ces petits pics traduisent uniquement un relargage du milieu en « bruit de fond », et la non-corrélation avec les pluies pourraient s'expliquer par le rôle d'autres facteurs variables dans le temps non pris en compte ici (températures, travail du sol, épuisement des stocks, événements orageux très localisés n'apparaissant pas sur les données utilisées…). Dans ce cas, le fait de ne pas retrouver les mêmes variations de concentrations en terbuthylazine entre les stations « à profil atypique » et les autres pourrait s'expliquer soit par des chroniques de pluie différentes entre stations d'un même groupe de stations homogènes, soit par des caractéristiques de milieux différentes non prises en compte dans la constitution des groupes.

Il faut noter que la fréquence de suivi sur la période printanière est généralement très faible (majoritairement un prélèvement par mois), autant pour les stations « atypiques » que pour les autres. Cette fréquence de suivi très faible, même si elle permet de détecter des contaminations importantes sur certaines stations, est peut-être insuffisante pour détecter des pics significatifs sur toutes les stations, s'il y a des décalages temporels entre prélèvements et pics de concentration sur certaines stations (caractère aléatoire de la mesure). En effet, les pics élevés peuvent parfois être furtifs, comme en témoignent les chroniques des stations SOU A MALVIES 2, LIROU A BEZIERS 2, THONGUE A ST-THIBERY ou encore CRIEULON A ORTHOUX, où certains pics auraient pu être manqués si la fréquence de suivi avait été bimestrielle et non mensuelle.

Enfin, on remarque que la station CRIEULON A ORTHOUX n'a pas été sélectionnée comme station « atypique » du fait de la périodicité et la fréquence du suivi sur cette station, impliquant une fréquence de quantification de 11% et une fréquence de dépassement de la norme 0,1µg/L de 3 %. Cependant, le pic d'avril 2011 atteignant près de 0.4 µg/L interroge, et pourrait ne pas être isolé, mais la périodicité de suivi triennale ne permet pas d'aller plus loin dans l'analyse.

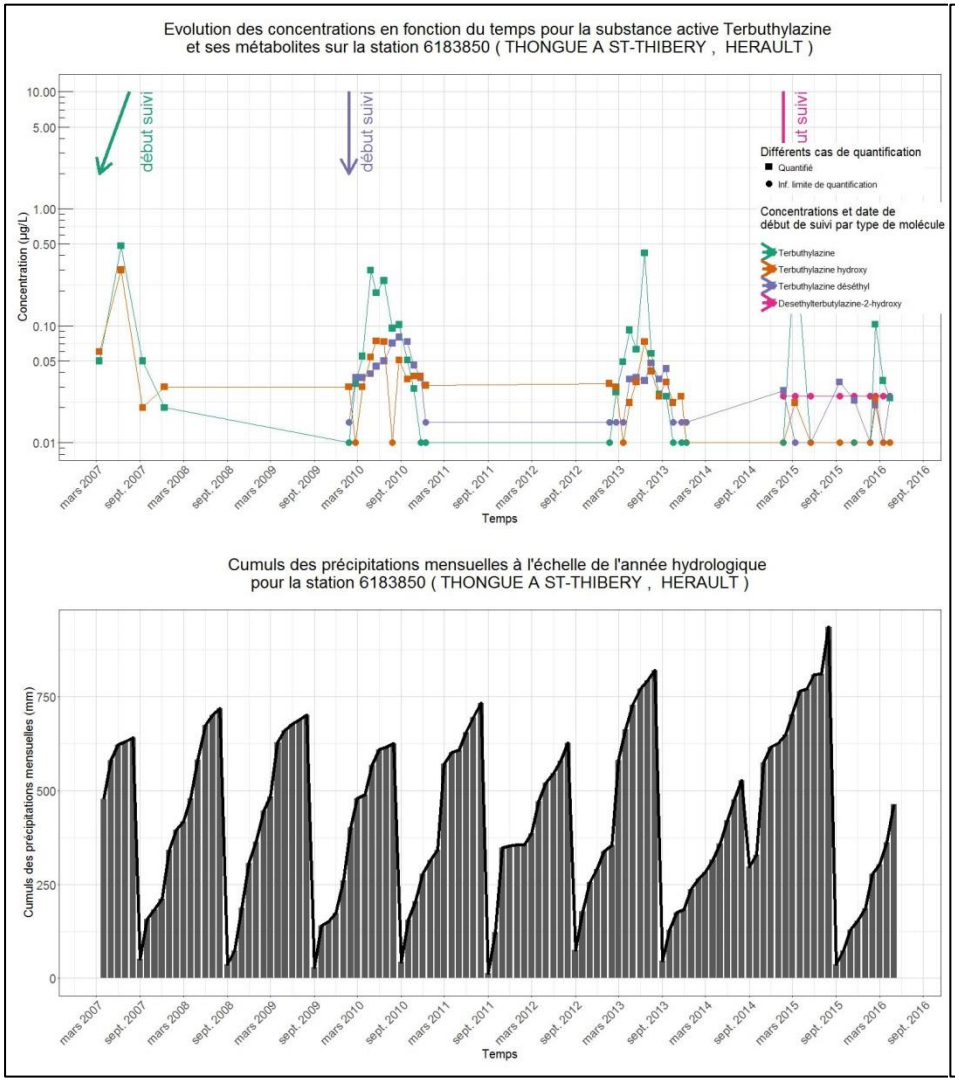


Figure 48 : Concentrations et précipitations pour la station 6183850 (THONGUE A ST-THIBERY, HERAULT)

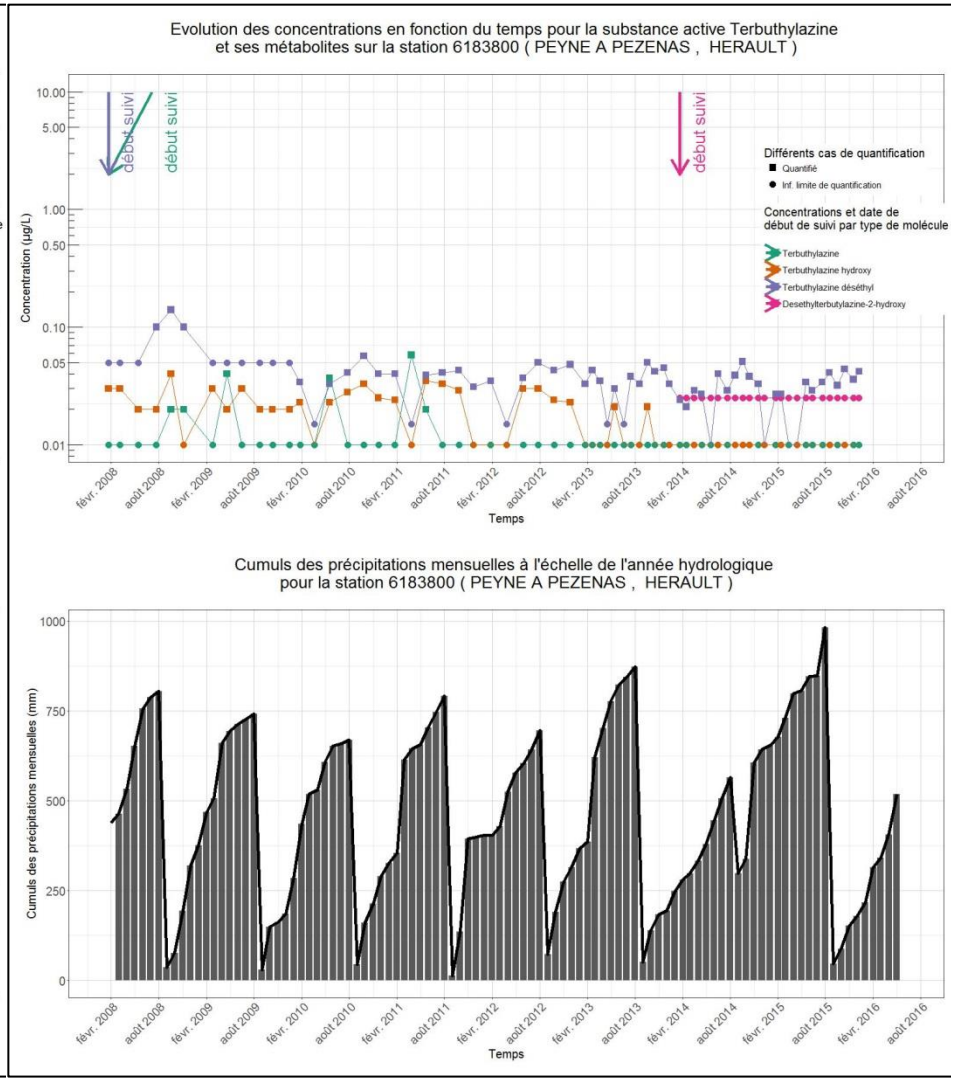


Figure 49 : Concentrations et précipitations pour la station 6183800 (PEYNE A PEZENAS, HERAULT)

3.2.2.4. Comparaison des précipitations et caractéristiques du milieu physique

Les chroniques de pluies et les caractéristiques du milieu physique sont comparées groupe par groupe dans le Tableau 20 ci-dessous. Les différences observées ne permettent pas d'attribuer des différences de chroniques de concentrations entre stations à des risques de transfert plus importants (dus aux précipitations ou au milieu) pour les stations « atypiques ». Le détail des caractéristiques de milieu physique se trouve en Annexe 8.

Groupe	Comparaison des chroniques de précipitations aux périodes supposées de transfert	Comparaison des caractéristiques du milieu physique
A	Globalement mêmes variations, avec niveaux de précipitations très similaires pour les trois stations proches géographiquement, un peu plus faibles sur le bassin AUSSOU A ORNAISONS	Pas de différences sur les vulnérabilités ARPEGES, mais quelques différences, même entre stations « atypiques », pour les données d'entrée ARPEGES (battance, bandes enherbées) et le type de milieu aquifère (double-porosité/poreux)
C	Globalement mêmes variations, avec niveaux de précipitations des stations SALAISON A MAUGUIO 2 et BERANGE A CANDILLARGUES 2 plus élevés (notamment en 2009 et 2015) que la station « atypique »	Pas de différences sur les vulnérabilités ARPEGES. Karst dans des proportions plus faibles pour les stations « sans contamination significative » ; pas de différence notable hormis cela.
D	Peu de différences entre les chroniques de MAURY A MAURY et TRAPEL A VILLEMOUSTAUSSOU, mais niveaux de précipitations plus élevés pour le LEZ A PRADES-LE-LEZ 3.	Diversité des contextes hydrogéologiques. Pas de différences sur le risque ruissellement ARPEGES, qui masque quelques différences sur la matière organique, le drainage et les ripisylves.
E	Niveaux de précipitations plus élevés pour les stations « sans contamination significative » que pour la station à profil « atypique ».	Diversité des contextes hydrogéologiques. Le risque ruissellement ARPEGES est plus fort en nappe haute, mais le même en nappe basse (période des pics). Les différences portent sur l'hydromorphie, la réserve utile, le drainage, les bandes enherbées et la ripisylve 30m.

Tableau 20 : Comparaison des chroniques de pluies et des caractéristiques du milieu physique

Au vu de la difficulté à trouver des correspondances entre stations à partir des chroniques de concentrations et des données citées dans le Tableau 18, les données sur les connexions ESU-ESO n'ont finalement pas été traitées.

En conclusion, cette comparaison de données ne permet pas de soutenir plus favorablement l'hypothèse d'un relargage plus important possible dans certains types de milieux. Cela ne renforce pas pour autant l'hypothèse d'usages illicites, étant donné l'insuffisance des données de surveillance disponibles. L'absence de situations de référence (situations connues pour lesquelles on est sûr de l'absence d'application de terbuthylazine), la non-homogénéité des périodes et fréquences de suivi, font que l'échelle « station de mesure », nécessaire pour expliquer la contamination d'un nombre restreint de stations, n'est pas exploitable à ce jour.

3.2.2.5. Un autre type de comparaison : bassins versants imbriqués de plusieurs stations

En établissant le contour des bassins versants des stations qualité de la région, on a pu relever un cas particulier qui mérite d'être présenté. Il s'agit des bassins versants de trois stations positionnées sur l'Orbieu :

- à l'exutoire : ORBIEU A NEVIAN (26,6% de vignes) ;
- en moitié de bassin : ORBIEU A RIBEAUTE (7.2% de vignes) ;
- en tête de bassin : ORBIEU A VIGNEVIEILLE (aucune surface en vignes) ;

ainsi que du bassin versant d'une station positionnée sur un affluent de l'Orbieu proche de l'exutoire, AUSSOU A ORNAISONS, avec 42,2% de vignes (voir la Figure 50 pour la carte présentant l'imbrication). Les chroniques de concentrations et de précipitations sur ces quatre stations sont présentées en Figure 51, Figure 52, Figure 53 et Figure 54.

Le peu de données disponibles pour les deux stations en amont de l'Orbieu indique une absence de quantification de la terbuthylazine, ce qui est cohérent avec l'occupation du sol (0 à 6 % de surface en vignes). Les chroniques à l'exutoire de l'Orbieu et sur son affluent suivent la même tendance, avec un décalage temporel d'un mois environ et une atténuation de l'amplitude des pics entre les deux stations de l'amont vers l'aval (avec toutes les incertitudes que la faible fréquence de prélèvements suppose).

La contamination semble donc provenir au moins de l'affluent Aussou, l'état de la qualité d'autres affluents n'étant pas mesuré. Un pic intrigue cependant, celui de mai 2015 sur la station ORBIEU A NEVIAN, alors qu'il n'est retrouvé ni en mars, ni en avril, ni en mai 2015 sur la station AUSSOU A ORNAISONS. Cela pourrait être lié à un apport d'autres parties du bassin versant de l'Orbieu.

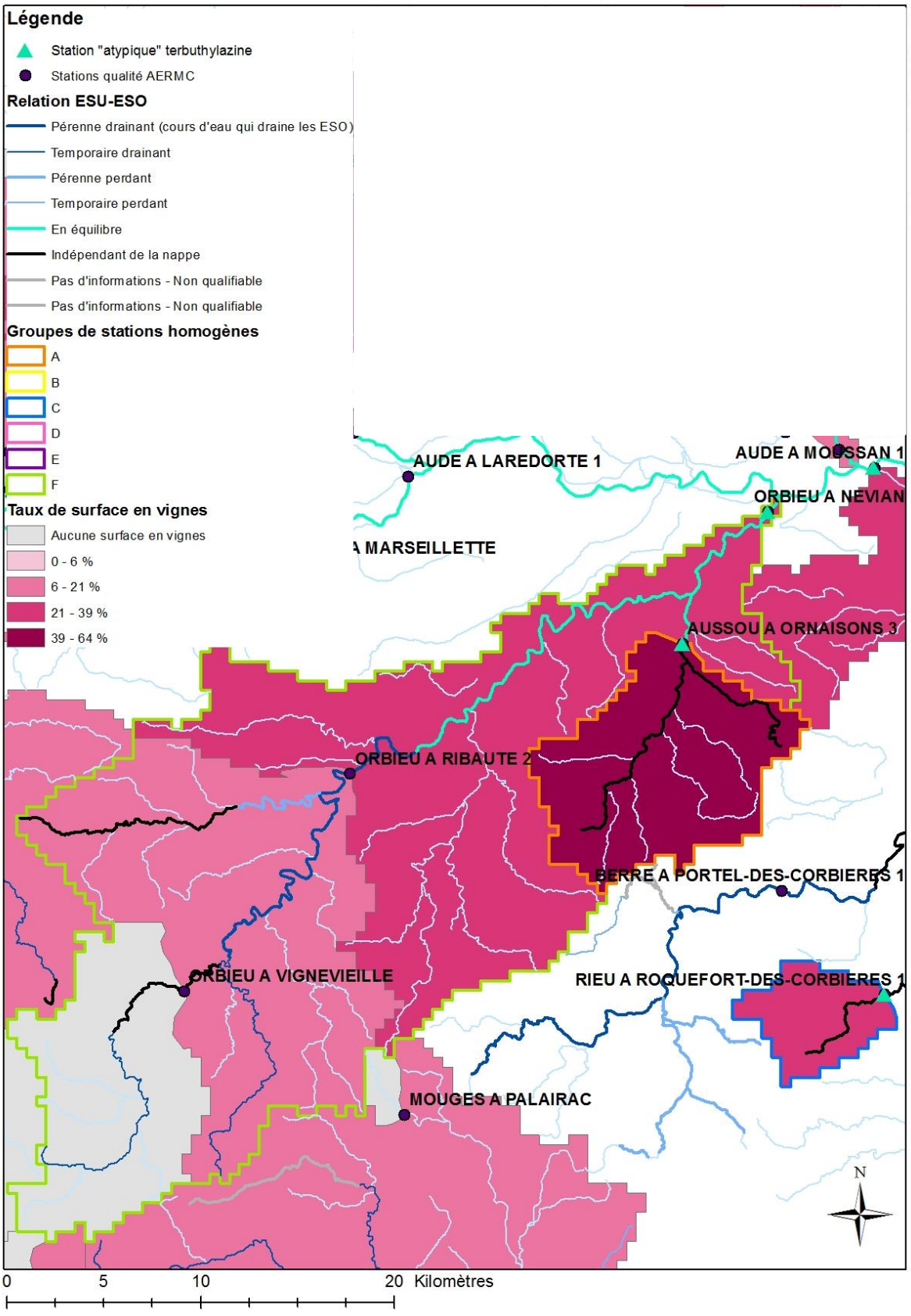


Figure 50 : Carte des quatre bassins imbriqués des stations AUSSOU A ORNAISONS, ORBIEU A VIGNEVIEILLE, ORBIEU A RIBEAUTE et ORBIEU A NEVIAN

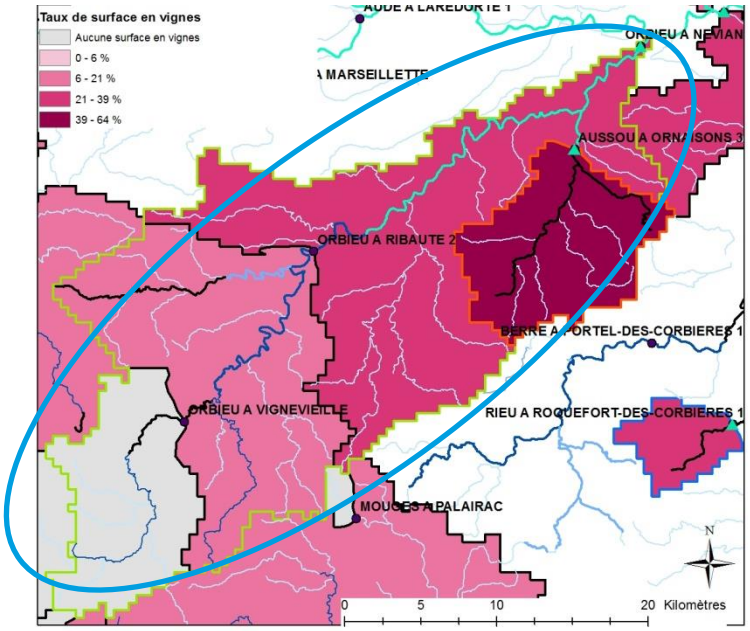
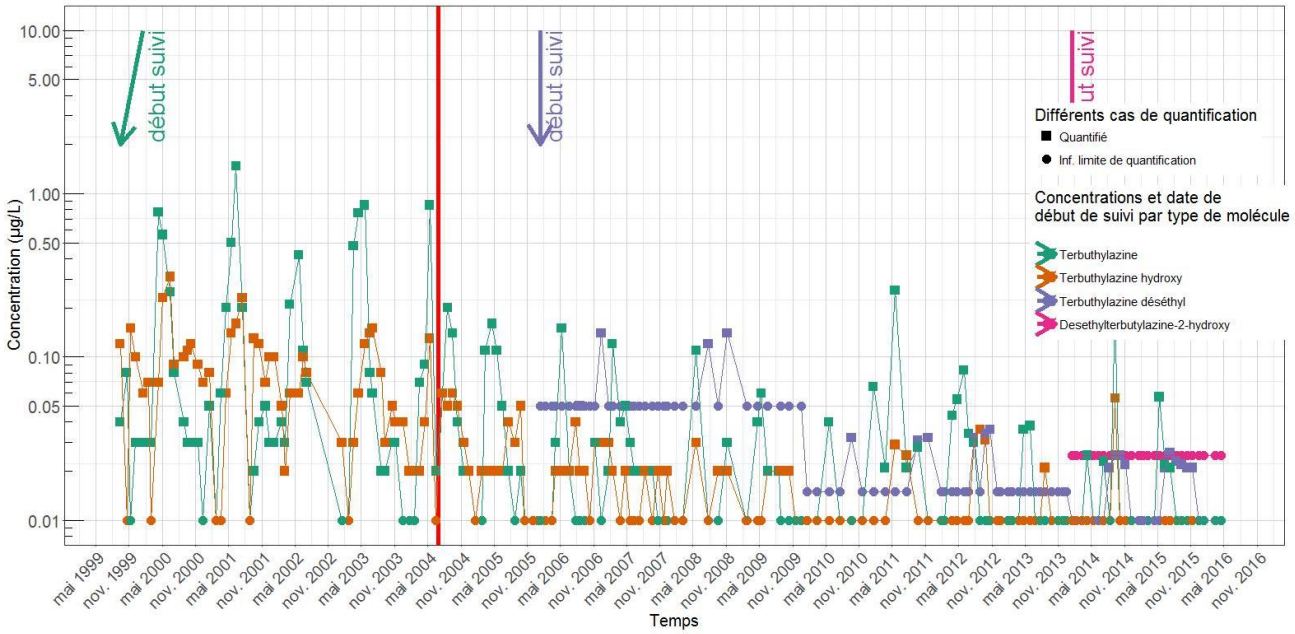
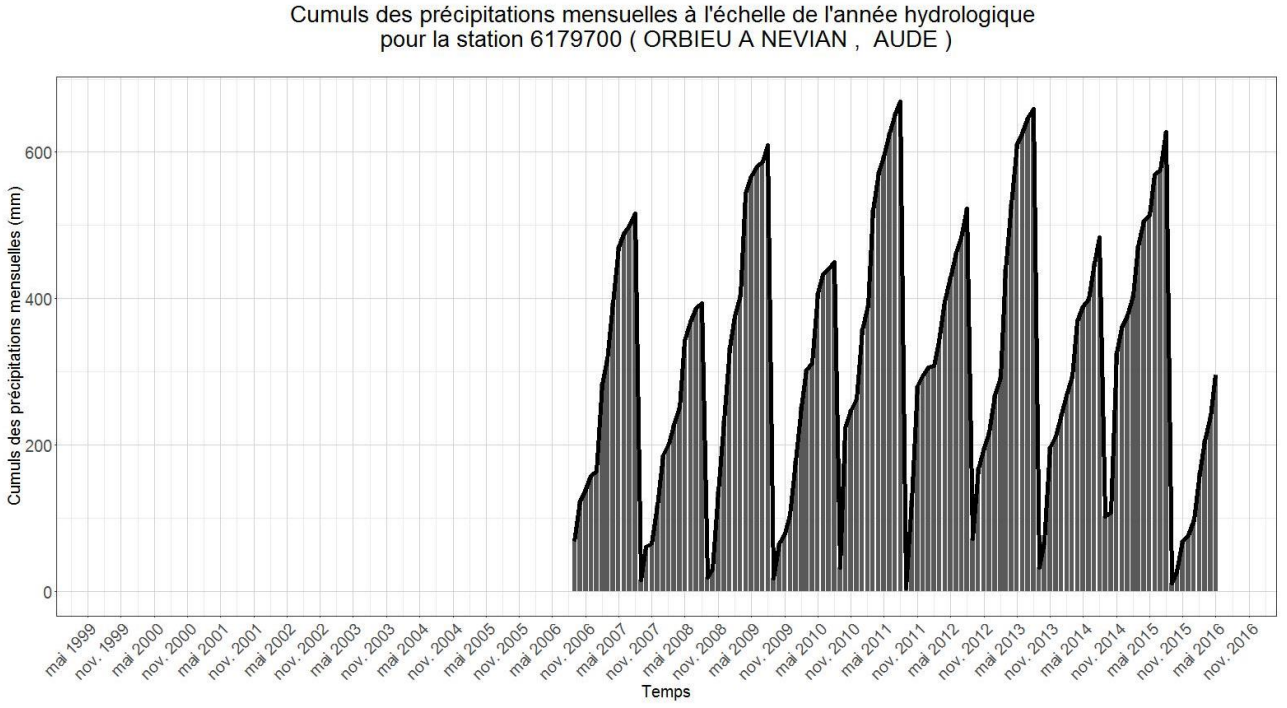


Figure 51 : Comparaison concentrations/précipitations pour la station ORBIEU A NEVIAN (exutoire de l'Orbieu)





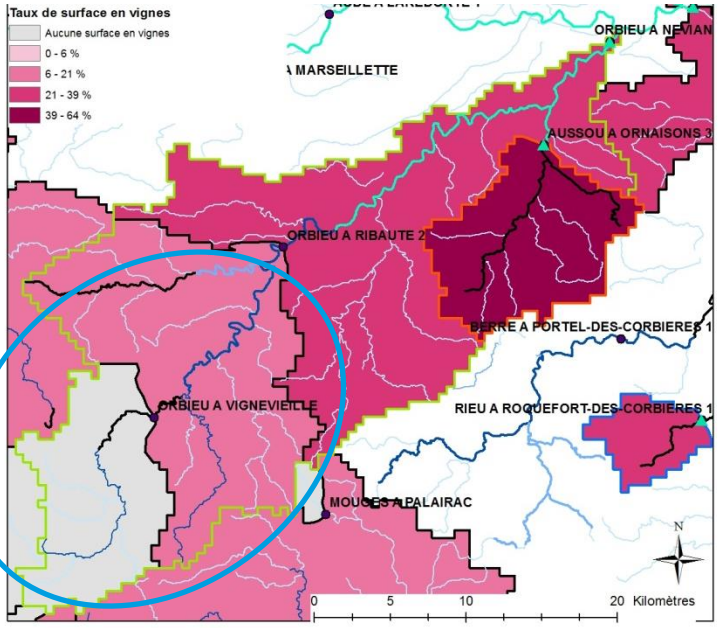
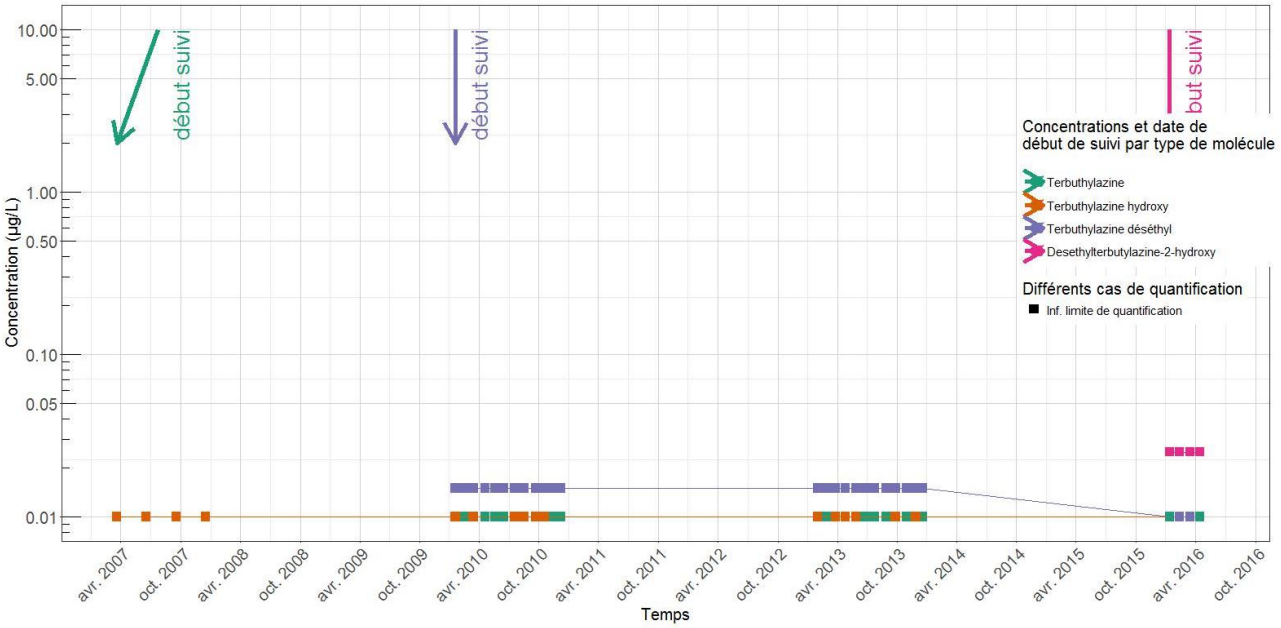
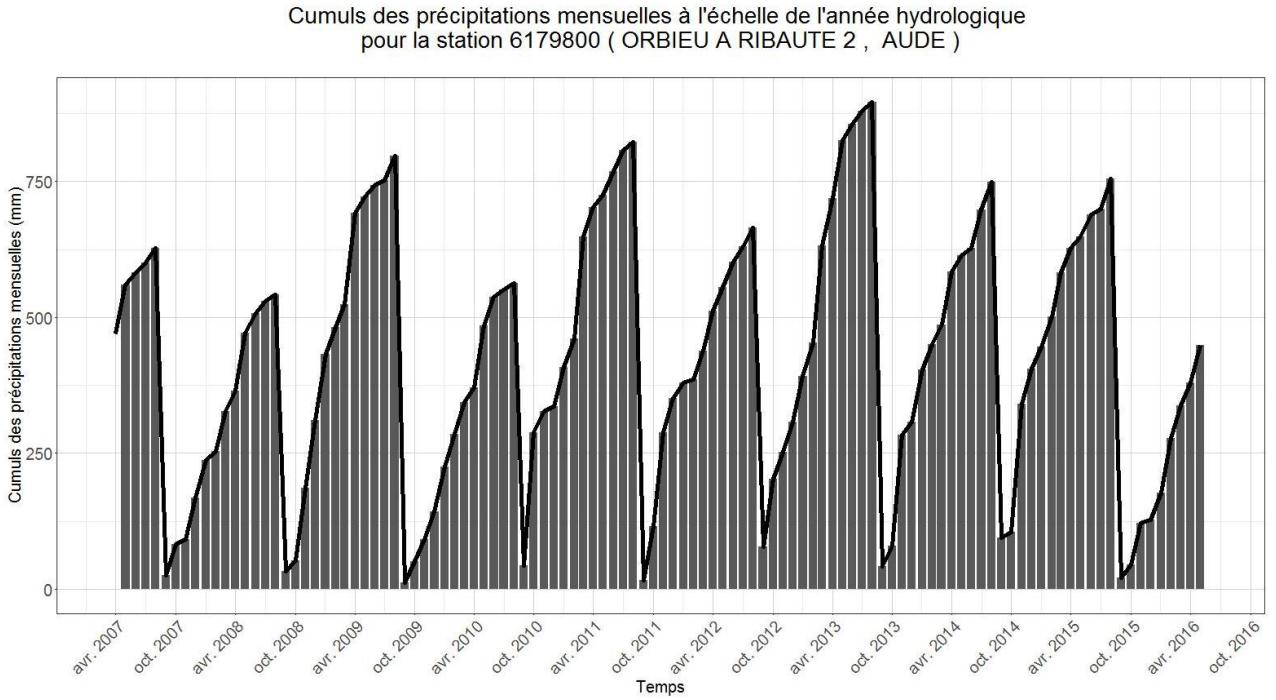


Figure 52 : Comparaison concentrations/précipitations pour la station ORBIEU A NEVIAN (moitié de bassin de l'Orbieu)





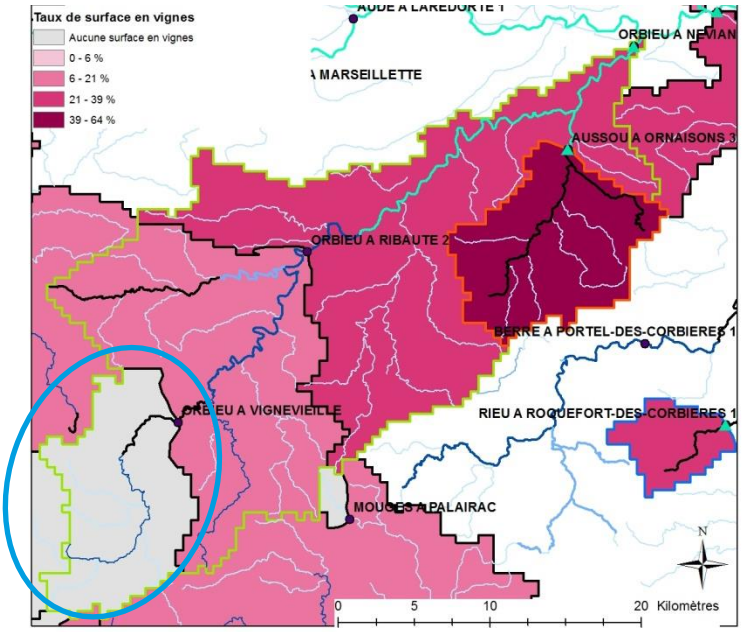
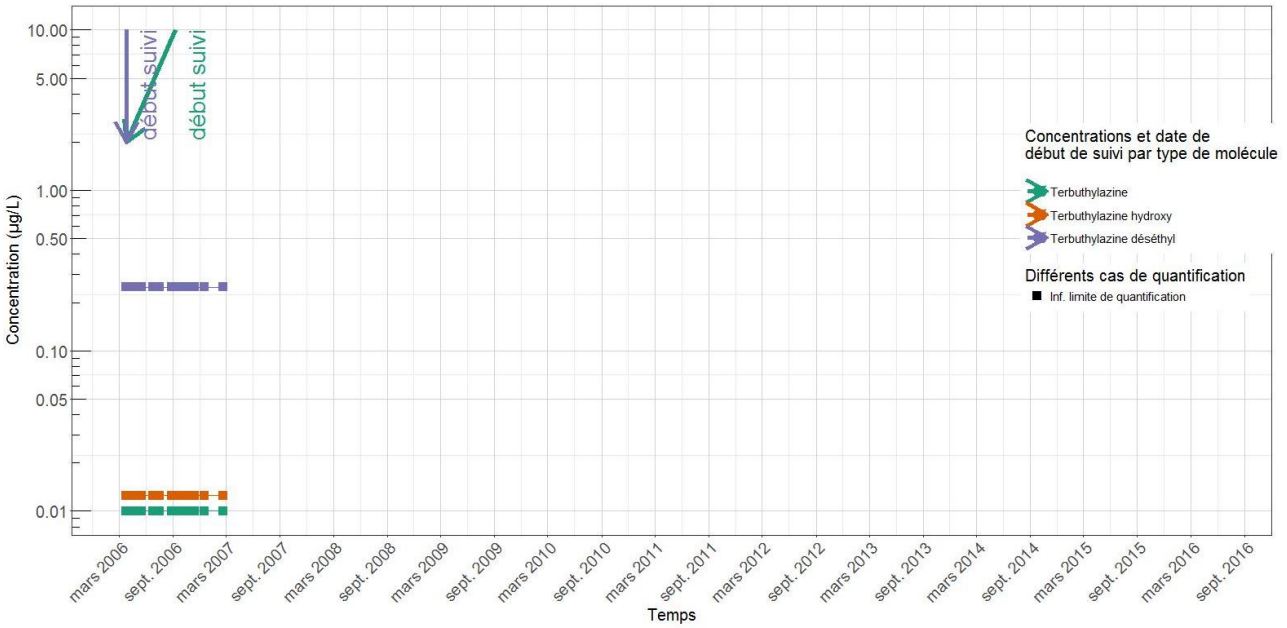
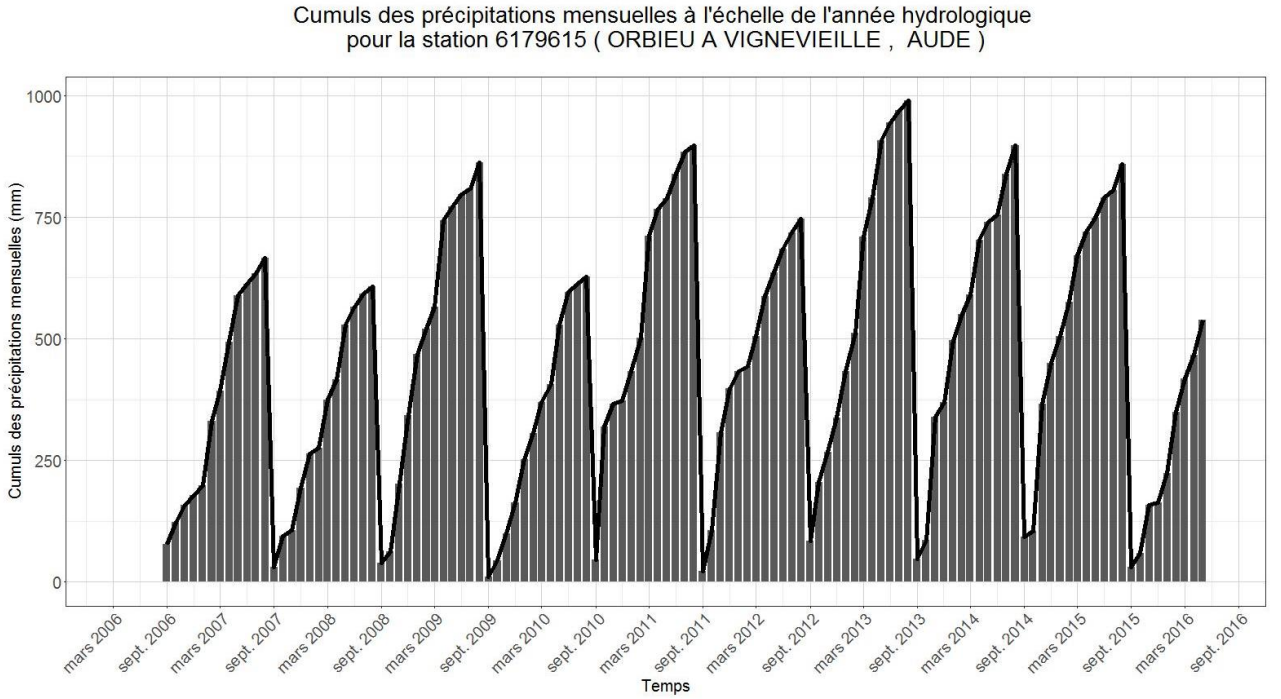


Figure 53 : Comparaison concentrations/précipitations pour la station ORBIEU A NEVIAN (tête de bassin de l'Orbieu)





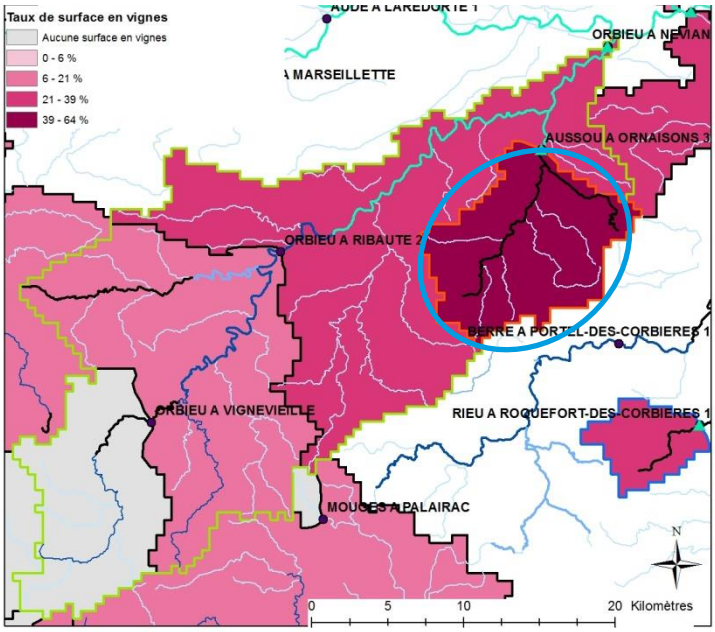
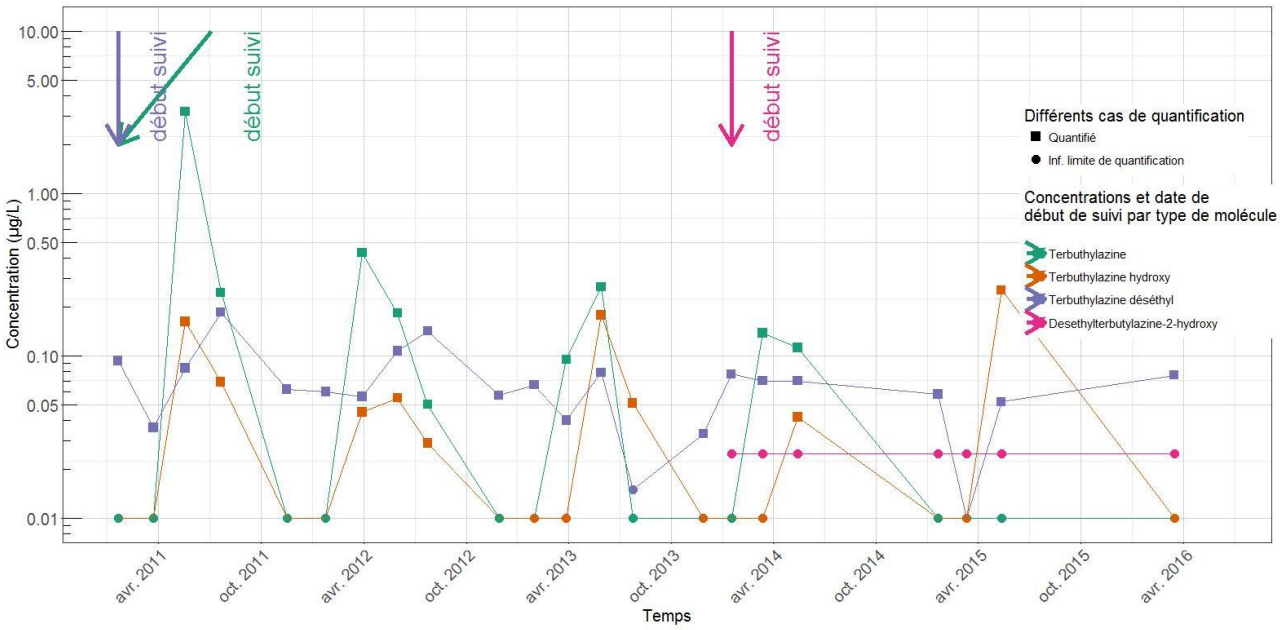
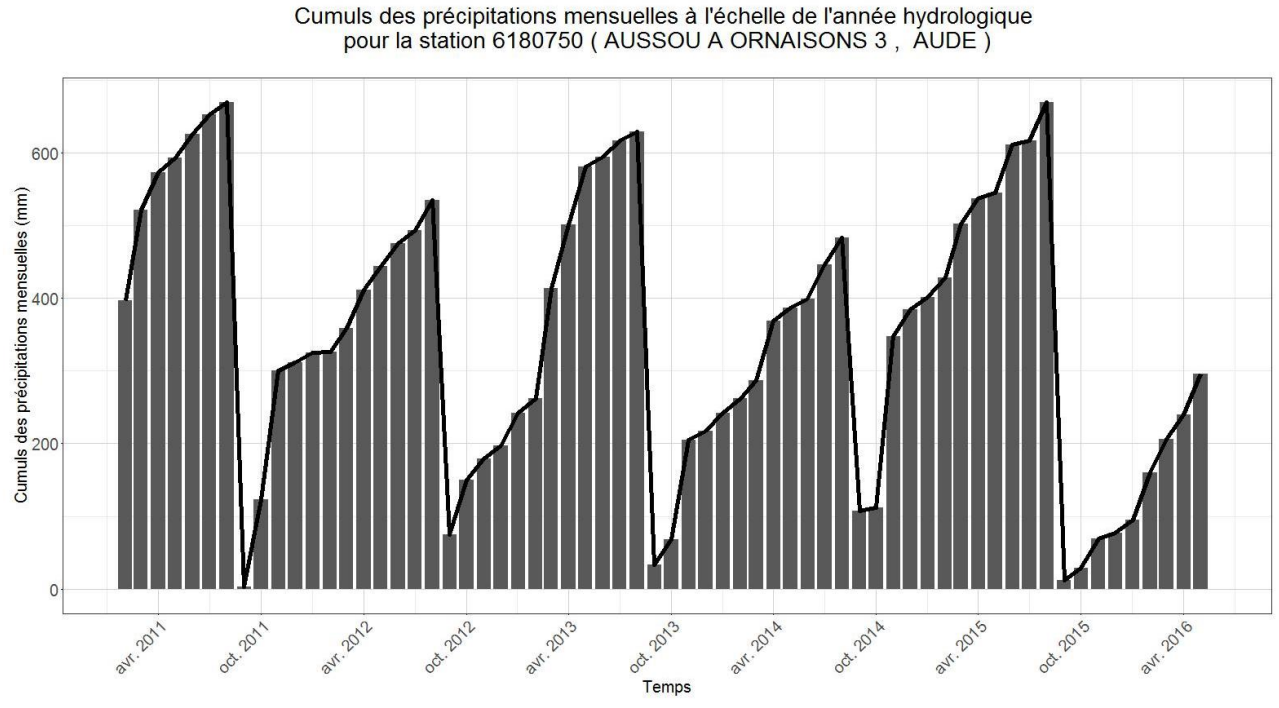


Figure 54 : Comparaison concentrations/précipitations pour la station AUSSOU A ORNAISON (affluent de l'Orbieu)





3.3. Limites de l'analyse des données de surveillance

Tout d'abord, les limites, liées aux particularités du programme de surveillance (hétérogénéité des fréquences et périodes de suivi en fonction des stations, fréquences et périodes parfois très faibles), déjà citées dans les parties 3.1 et 4.2, sont brièvement reprises ici :

- Les différences de fréquence et de périodes de suivi entre stations peuvent biaiser en partie le calcul de la fréquence de quantification, mais aussi le calcul de la fréquence de dépassement du seuil 0,1µg/L, respectivement utilisés pour les méthodes 1 et 2 de sélection des stations « atypiques ». Il en découle un risque d'avoir quelque peu sous-estimé le nombre de stations « atypiques » : c'est notamment le cas pour des stations faisant l'objet d'un suivi plus fréquent (exemple : la station AUDE A LA REDORTE). Un critère qui aurait pu également être testé est le nombre d'années au cours desquelles au moins une quantification au-dessus de la norme 0,1µg/L rapporté au nombre d'années suivies sur la station.
- La faible fréquence de suivi sur un nombre important de stations implique un décalage possible des pics par rapport aux dates de mesure (caractère aléatoire de la mesure qui rend difficile une comparaison inter-site et une évaluation de tendance).

Ensuite, la disponibilité des données spatiales et/ou leur résolution présentent également des limites dont il faut tenir compte :

- Il n'est pas possible de mettre en relation les débits de la Banque Hydro et les concentrations des stations du programme de surveillance, du fait de la non-correspondance des stations de ces deux réseaux, tout au moins pour les stations de mesure étudiées.
- Les données descriptives du milieu, provenant en grande partie de l'outil ARPEGES, sont à une échelle très « grossière », pertinentes pour une analyse à l'échelle de la France, mais ne sont peut-être pas adaptées et discriminantes pour la comparaison de données spatiales. Ces données ont été utilisées car les seules disponibles dans les temps impartis pour réaliser cette étude.
- Les seuils choisis pour le rattachement des stations à des groupes homogènes du point de vue du milieu et de l'occupation du sol peuvent être discutés : notamment, pour le taux de surface en vignes, certaines stations sont assez proches des seuils.
- Enfin, toutes les données spatiales provenant de la BDGSF (voir Tableau 18) sont difficilement présentables en classes : en effet, chacune des données est en fait le regroupement de trois informations par maille élémentaire : % de surface de la maille en classe « faible », % de surface de la maille en classe « moyenne » et % de surface de la maille en classe « forte ». Le choix a été fait de renseigner le tableau de l'Annexe 8 selon le % de surface de la maille en classe « forte », mais cette information reste partielle.

4. Conclusions et propositions de suites à donner

La présente étude a exploré différentes pistes pour apporter des éléments à l'analyse des données de surveillance : étude des ratios métabolite/substance active, étude des concentrations station par station, description des données pour une substance interdite potentiellement « marqueur » des usages anciens de terbuthylazine, description des données de substances interdites dans toute l'Union Européenne, comparaison des 90èmes centiles entre régions éloignées géographiquement, comparaison des chroniques de concentrations de stations proches géographiquement mais présentant des caractéristiques communes.

Cependant, ce travail n'est pas suffisant pour favoriser l'une ou l'autre des hypothèses avancées, à savoir un usage illicite ou un relargage progressif du milieu, qui expliquerait la contamination récurrente en pesticides interdits. Plusieurs difficultés bloquent l'avancée de l'analyse :

- La fréquence de suivi des molécules dans les stations du programme de surveillance est trop faible, et le positionnement des prélèvements est le plus souvent homogène sur l'année et non concentré sur les périodes de transfert, pour conclure à l'absence ou la faible contamination dans les stations présentant des caractéristiques proches des stations dites « atypiques » dans cette étude. Une hypothèse possible est que l'image de la contamination rendue par les mesures existantes ne soit pas suffisamment représentative de la réalité pour permettre une catégorisation entre stations dites « atypiques » ou non.
- Pour un grand nombre de stations de mesure, le suivi d'une substance active a débuté après son interdiction. Il est donc difficile de comparer des stations dont on ne connait pas leurs « situations de référence » propres, c'est-à-dire l'ampleur historique de la contamination sur chacune des stations à l'époque de l'autorisation, pour la mettre en regard de la contamination actuelle.
- Toutes les substances actives interdites étudiées dans ce rapport avaient leurs périodes d'application (printemps) coïncidant avec les périodes de relargage potentiel de substances actives stockées dans les sols. Le fait que ces deux périodes ne soient pas bien distinctes rend bien plus difficile toute suspicion d'usages illicites.
- En l'absence de connaissances sur les stocks actuels de substances actives interdites dans les sols, notamment ceux des bassins versants de stations « atypiques », on ne peut aller au-delà des hypothèses établies et remonter plus aux causes de la contamination observée.
- Il manque aussi des connaissances sur le devenir à long terme des molécules et de leurs métabolites dans le sol, les phénomènes de relargage, …

Face à ces limites, plusieurs pistes peuvent être avancées :

Pistes	Incertitudes levées	Limites
Concentrer les échantillonnages ponctuels sur les périodes de transfert majoritaire	Caractère non contaminé des stations non sélectionnées dans l'étude	Choix de stations « non contaminées » pertinentes
Mettre en place des stratégies d'échantillonnage plus intégratives (échantillonneur passif) sur les périodes de transfert majoritaire, sur deux bassins versants ayant des caractéristiques semblables mais des niveaux de contamination en substance interdite a priori différents	Caractère non contaminé des stations non sélectionnées dans l'étude	Disposer d'échantillonneurs passifs pour tous les couples substances/métabolites. Choix de la période d'exposition pertinente (détermination d'une « concentration » moyenne)
Mettre en place des échantillonneurs passifs à différents points du cours d'eau d'une station « atypique », et de ses affluents	Cerner les zones contributives en substance interdite dans un bassin versant suspecté, pour éventuellement cerner des zones dans lesquelles faire des prélèvements de sol et/ou mesurer les concentrations dans la nappe alluviale.	Disposer d'échantillonneurs passifs pour tous les couples substances/métabolites.

Les échantillonneurs passifs sont des outils actuellement opérationnels pour un bon nombre de substances actives et pour les stratégies ciblés de surveillance citées précédemment, c'est-à-dire pour la comparaison qualitative de plusieurs situations, sans forcément remonter systématiquement aux concentrations. Le principe du dispositif consiste à placer les outils sur la même durée pour deux bassins versants comparés, entre une semaine et un mois en général, les phénomènes de saturation arrivant au-delà de cette période. Pour l'échantillonnage passif comme pour les mesures ponctuelles, il est aussi plus intéressant d'augmenter la fréquence d'acquisition de données. En effet, plus la durée d'exposition des échantillonneurs passifs est courte, plus on obtient d'informations sur les variations temporelles des transferts.

Références bibliographiques

Références traitant du ratio matabolite(s)/substance active

Adams, C. D. and E. M. Thurman (1991). "FORMATION AND TRANSPORT OF DEETHYLATRAZINE IN THE SOIL AND VADOSE ZONE." Journal of Environmental Quality 20(3): 540-547.

Baran, N., M. Lepiller and C. Mouvet (2008). "Agricultural diffuse pollution in a chalk aquifer (Trois Fontaines, France): Influence of pesticide properties and hydrodynamic constraints." Journal of Hydrology 358(1-2): 56-69.

Battaglin, W. A., E. M. Thurman, S. J. Kalkhoff and S. D. Porter (2003). "Herbicides and transformation products in surface waters of the Midwestern United States." Journal of the American Water Resources Association 39(4): 743-756.

Boyd, R. A. (2000). "Herbicides and herbicide degradates in shallow groundwater and the Cedar River near a municipal well field, Cedar Rapids, Iowa." Science of the Total Environment 248(2-3): 241-253.

Bozzo, S., G. Azimonti, S. Villa, A. Di Guardo and A. Finizio (2013). "Spatial and temporal trend of groundwater contamination from terbuthylazine and desethyl-terbuthylazine in the Lombardy Region (Italy)." Environmental Science-Processes & Impacts 15(2): 366-372.

Cann, C. and C. Gigangon (1997). Etude comparée du transfert des herbicides du maïs : étude menée sur le bassin versant du Coët-Dan. Contrat de plan Etat-Région Bretagne 1994-1998. Programme : Bassins versants et transmission des pollutions au littoral. Programme CORPEP: 53.

Dankwardt, A., E. M. Thurman and B. Hock (1997). "Terbuthylazine and deethylterbuthylazine in rain and surface water - Determination by enzyme immunoassay and gas chromatography mass spectrometry." Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica 25(1): 5-10.

Dubernet, J. F. (1997). Dynamique de la simazine, de l'atrazine et de leurs métabolites dans le B.V.R.E. du RUINE (Charente). 26ème congrès Groupe Français des Pesticides Hydrosystèmes : processus de transfert des produits phytosanitaires et modélisation dans les bassins versants, Nancy, 22-23 mai 1996. FRA, Cemagref Editions.

Dubernet, J. F., F. Delmas and D. Munaron (2004). Surveillance de la qualité des eaux de la Charente et de la Boutonne : campagne 2002: 53.

Dubernet, J. F., F. Delmas, D. Munaron and C. Bernard (2005). Surveillance de la qualité des eaux de la Charente et de la Boutonne : campagne 2003: 54.

Garmouma, M., M. J. Teil, M. Blanchard and M. Chevreuil (1998). "Spatial and temporal variations of herbicide (triazines and phenylureas) concentrations in the catchment basin of the Marne river (France)." Science of the Total Environment 224(1-3): 93-107.

Guzzella, L., F. Pozzoni and G. Giuliano (2006). "Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy." Environmental Pollution 142(2): 344-353.

Kingsbury, J. A. (2003). Shallow Ground-Water Quality in Agricultural Areas of Northern Alabama and Middle Tennessee, 2000-2001. Water-Resources Investigations Report.

Meyer, M. T., E. A. Scribner and S. J. Kalkhoff (2007). "Comparison of fate and transport of isoxaflutole to atrazine and metolachlor in 10 Iowa rivers." Environmental Science & Technology 41(20): 6933-6939.

Munaron, D. (2004). Etude des apports en herbicides et en nutriments par la Charente : modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron, Université Pierre et Marie Curie Paris V.

Schottler, S. P., S. J. Eisenreich and P. D. Capel (1994). "ATRAZINE, ALACHLOR, AND CYANAZINE IN A LARGE AGRICULTURAL RIVER SYSTEM." Environmental Science & Technology 28(6): 1079-1089.

Shipitalo, M. J. and L. B. Owens (2003). "Atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in surface runoff from conservation tilled watersheds." Environmental Science & Technology 37(5): 944-950.

Thurman, E. M. and J. D. Fallon (1996). "The deethylatrazine/atrazine ratio as an indicator of the onset of the spring flush of herbicides into surface water of the Midwestern United States." International Journal of Environmental Analytical Chemistry 65(1-4): 203-214.

Thurman, E. M., D. A. Goolsby, M. T. Meyer and D. W. Kolpin (1991). "HERBICIDES IN SURFACE WATERS OF THE MIDWESTERN UNITED-STATES - THE EFFECT OF SPRING FLUSH." Environmental Science & Technology 25(10): 1794-1796.

Thurman, E. M., D. A. Goolsby, M. T. Meyer, M. S. Mills, M. L. Pomes and D. W. Kolpin (1992). "A RECONNAISSANCE STUDY OF HERBICIDES AND THEIR METABOLITES IN SURFACE-WATER OF THE MIDWESTERN UNITED-STATES USING IMMUNOASSAY AND GAS-CHROMATOGRAPHY MASS-SPECTROMETRY." Environmental Science & Technology 26(12): 2440-2447.

Thurman, E. M., D. W. Kolpin, D. A. Goolsby and M. T. Meyer (1998). Source and transport of desethylatrazine and deisopropylatrazine to groundwater of the Midwestern United States. Triazine herbicides : risk assessment. 683: 189-207.

Thurman, E. M., M. T. Meyer, M. S. Mills, L. R. Zimmerman, C. A. Perry and D. A. Goolsby (1994). "FORMATION AND TRANSPORT OF DEETHYLATRAZINE AND DEISOPROPYLATRAZINE IN SURFACE-WATER." Environmental Science & Technology 28(13): 2267-2277.

Townsend, M. A. and D. P. Young (2000). "Atrazine and its metabolites as indicators of stream-aquifer interaction in Kansas, USA." International Journal of Environmental Analytical Chemistry 78(1): 9-23.

Vonberg, D., J. Vanderborght, N. Cremer, T. Putz, M. Herbst and H. Vereecken (2014). "20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany." Water Research 50: 294-306.

Références traitant des caractéristiques physico-chimiques des molécules et des schémas de dégradation

University of Hertfordshire, Pesticides Properties DataBase (PPDB). Available at the website : http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/ (visited in August 2016)

EFSA (European Food Safety Authority), Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance terbuthylazine, EFSA Journal 9 (2011). Available at the web site: http://dx.doi.org/10.2903/j.efsa.2011.1969.

EFSA (European Food Safety Authority), Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance diuron, EFSA Journal 3 (2005). Available at the web site : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2005.25r/abstract.

EFSA (European Food Safety Authority), Draft Assessment Report of the active substance simazine, (1996).

US EPA (United States Environmental Protection Agency), Reregistration Eligibility Decision (RED) document for norflurazon, EPA-738-F-96-012 (1996)

Barra Caracciolo, A., P. Grenni, R. Ciccoli, G. Di Landa and C. Cremisini (2005). "Simazine biodegradation in soil: analysis of bacterial community structure by in situ hybridization." Pest Management Science 61(9): 863-869.

Bottoni, P., P. Grenni, L. Lucentini and A. B. Caracciolo (2013). "Terbuthylazine and other triazines in Italian water resources." Microchemical Journal 107: 136-142.

Scribner, E. A., E. M. Thurman and L. R. Zimmermann (2000). "Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States." Science of the Total Environment 248(2-3): 157-167

Site internet : www.pesticideinfo.org, consulté en août 2016.

Autres références de la recherche bibliographique

Amalric, L., C. Mouvet, V. Pichon and S. Bristeau (2008). "Molecularly imprinted polymer applied to the determination of the residual mass of atrazine and metabolites within an agricultural catchment (Brevilles, France)." Journal of Chromatography A 1206(2): 95-104.

Boivin, A., R. Cherrier and M. Schiavon (2005). "A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils." Chemosphere 61(5): 668-676.

Bottoni, P., P. Grenni, L. Lucentini and A. B. Caracciolo (2013). "Terbuthylazine and other triazines in Italian water resources." Microchemical Journal 107: 136-142.

Boudesocque, S., M. Aplincourt, E. Guillon and C.-A. Université de Reims (2006). Etude de la rétention du terbuméton et de son principal métabolite le terbuméton déséthyl dans les sols du bassin versant de la Vesle. Influence de la présence du cuivre(II). Application à l'amélioration de la qualité de l'eau, [s.n.].

Dousset, S., C. Mouvet and M. Schiavon (1997). "Degradation of C-14 terbuthylazine and C-14 atrazine in laboratory soil microcosms." Pesticide Science 49(1): 9-16.

Gutierrez, A. and N. Baran (2009). "Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale: Respective roles of soil, and the unsaturated and saturated zones (Brévilles, France)." Journal of Hydrology 369(3–4): 381-391.

Hayar, S., C. MunierLamy, T. Chone and M. Schiavon (1997). "Physico-chemical versus microbial release of C-14-atrazine bound residues from a loamy clay soil incubated in laboratory microcosms." Chemosphere 34(12): 2683-2697.

Jablonowski, N. D., G. Hamacher, R. Martinazzo, U. Langen, S. Koppchen, D. Hofmann and P. Burauel (2010). "Metabolism and Persistence of Atrazine in Several Field Soils with Different Atrazine Application Histories." Journal of Agricultural and Food Chemistry 58(24): 12869-12877.

Jablonowski, N. D., S. Koppchen, D. Hofmann, A. Schaffer and P. Burauel (2009). "Persistence of C-14-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years." Environmental Pollution 157(7): 2126-2131.

Jablonowski, N. D., A. Linden, S. Koeppchen, B. Thiele, D. Hofmann and P. Burauel (2012). "Dry-wet cycles increase pesticide residue release from soil." Environmental Toxicology and Chemistry 31(9): 1941-1947.

Kock-Schulmeyer, M., A. Ginebreda, C. Postigo, T. Garrido, J. Fraile, M. L. de Alda and D. Barcelo (2014). "Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain)." Science of the Total Environment 470: 1087-1098.

Morvan, X., C. Mouvet, N. Baran and A. Gutierrez (2006). "Pesticides in the groundwater of a spring draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes." Journal of Contaminant Hydrology 87(3-4): 176-190.

Vonberg, D., D. Hofmann, J. Vanderborght, A. Lelickens, S. Koppchen, T. Putz, P. Burauel and H. Vereecken (2014). "Atrazine Soil Core Residue Analysis from an Agricultural Field 21 Years after Its Ban." Journal of Environmental Quality 43(4): 1450-1459.

Références relatives à l'analyse des données AERMC

AERMC (2011). L'état des eaux des bassins Rhône-Méditerranée et de Corse – Situation 2010.

AERMC (2013). L'état des eaux des bassins Rhône-Méditerranée et de Corse – Situation 2011.

AERMC (2014). L'état des eaux des bassins Rhône-Méditerranée et de Corse – Situation 2013.

AERMC (2012). Note sur la présence de pesticides interdits dans les cours d'eau des bassins Rhône-Méditerranée et Corse : synthèse des avis scientifiques et analyse des données disponibles.

Gauroy, C. (2009). Surveillance des produits phytosanitaires dans les eaux de surface : Interprétation des données. Rapport scientifique Cemagref, 88p.

Gauroy, C., T. Tormos, et al. (2012). ARPEGES : Analyse de Risque PEsticides pour la Gestion des Eaux de Surface. Evaluation du risque de contamination par les produits phytosanitaires des masses d'eau de surface. Rapport Irstea-Onema, 103 p.

INERIS (2007). Fiche de synthèse Diuron.

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.

Union Européenne – SoeS, CORINE Land Cover, 2012.

Vidal, J.-P., Martin, E., Franchistéguy, L., Baillon, M. & Soubeyroux, J.-M. (2010) A 50-year high-resolution atmospheric reanalysis over France with the Safran system. International Journal of Climatology, 30(11), 1627-1644.

Office fédéral de l'agriculture Suisse. Index des produits phytosanitaires : http://www.psm.admin.ch/psm/produkte/index.html?lang=fr, dernière visite en janvier 2017.

Index Matphyto : Compilation des Index ACTA : http://index-matphyto.univ-lyon1.fr/, dernière visite en janvier 2017.

Annexe 1 : Traitement des doublons de la base de données

On relève dans la base de données exploitée pour l'étude 756 couples et 44 triplets de mesures qui ont chacun en commun la station, la date de mesure et la molécule mesurée, soit 800 **groupes de mesures** (1644 lignes dans la base de données). Ils sont répartis sur 54 stations, sur la période 2008-2016, et concernent 22 molécules sur les 25 étudiées. Il s'agit donc de doublons ou triplets assez diffus dans la base de données.

Les différences dans **ces groupes** proviennent, selon les cas, du nom du préleveur, de l'heure de prélèvement dans la journée, du numéro d'échantillon (ex : deux échantillons physiquement différents réalisés par le même préleveur) et/ou de la limite de quantification (ex : deux échantillons physiques différents mesurés par le même laboratoire mais avec deux limites de quantifications différentes).

Ces différences s'expliquent par l'existence de plusieurs marchés de mesures de qualité d'eau commandés par l'AERMC sur certaines stations : un marché spécifique au pesticides, ainsi qu'un marché micro-polluants incluant les pesticides.

Pour chacun de ces 800 groupes, une seule mesure a été conservée dans la base de données. Trois cas de figure sont distingués :

1. soit toutes les mesures sont inférieures à la Limite de Quantification (LQ), supérieures ou non à la limite de détection : 696 groupes
2. soit toutes les mesures sont supérieures à la LQ : 51 groupes
3. soit la quantification de la concentration n'est observée que pour une partie du groupe de mesures : 53 groupes

Le critère général de choix retenu est de garder, pour chaque groupe, la concentration mesurée la plus « déclassante », autrement dit la plus élevée, parmi les mesures du groupe qui sont supérieures à la LQ s'il y en a, c'est-à-dire les cas n°2 et 3 (concentrations mesurées maximum à 0,08 µg/L). Dans le cas n°1, l'une des LQ est conservée, sans que ce soit la plus élevée (NB : dans la majorité des cas, la différence entre lignes d'un groupe ne vient pas d'une différence de LQ). Ces règles de décision sont à garder à l'esprit pour l'interprétation des données, notamment à l'échelle de la station de mesure, même si, finalement, l'écart de concentration est très faible : 80% des écarts inférieurs à 0.05µg/L, et 90% des écarts inférieurs à 0.1µg/L, soit 0.026% des données de la base initiale concernées par un écart supérieur à 0.1µg/L. Ces choix sont aussi à mettre en regard avec l'incertitude des mesures lorsque l'on est aussi proche de la LQ. On obtient finalement une base de données avec **609 071 observations uniques** pour la combinaison station/molécule/jour de prélèvement.

Par ailleurs, 127 123 données manquantes ont été inventoriées pour le champ « limite_quantification », toutes mesurées entre 1988 et 2007, dont 110 570 pour des mesures non quantifiées. En observant toutes les données non quantifiées, on remarque que, lorsque la LQ est renseignée, elle est égale à la valeur renseignée dans le champ « valeur_mesurée » (champ pour lequel il n'y a aucune donnée manquante). Par analogie, et seulement pour les mesures non quantifiées la valeur du champ « valeur_mesurée » a été copiée dans le champ « limite_quantification », lorsque celle-ci est manquante. Il reste enfin des limites de quantification manquantes pour 16 553 données quantifiées.

Annexe 2 : Détail des valeurs des critères de sélection pour chaque station sélectionnée

Substance active	Code station	Nom de la station	Département	N° HER modifiée	Fréquence quantification substance active sur 2010-2015	Fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L sur 2010-2015 (SA uniquement)	Concentration maximale en substance active sur 2010-2015	Début du suivi de la substance active sur la station	Méthode de sélection 1	Méthode de sélection 2	Présence de la station dans la liste « note DRAAF 2012 »
Diuron	6169100	FOSSELLA A ST-NAZAIRE	PYRENEES-ORIENTALES	2	0,33	0,17	0,74	2015	3a	>10prct	
Diuron	**6188900**	**PALLAS A LOUPIAN 2**	**HERAULT**	**2**	**0,64**	**0,18**	**0,29**	**2007**	**3a**	**>10prct**	
Diuron	**6194800**	**ARC A ROUSSET 1**	**BOUCHES-DU-RHONE**	**2**	**0,38**	**0,13**	**0,18**	**2007**	**3a**	**>10prct**	
Diuron	**6196948**	**RAUMARTIN A MARIGNANE**	**BOUCHES-DU-RHONE**	**2**	**0,47**	**0,16**	**0,53**	**2010**	**3a**	**>10prct**	
Diuron	**6196950**	**CADIERE A MARIGNANE 1**	**BOUCHES-DU-RHONE**	**2**	**0,56**	**0,14**	**0,23**	**2006**	**3a**	**>10prct**	
Diuron	**6198100**	**HUVEAUNE A MARSEILLE 2**	**BOUCHES-DU-RHONE**	**2**	**0,39**	**0,11**	**0,26**	**2006**	**3a**	**>10prct**	
Diuron	**6416550**	**SALON A CHALINDREY**	**HAUTE-MARNE**	**14**	**0,38**	**0,13**	**0,20**	**2009**	**3a**	**>10prct**	
Diuron	**6710200**	**EYGOUTIER A TOULON - LE BOSQUET**	**VAR**	**2**	**0,39**	**0,11**	**2,26**	**2009**	**3a**	**>10prct**	
Diuron	**6038900**	**THALIE A ST-REMY**	**SAONE-ET-LOIRE**	**21**	**0,45**	**0,06**	**0,30**	**2010**	**3a**	**>5prct**	
Diuron	6180550	RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1	AUDE	2	0,60	0,08	3,19	2011	3a	>5prct	
Diuron	**6194000**	**RUISSEAU DE LUYNES A AIX-EN-PROVENCE**	**BOUCHES-DU-RHONE**	**2**	**0,33**	**0,06**	**0,26**	**2006**	**3a**	**>5prct**	
Diuron	**6195000**	**ARC A AIX-EN-PROVENCE 1**	**BOUCHES-DU-RHONE**	**2**	**0,42**	**0,06**	**0,17**	**2007**	**3a**	**>5prct**	
Diuron	**6300113**	**DENANTE A DAVAYE**	**SAONE-ET-LOIRE**	**9**	**0,33**	**0,08**	**0,49**	**2006**	**3a**	**>5prct**	
Diuron	**6710040**	**EYGOUTIER A LA-GARDE - LES GRAVETTES**	**VAR**	**2**	**0,31**	**0,08**	**0,19**	**2006**	**3a**	**>5prct**	
Diuron	6016000	OUCHE A CRIMOLOIS	COTE-D'OR	21	0,33	0,02	0,19	2004	3a		
Diuron	6052435	VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1	RHONE	9	0,39	0,03	0,12	2009	3a		
Diuron	6169050	AGULLA DE LA MAR A ALENYA	PYRENEES-ORIENTALES	2	0,60	0,04	0,22	2008	3a		
Diuron	6195500	ARC A BERRE-L'ETANG	BOUCHES-DU-RHONE	2	0,42	0,04	0,14	2006	3a		
Diuron	6458450	AUTRUCHE A FONTENELLE	TERRITOIRE-DE-BELFORT	8	0,32	0,03	0,11	2008	3a		
Norflurazon	6047500	PETITE GROSNE A MACON	SAONE-ET-LOIRE	9	0,66	0,03	0,42	2007	3a		
Simazine	6173500	MAURY A MAURY	PYRENEES-ORIENTALES	2	0,93	0,02	0,12	2008	3a		station note DRAAF 2012
Simazine	6188740	LIBRON A VIAS	HERAULT	2	0,46	0,04	0,20	2008	3a		
Simazine	6300113	DENANTE A DAVAYE	SAONE-ET-LOIRE	9	0,33	0,03	0,16	2006	3a		station note DRAAF 2012
Terbuthylazine	**6173500**	**MAURY A MAURY**	**PYRENEES-ORIENTALES**	**2**	**0,74**	**0,24**	**0,46**	**2008**	**3a**	**>10prct**	**station note DRAAF 2012**
Terbuthylazine	**6176670**	**SOU A MALVIES 2**	**AUDE**	**41**	**0,53**	**0,12**	**0,96**	**2008**	**3a**	**>10prct**	**station note DRAAF 2012**
Terbuthylazine	**6178014**	**LIROU A BEZIERS 2**	**HERAULT**	**2**	**0,59**	**0,10**	**0,50**	**2007**	**3a**	**>10prct**	
Terbuthylazine	6180750	AUSSOU A ORNAISONS 3	AUDE	2	0,43	0,33	3,19	2011	3a	>10prct	
Terbuthylazine	**6183850**	**THONGUE A ST-THIBERY**	**HERAULT**	**2**	**0,62**	**0,21**	**0,52**	**2007**	**3a**	**>10prct**	
Terbuthylazine	**6188740**	**LIBRON A VIAS**	**HERAULT**	**2**	**0,54**	**0,38**	**0,49**	**2008**	**3a**	**>10prct**	**station note DRAAF 2012**
Terbuthylazine	6180550	RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1	AUDE	2	0,36	0,08	0,23	2011	3a	>5prct	
Terbuthylazine	6179700	ORBIEU A NEVIAN	AUDE	2	0,32	0,03	0,26	1999	3a		station note DRAAF 2012
Terbuthylazine	6180000	AUDE A MOUSSAN 1	AUDE	2	0,32	0,02	0,12	1993	3a		station note DRAAF 2012
Terbuthylazine	6180500	CANAL DE LA ROBINE A GRUISSAN	AUDE	2	0,32	0,04	0,13	2009	3a		

Tableau « sous-ensemble 3a selon la méthode 1 »

En police grise : stations dont le suivi a débuté après 2010 ; en gras, stations qui présentent une fréquence de dépassement de la norme 0,1µg/L supérieure à 5% pour la substance active.

Substance active	Code station	Nom de la station	Département	N° HER modifiée	Fréquence quantification substance active sur 2010-2015	Fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L sur 2010-2015 (SA uniquement)	Concentration maximale en substance active sur 2010-2015	Début du suivi de la substance active sur la station	Méthode de sélection 1	Méthode de sélection 2	Présence de la station dans la liste « note DRAAF 2012 »
Atrazine	6035325	FLORENCE A LA-RACINEUSE	SAONE-ET-LOIRE	8	0,50	0,25	0,19	2015	3b	>10prct	
Diuron	6012300	NORGE A MAGNY-SUR-TILLE	COTE-D'OR	21	0,37	0,03	0,10	2011	3b		
Diuron	6046000	REYSSOUZE A VIRIAT 1	AIN	8	0,44	0,04	0,17	2007	3b		
Diuron	6580602	REYSSOUZE A ATTIGNAT 3	AIN	8	0,36	0,05	0,24	2008	3b		

Tableau « sous-ensemble 3b selon la méthode 1 »

En police grise : stations dont le suivi a débuté après 2010 ; en gras, stations qui présentent une fréquence de dépassement de la norme 0,1µg/L supérieure à 5% pour la substance active.

Substance active	Code station	Nom de la station	Département	N° HER modifiée	Fréquence quantification substance active sur 2010-2015	Fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L sur 2010-2015 (SA uniquement)	Concentration maximale en substance active sur 2010-2015	Début du suivi de la substance active sur la station	Méthode de sélection 1	Méthode de sélection 2	Présence de la station dans la liste « note DRAAF 2012 »
Norflurazon	**6300113**	**DENANTE A DAVAYE**	**SAONE-ET-LOIRE**	**9**	**0,81**	**0,06**	**0,13**	**2006**	**3c**	**>5prct**	
Norflurazon	6052435	VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1	RHONE	9	0,73	0,03	0,10	2009	3c		

Tableau « sous-ensemble 3c selon la méthode 1 »

En police grise : stations dont le suivi a débuté après 2010 ; en gras, stations qui présentent une fréquence de dépassement de la norme 0,1µg/L supérieure à 5% pour la substance active.

Substance active	Code station	Nom de la station	Département	N° HER modifiée	Fréquence quantification substance active sur 2010-2015	Fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L sur 2010-2015 (SA uniquement)	Concentration maximale en substance active sur 2010-2015	Début du suivi de la substance active sur la station	Méthode de sélection 1	Méthode de sélection 2	Présence de la station dans la liste « note DRAAF 2012 »
Oxadixyl	6047940	LOEZE A FEILLENS	AIN	8	1,00	0,17	0,17	2015	sélectionné	>10prct	
Oxadixyl	**6052930**	**MORGON A GLEIZE 1**	**RHONE**	**9**	**0,91**	**0,48**	**0,21**	**2006**	**sélectionné**	**>10prct**	
Oxadixyl	6053000	MORGON A VILLEFRANCHE-SUR-SAONE 1	RHONE	8	0,90	0,47	0,19	2011	sélectionné	>10prct	
Oxadixyl	**6110110**	**BRIZOTTE A AUXONNE**	**COTE-D'OR**	**21**	**0,83**	**0,26**	**0,30**	**2008**	**sélectionné**	**>10prct**	
Oxadixyl	**6300113**	**DENANTE A DAVAYE**	**SAONE-ET-LOIRE**	**9**	**0,97**	**0,69**	**0,28**	**2006**	**sélectionné**	**>10prct**	
Oxadixyl	**6047500**	**PETITE GROSNE A MACON**	**SAONE-ET-LOIRE**	**9**	**0,71**	**0,05**	**0,14**	**2007**	**sélectionné**	**>5prct**	
Oxadixyl	6052435	VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1	RHONE	9	0,61	0,03	0,11	2009	sélectionné		

Tableau « couples retenus pour les 1ers et 2èmes critères seulement de la méthode 1 » (pas de m1 recherché)

En police grise : stations dont le suivi a débuté après 2010 ; en gras, stations qui présentent une fréquence de dépassement de la norme 0,1µg/L supérieure à 5% pour la substance active.

Substance active	Code station	Nom de la station	Département	N° HER modifiée	Fréquence quantification substance active sur 2010-2015	Fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L sur 2010-2015 (SA uniquement)	Concentration maximale en substance active sur 2010-2015	Début du suivi de la substance active sur la station	Méthode de sélection 1	Méthode de sélection 2	Présence de la station dans la liste « note DRAAF 2012 »
Atrazine	6057770	FORMANS A ST-BERNARD	AIN	8	0,67	0	0,03	2002	1		
Diuron	6111410	ARDECHE A RUOMS 2	ARDECHE	2	0,33	0	0,03	2011	1		
Diuron	6193250	VISTRE DE LA FONTAINE A NIMES	GARD	2	0,33	0	0,02	2015	1		
Diuron	6207000	GISCLE A COGOLIN 1	VAR	2	0,32	0	0,09	2008	1		
Norflurazon	6051550	ARDIERES A ST-JEAN-D'ARDIERES 1	RHONE	9	0,65	0	0,08	1995	1		
Norflurazon	6052930	MORGON A GLEIZE 1	RHONE	9	0,70	0	0,08	2006	1		
Norflurazon	6053000	MORGON A VILLEFRANCHE-SUR-SAONE 1	RHONE	8	0,63	0	0,03	2011	1		
Oxadixyl	6011065	BIEF DE CIEL A TILLENAY	COTE-D'OR	21	1,00	0	0,09	2015	1		
Oxadixyl	6016840	VARAUDE A IZEURE 1	COTE-D'OR	21	1,00	0	0,01	2015	1		
Oxadixyl	6017000	VOUGE A AUBIGNY-EN-PLAINE	COTE-D'OR	21	0,40	0	0,05	1999	1		
Oxadixyl	6036070	CLOUX A MEURSAULT 1	COTE-D'OR	21	0,43	0	0,06	2006	1		
Oxadixyl	6037085	DHEUNE A CORPEAU 2	COTE-D'OR	21	0,43	0	0,05	2011	1		
Oxadixyl	6037300	DHEUNE A ST-MARTIN-EN-GATINOIS	SAONE-ET-LOIRE	21	0,56	0	0,09	2006	1		
Oxadixyl	6038300	CORNE A ST-REMY 1	SAONE-ET-LOIRE	21	0,34	0	0,05	2008	1		
Oxadixyl	6038900	THALIE A ST-REMY	SAONE-ET-LOIRE	21	0,45	0	0,03	2010	1		
Oxadixyl	6045750	BOURBONNE A MONTBELLET	SAONE-ET-LOIRE	9	0,83	0	0,07	2004	1		
Oxadixyl	6047360	MOUGE A ST-MAURICE-DE-SATONNAY	SAONE-ET-LOIRE	9	0,45	0	0,05	2008	1		
Oxadixyl	6057700	AZERGUES A LUCENAY	RHONE	8	0,33	0	0,06	1999	1		
Oxadixyl	6059100	RUISSEAU DES ECHETS A FLEURIEU-SUR-SAONE	RHONE	8	0,75	0	0,02	2015	1		
Oxadixyl	6190900	VIREDONNE A LANSARGUES 2	HERAULT	2	1,00	0	0,01	2015	1		
Oxadixyl	6195820	TOULOUBRE A AIX-EN-PROVENCE 3	BOUCHES-DU-RHONE	2	0,83	0	0,02	2015	1		
Oxadixyl	6710040	EYGOUTIER A LA-GARDE - LES GRAVETTES	VAR	2	0,31	0	0,02	2006	1		
Simazine	6052930	MORGON A GLEIZE 1	RHONE	9	0,81	0	0,06	2006	1		station note DRAAF 2012
Simazine	6053000	MORGON A VILLEFRANCHE-SUR-SAONE 1	RHONE	8	0,77	0	0,05	2011	1		
Simazine	6175000	AGLY A ST-LAURENT-DE-LA-SALANQUE	PYRENEES-ORIENTALES	2	0,42	0	0,05	1999	1		station note DRAAF 2012
Simazine	6178043	PREUILLE A BRAM	AUDE	41	0,31	0	0,03	2008	1		
Simazine	6181150	OGNON A OLONZAC 3	HERAULT	2	0,33	0	0,03	2015	1		
Simazine	6183800	PEYNE A PEZENAS	HERAULT	2	0,44	0	0,05	2008	1		station note DRAAF 2012
Simazine	6183850	THONGUE A ST-THIBERY	HERAULT	2	0,83	0	0,06	2007	1		
Terbuméton	6300113	DENANTE A DAVAYE	SAONE-ET-LOIRE	9	0,75	0	0,05	2006	1		
Terbuthylazine	6052930	MORGON A GLEIZE 1	RHONE	9	0,52	0	0,06	2006	1		
Terbuthylazine	6053000	MORGON A VILLEFRANCHE-SUR-SAONE 1	RHONE	8	0,43	0	0,04	2011	1		
Terbuthylazine	6180900	AUDE A SALLES-D'AUDE	AUDE	2	0,31	0	0,08	1999	1		station note DRAAF 2012
Terbuthylazine	6183000	LERGUE A BRIGNAC	HERAULT	2	0,32	0	0,05	2008	1		station note DRAAF 2012
Terbuthylazine	6188900	PALLAS A LOUPIAN 2	HERAULT	2	0,43	0	0,09	2007	1		
Terbuthylazine	6300113	DENANTE A DAVAYE	SAONE-ET-LOIRE	9	0,36	0	0,08	2006	1		

Tableau « couples retenus pour le 1er critère seulement de la méthode 1 » (pas de dépassement de 0,1µg/L)

En police grise : stations dont le suivi a débuté après 2010.

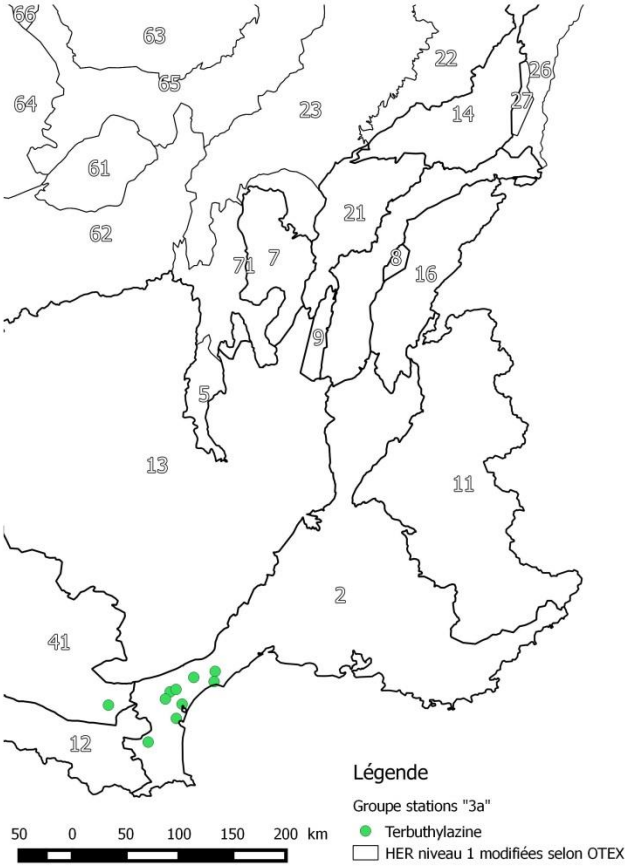
Substance active	Code station	Nom de la station	Département	N° HER modifiée	Fréquence quantification substance active sur 2010-2015	Fréquence de dépassement de la norme 0,1 µg/L sur 2010-2015 (SA uniquement)	Concentration maximale en substance active sur 2010-2015	Début du suivi de la substance active sur la station	Méthode sélection 1	Méthode de sélection 2	Présence de la station dans la liste « note DRAAF 2012 »
Diuron	6410400	LAVEZON A MEYSSE	ARDECHE	2	0,25	0,25	0,16	2015		>10prct	
Diuron	6069110	RUISSEAU DU FORON A GAILLARD	HAUTE-SAVOIE	11	0,25	0,05	0,12	2009		>5prct	
Diuron	6094380	GARON A GRIGNY	RHONE	2	0,06	0,06	0,15	2009		>5prct	
Diuron	6710830	CADIERE A VITROLLES 3	BOUCHES-DU-RHONE	2	0,10	0,05	0,12	2010		>5prct	
Simazine	6300073	BOULZANE A ST-PAUL-DE-FENOUILLET 1	PYRENEES-ORIENTALES	2	0,08	0,08	0,12	2008		>5prct	
Terbuthylazine	6181150	OGNON A OLONZAC 3	HERAULT	2	0,17	0,17	0,18	2015		>10prct	
Terbuthylazine	6121020	TAVE A LAUDUN	GARD	2	0,13	0,07	0,15	2007		>5prct	station note DRAAF 2012
Terbuthylazine	6710036	GRANDE LEVADE A BEDARRIDES	VAUCLUSE	2	0,22	0,06	0,40	2006		>5prct	

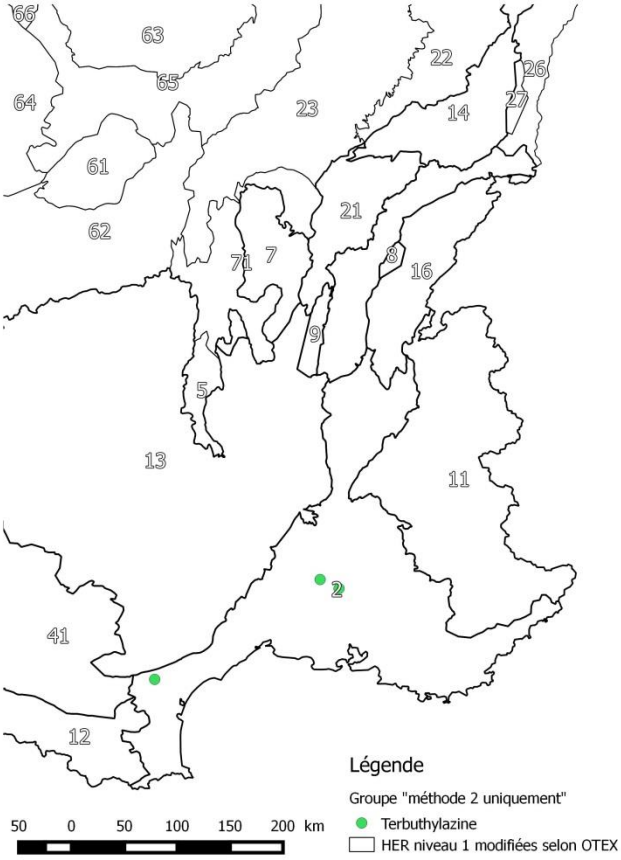
Tableau « couples ajoutés par la méthode 2 » (fréquence de quantification < 30%)

En police grise : stations dont le suivi a débuté après 2010.

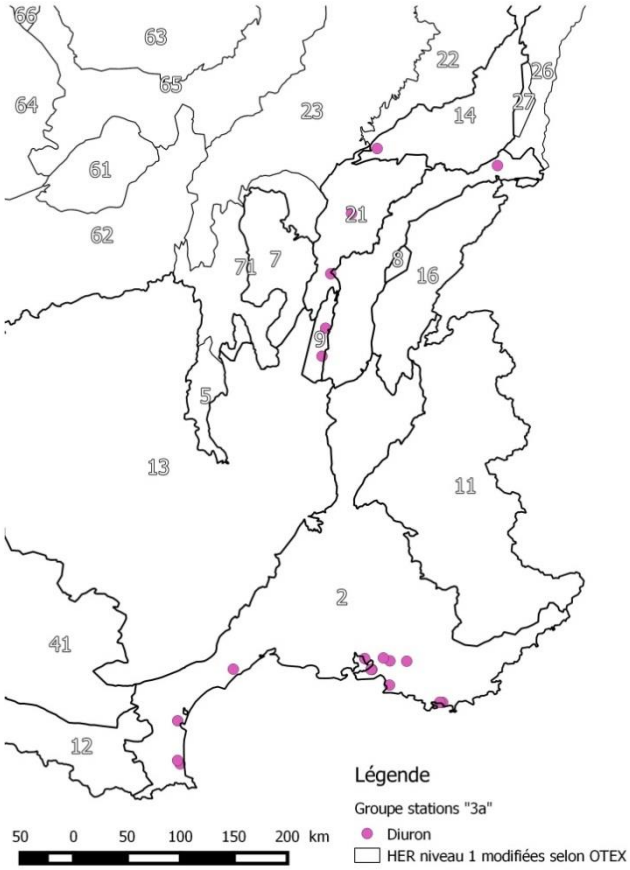
Annexe 3 : Cartes de localisation des stations « atypiques » par substance active

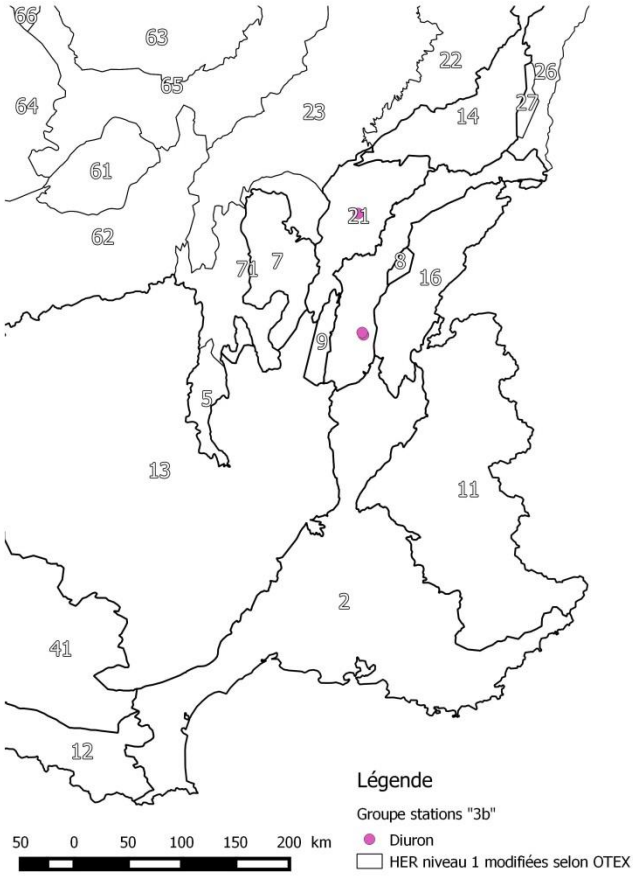
Terbuthylazine

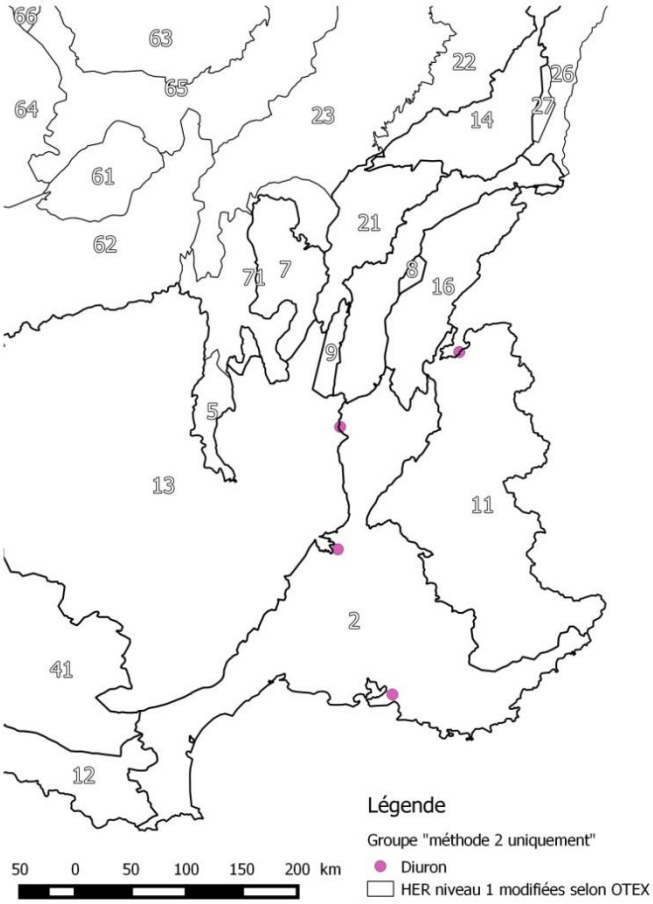




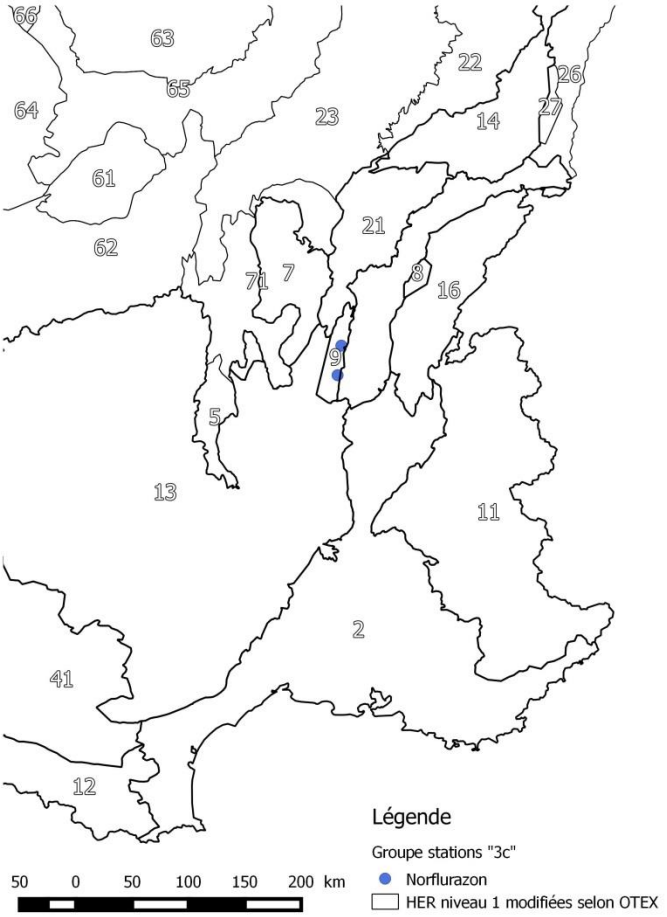
Diuron

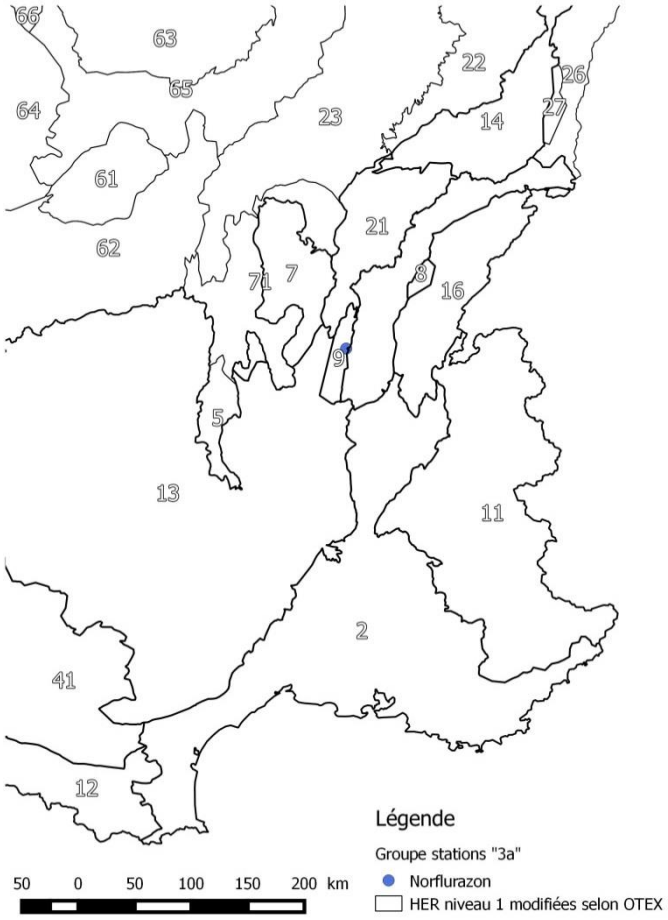

66
63
65
64
23
22
26
14
27
61
62
21
71
7
8
16
9
5
13
11
2
41
12
Légende
Groupe stations "3a"
Diuron
HER niveau 1 modifiées selon OTEX
50 0 50 100 150 200 km


66
63
65
64
23
22
26
14
27
61
62
21
71
7
8
16
9
5
13
11
2
41
12
Légende
Groupe stations "3b"
Diuron
HER niveau 1 modifiées selon OTEX
50 0 50 100 150 200 km

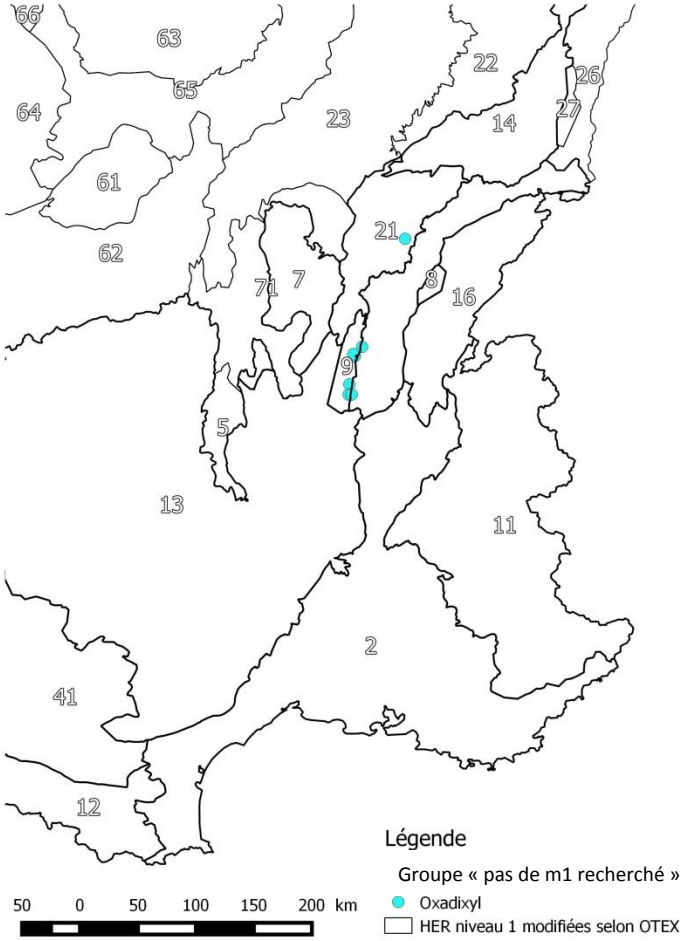

66
63
65
64
23
22
26
14
27
61
62
21
71
7
8
16
9
5
13
11
2
41
12
Légende
Groupe "méthode 2 uniquement"
Diuron
HER niveau 1 modifiées selon OTEX
50 0 50 100 150 200 km

Norflurazon

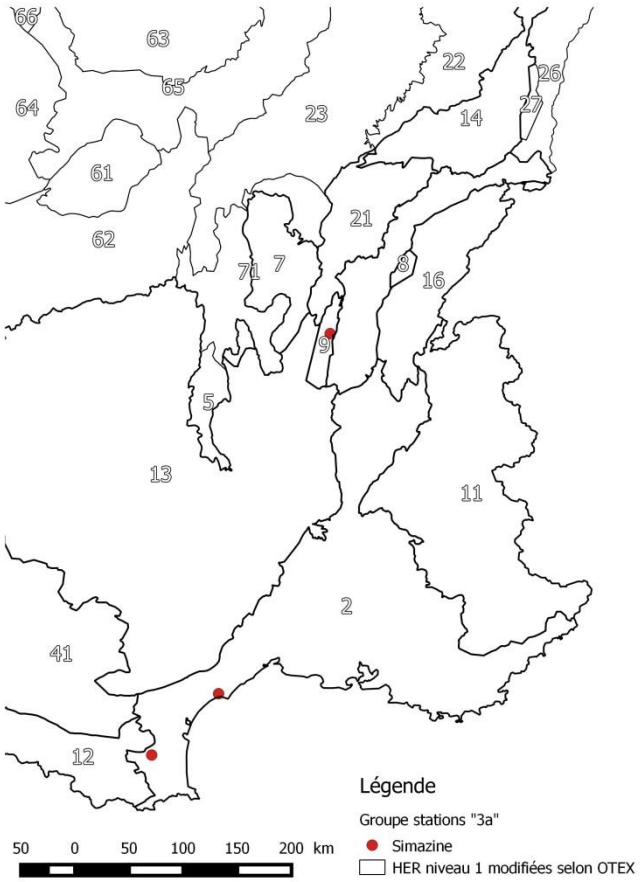


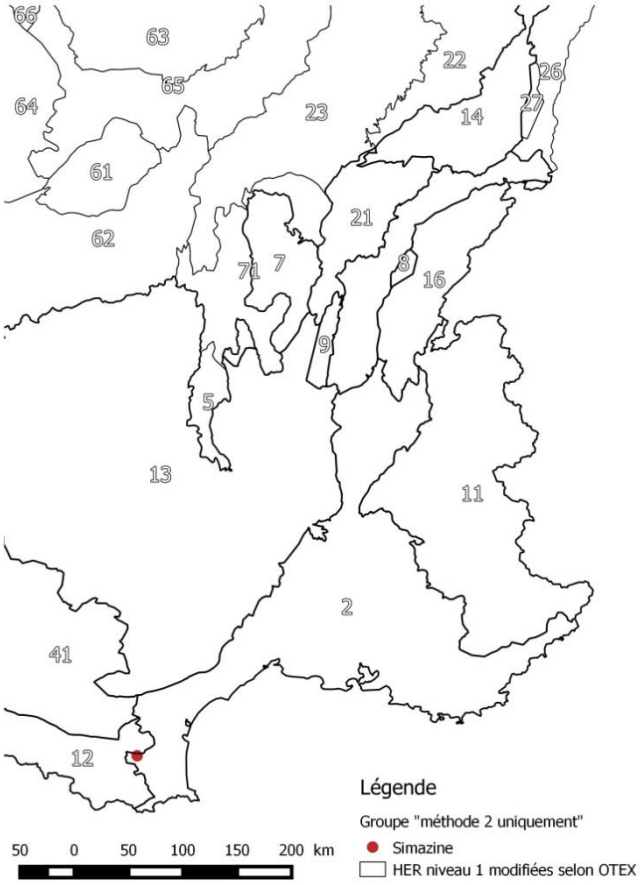


Oxadixyl

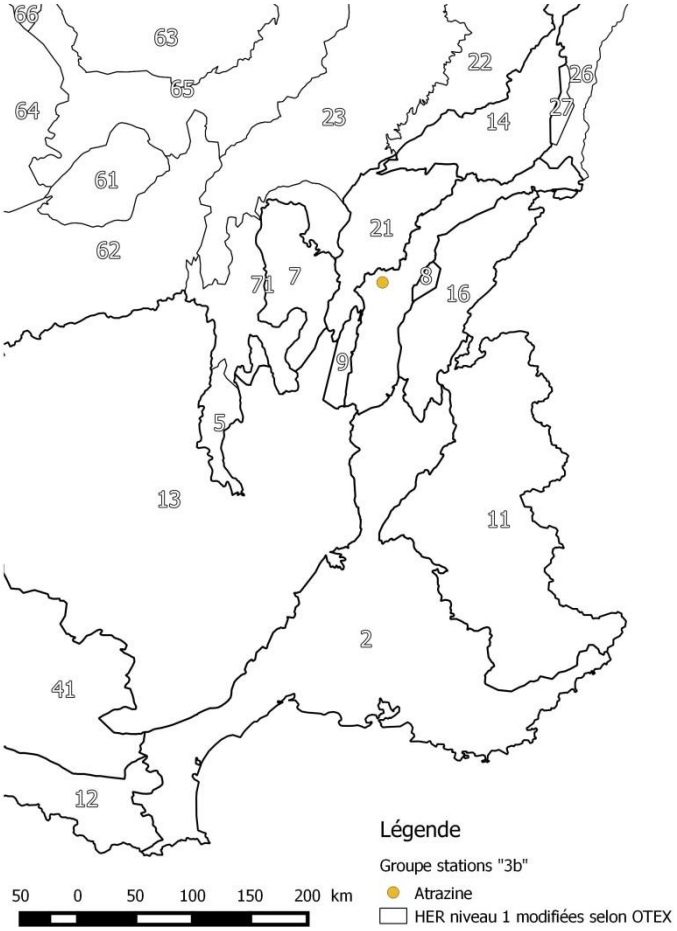


Simazine





Atrazine

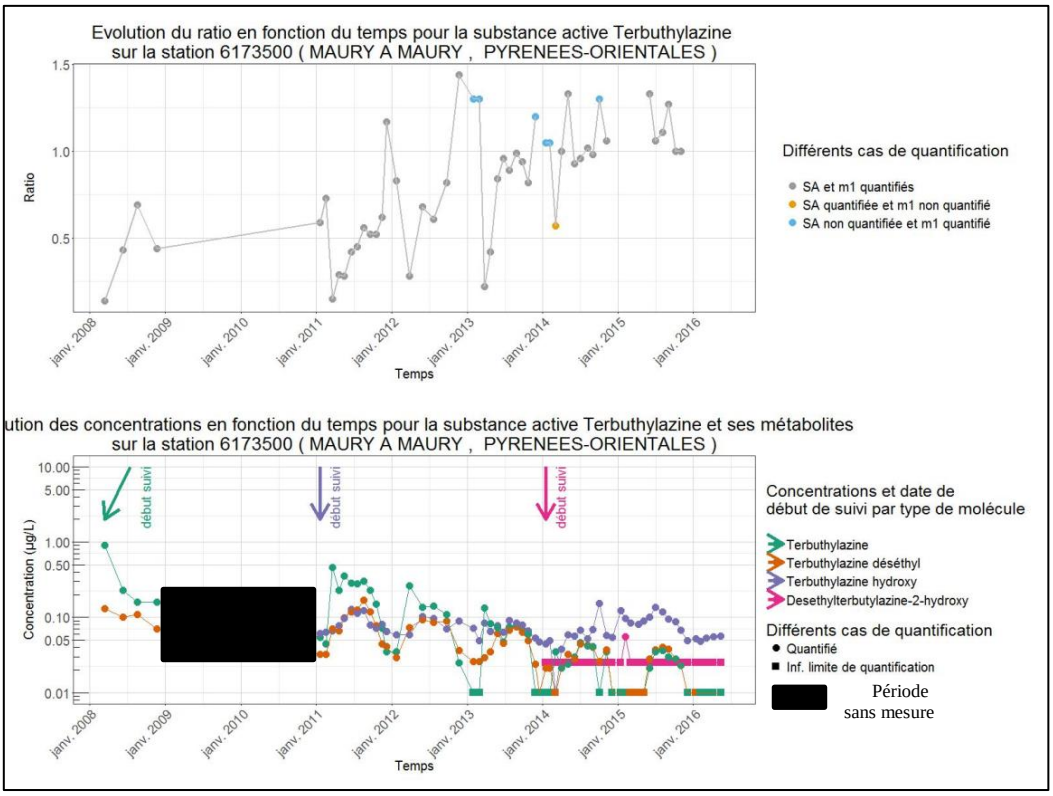


Annexe 4 : Compilation des chroniques de concentrations des stations « atypiques », par substance active et type de profil de contamination

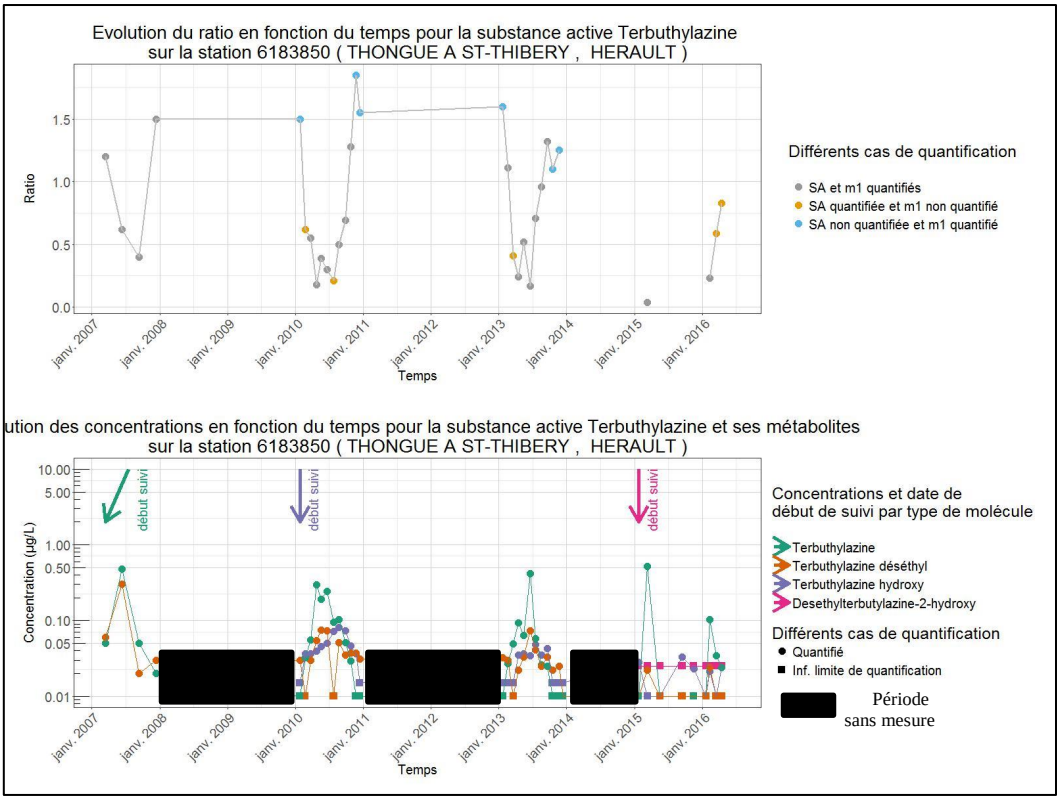
A noter : l'échelle de l'axe des coordonnées est la même pour tous les graphes de concentrations, mais diffère selon les graphes de ratios.

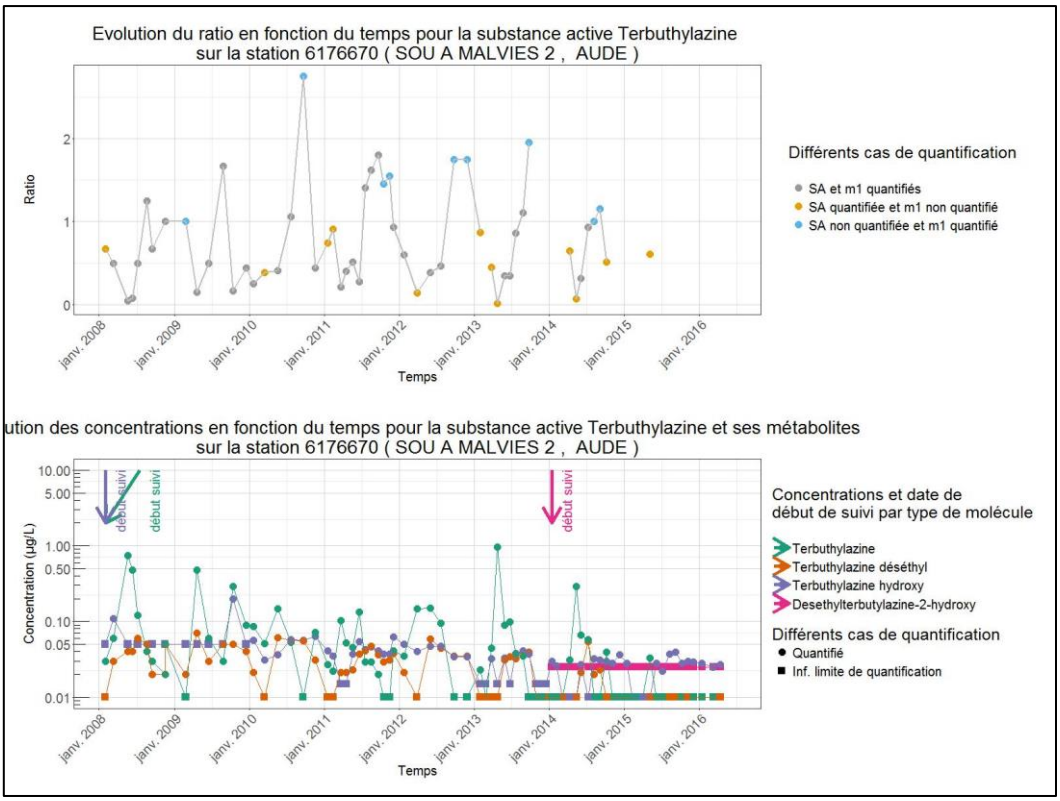
Terbuthylazine

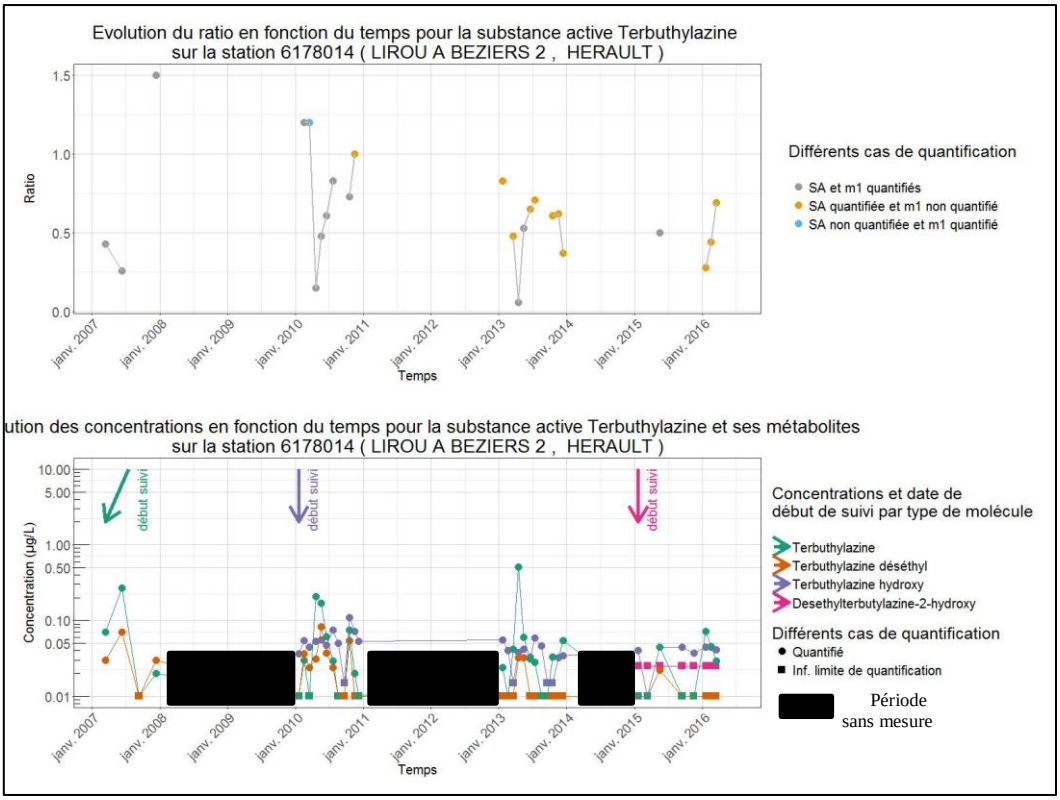
Profils de contamination : type 1

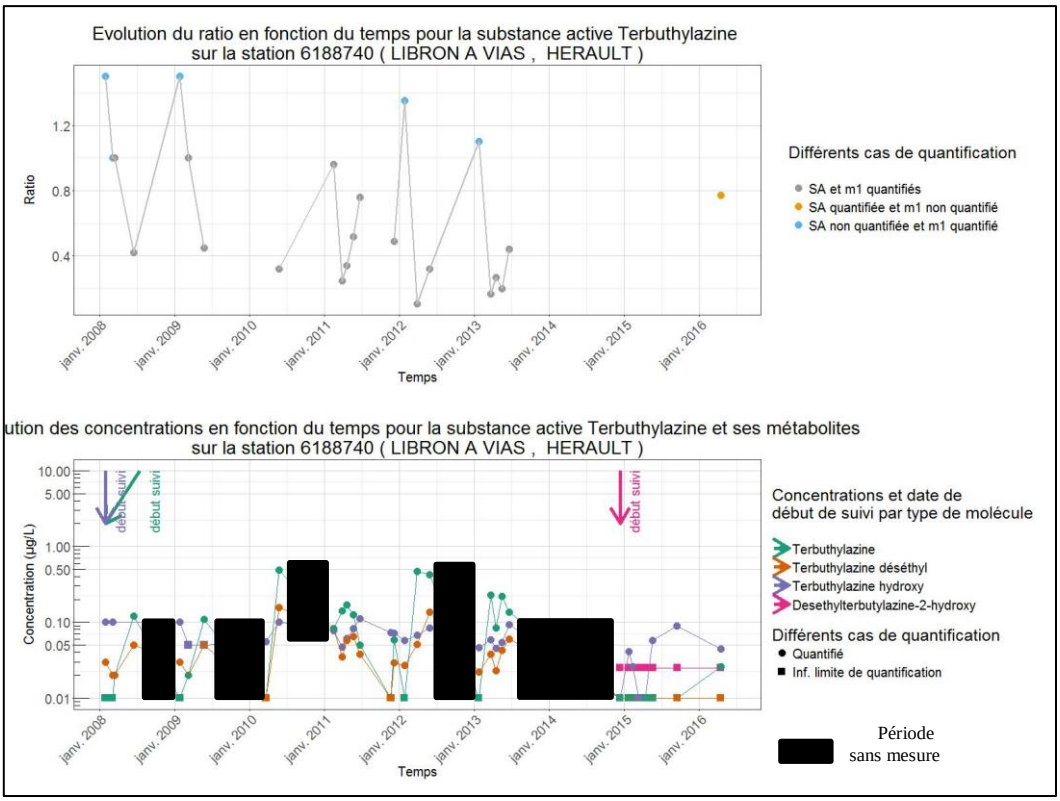


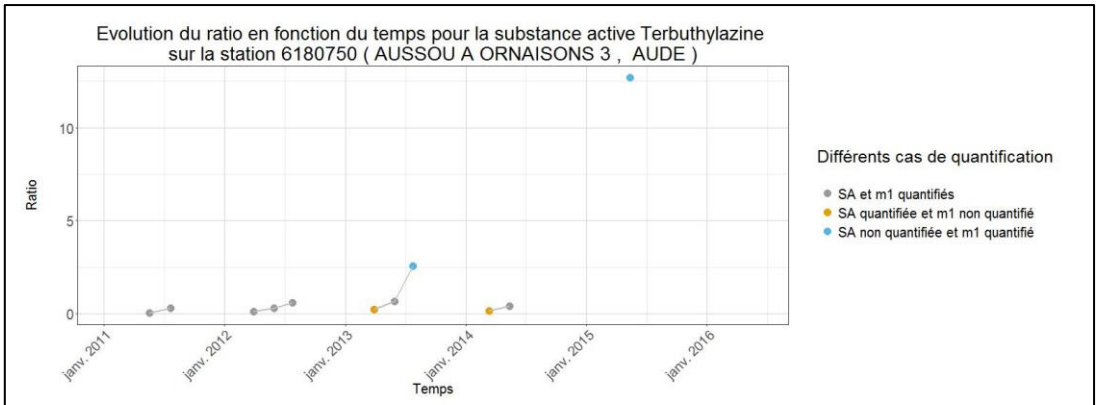
Profils de contamination : type 2

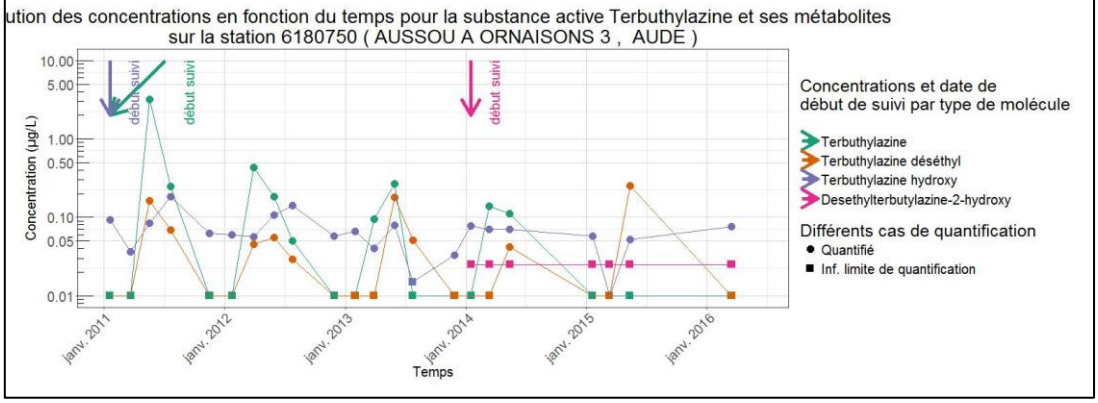


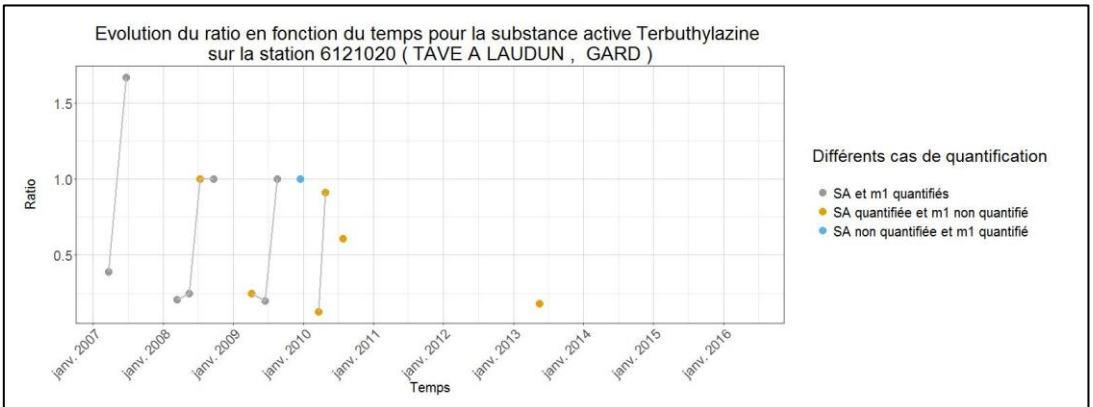


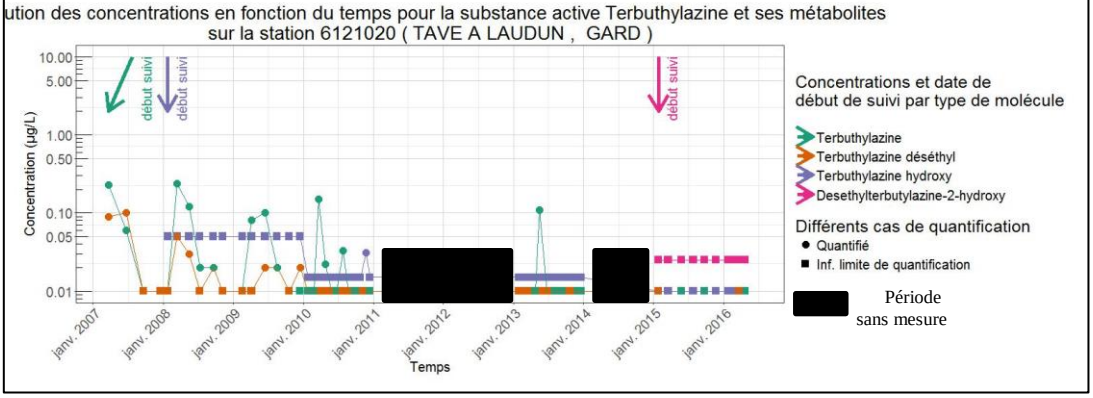

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
sur la station 6178014 (LIROU A BEZIERS 2 , HERAULT)
Ratio
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié
ution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine et ses métabolites
sur la station 6178014 (LIROU A BEZIERS 2 , HERAULT)
Concentration (µg/L)
début suivi
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine déséthyl
Terbuthylazine hydroxy
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Période
sans mesure


Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
sur la station 6188740 (LIBRON A VIAS , HERAULT)
Ratio
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié
ution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine et ses métabolites
sur la station 6188740 (LIBRON A VIAS , HERAULT)
Concentration (µg/L)
début suivi
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine déséthyl
Terbuthylazine hydroxy
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Période
sans mesure

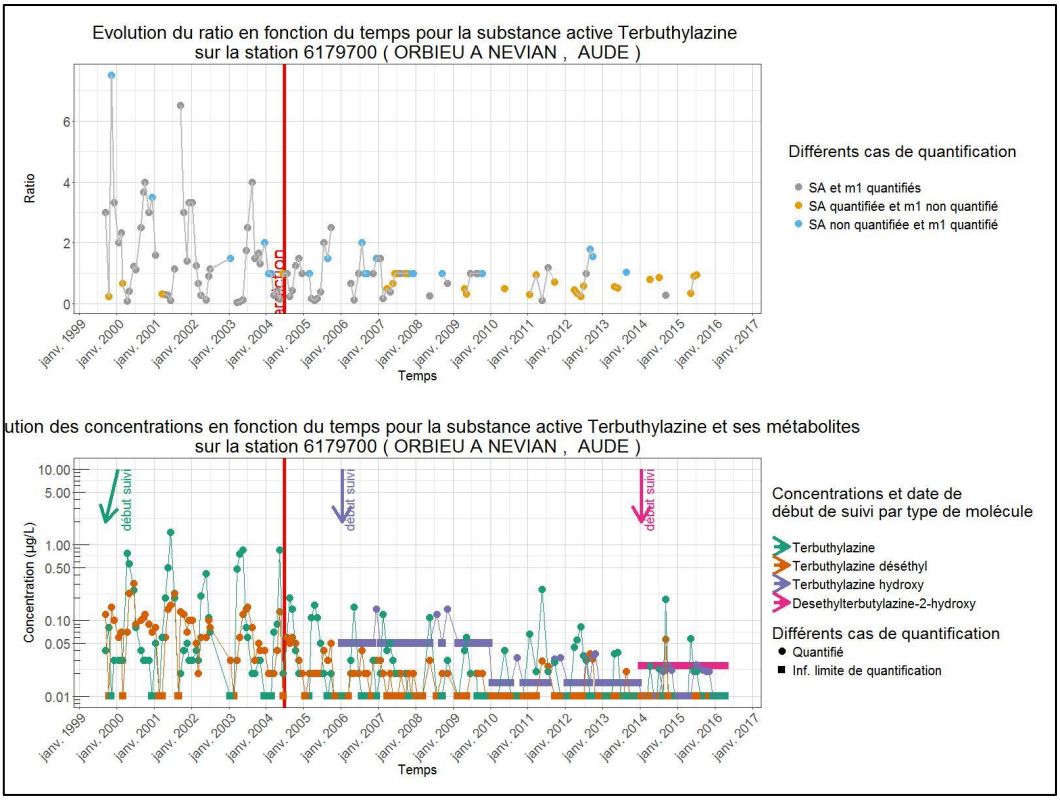

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
sur la station 6180750 (AUSSOU A ORNAISONS 3 , AUDE)
Ratio
10
5
0
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié

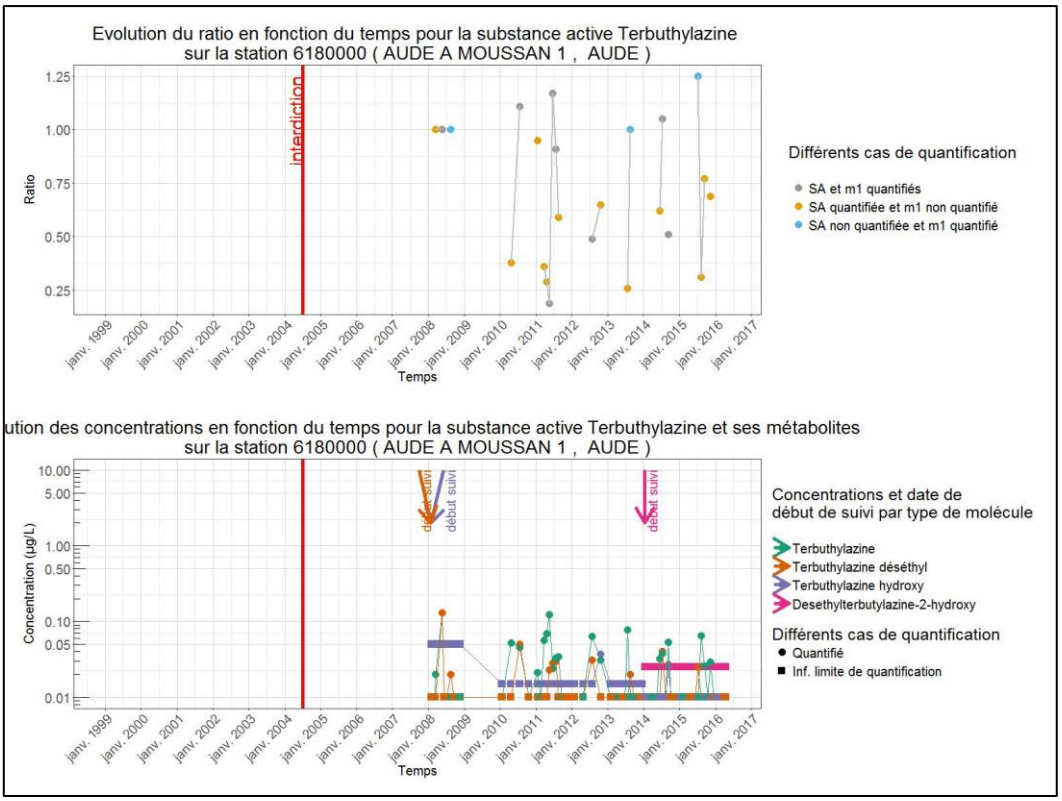

ution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine et ses métabolites
sur la station 6180750 (AUSSOU A ORNAISONS 3 , AUDE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
début suivi
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine déséthyl
Terbuthylazine hydroxy
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

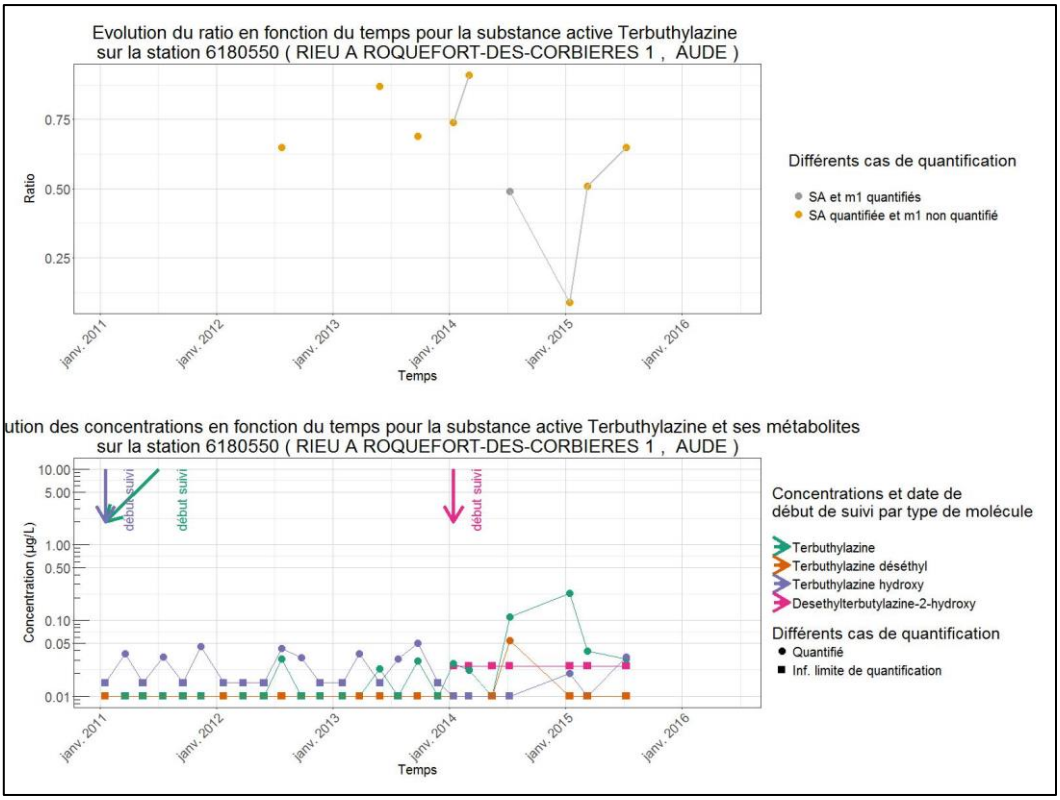

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
sur la station 6121020 (TAVE A LAUDUN , GARD)
Ratio
1.5
1.0
0.5
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié

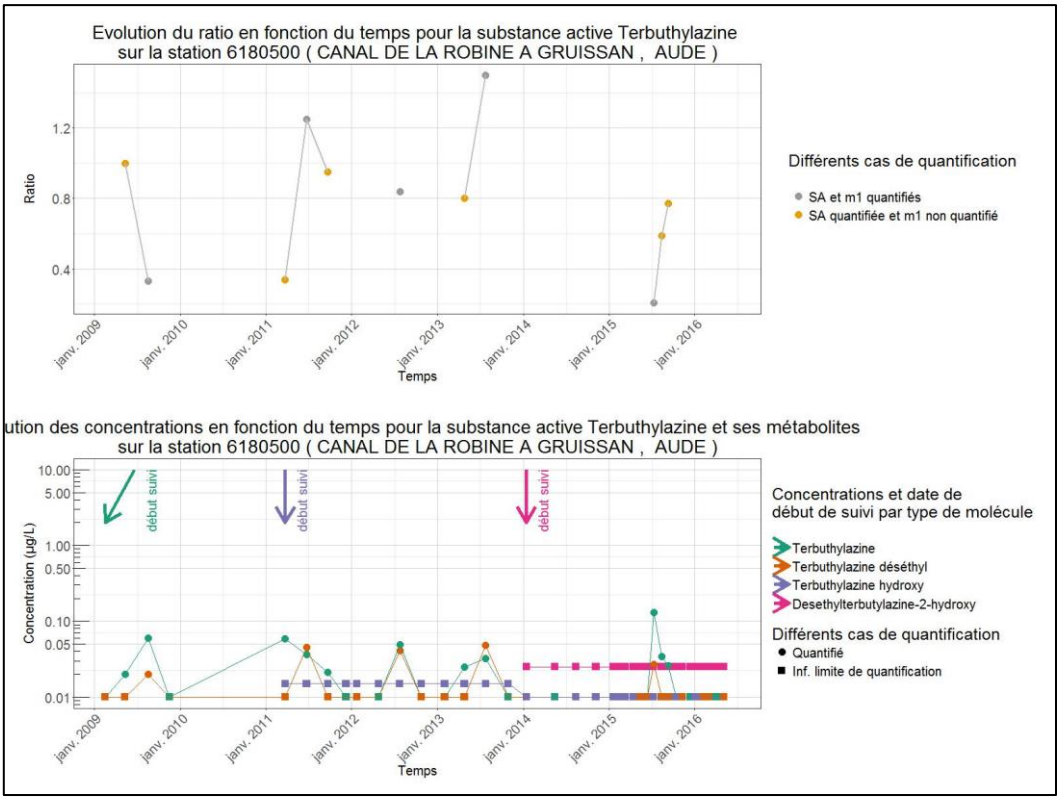

ution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine et ses métabolites
sur la station 6121020 (TAVE A LAUDUN , GARD)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
début suivi
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine déséthyl
Terbuthylazine hydroxy
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Période
sans mesure

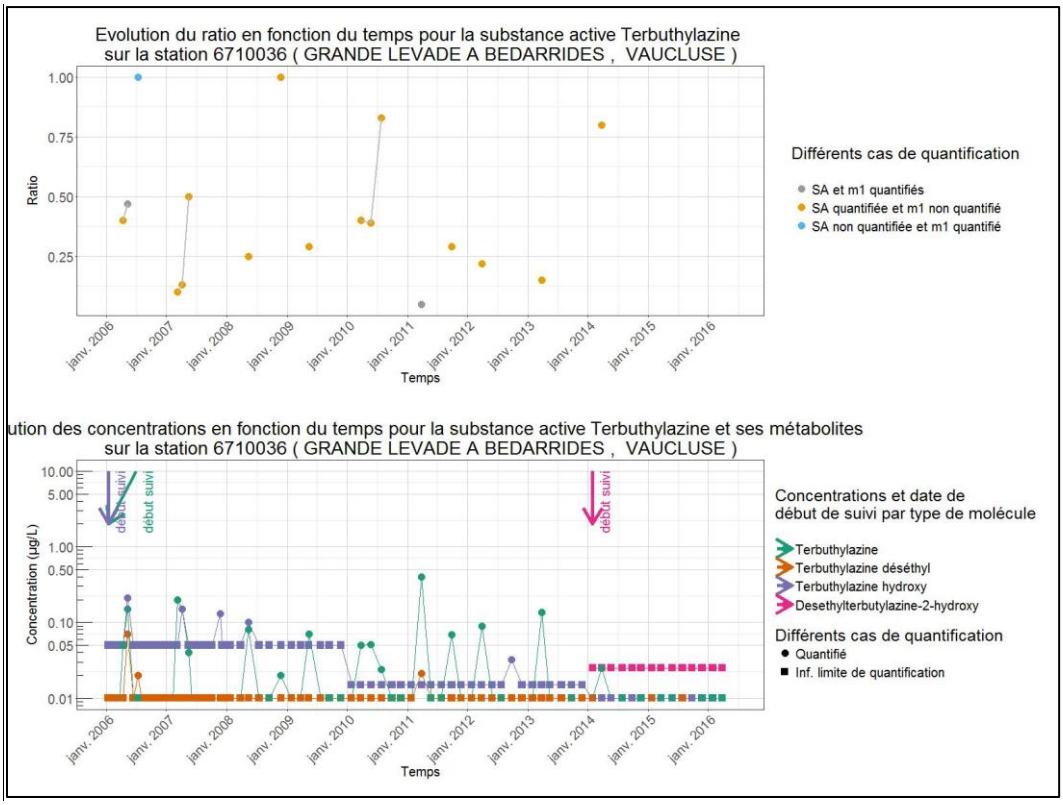
Profils de contamination : type 3






Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
sur la station 6180550 (RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1 , AUDE)
Ratio
0.75
0.50
0.25
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
ution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine et ses métabolites
sur la station 6180550 (RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1 , AUDE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
début suivi
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine déséthyl
Terbuthylazine hydroxy
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

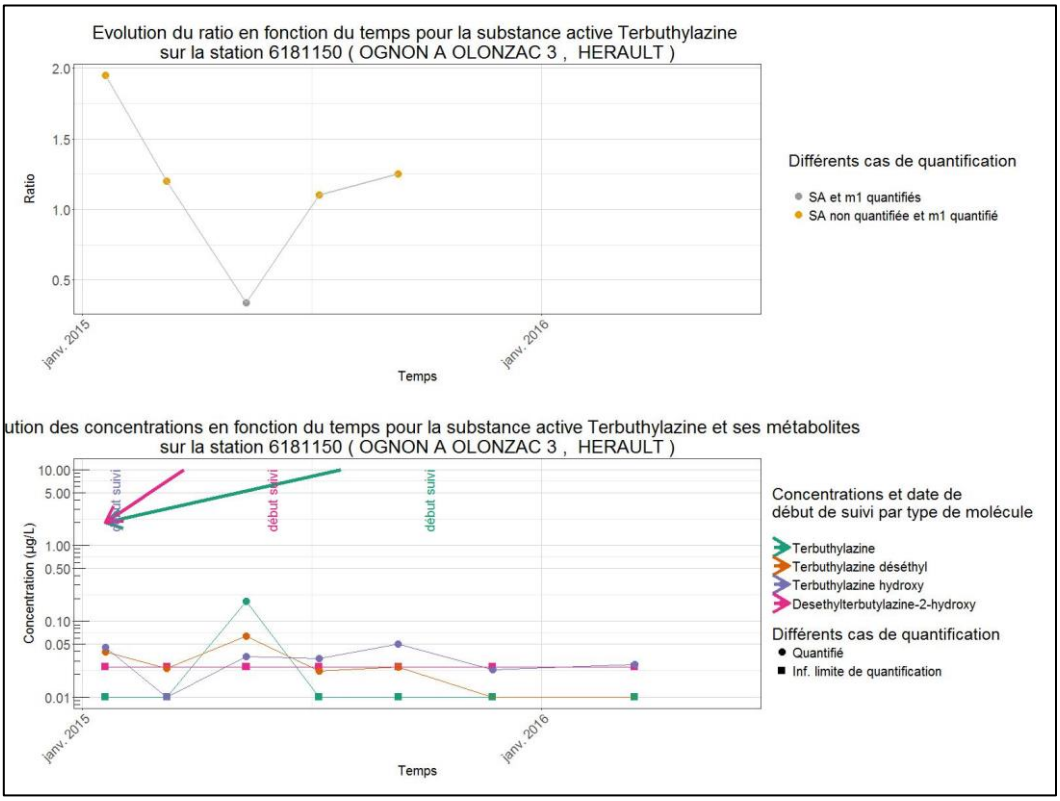

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
sur la station 6180500 (CANAL DE LA ROBINE A GRUISSAN , AUDE)
Ratio
1.2
0.8
0.4
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
ution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine et ses métabolites
sur la station 6180500 (CANAL DE LA ROBINE A GRUISSAN , AUDE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
début suivi
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine déséthyl
Terbuthylazine hydroxy
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification


Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
sur la station 6710036 (GRANDE LEVADE A BEDARRIDES , VAUCLUSE)
Ratio
1.00
0.75
0.50
0.25
janv. 2006
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié

ution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine et ses métabolites
sur la station 6710036 (GRANDE LEVADE A BEDARRIDES , VAUCLUSE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
début suivi
janv. 2006
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine déséthyl
Terbuthylazine hydroxy
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

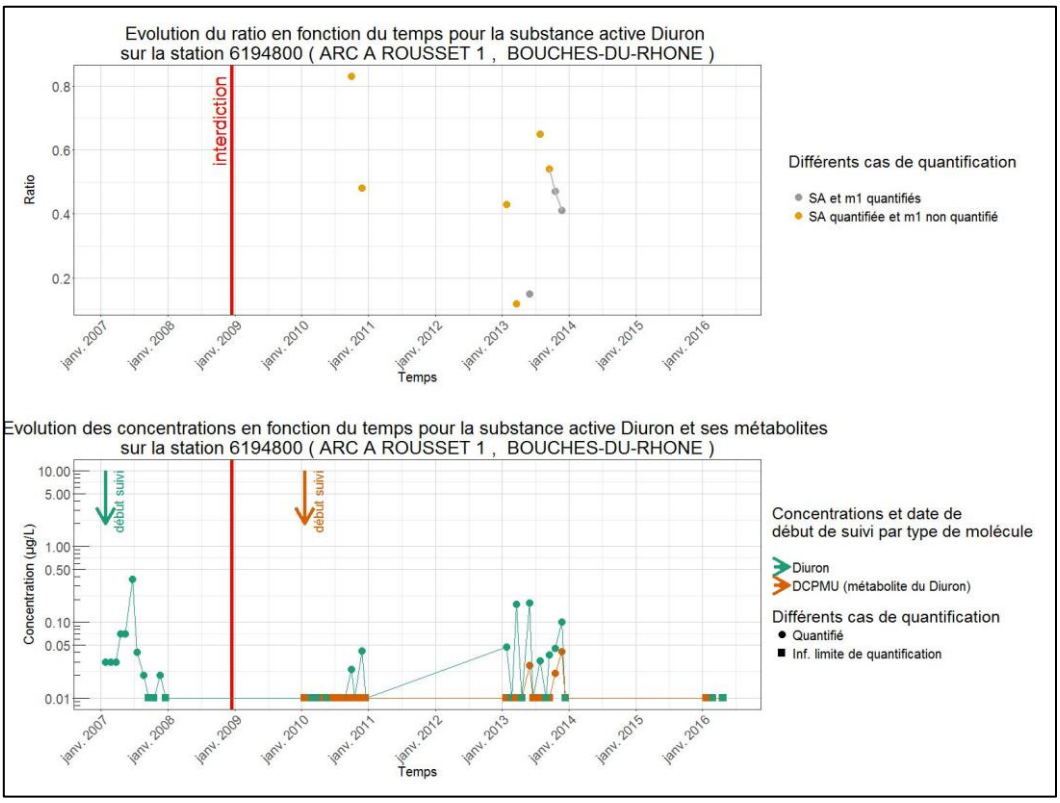
Profils de contamination : stations non classées

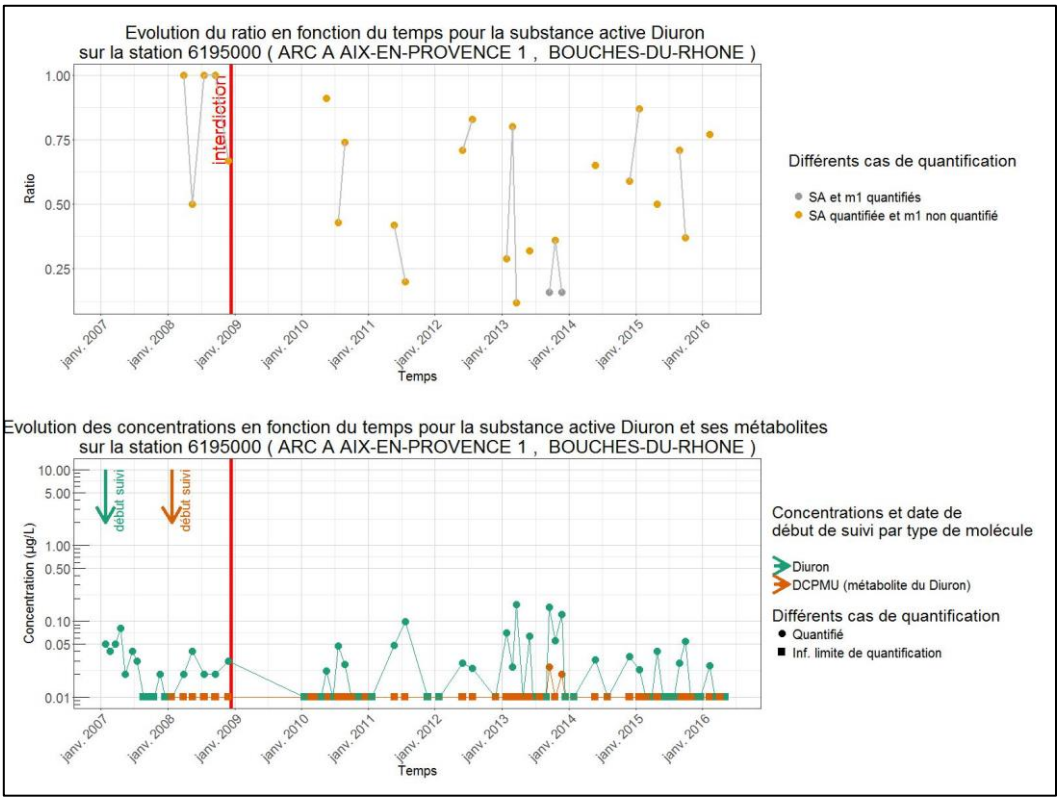
Début de suivi trop récent :

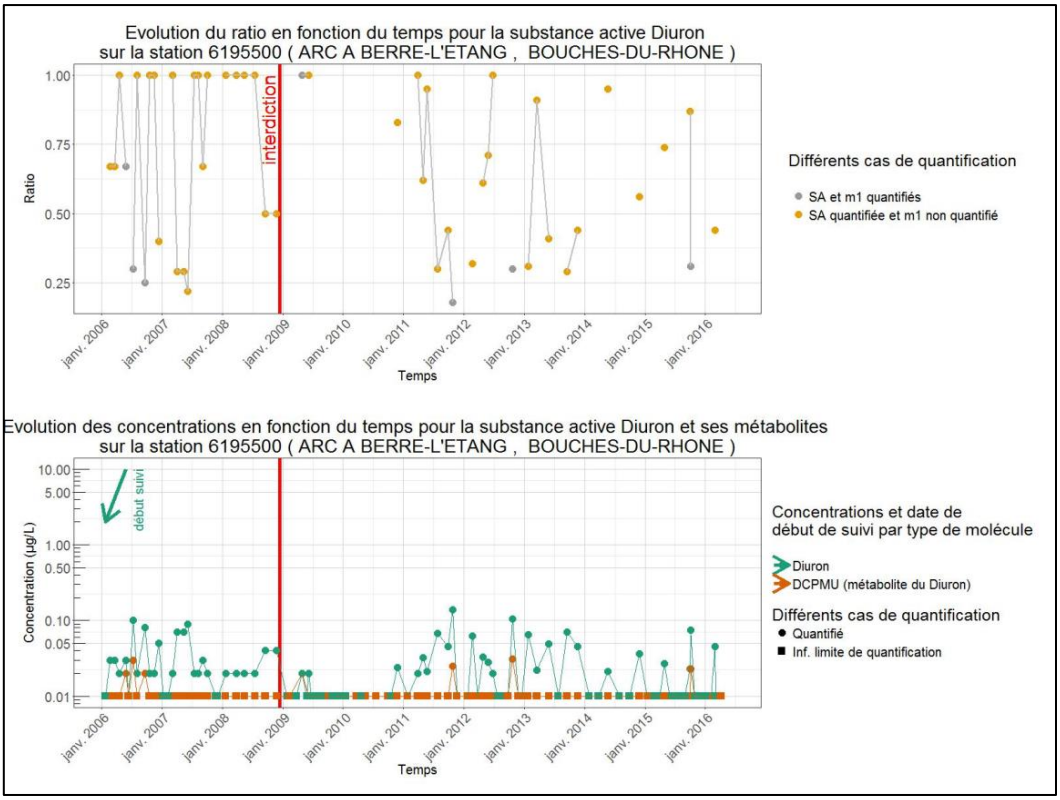


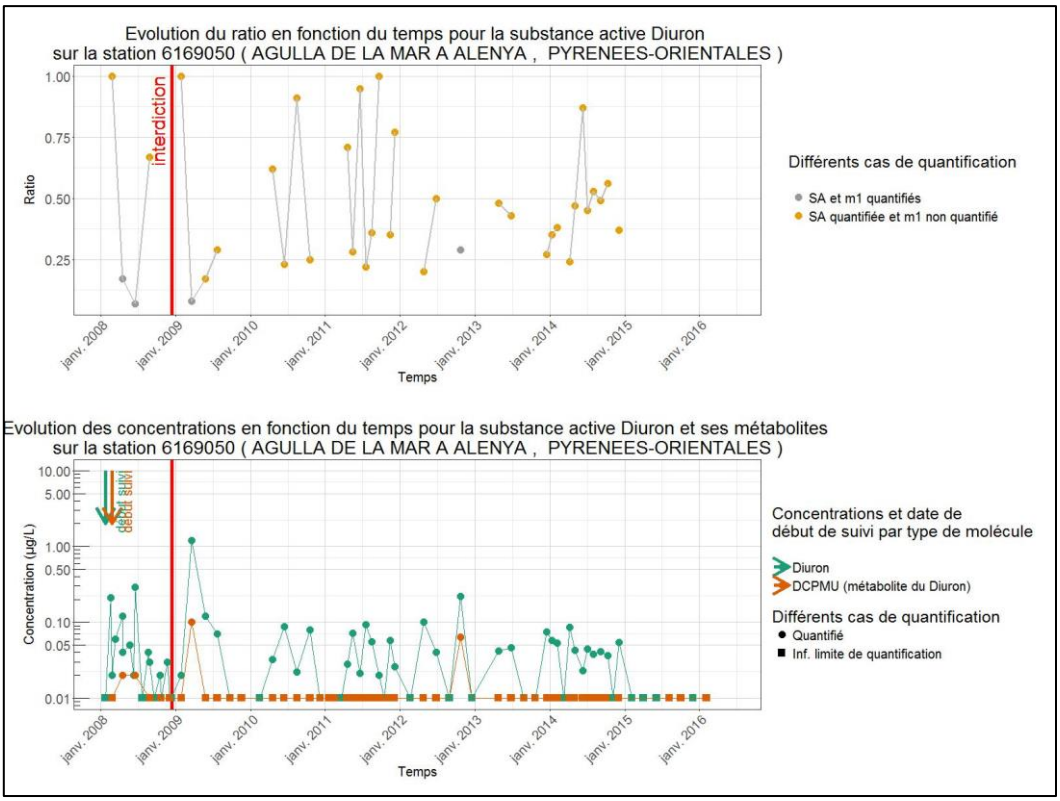
Diuron

Profils de contamination : type 1

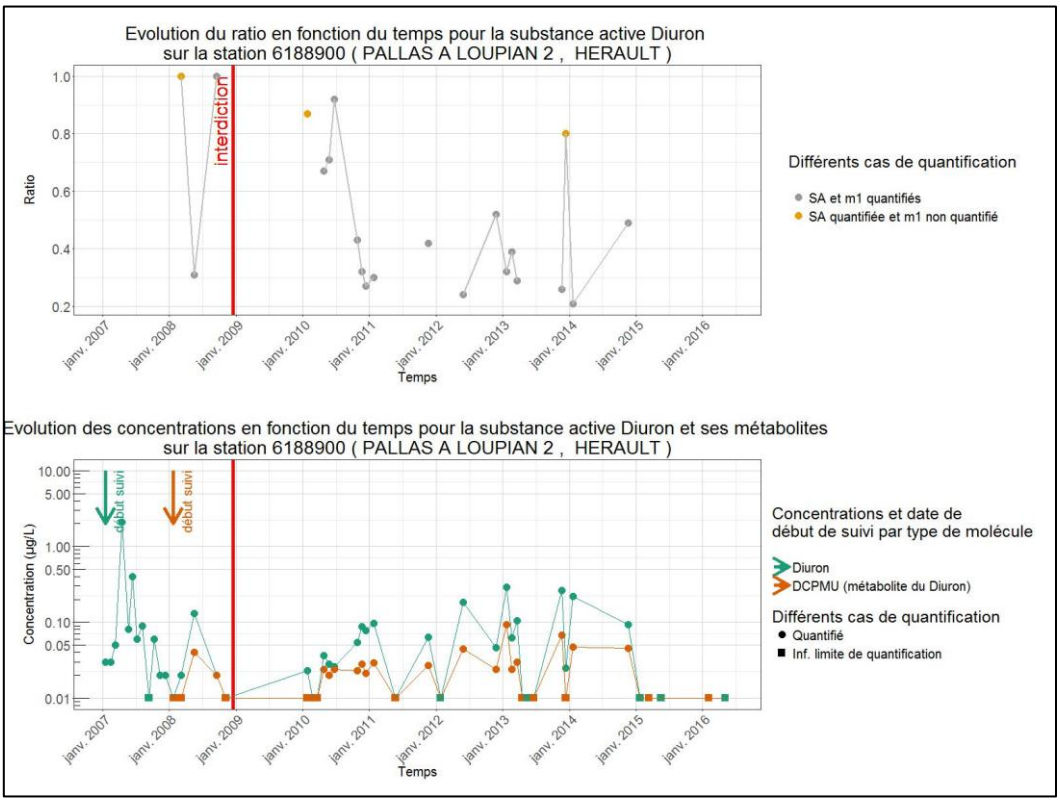


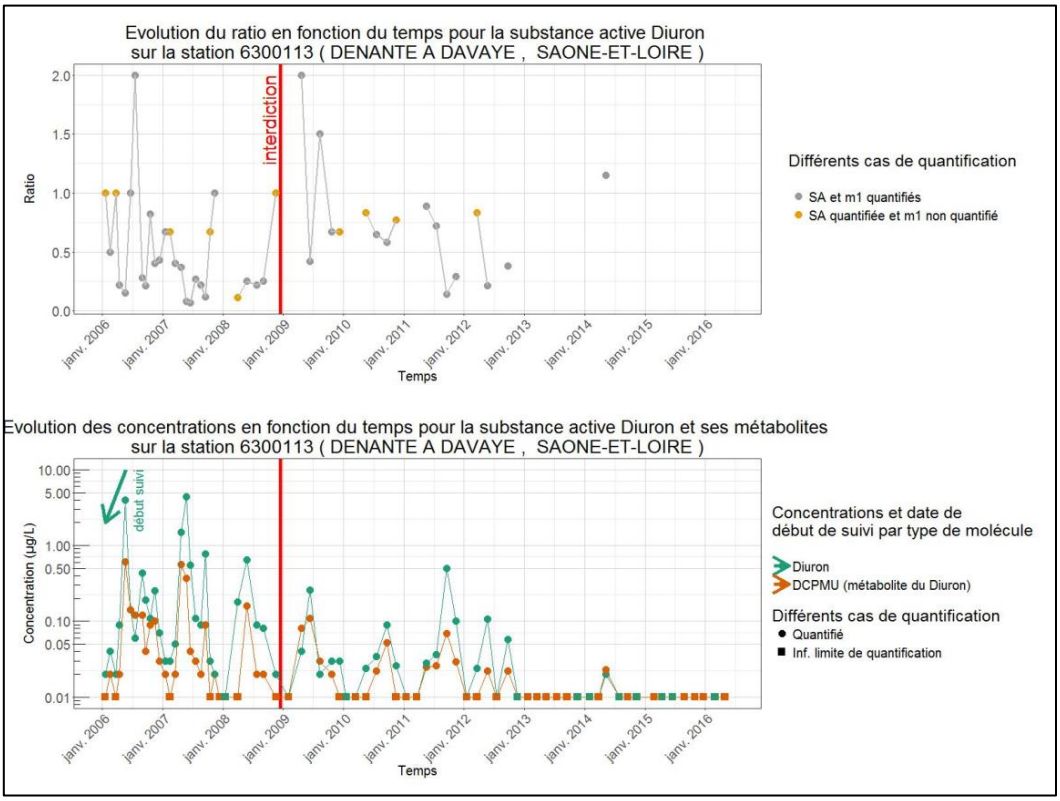



Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6195500 (ARC A BERRE-L'ETANG , BOUCHES-DU-RHONE)
Ratio
1.00
0.75
0.50
0.25
interdiction
janv. 2006
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6195500 (ARC A BERRE-L'ETANG , BOUCHES-DU-RHONE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

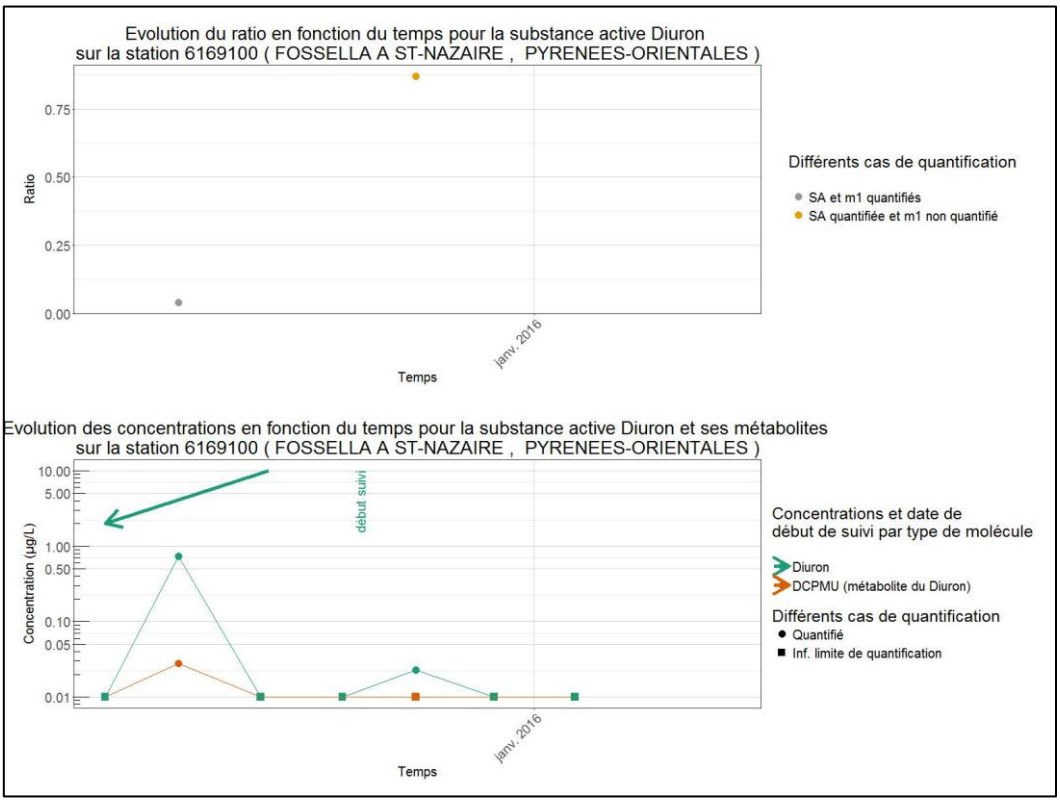

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6169050 (AGULLA DE LA MAR A ALENYA , PYRENEES-ORIENTALES)
Ratio
1.00
0.75
0.50
0.25
interdiction
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6169050 (AGULLA DE LA MAR A ALENYA , PYRENEES-ORIENTALES)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

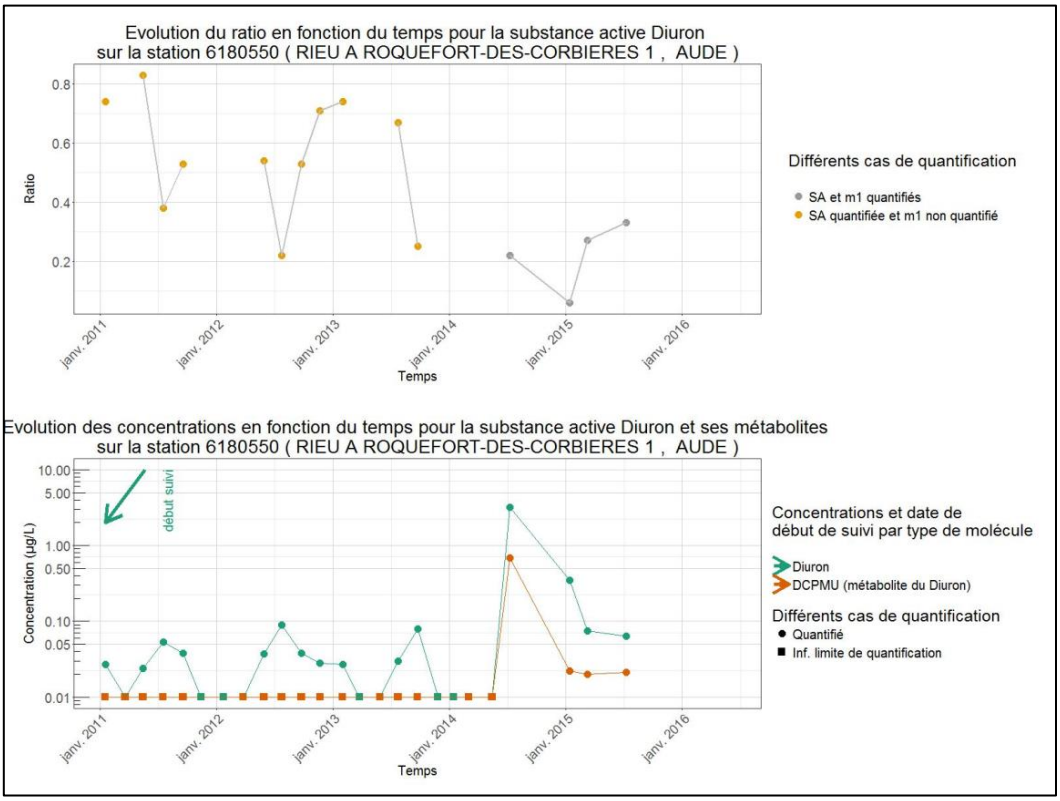
Profils de contamination : Vignobles-type 2

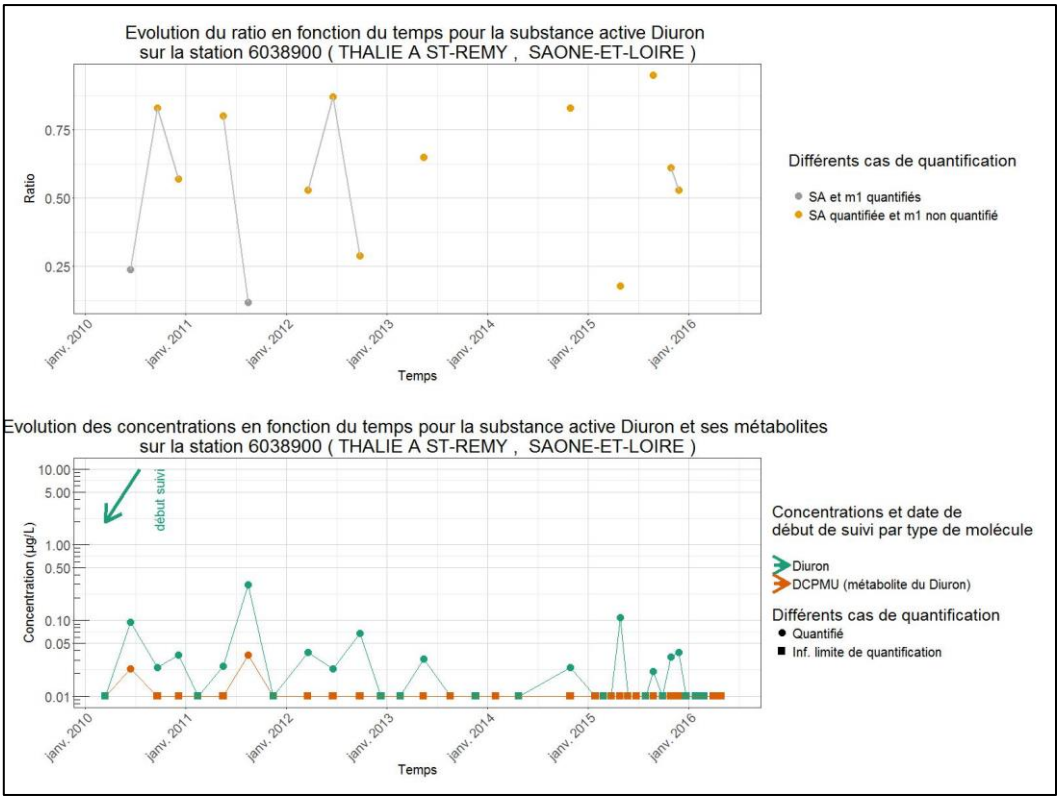


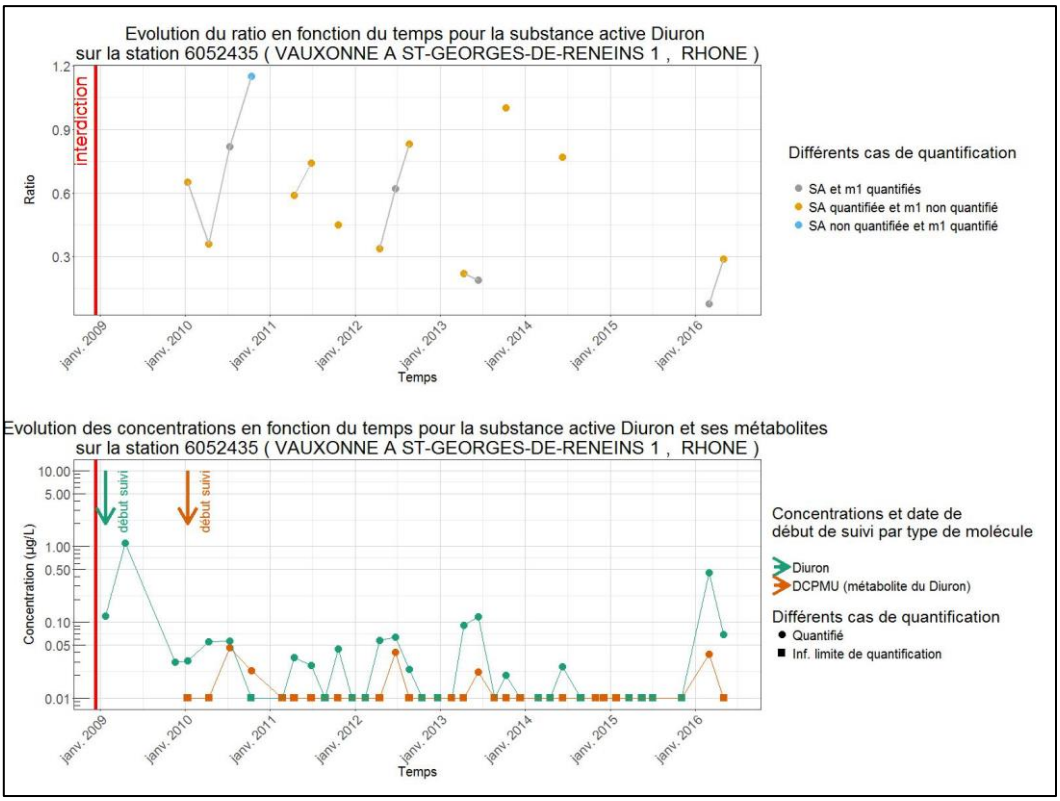


Profils de contamination : Vignobles-type 3



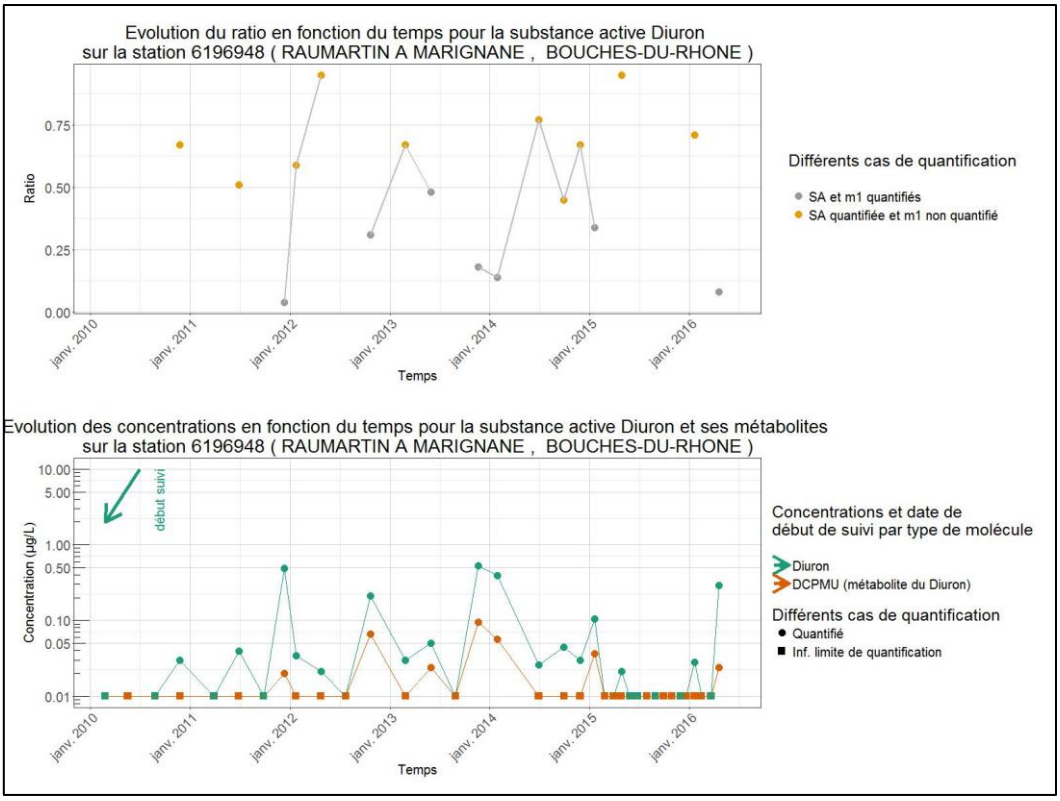


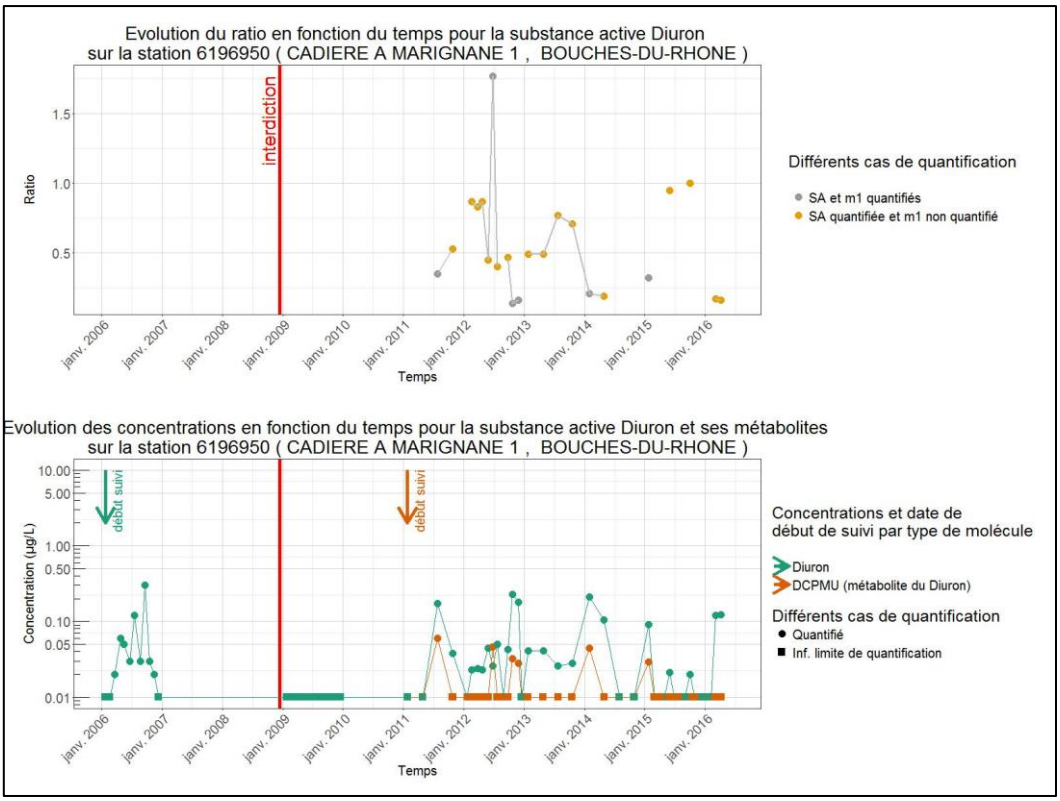

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6038900 (THALIE A ST-REMY , SAONE-ET-LOIRE)
Ratio
0.75
0.50
0.25
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6038900 (THALIE A ST-REMY , SAONE-ET-LOIRE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

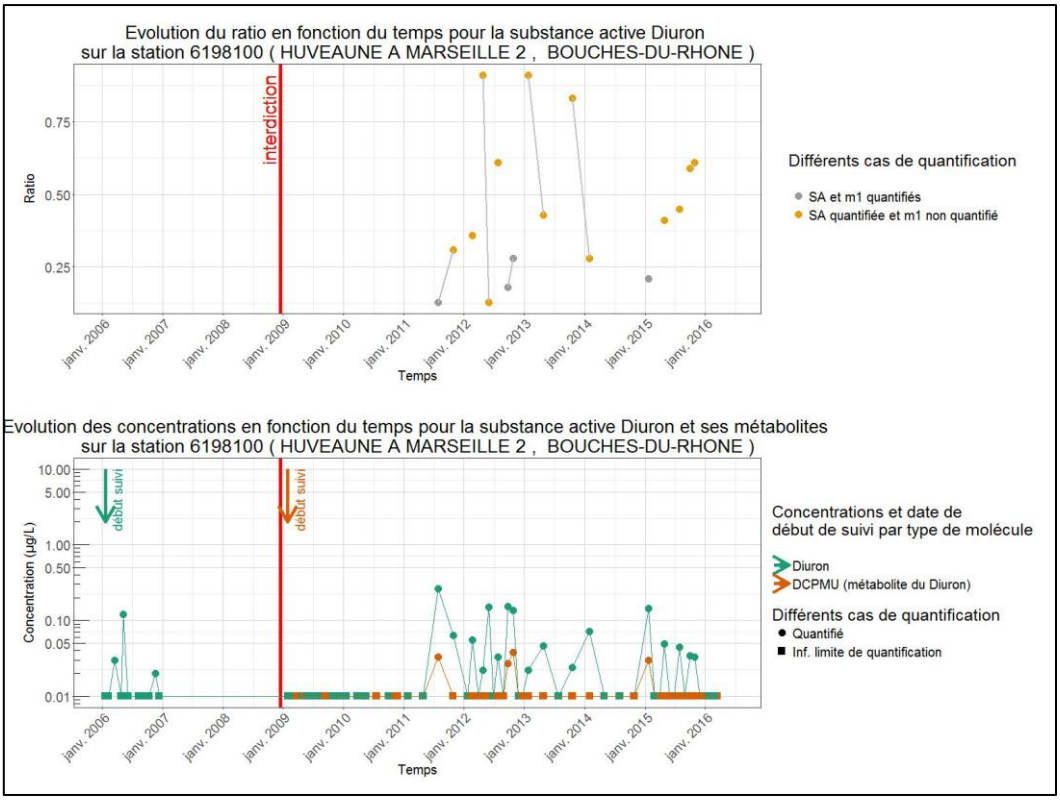

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6052435 (VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1 , RHONE)
Ratio
1.2
0.9
0.6
0.3
interdiction
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6052435 (VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1 , RHONE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

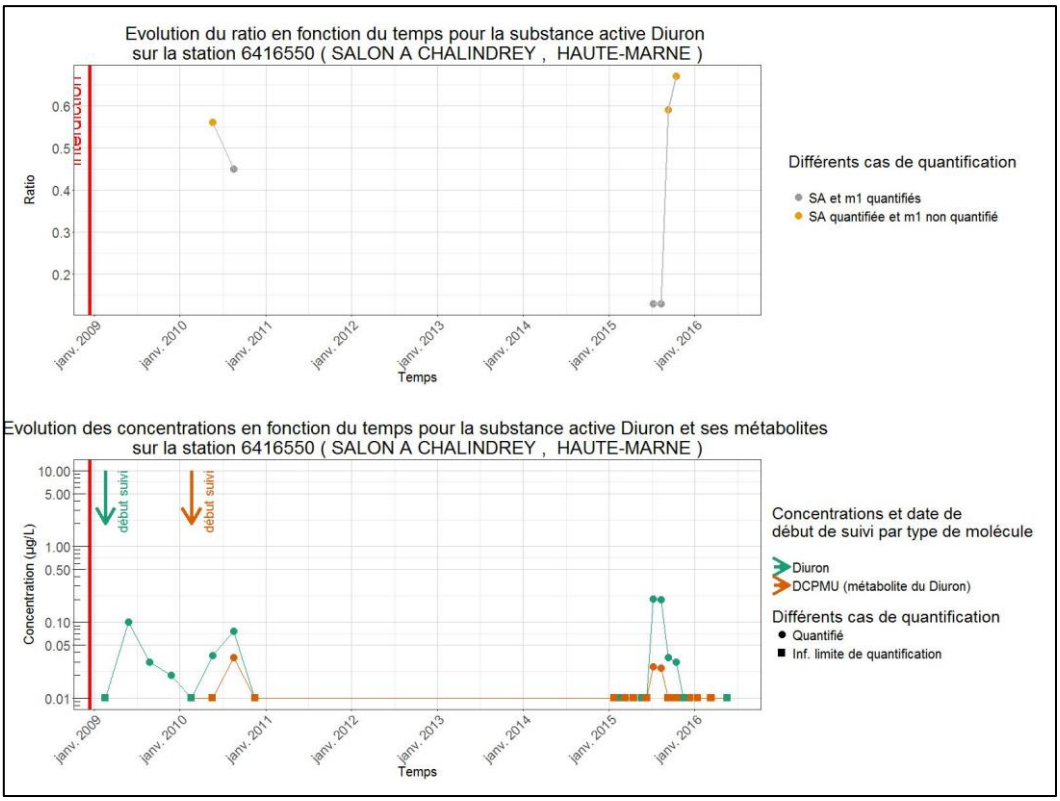
Profils de contamination : Hors-vignobles

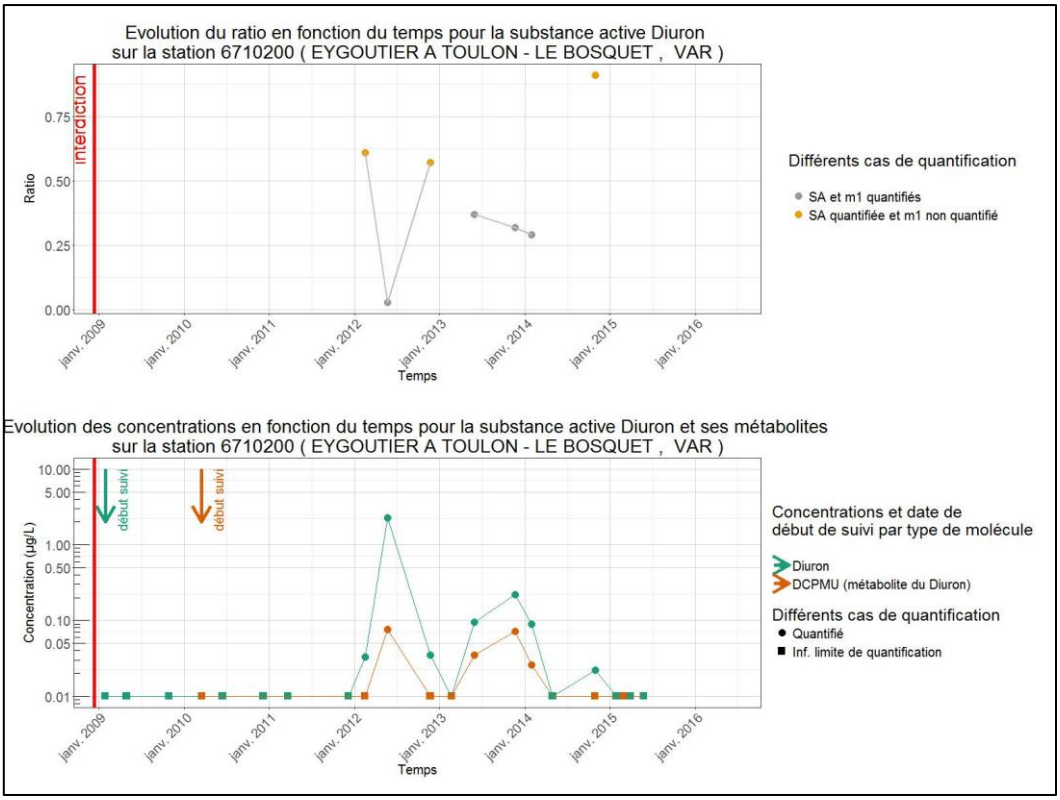
Stations présentes hors zones viticoles : usages agricoles illicites non suspectés.

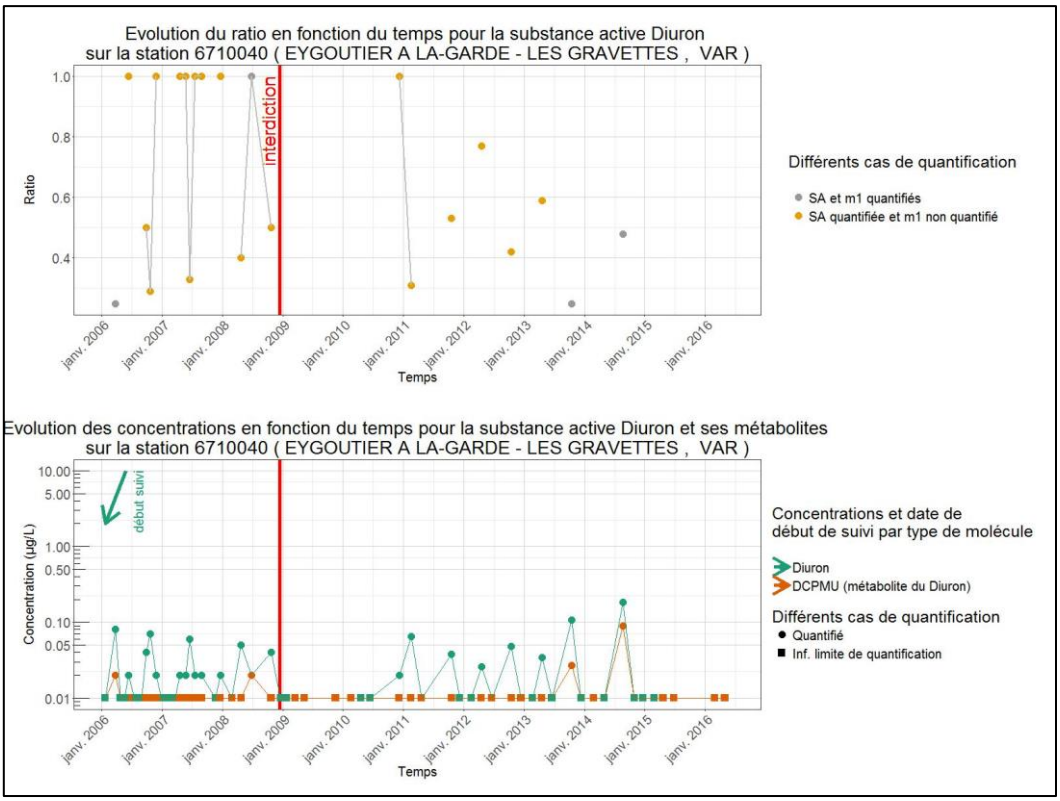


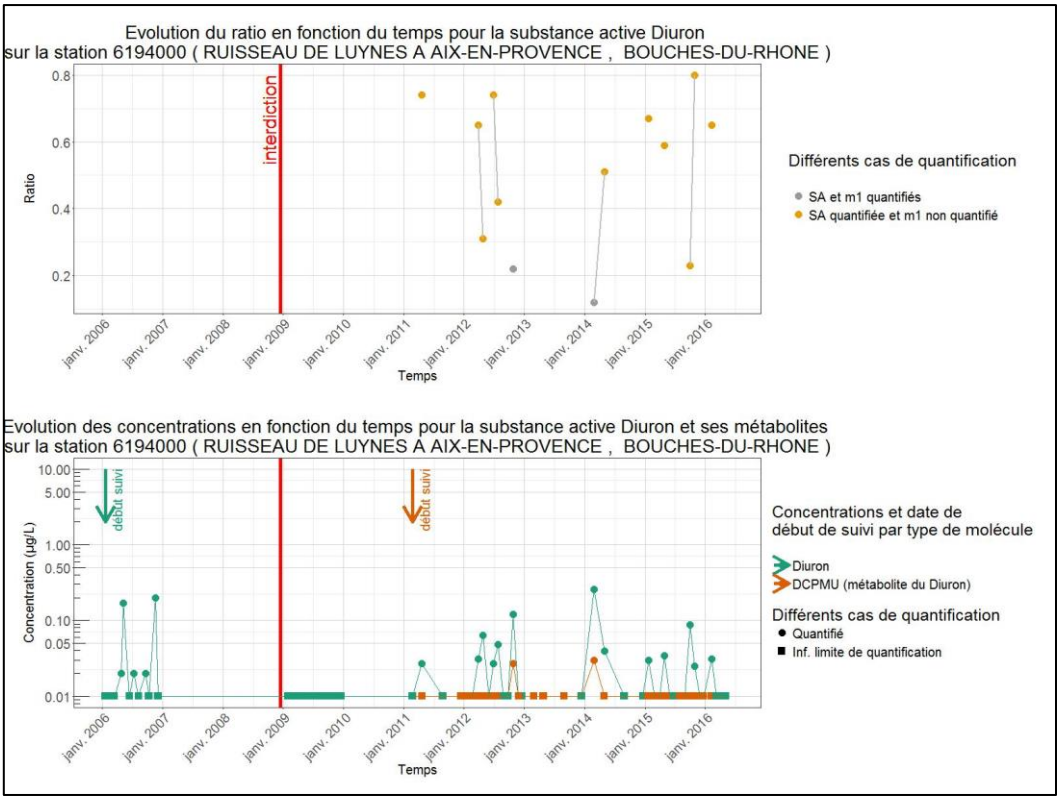


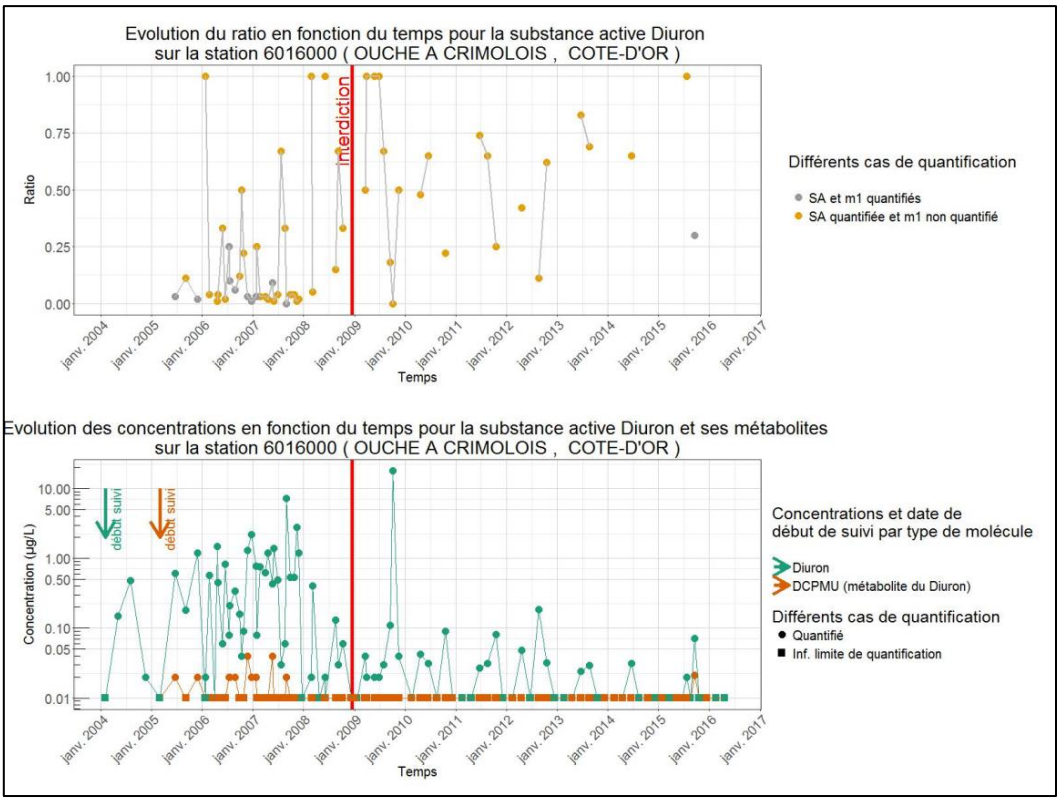

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6198100 (HUVEAUNE A MARSEILLE 2 , BOUCHES-DU-RHONE)
interdiction
Ratio
0.75
0.50
0.25
janv. 2006
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6198100 (HUVEAUNE A MARSEILLE 2 , BOUCHES-DU-RHONE)
début suivi
début suivi
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

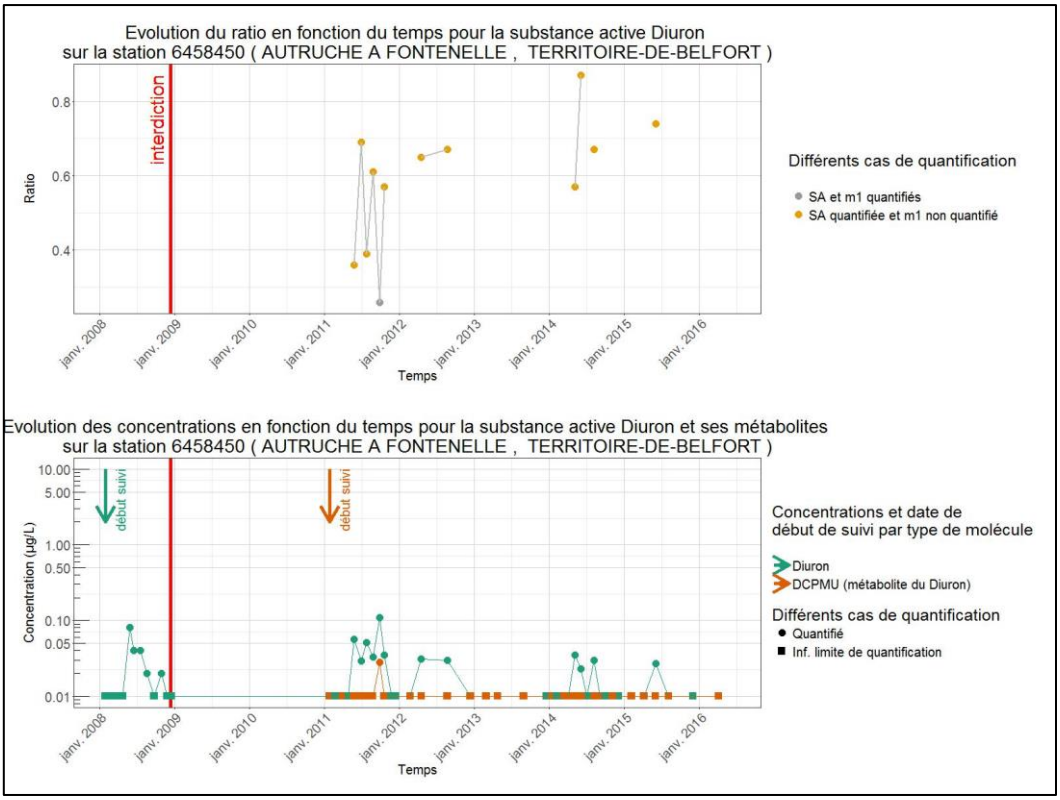

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6416550 (SALON A CHALINDREY , HAUTE-MARNE)
Ratio
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6416550 (SALON A CHALINDREY , HAUTE-MARNE)
début suivi
début suivi
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification


Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6710200 (EYGOUTIER A TOULON - LE BOSQUET , VAR)
interdiction
Ratio
0.00
0.25
0.50
0.75
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6710200 (EYGOUTIER A TOULON - LE BOSQUET , VAR)
début suivi
début suivi
Concentration (µg/L)
0.01
0.05
0.10
0.50
1.00
5.00
10.00
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

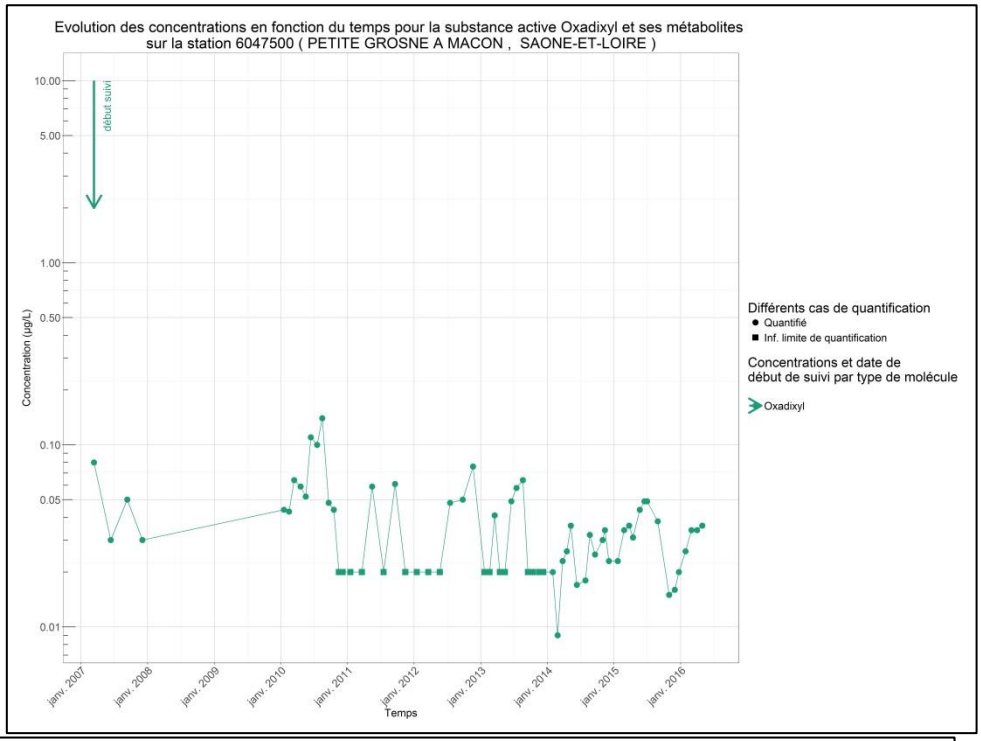

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6710040 (EYGOUTIER A LA-GARDE - LES GRAVETTES , VAR)
interdiction
Ratio
0.4
0.6
0.8
1.0
janv. 2006
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6710040 (EYGOUTIER A LA-GARDE - LES GRAVETTES , VAR)
début suivi
Concentration (µg/L)
0.01
0.05
0.10
0.50
1.00
5.00
10.00
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

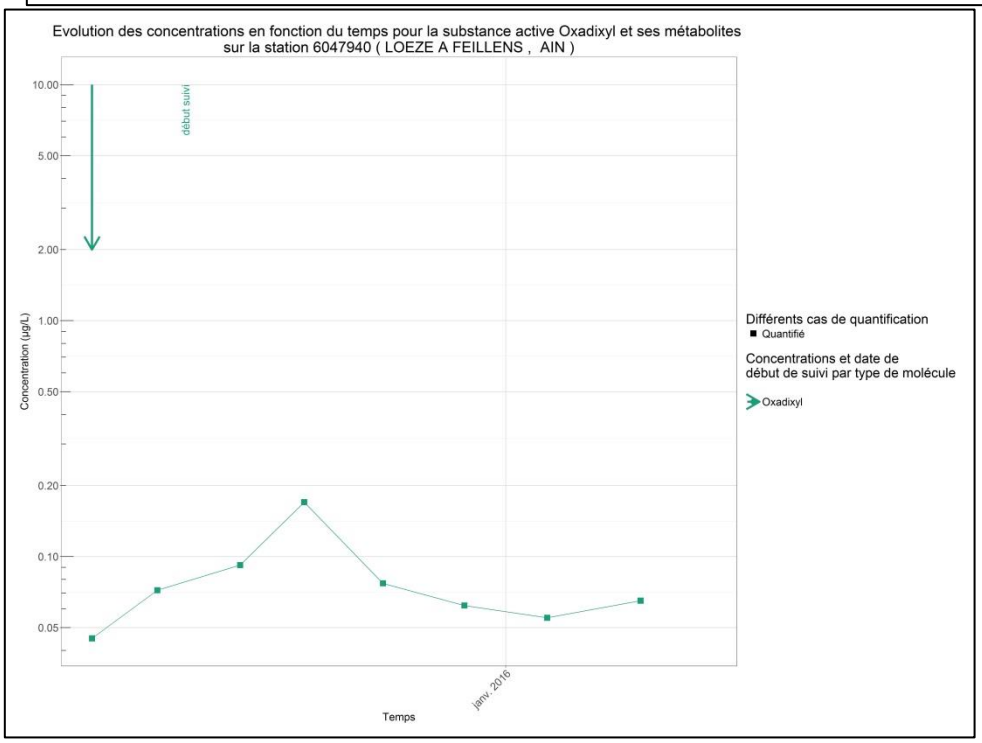

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6194000 (RUISSEAU DE LUYNES A AIX-EN-PROVENCE , BOUCHES-DU-RHONE)
Ratio
interdiction
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6194000 (RUISSEAU DE LUYNES A AIX-EN-PROVENCE , BOUCHES-DU-RHONE)
Concentration (µg/L)
début suivi
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

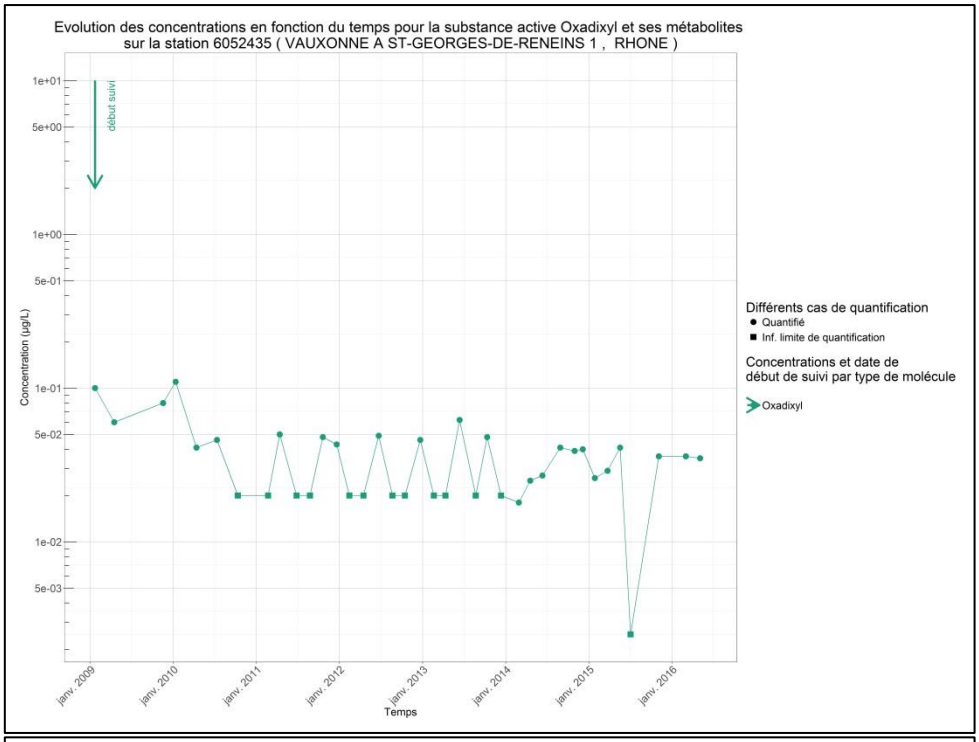

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6016000 (OUCHE A CRIMOLOIS , COTE-D'OR)
Ratio
interdiction
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6016000 (OUCHE A CRIMOLOIS , COTE-D'OR)
Concentration (µg/L)
début suivi
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

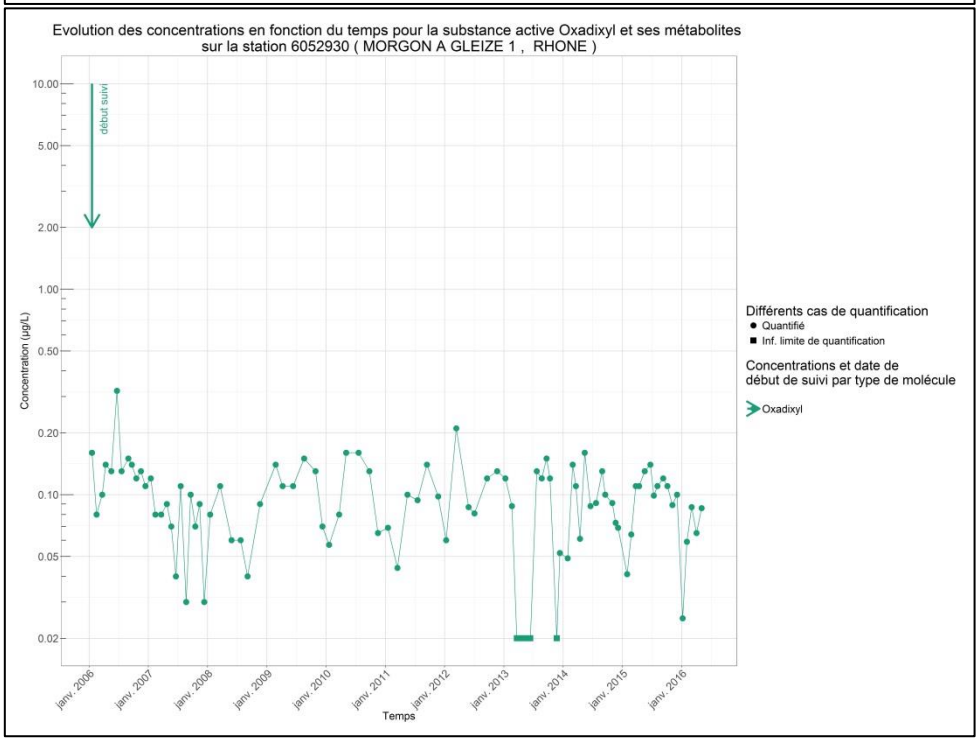

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Diuron
sur la station 6458450 (AUTRUCHE A FONTENELLE , TERRITOIRE-DE-BELFORT)
interdiction
Ratio
0.8
0.6
0.4
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Diuron et ses métabolites
sur la station 6458450 (AUTRUCHE A FONTENELLE , TERRITOIRE-DE-BELFORT)
début suivi
début suivi
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
Temps
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Diuron
DCPMU (métabolite du Diuron)
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification

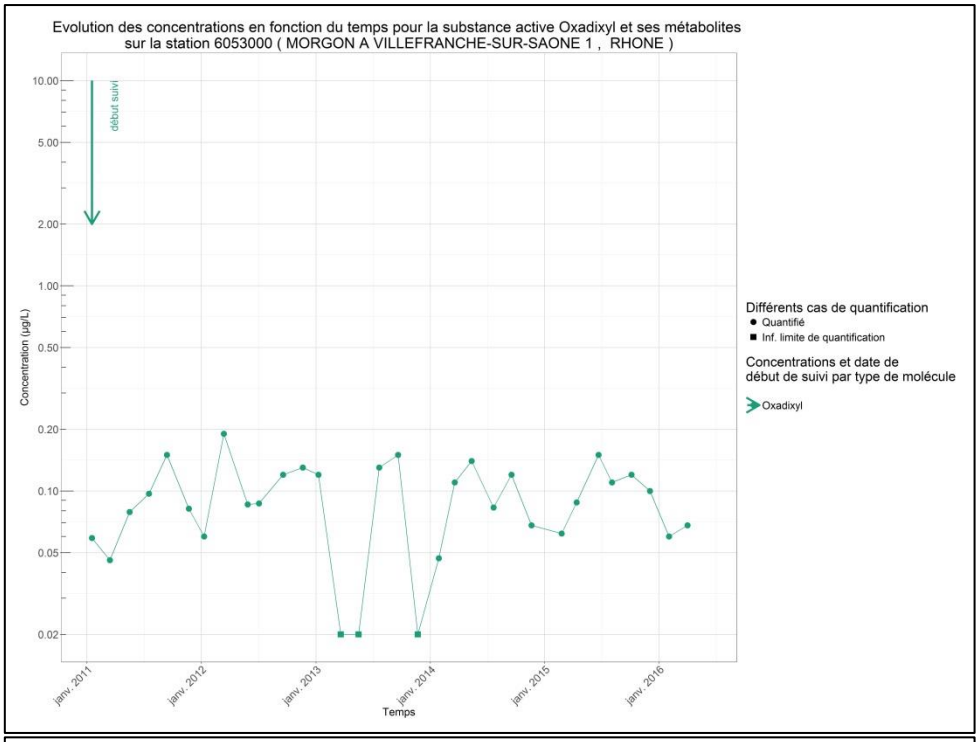
Oxadixyl

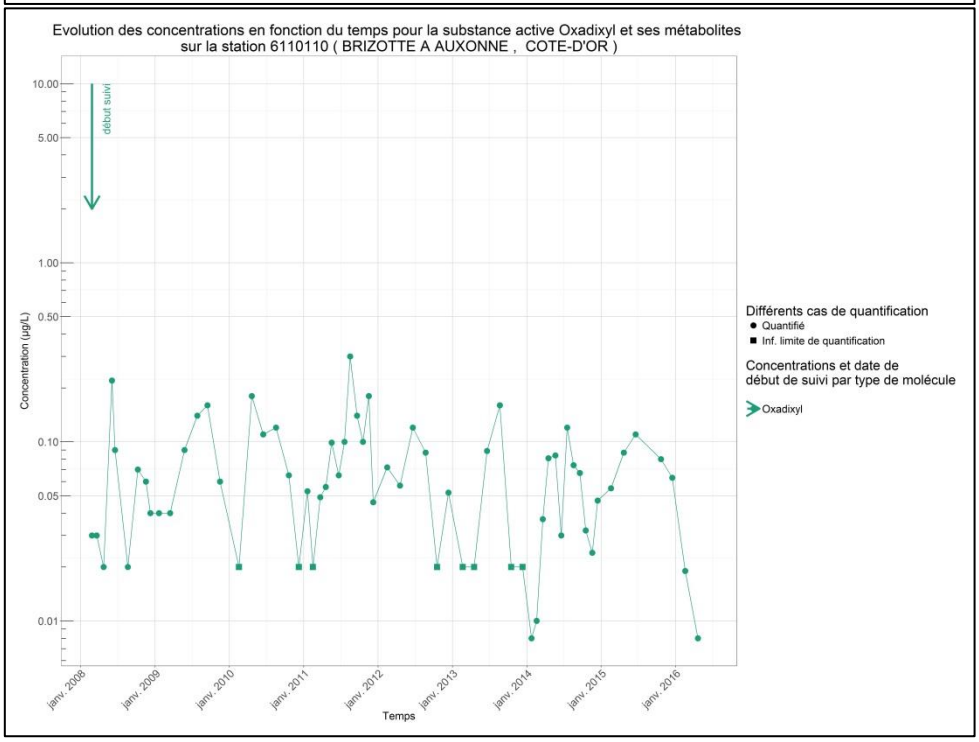

Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Oxadixyl et ses métabolites
sur la station 6047500 (PETITE GROSNE A MACON , SAONE-ET-LOIRE)
début suivi
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
Concentration (µg/L)
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Oxadixyl

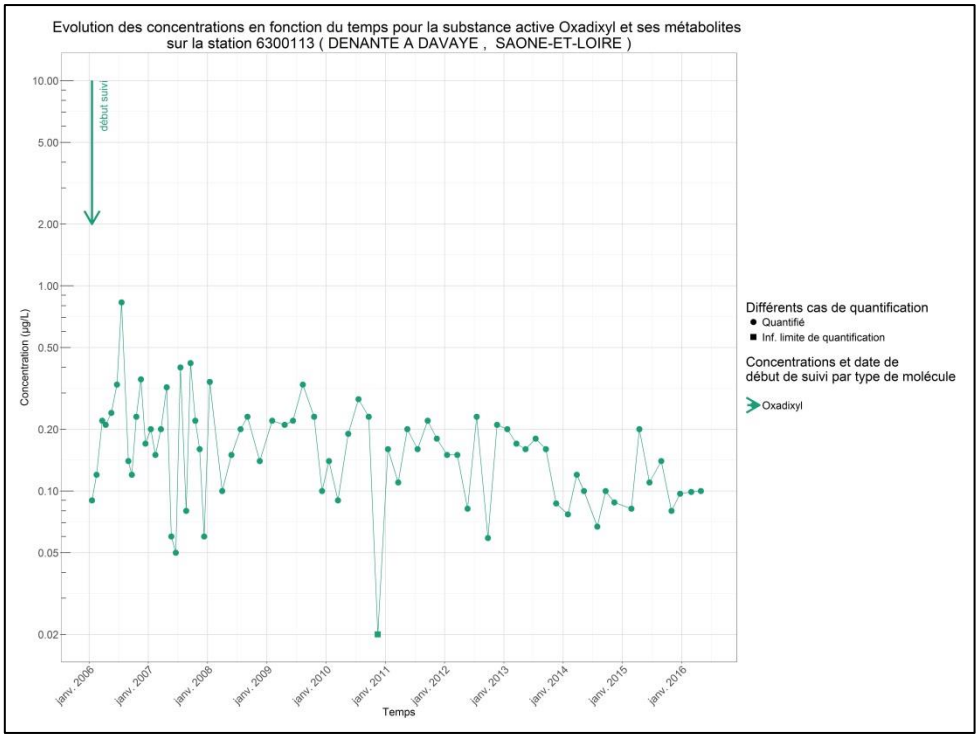

Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Oxadixyl et ses métabolites
sur la station 6047940 (LOEZE A FEILLENS , AIN)
début suivi
10.00
5.00
2.00
1.00
0.50
0.20
0.10
0.05
Concentration (µg/L)
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
Quantifié
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Oxadixyl


Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Oxadixyl et ses métabolites
sur la station 6052435 (VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1 , RHONE)
début suivi
1e+01
5e+00
1e+00
5e-01
1e-01
5e-02
1e-02
5e-03
Concentration (µg/L)
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Oxadixyl

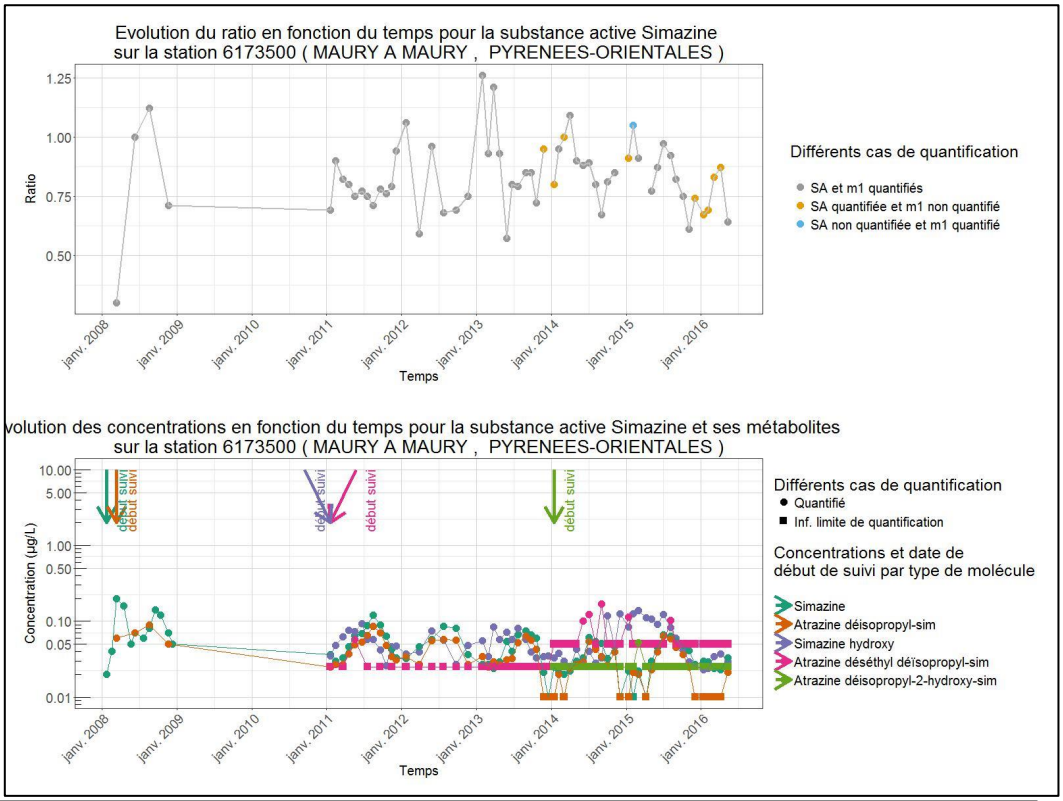

Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Oxadixyl et ses métabolites
sur la station 6052930 (MORGON A GLEIZE 1 , RHONE)
début suivi
10.00
5.00
2.00
1.00
0.50
0.20
0.10
0.05
0.02
Concentration (µg/L)
janv. 2006
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Oxadixyl

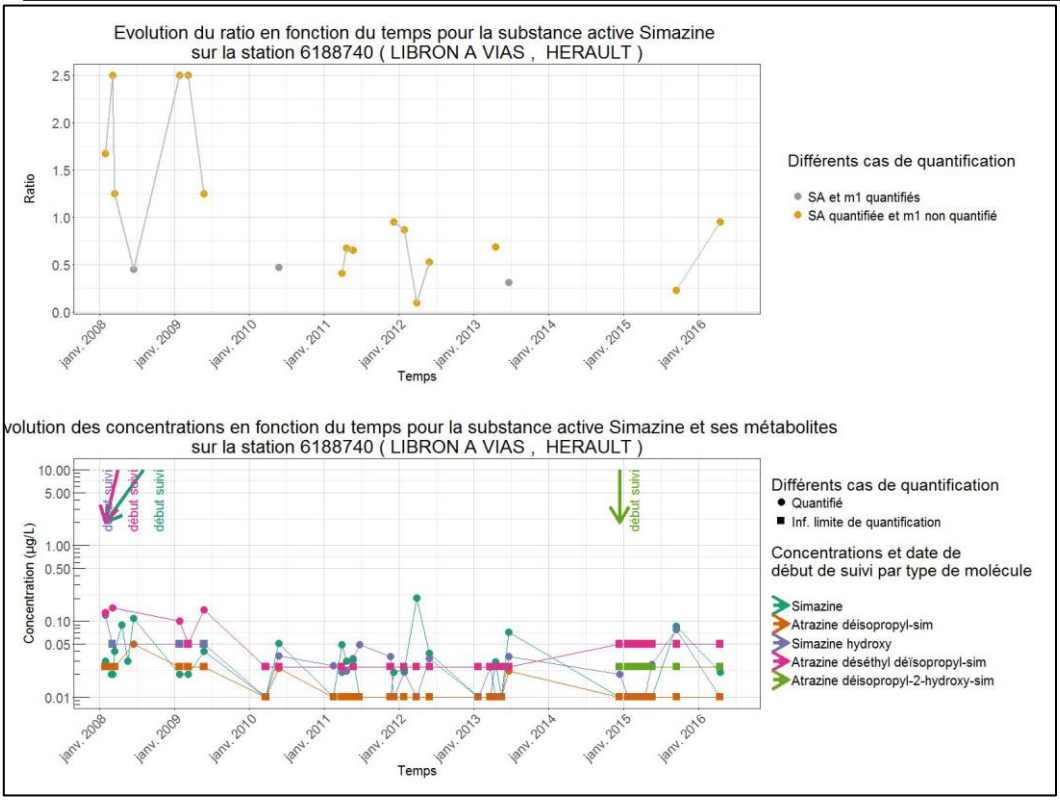

Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Oxadixyl et ses métabolites
sur la station 6053000 (MORGON A VILLEFRANCHE-SUR-SAONE 1 , RHONE)
début suivi
10.00
5.00
2.00
1.00
0.50
0.20
0.10
0.05
0.02
Concentration (µg/L)
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Oxadixyl

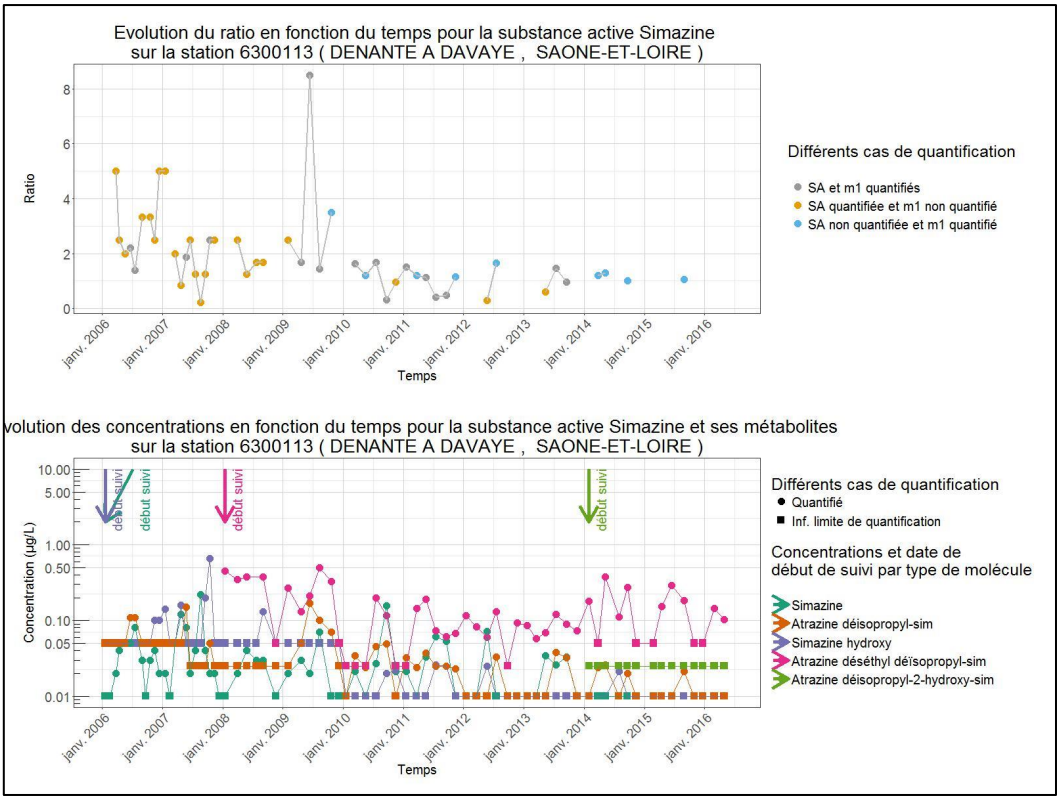

Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Oxadixyl et ses métabolites
sur la station 6110110 (BRIZOTTE A AUXONNE , COTE-D'OR)
début suivi
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
Concentration (µg/L)
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Oxadixyl

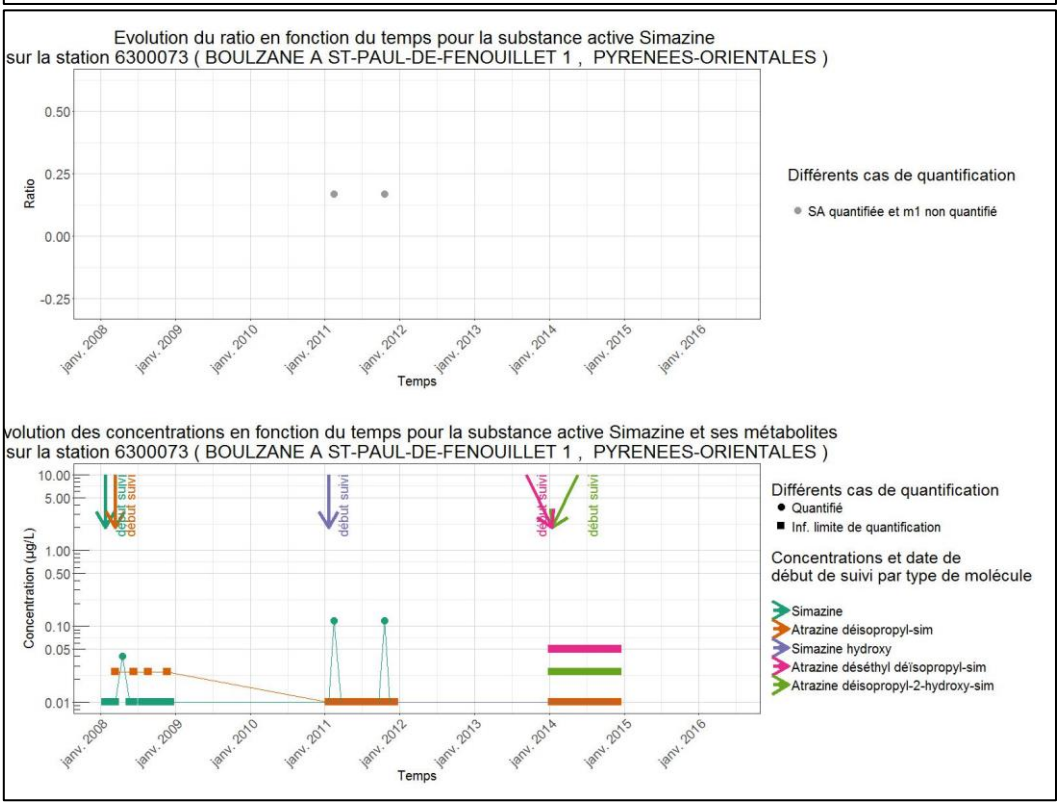

Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Oxadixyl et ses métabolites
sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE , SAONE-ET-LOIRE)
début suivi
10.00
5.00
2.00
1.00
0.50
0.20
0.10
0.05
0.02
Concentration (µg/L)
janv. 2006
janv. 2007
janv. 2008
janv. 2009
janv. 2010
janv. 2011
janv. 2012
janv. 2013
janv. 2014
janv. 2015
janv. 2016
Temps
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Oxadixyl

Simazine

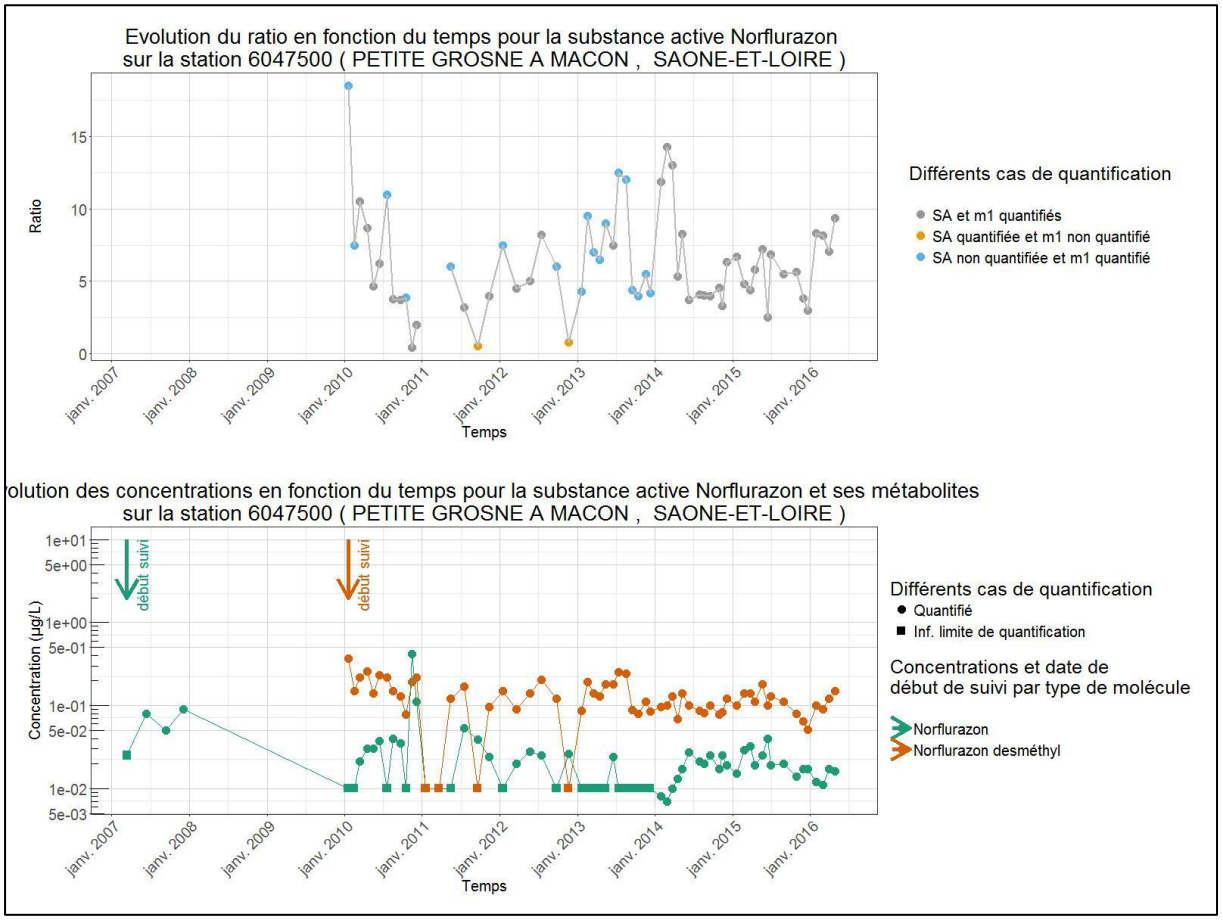

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Simazine
sur la station 6173500 (MAURY A MAURY , PYRENEES-ORIENTALES)
Ratio
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié
volution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Simazine et ses métabolites
sur la station 6173500 (MAURY A MAURY , PYRENEES-ORIENTALES)
Concentration (µg/L)
début suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Simazine
Atrazine déisopropyl-sim
Simazine hydroxy
Atrazine déséthyl déïsopropyl-sim
Atrazine déisopropyl-2-hydroxy-sim

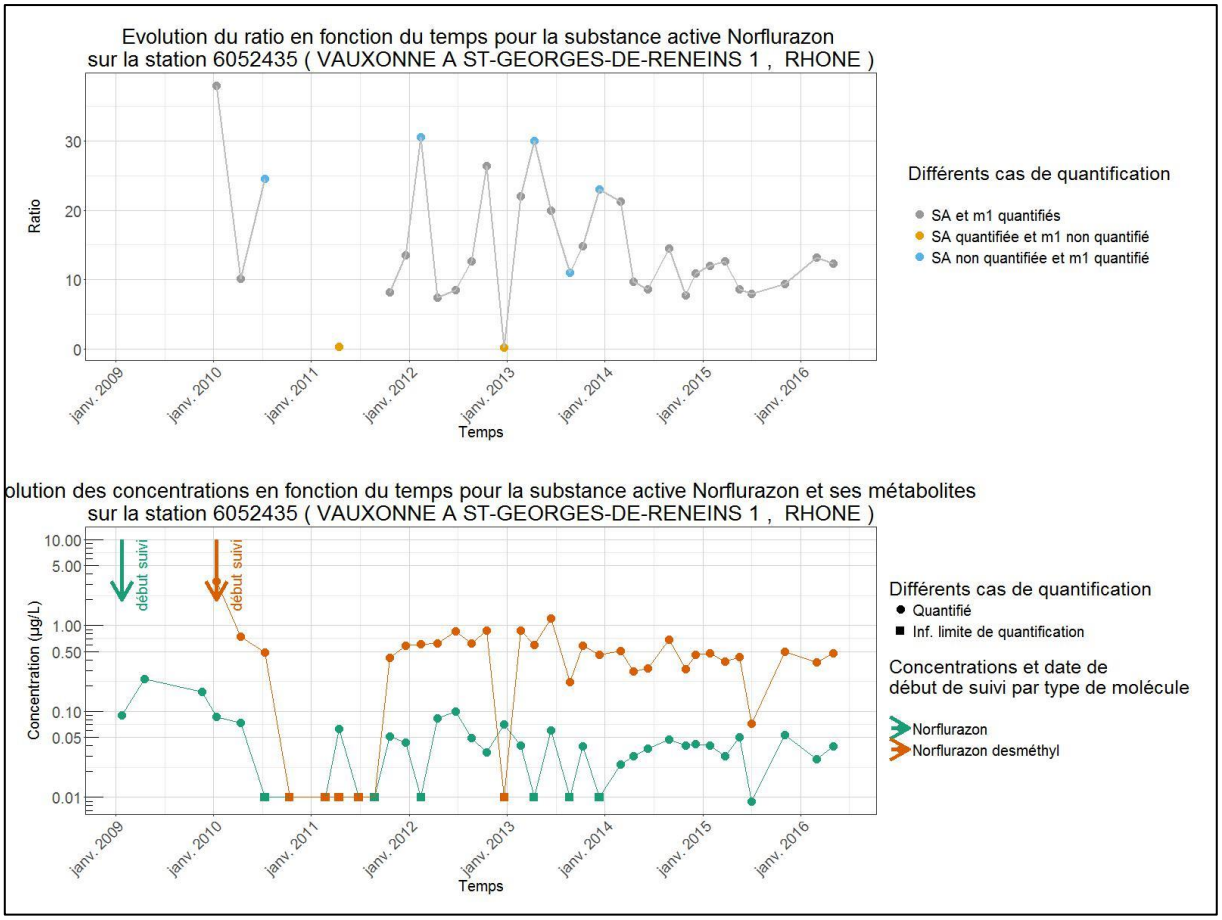

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Simazine
sur la station 6188740 (LIBRON A VIAS , HERAULT)
Ratio
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
volution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Simazine et ses métabolites
sur la station 6188740 (LIBRON A VIAS , HERAULT)
Concentration (µg/L)
début suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Simazine
Atrazine déisopropyl-sim
Simazine hydroxy
Atrazine déséthyl déïsopropyl-sim
Atrazine déisopropyl-2-hydroxy-sim

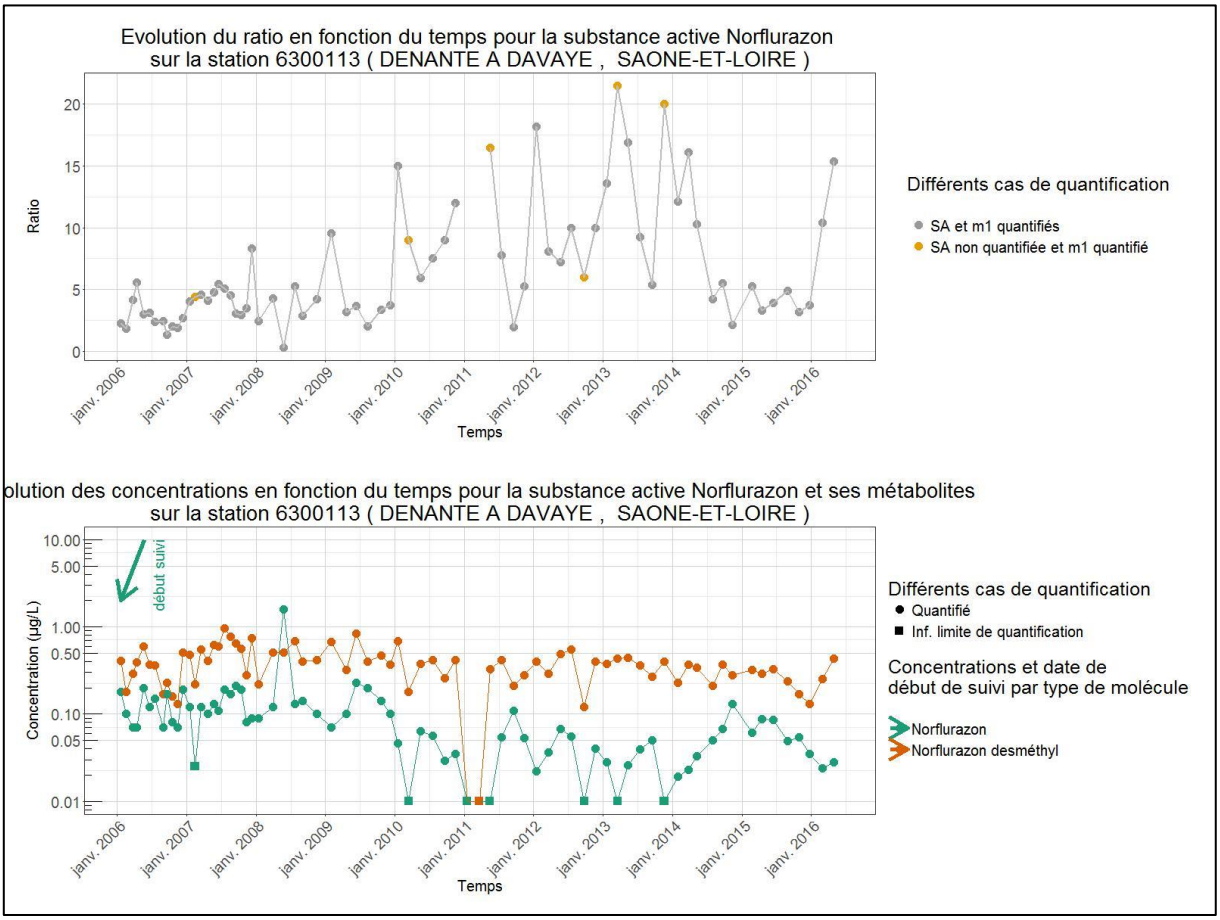

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Simazine
sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE , SAONE-ET-LOIRE)
Ratio
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié
volution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Simazine et ses métabolites
sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE , SAONE-ET-LOIRE)
Concentration (µg/L)
début suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Simazine
Atrazine déisopropyl-sim
Simazine hydroxy
Atrazine déséthyl déïsopropyl-sim
Atrazine déisopropyl-2-hydroxy-sim


Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Simazine
sur la station 6300073 (BOULZANE A ST-PAUL-DE-FENOUILLET 1 , PYRENEES-ORIENTALES)
Ratio
Temps
Différents cas de quantification
SA quantifiée et m1 non quantifié
volution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Simazine et ses métabolites
sur la station 6300073 (BOULZANE A ST-PAUL-DE-FENOUILLET 1 , PYRENEES-ORIENTALES)
Concentration (µg/L)
début suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Simazine
Atrazine déisopropyl-sim
Simazine hydroxy
Atrazine déséthyl déïsopropyl-sim
Atrazine déisopropyl-2-hydroxy-sim

Norflurazon



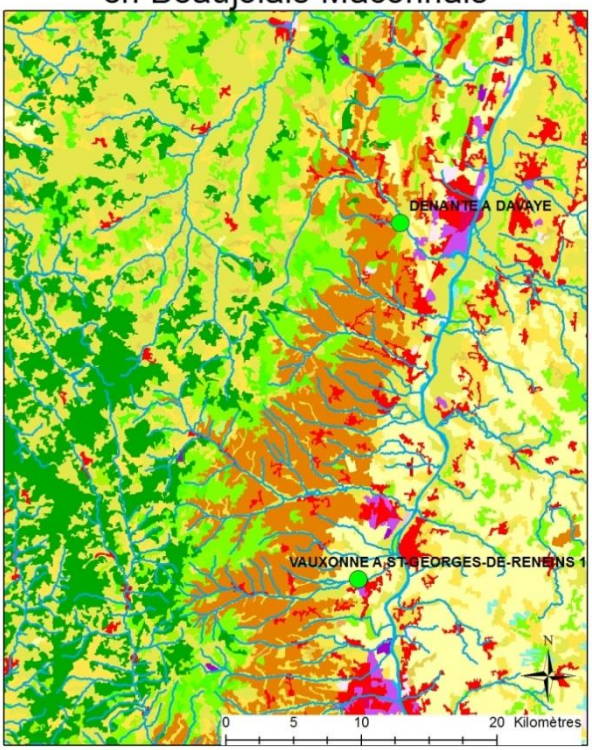

Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Norflurazon
sur la station 6052435 (VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1 , RHONE)
Ratio
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA quantifiée et m1 non quantifié
SA non quantifiée et m1 quantifié
olution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Norflurazon et ses métabolites
sur la station 6052435 (VAUXONNE A ST-GEORGES-DE-RENEINS 1 , RHONE)
Concentration (µg/L)
début suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Norflurazon
Norflurazon desméthyl


Evolution du ratio en fonction du temps pour la substance active Norflurazon
sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE , SAONE-ET-LOIRE)
Ratio
Temps
Différents cas de quantification
SA et m1 quantifiés
SA non quantifiée et m1 quantifié
olution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Norflurazon et ses métabolites
sur la station 6300113 (DENANTE A DAVAYE , SAONE-ET-LOIRE)
Concentration (µg/L)
début suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Norflurazon
Norflurazon desméthyl

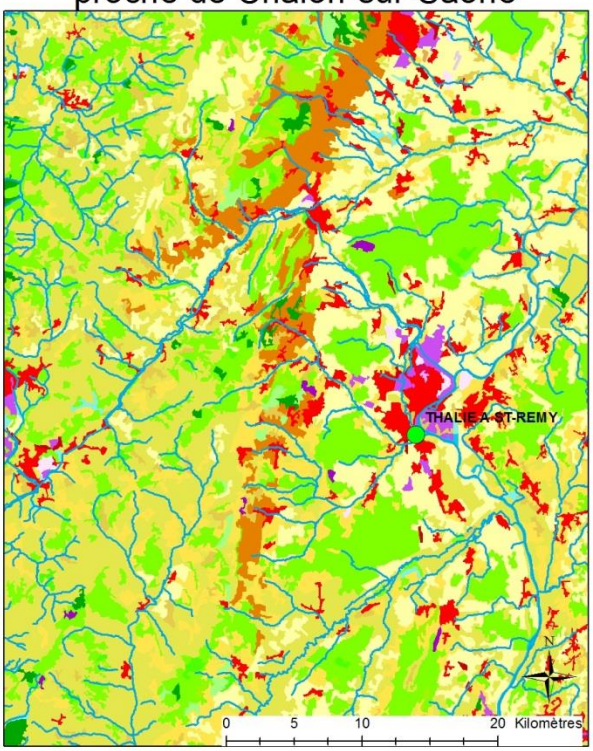
Annexe 5 : Occupation du sol autour des stations « atypiques » pour le diuron

Stations dont les bassins versants contiennent des vignes

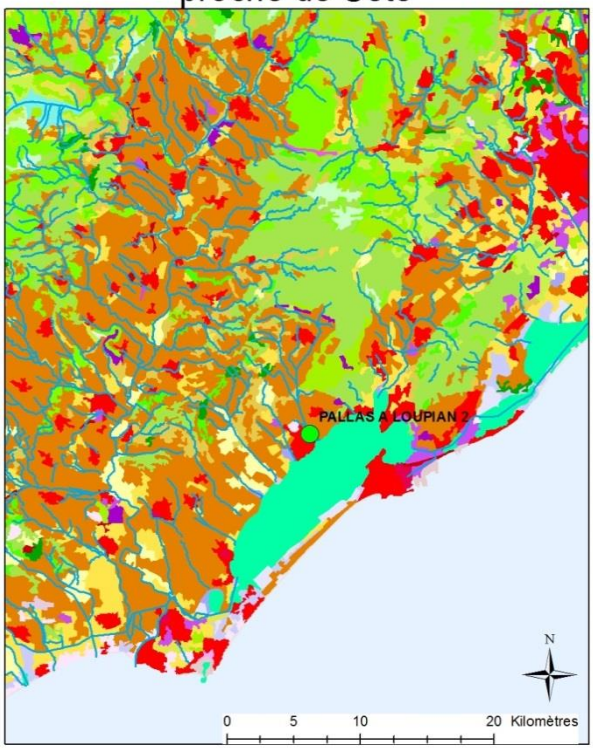
Stations problématiques (diuron)
en Beaujolais-Mâconnais



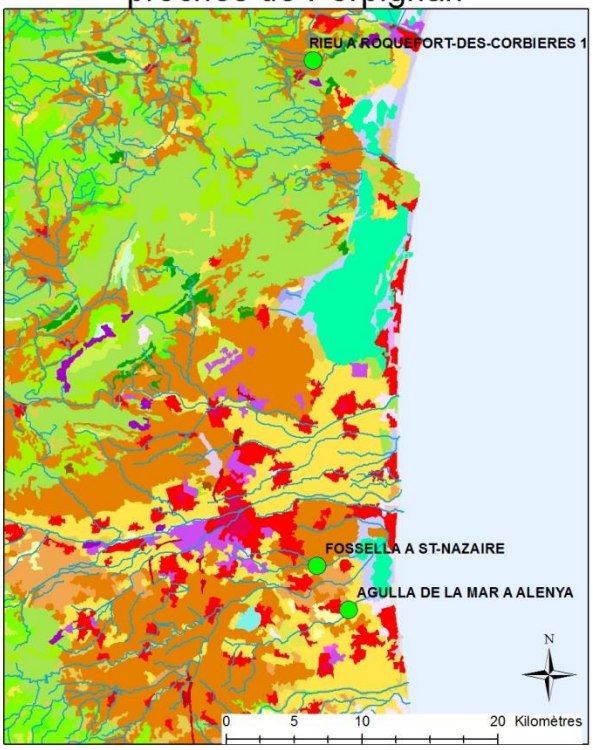
Station problématique (diuron)
proche de Chalon-sur-Saône



Station problématique (diuron)
proche de Sète

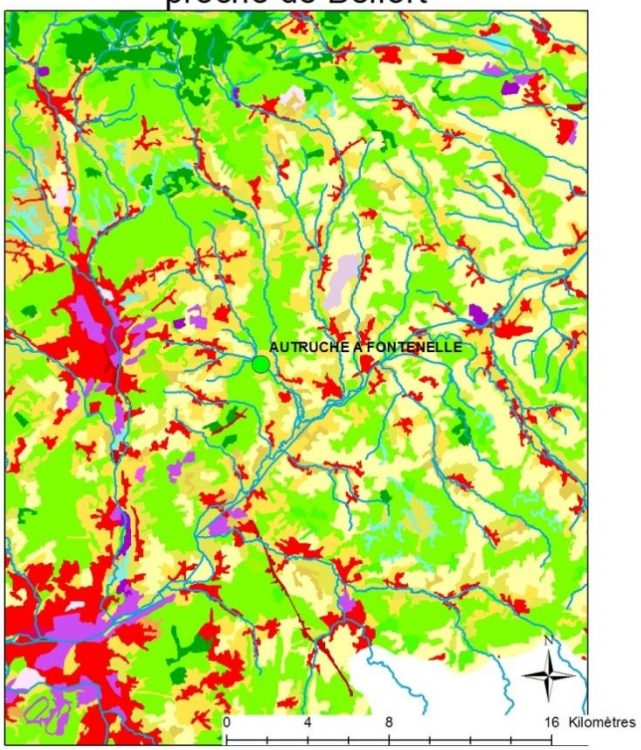


Stations problématiques (diuron)
proches de Perpignan

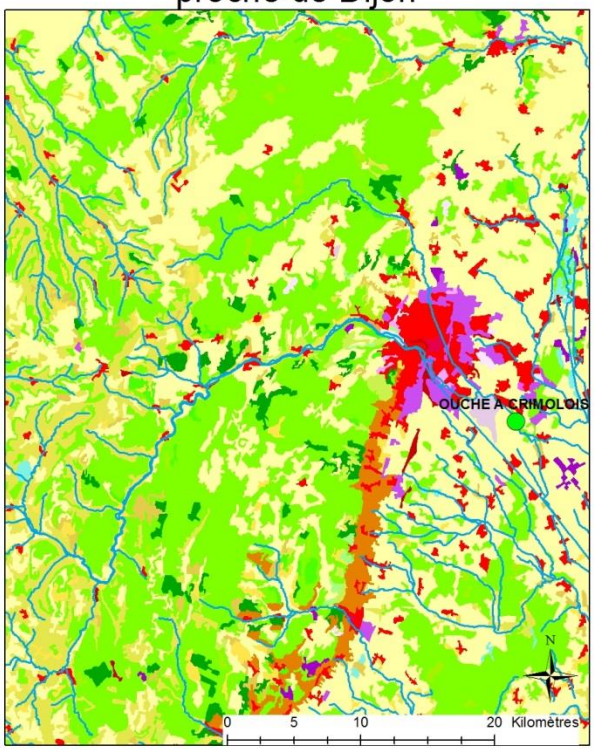


Stations dont les bassins versants ne contiennent pas de vignes (ou surface en vignes très faible)

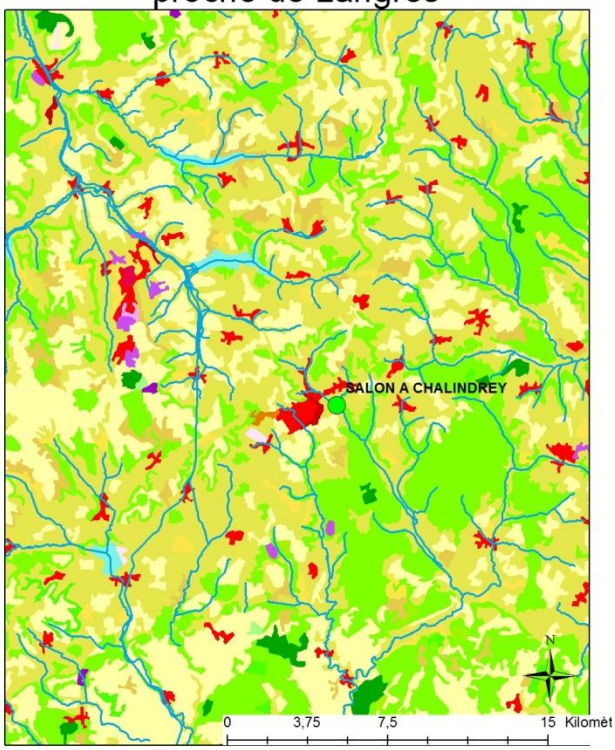
Station problématique (diuron) proche de Belfort



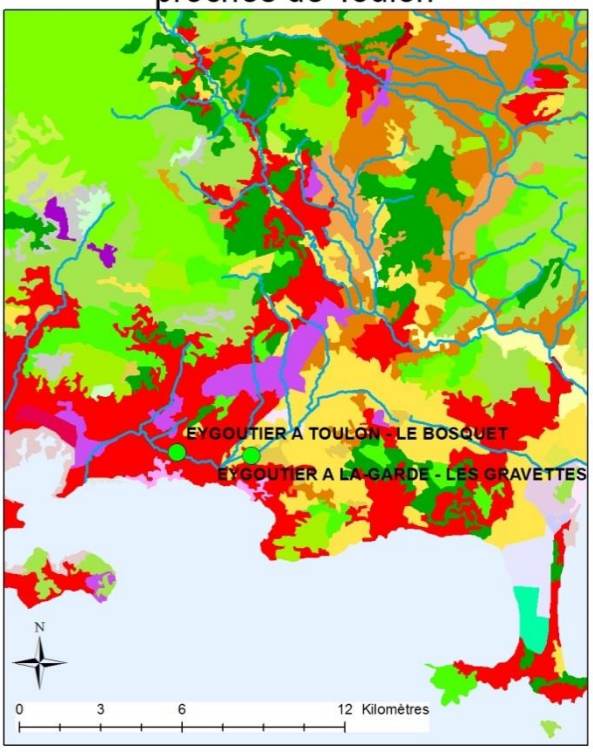
Station problématique (diuron) proche de Dijon



Station problématique (diuron) proche de Langres

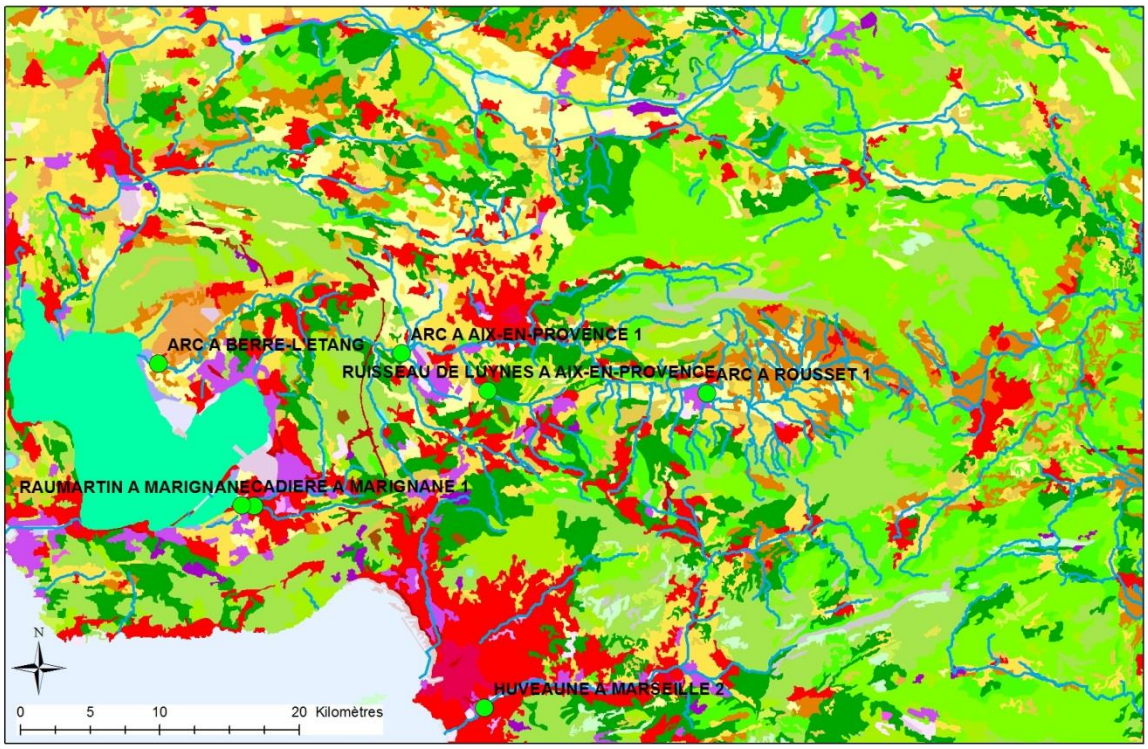


Stations problématiques (diuron) proches de Toulon

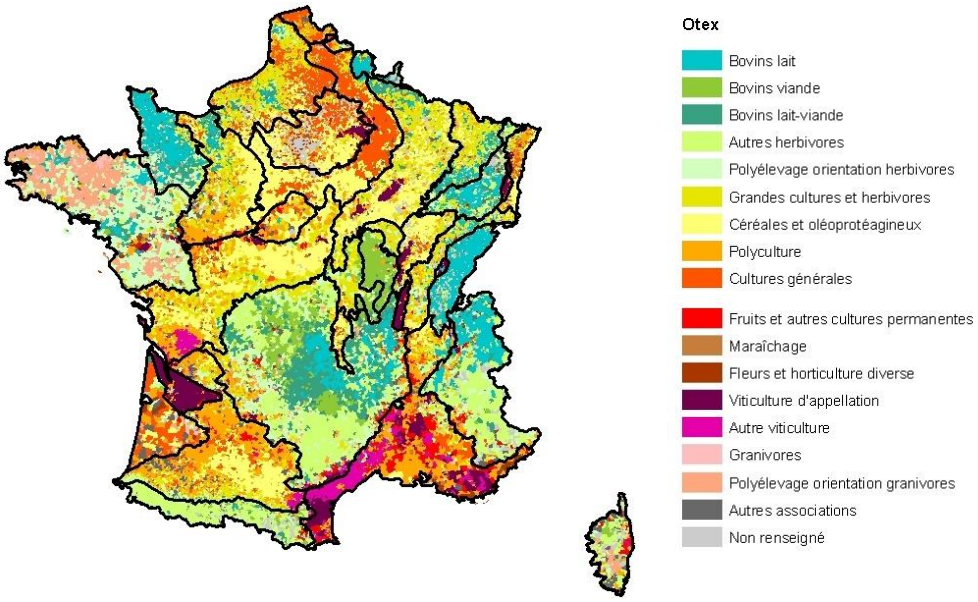


Zone rassemblant les deux types de stations

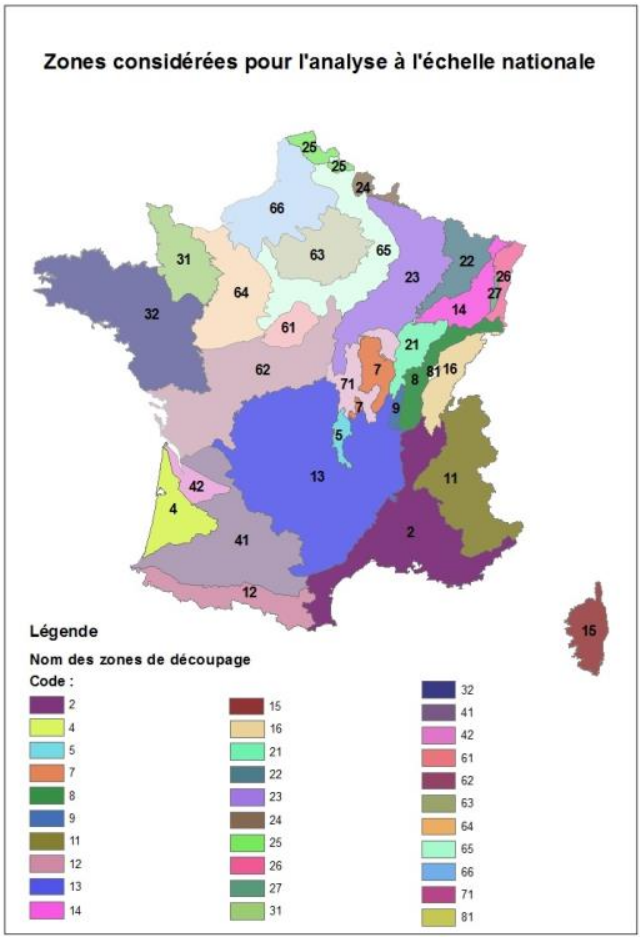
Stations problématiques (diuron) proches de Marseille



Annexe 6 : Découpage des HER de niveau 1 selon les OTEX



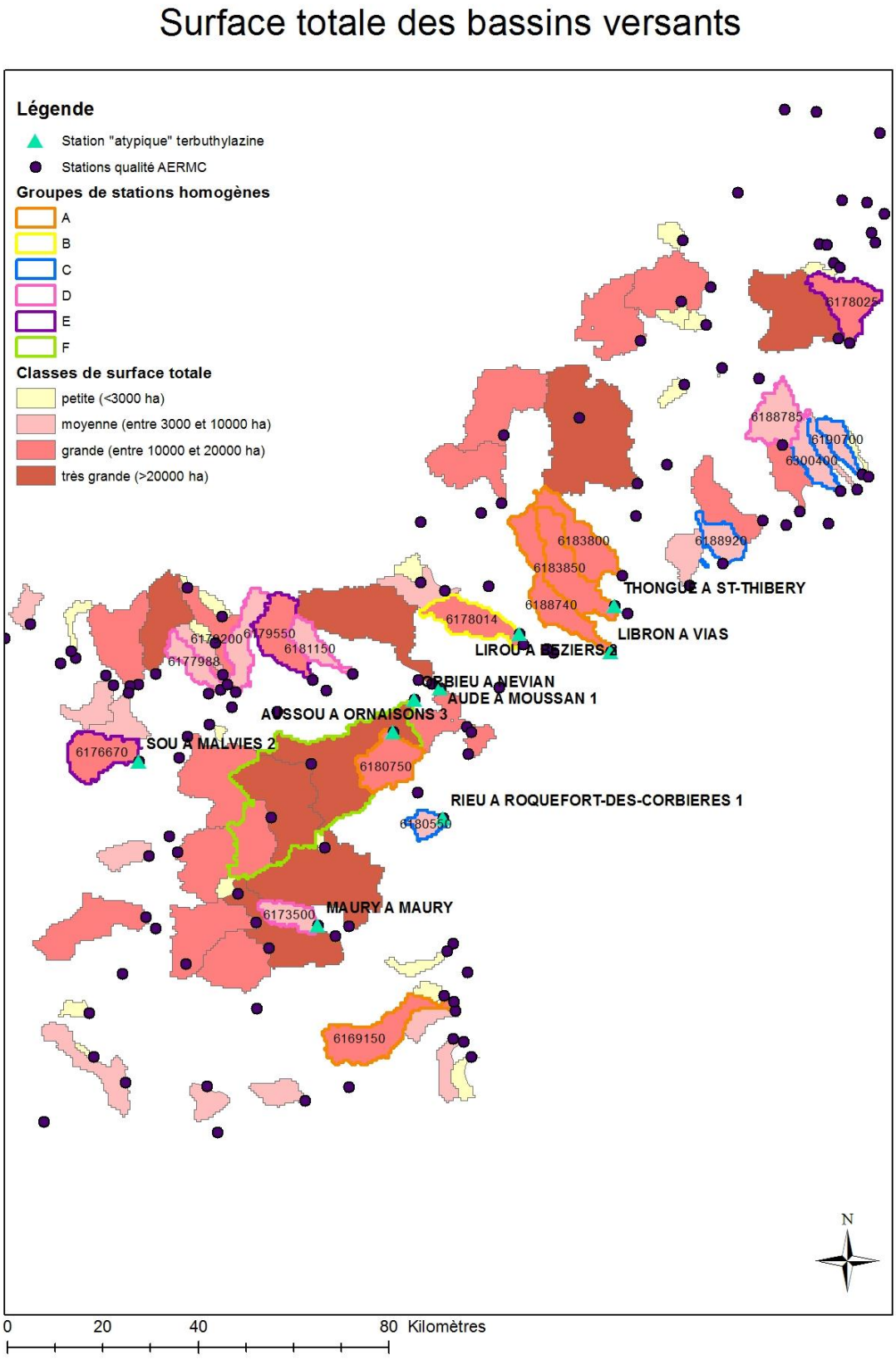
Découpage national en HER modifiées par la prise en compte de l'occupation du sol (OTEX)



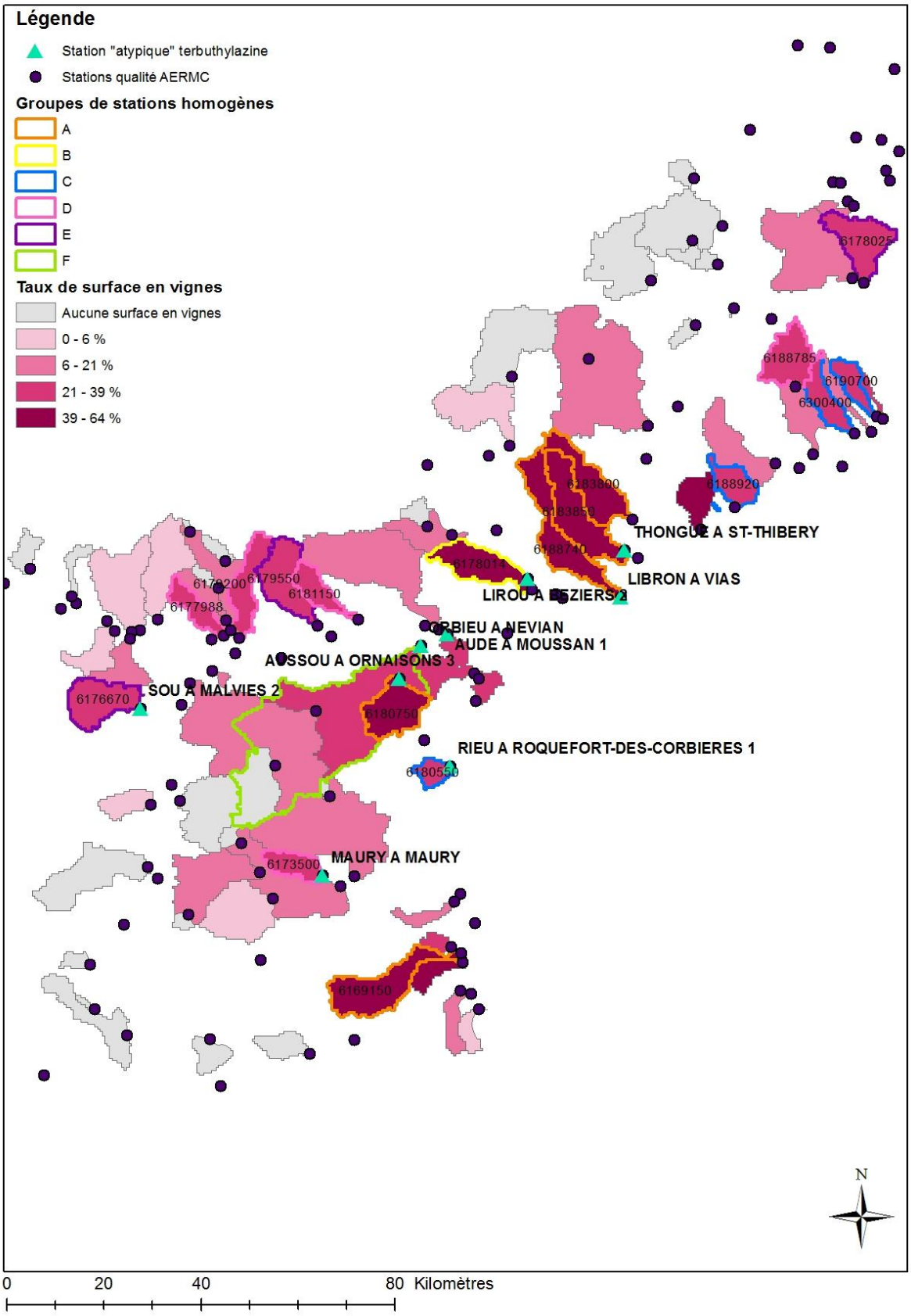
	HER modifiées
2	Méditérranéen et sillon rhodanien
4	Landes
5	Limagnes
7	Morvan-Charollais et Montagne Bourbonnaise
8	Piémont jurassien et Bresse
9	*Vignoble du Beaujolais ?*
11	Alpes
12	Pyrénées
13	Massif central
14	Vosges et collines sous-vosgiennes
15	Corse
16	Jura
21	Côte-plaine de Bourgogne et plateau graylois
22	Plateau lorrain
23	Côtes calcaires de l'Est
24	Ardennes et Thiérache
25	Flandres et Douai-Condé
26	Alsace
27	Vignoble alsacien
31	Cotentin et bocage normand
32	Massif armoricain : Bretagne et Vendée
41	Côteaux aquitains
42	Vignobles du bordelais
61	Sologne - forêt d'Orléans
62	Tables calcaires Sud-Loire et Charentes-poitou
63	Bassin parisien-Ile de France
64	TC Nord Loire-Perche et pays de Caen
65	Tables calcaires - auréole crétacé
66	TC - Hte normandie Picardie
71	Dépressions sédimentaires
81	Forêt de Chaux

Position et dénomination des HER modifiées par la prise en compte de l'occupation du sol (OTEX)

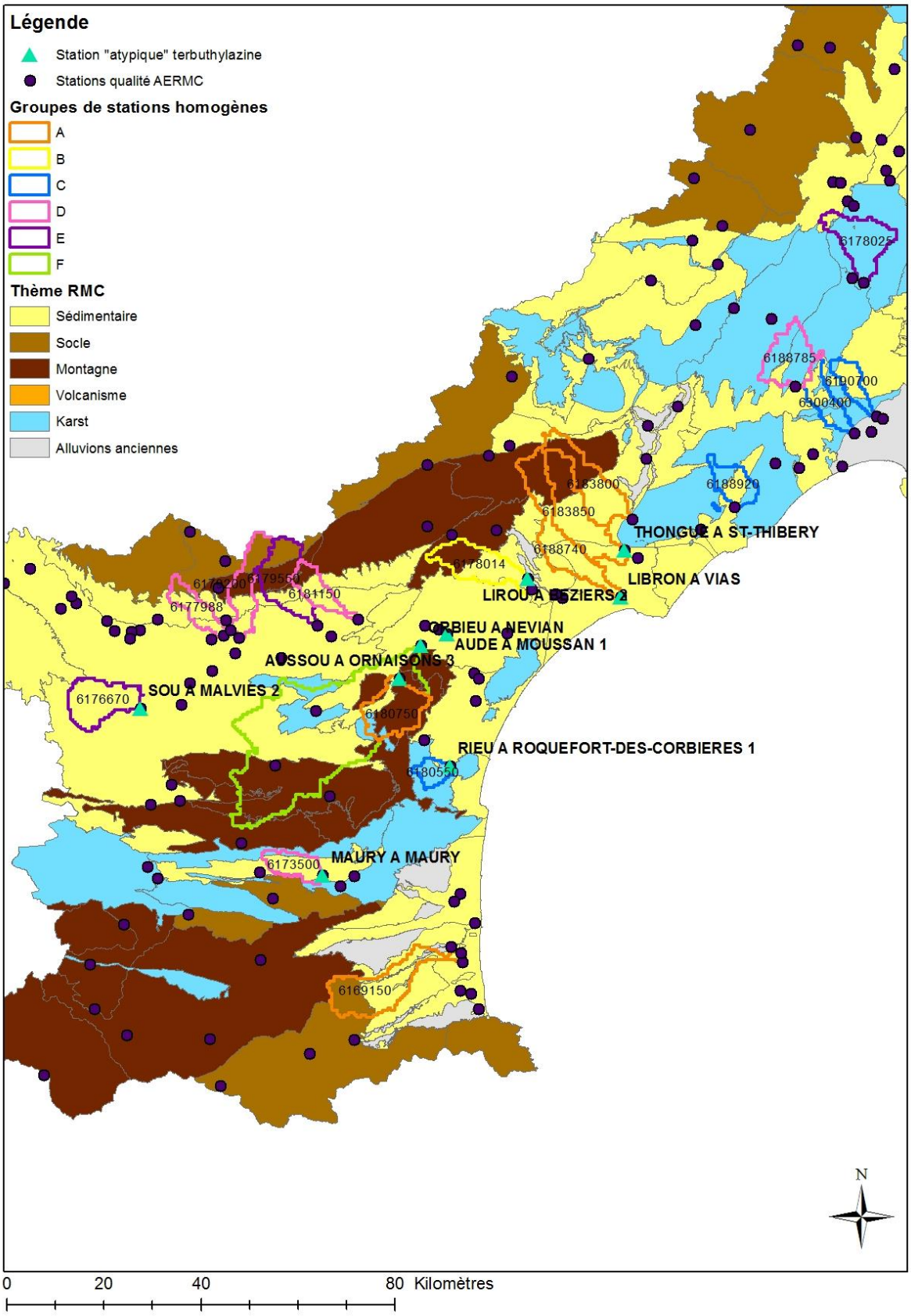
Annexe 7 : Cartes des caractéristiques du milieu physique et de l'occupation du sol dans le vignoble Languedoc-Roussillon



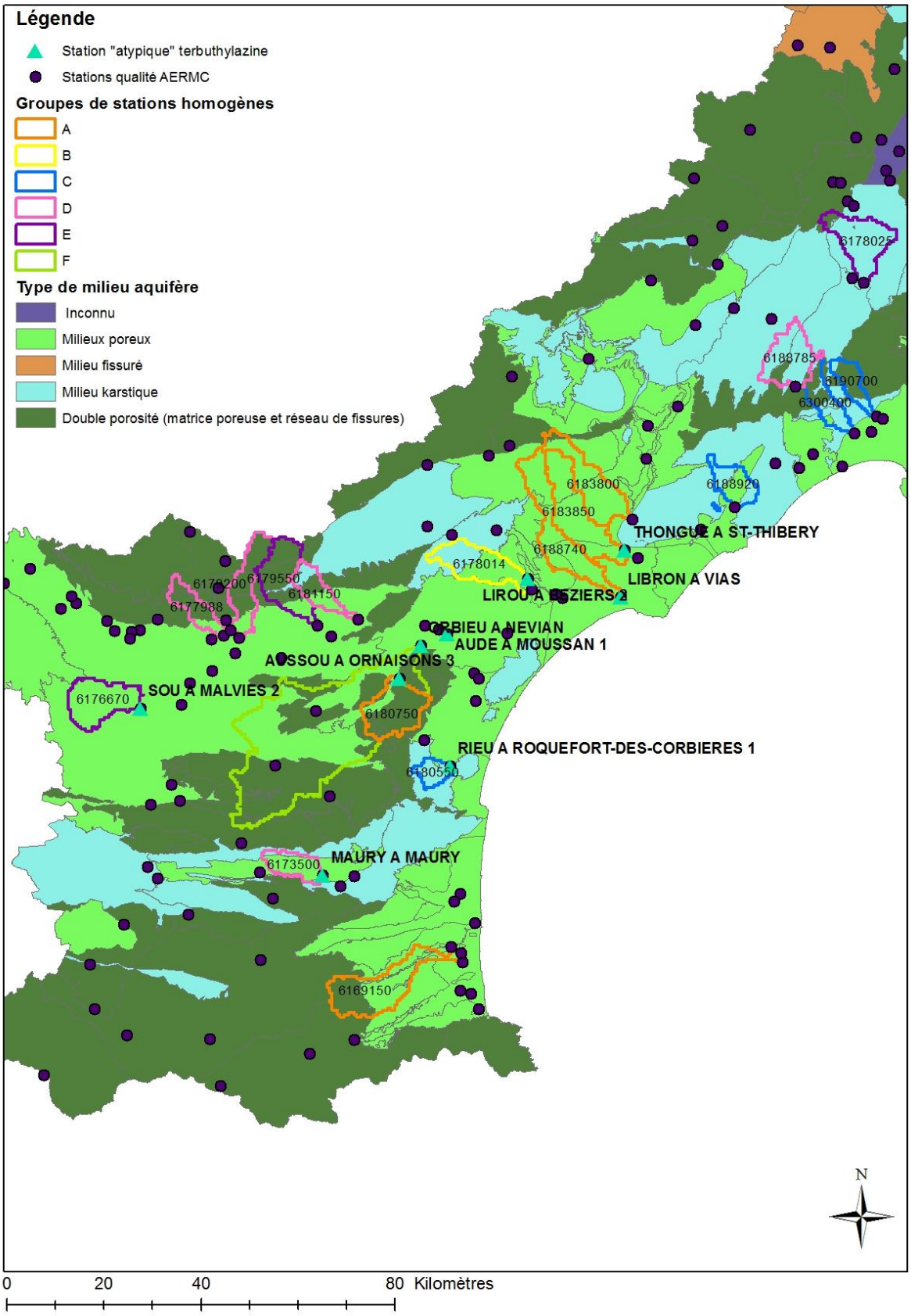
Taux de surfaces en vignes par bassin versant



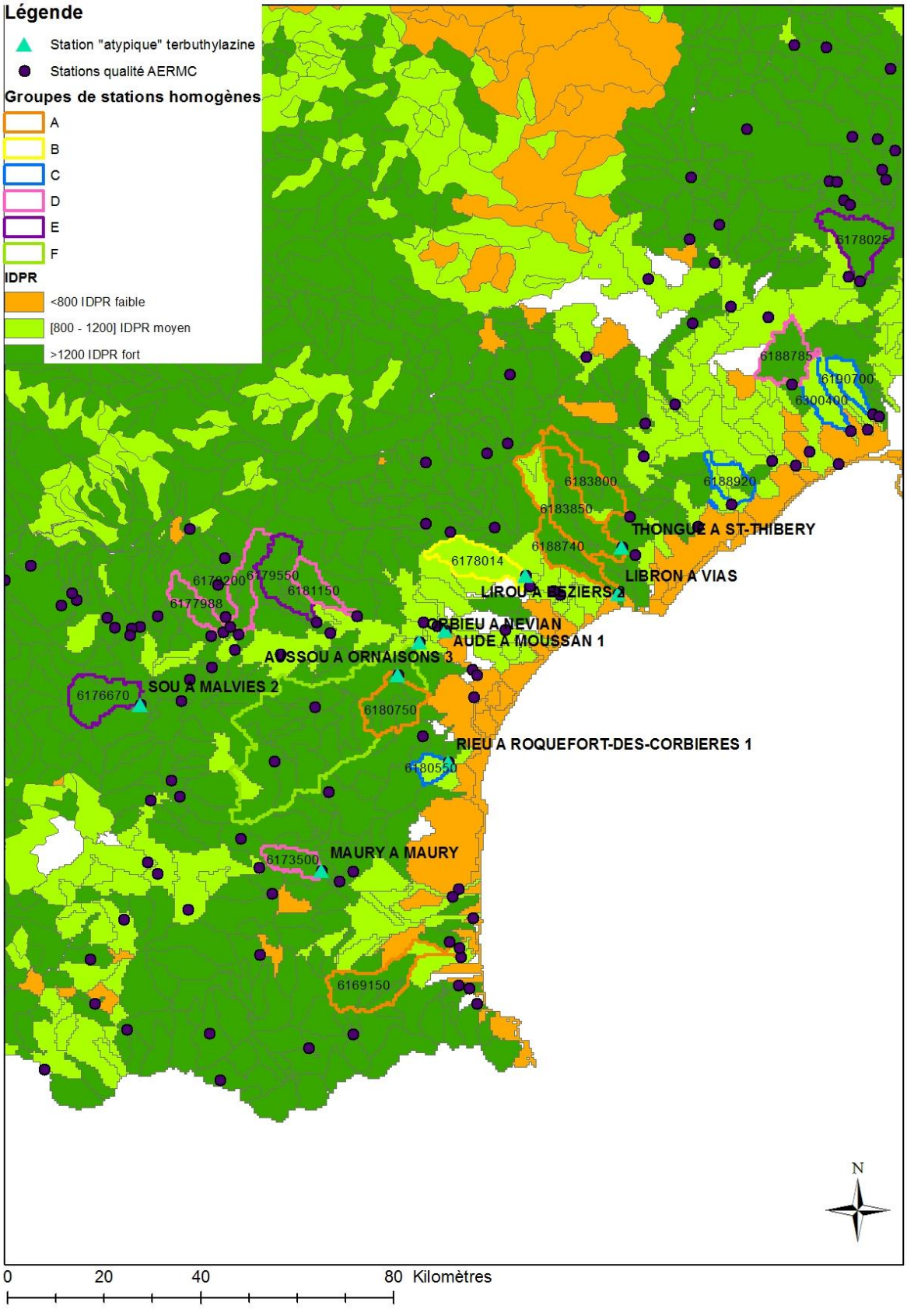
Grands ensembles hydrogéologiques de l'AERMC



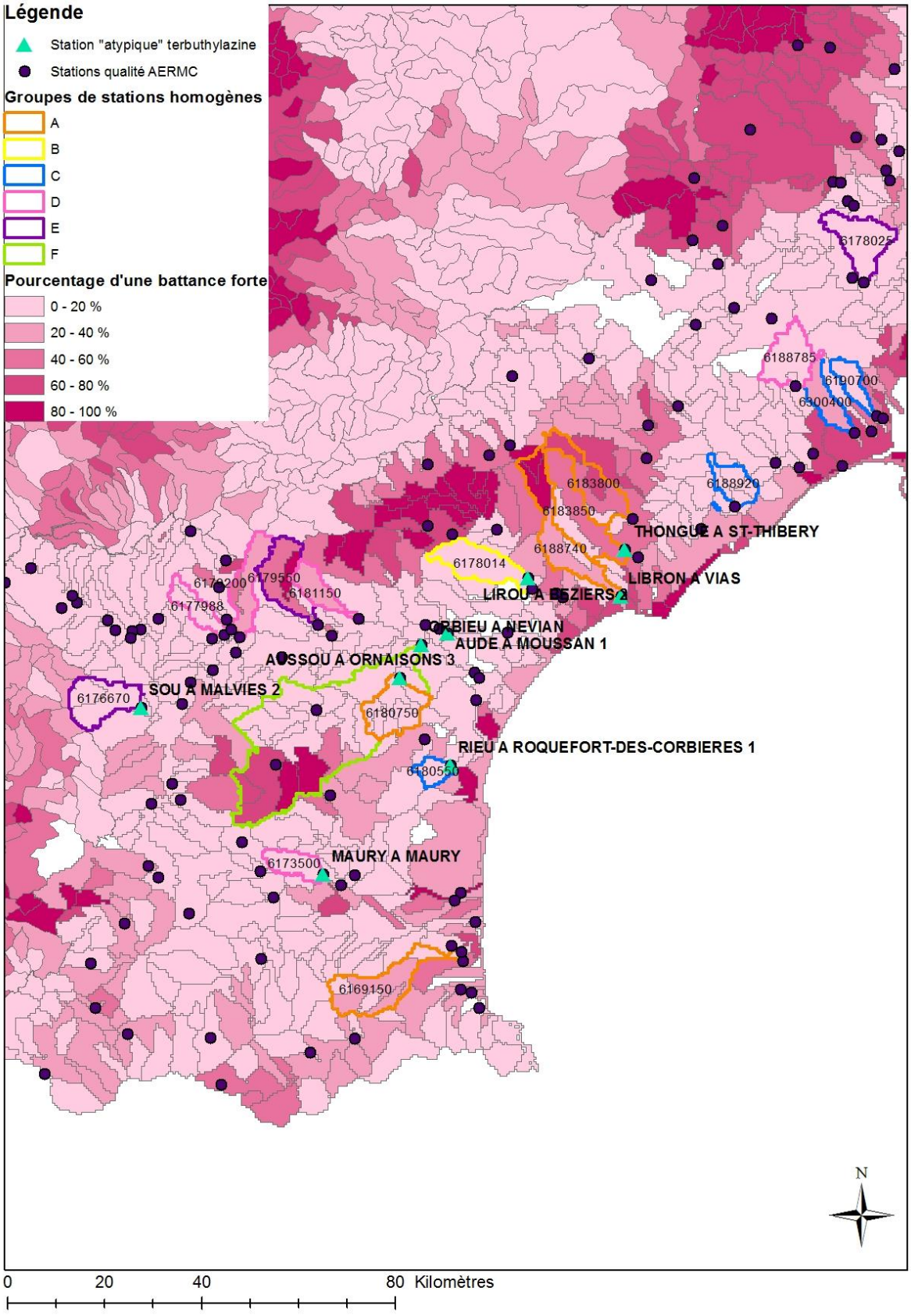
Type de milieu aquifère



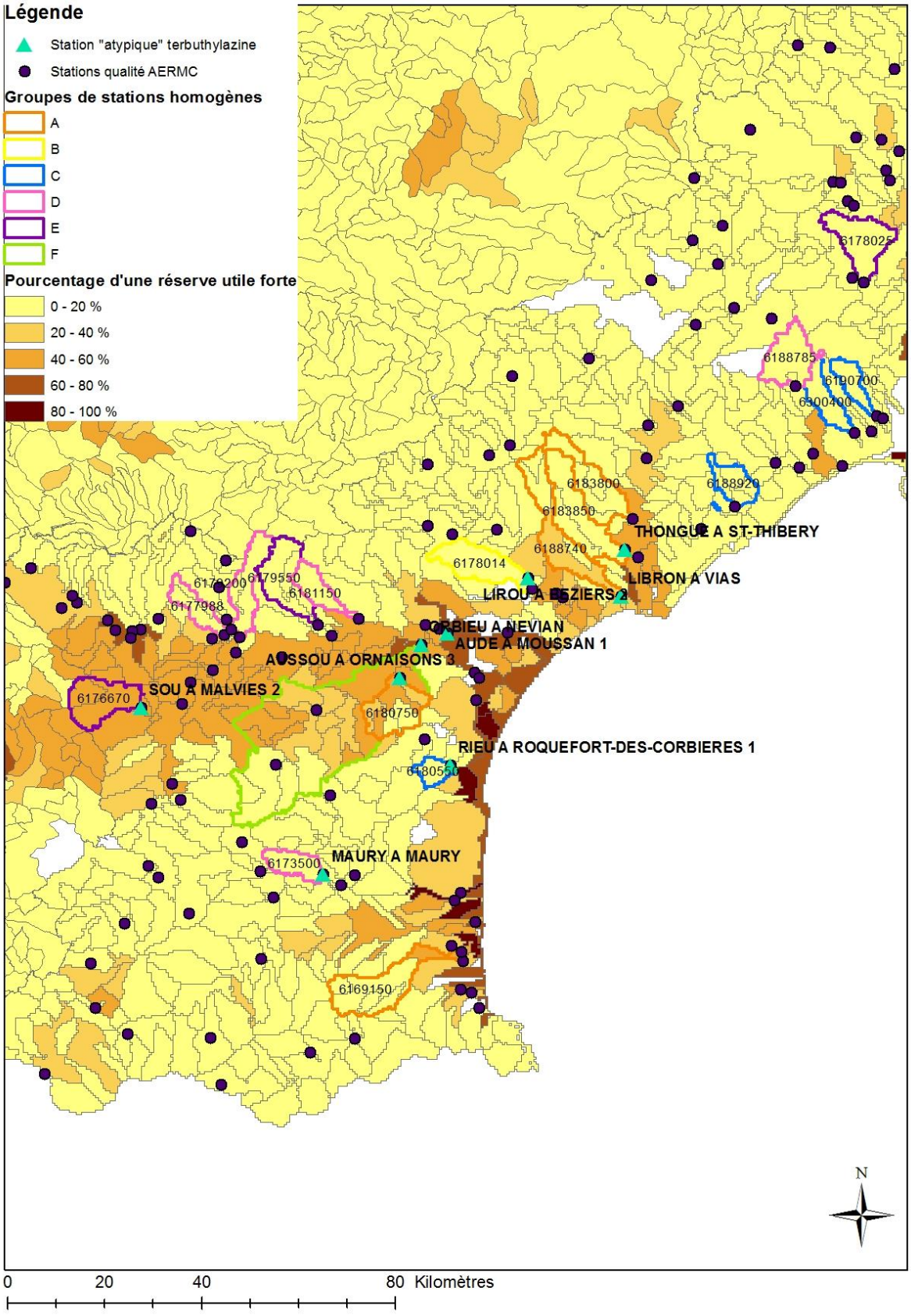
IDPR (donnée d'entrée ARPEGES)



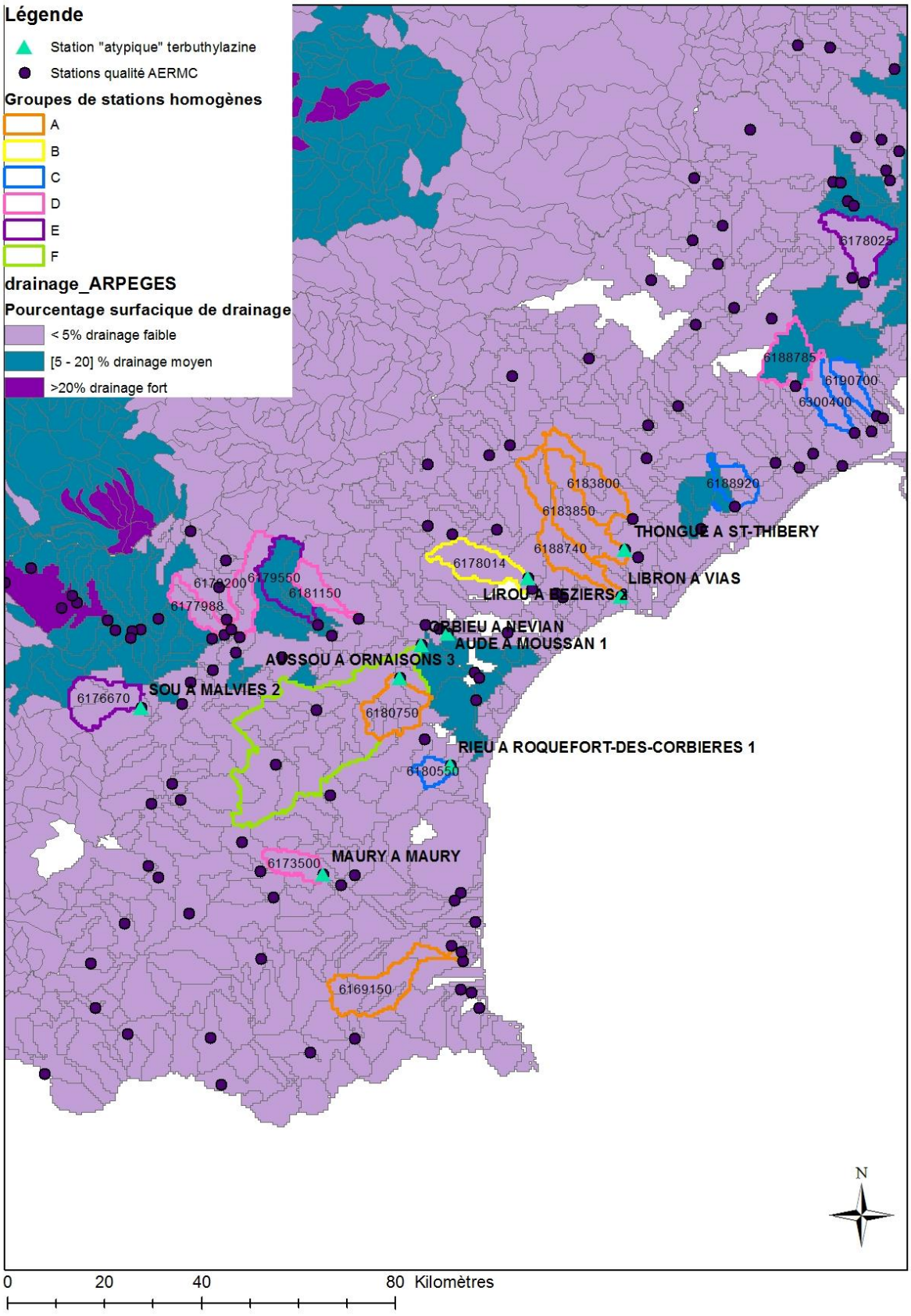
Battance (donnée d'entrée ARPEGES)



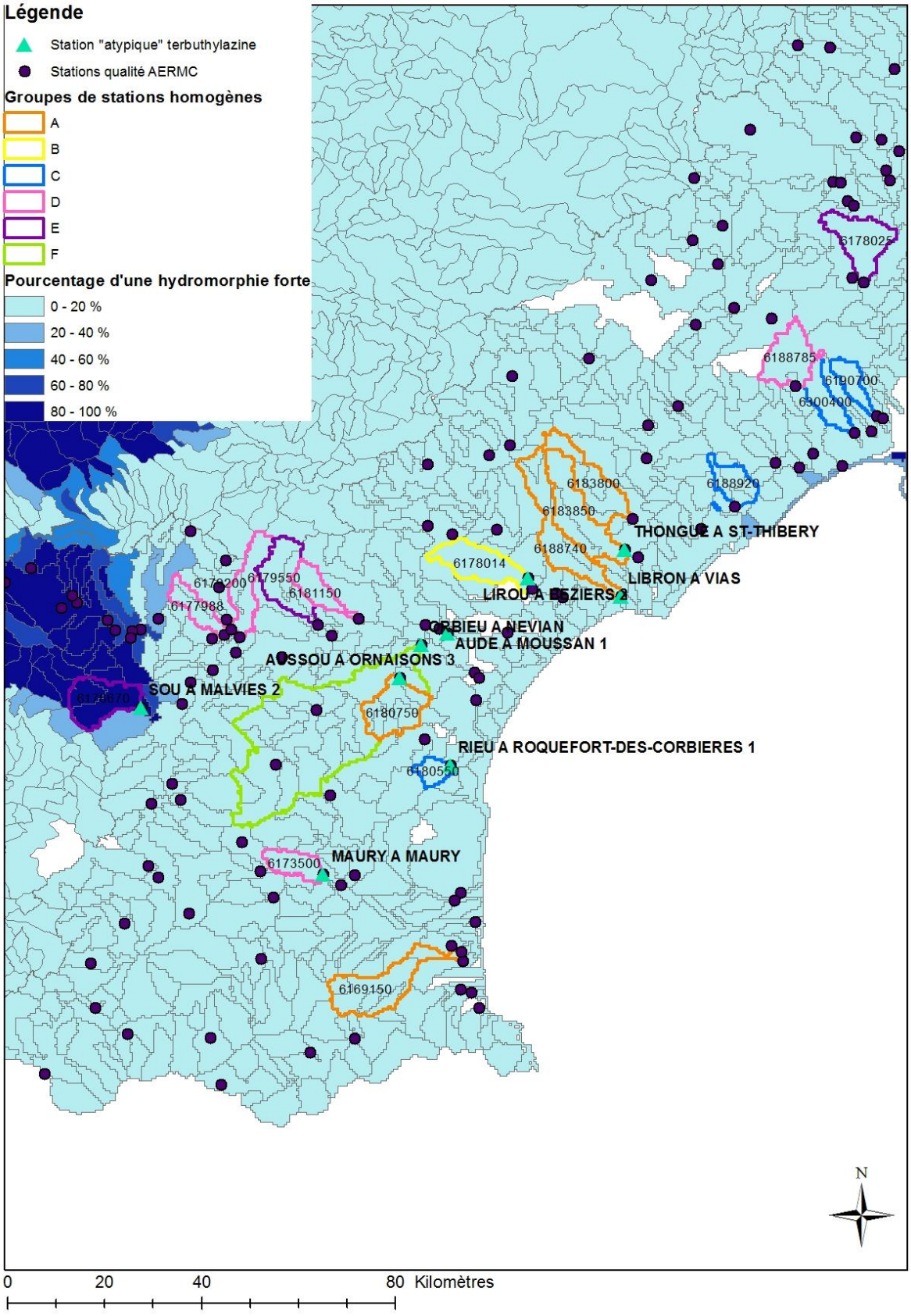
Réserve utile (donnée d'entrée ARPEGES)



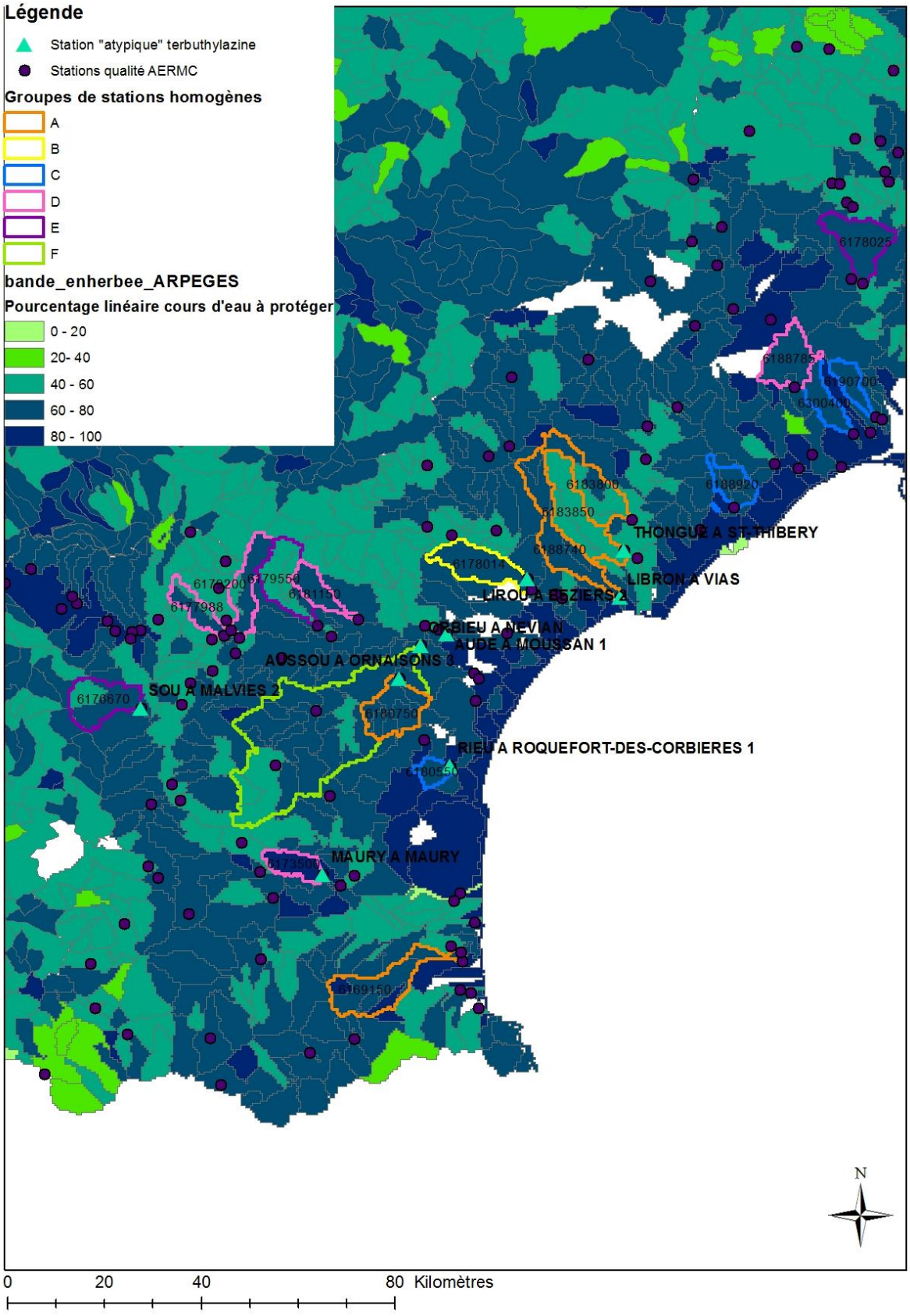
Surfaces en drainage souterrain (donnée d'entrée ARPEGES)



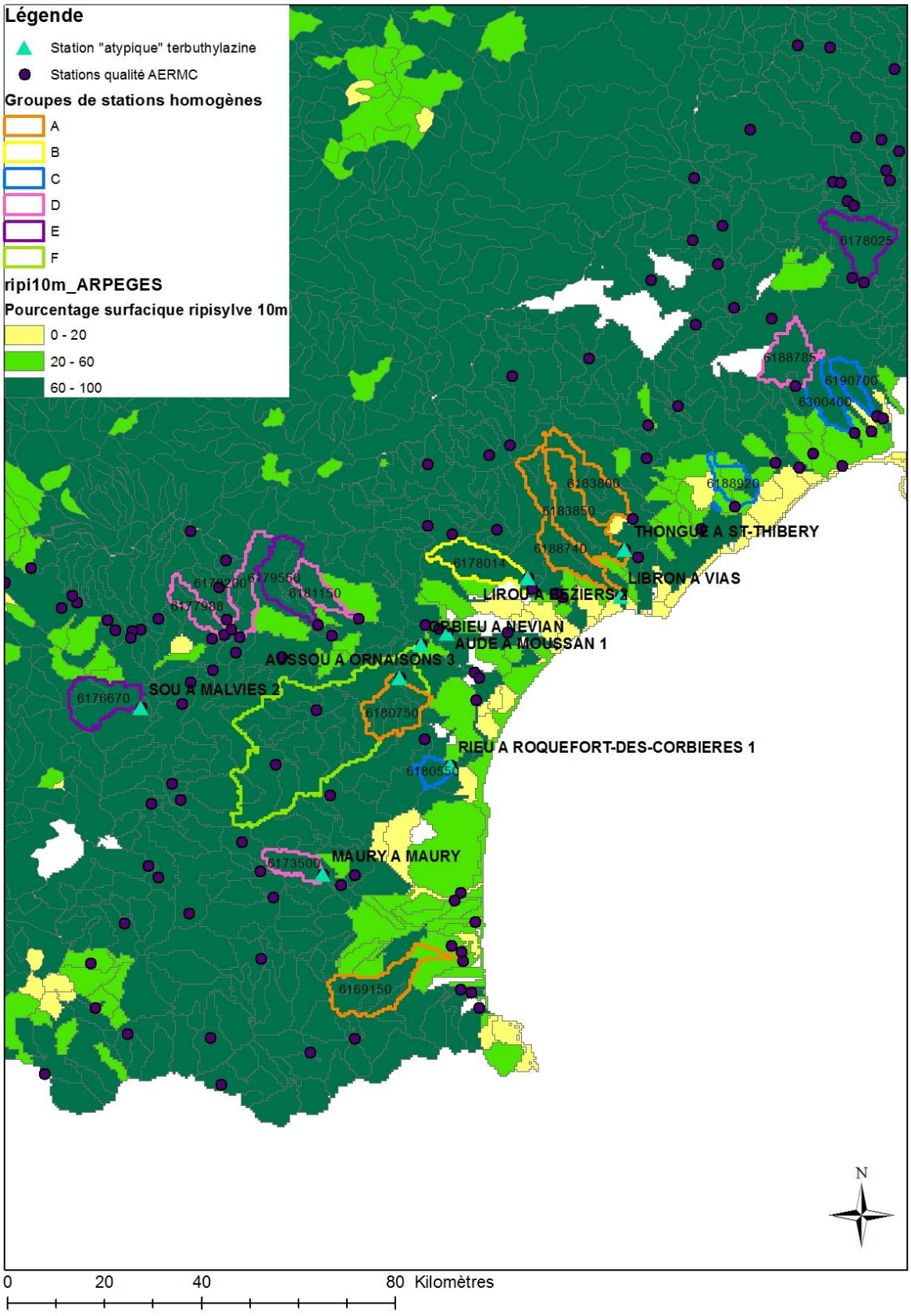
Hydromorphie (donnée d'entrée ARPEGES)



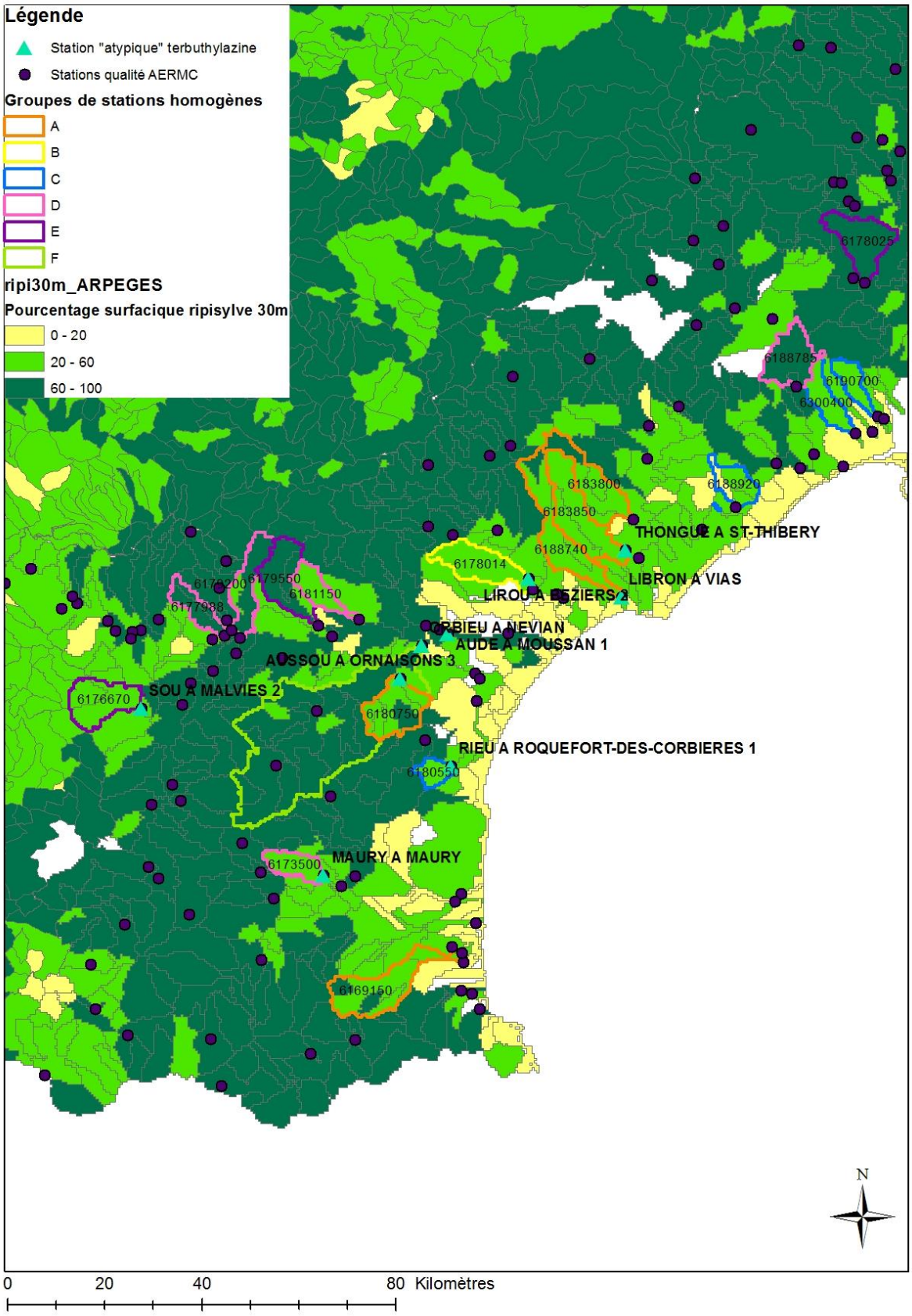
Bandes enherbées (donnée d'entrée ARPEGES)



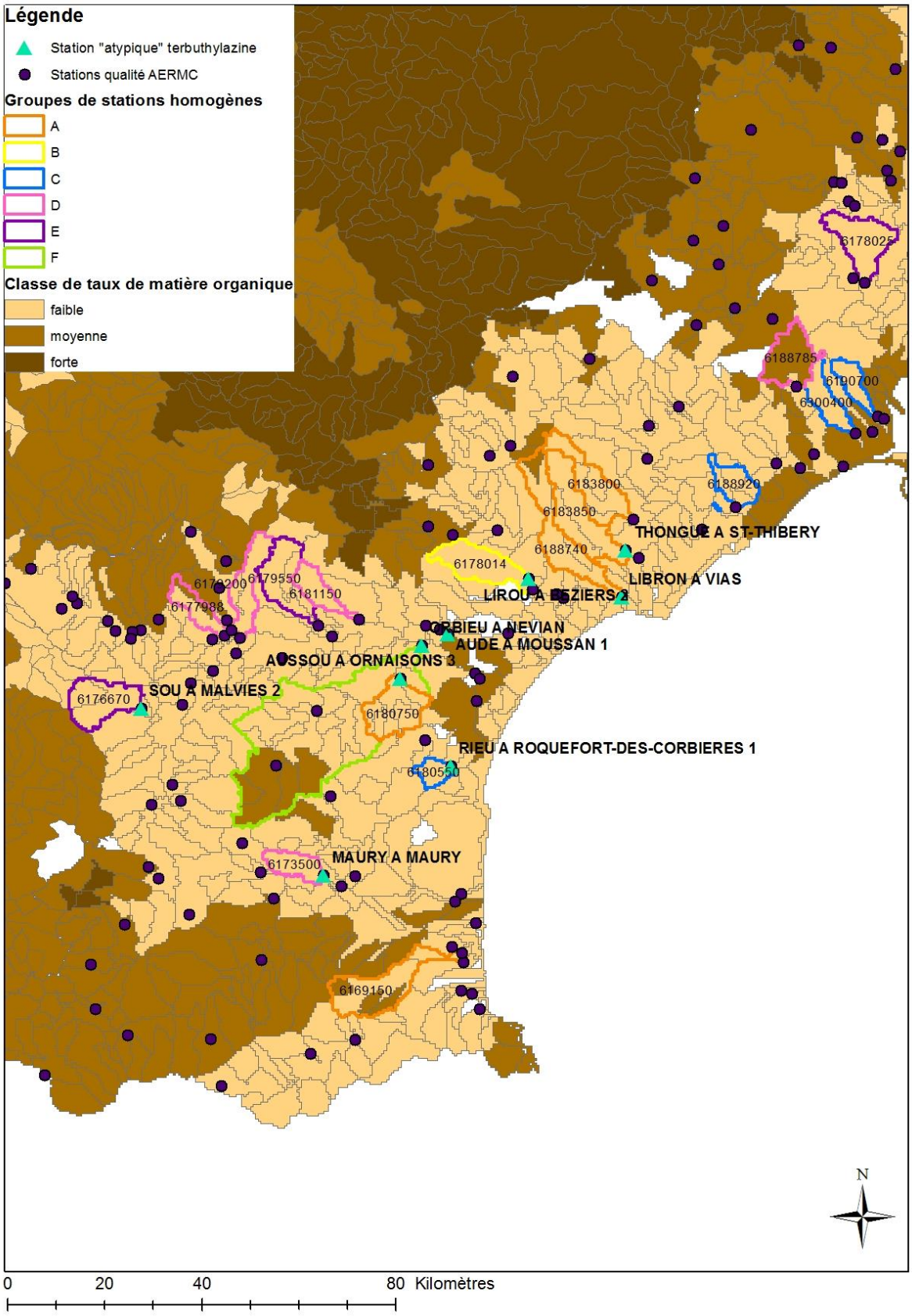
Ripisylve 10m (donnée d'entrée ARPEGES)



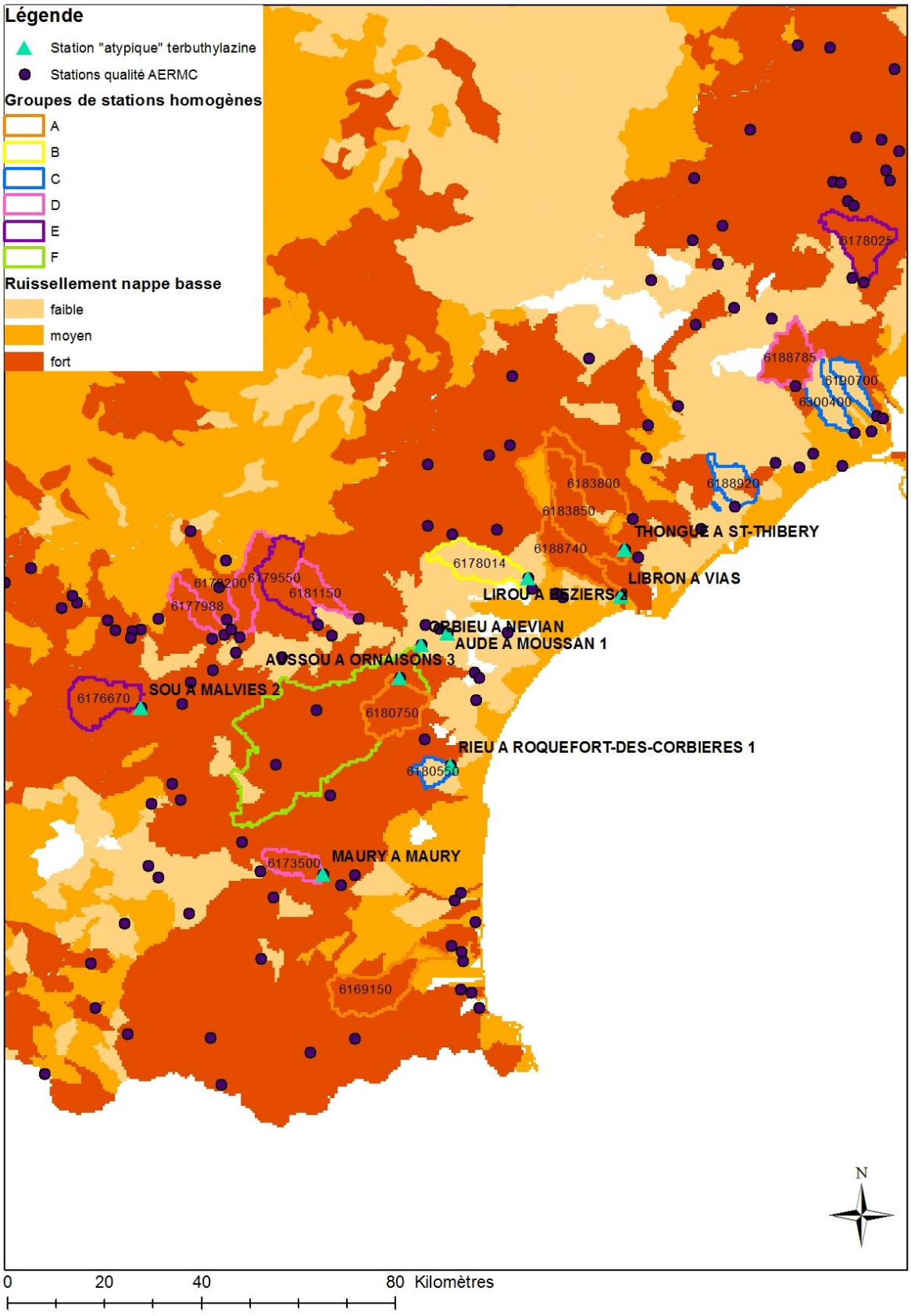
Ripisylve 30m (donnée d'entrée ARPEGES)



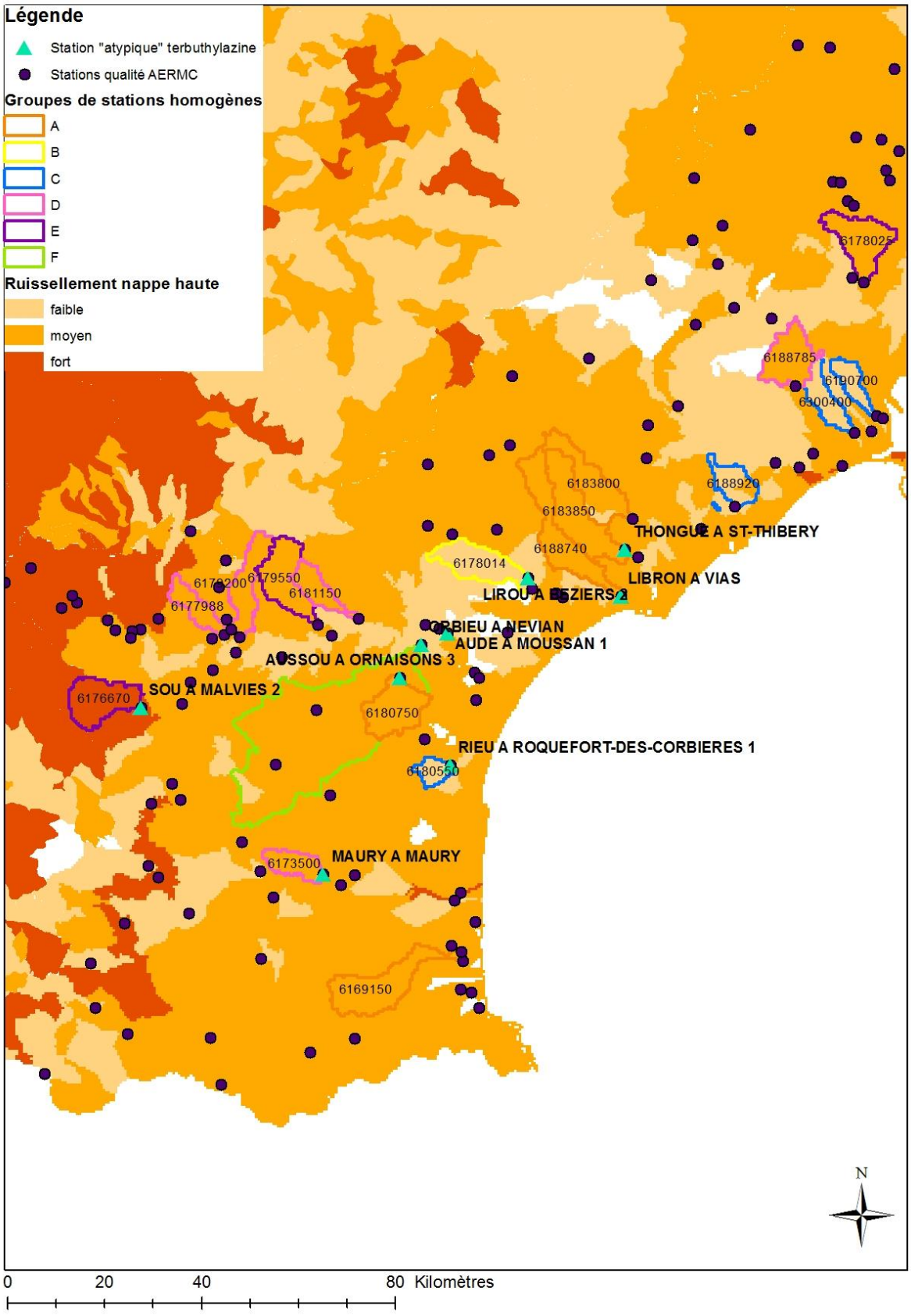
Taux de matière organique des sols (donnée d'entrée ARPEGES)



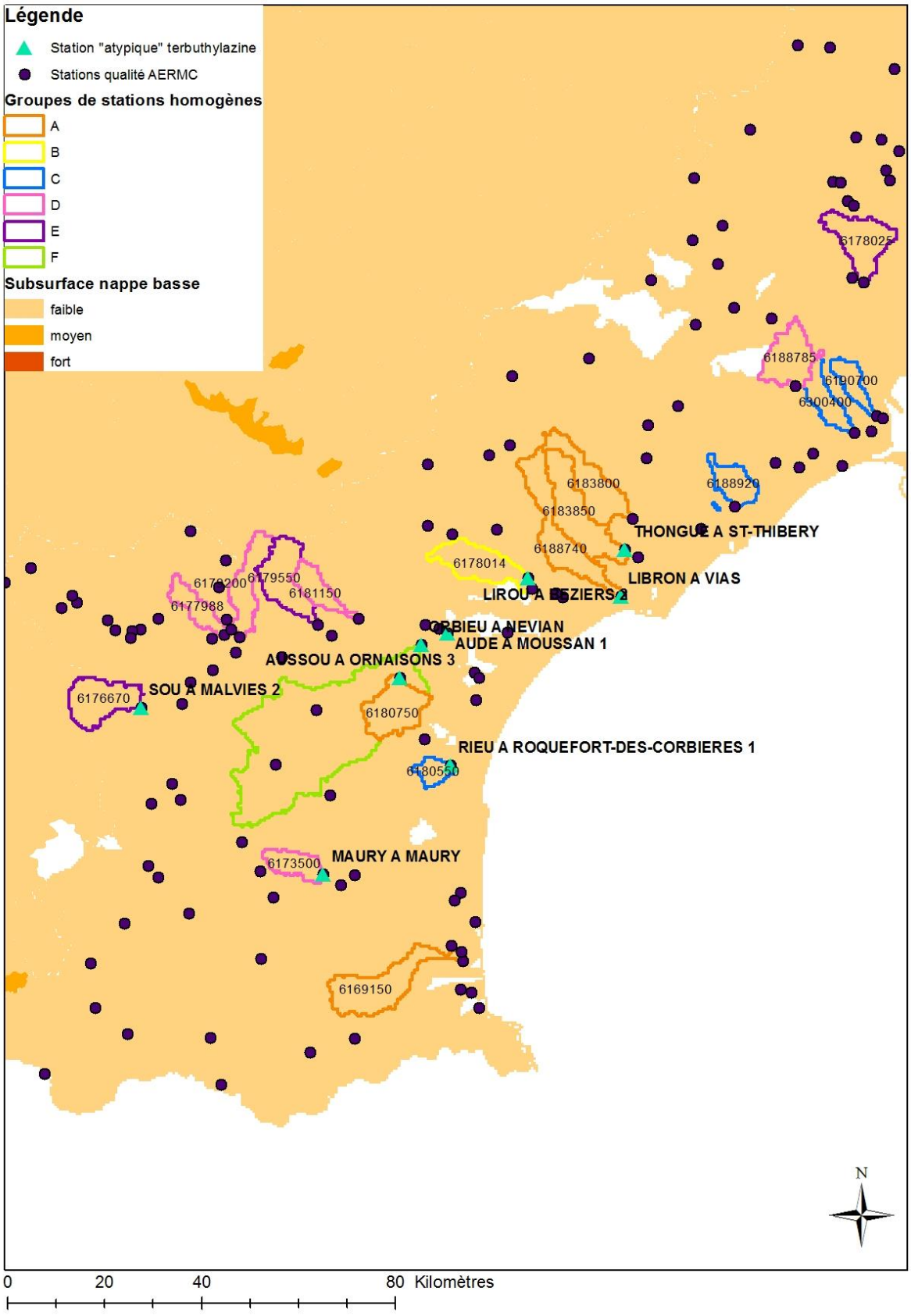
Vulnérabilité ruissellement nappe basse (donnée d'entrée ARPEGES)



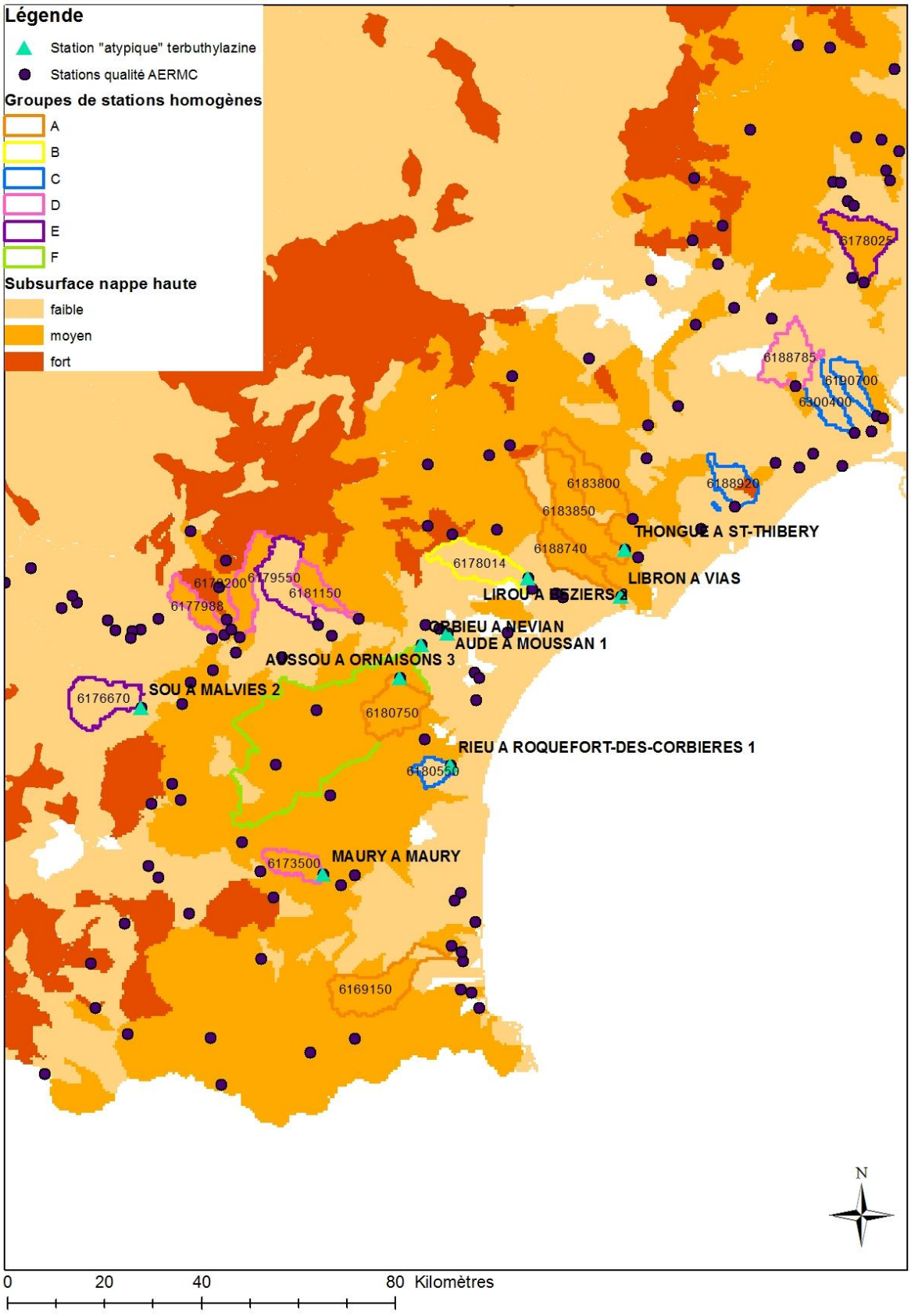
Vulnérabilité ruissellement nappe haute (donnée d'entrée ARPEGES)



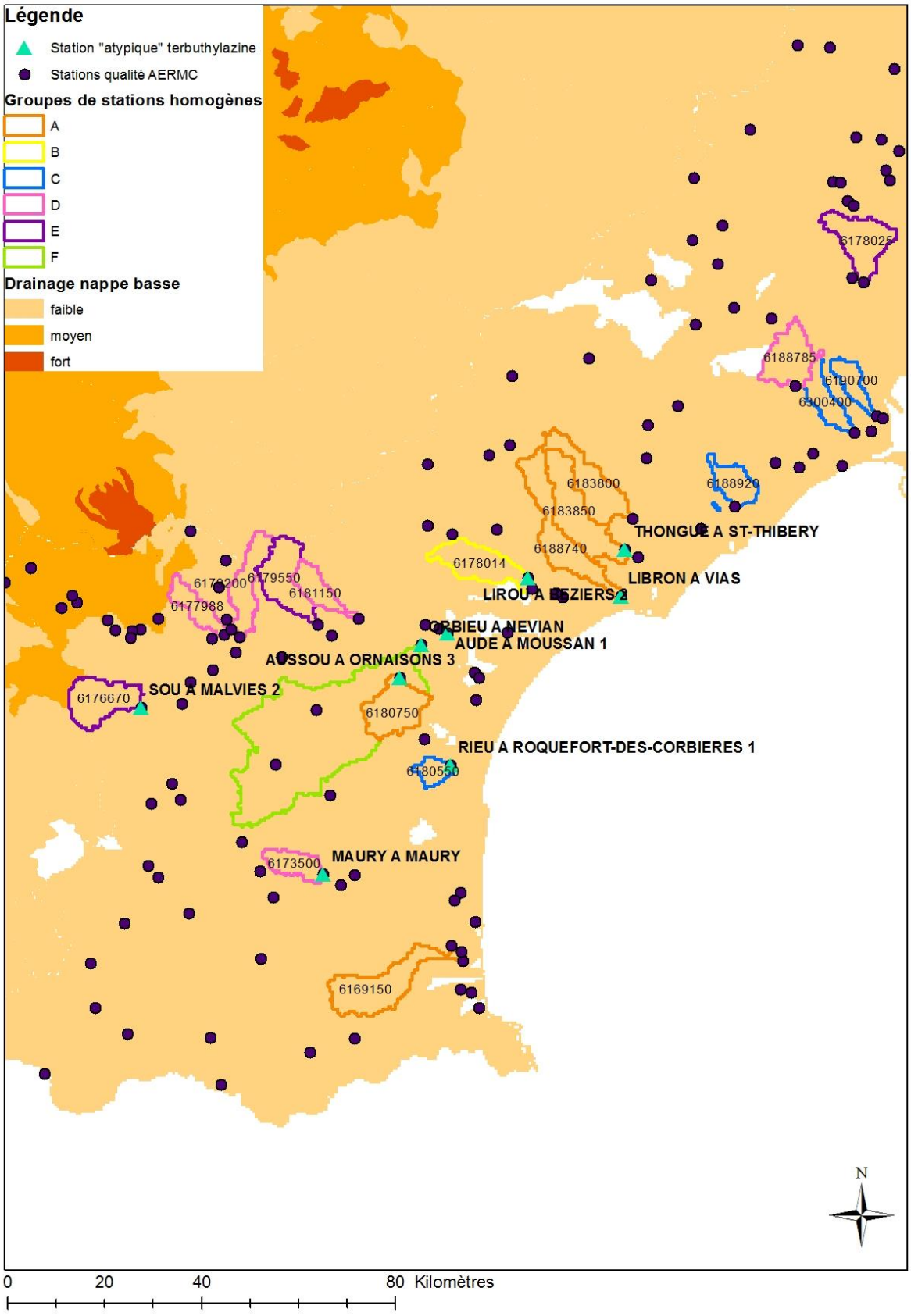
Vulnérabilité subsurface nappe basse (donnée d'entrée ARPEGES)



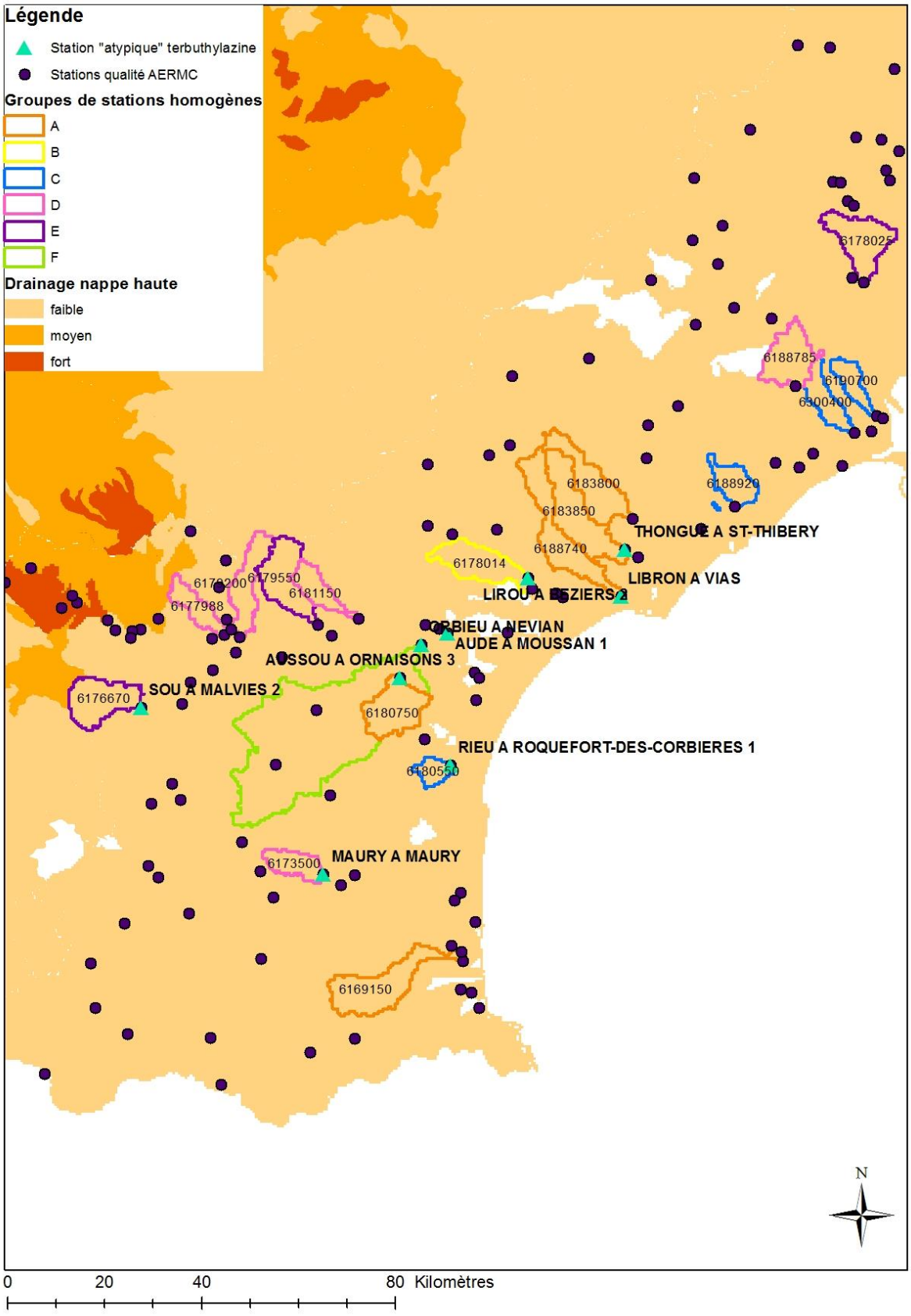
Vulnérabilité subsurface nappe haute (donnée d'entrée ARPEGES)



Vulnérabilité drainage nappe basse (donnée d'entrée ARPEGES)



Vulnérabilité drainage nappe haute (donnée d'entrée ARPEGES)



Annexe 8 : Détail des caractéristiques du milieu physique et de l'occupation du sol pour chaque station des groupes homogènes constitués

Groupe de stations homogènes	Code_RNB	Nom station	Taux de surface en vignes	Taille BV	IDPR	Hydrogéol	Matière organique	Hydromorphie	RU (% de RU élevée)	Battance	Drainage	Bandes enherbées	Ripisylve 30m	Ripisylve 10m	Vulnérabilité intrinsèque ARPEGES - ruissellement nappe haute	Vulnérabilité intrinsèque ARPEGES - ruissellement nappe basse	Vulnérabilité intrinsèque ARPEGES - subsurface nappe haute	Vulnérabilité intrinsèque ARPEGES - subsurface nappe basse
A	6188740	LIBRON A VIAS	très élevé (59 %)	grand (14930 ha)	majorité fort	poreux	faible	faible	moitié faible / moitié moyen-faible	majorité moyenne	faible	élevé	moyen	élevé	moyen	fort	moyen	faible
A	6183850	THONGUE A ST-THIBERY	très élevé (64 %)	grand (15240 ha)	fort	poreux	faible	faible	faible	majorité moyenne	faible	moyen	moyen	élevé	moyen	fort	moyen	faible
A	6180750	AUSSOU A ORNAISON 3	très élevé (42%)	grand (10980 ha)	fort	majorité double-porosité	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	majorité moyen	élevé	moyen	fort	moyen	faible
A	6169150	REART A ST-NAZAIRE	très élevé (45%)	grand (15190 ha)	majorité fort	majorité poreux	majorité faible	faible	majorité faible	majorité faible	faible	élevé	majorité moyen	majorité élevé	moyen	fort	moyen	faible
A	6183800	PEYNE A PEZENAS	très élevé (50%)	grand (11750 ha)	fort	poreux	faible	faible	faible	moyen/élevée	faible	moyen/ élevé	majorité moyen	élevé	moyen	fort	moyen	faible
B	6178014	LIROU A BEZIERS 2	très élevé (63 %)	grand (10800 ha)	moyen	moitié karst, moitié poreux	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	moyen	élevé	faible	faible	faible	faible
C	6180550	RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1	élevé (23%)	moyen (3150 ha)	moyen	karst	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	moyen	élevé	faible	faible	faible	faible
C	6188920	VENE A POUSSAN 1	élevé (36%)	moyen (5880 ha)	majorité moyen	moitié karst, moitié poreux	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	majorité moyen	majorité moyen	faible	faible	faible	faible
C	6300400	SALAISON A MAUGUIO 2	élevé (32 %)	moyen (6160 ha)	moyen	moitié karst, moitié double-porosité	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	moyen	élevé	faible	faible	faible	faible
C	6190700	BERANGE A CANDILLARGUES 2	élevé (37%)	moyen (4370 ha)	moyen	1/3 karst, 2/3 double-porosité	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	moyen	élevé	faible	faible	faible	faible
D	6173500	MAURY A MAURY	élevé (37 %)	moyen (5400 ha)	fort	poreux	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	moyen	faible	moyen	fort	moyen	faible
D	6188785	LEZ A PRADES-LE-LEZ 3	élevé (21%)	moyen (9960 ha)	fort	majorité karst	forte	faible	faible	faible	moyen	élevé	élevé	élevé	moyen	fort	faible	faible
D	6181150	OGNON A OLONZAC 3	élevé (33%)	moyen (5640 ha)	fort	majorité poreux	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	moyen	élevé	moyen	fort	moyen	faible
D	6179200	CLAMOUS A BOUILHONNAC	élevé (25%)	moyen (8920 ha)	fort	majorité double-porosité	faible	faible	faible	moyenne	faible	élevé	élevé	élevé	moyen	fort	moyen	faible
D	6177988	TRAPEL A VILLEMOUSTAUSSOU	élevé (29%)	moyen (5385 ha)	fort	majorité double-porosité	majorité faible	faible	faible	faible	faible	majorité élevé	élevé	élevé	moyen	fort	moyen	faible

E	6176670	SOU A MALVIES 2	élevé (31%)	grand (10850 ha)	fort	poreux	faible	élevé	moyenne	faible	faible	moyen/ élevé	moyen	élevé	fort	fort	faible	faible
E	6178025	CRIEULON A ORTHOUX-SERIGNAC-QUILHAN	élevé (36 %)	grand (11000ha)	fort	majorité karst	faible	faible	faible	faible	faible	élevé	élevé	élevé	moyen	fort	moyen	faible
E	6179550	ARGENT DOUBLE A AZILLE	élevé (24 %)	grand (10940 ha)	fort	majorité double-porosité	faible	faible	faible	faible	moyen	moyen	élevé	élevé	moyen	fort	faible	faible
F	6179700	ORBIEU A NEVIAN	élevé (26,6 %)	grand (75530 ha)	fort	1/2 poreux , 1/2 double-porosité	majorité faible	faible	majorité moyenne	majorité faible	faible	élevé	majorité élevé	élevé	moyen	fort	moyen	faible

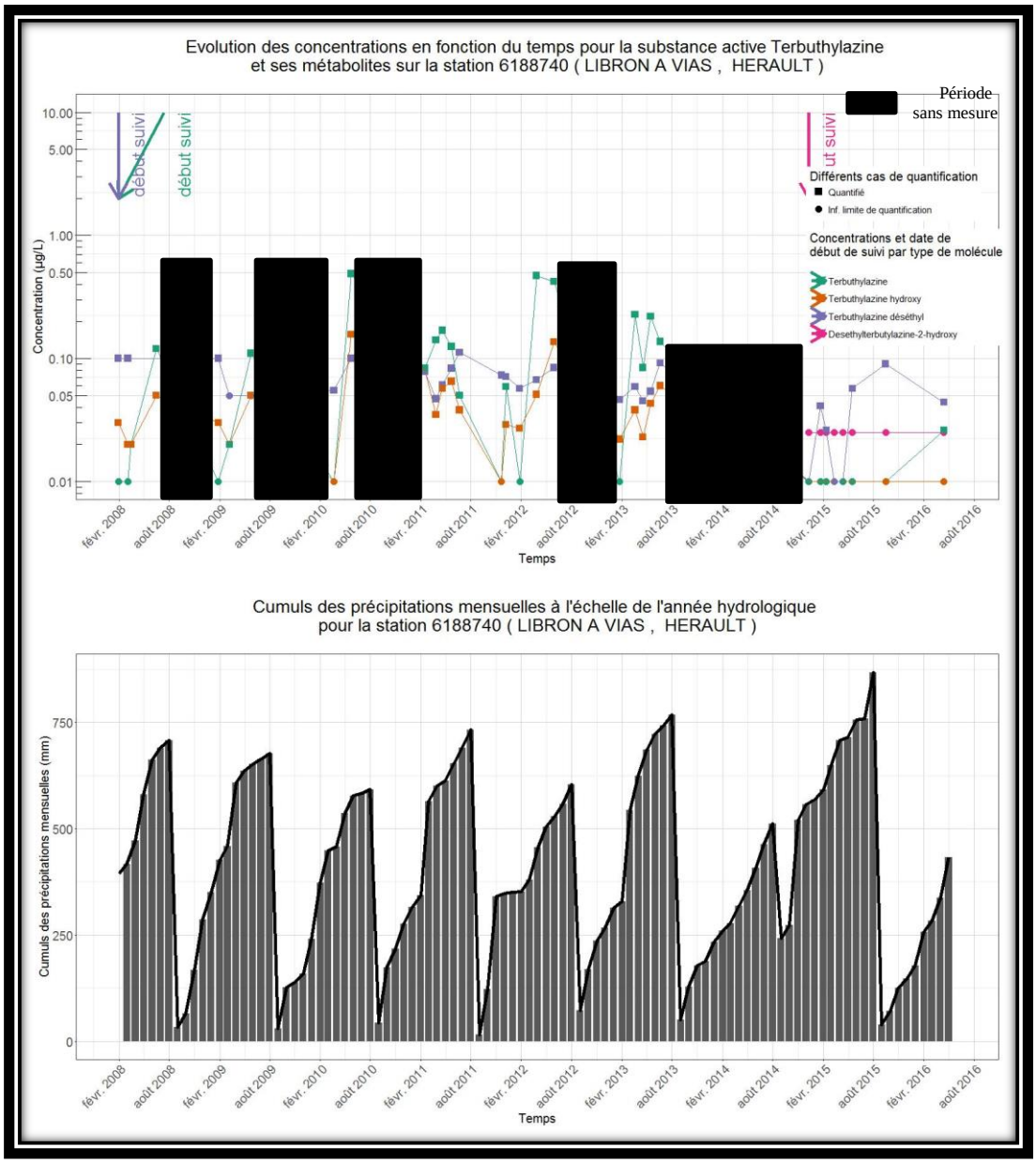
Annexe 9 : Comparaison des chroniques de concentrations et de précipitations par groupe de stations homogènes

Groupes de stations homogènes d'un point de vue de la surface totale des bassins versants, du taux de surface en vigne et de l'IDPR)

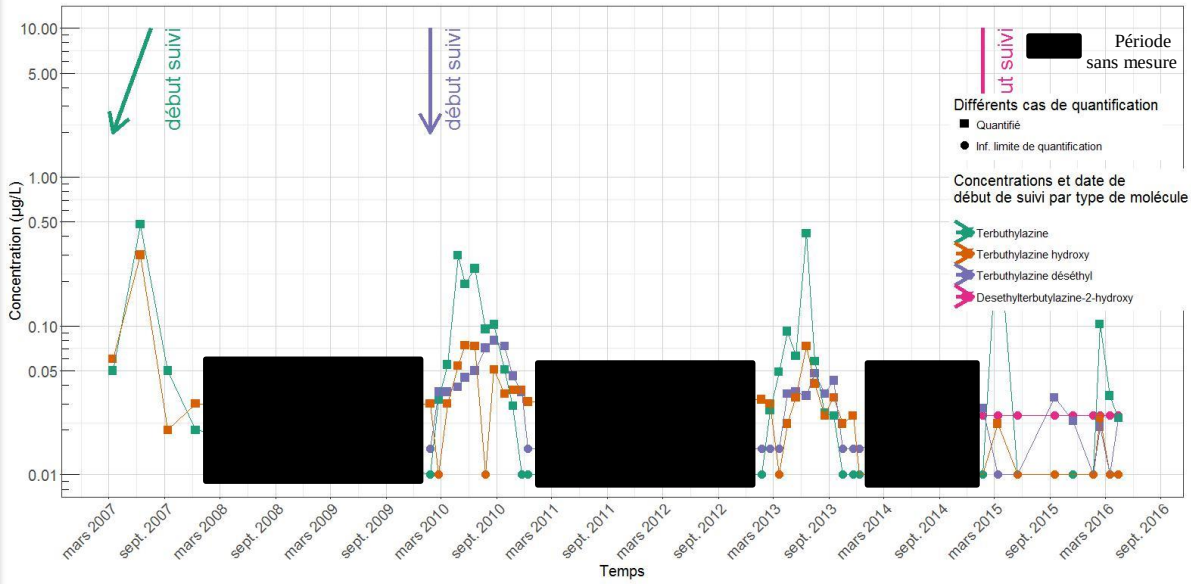
Les graphes correspondant à des stations « atypiques » sont encadrés **en trait noir épais**, les graphes des autres stations sont encadrés **en trait fin**.

A noter : l'échelle de l'axe des coordonnées est la même pour tous les graphes de concentrations, mais diffère selon les graphes des cumuls de précipitations mensuelles.

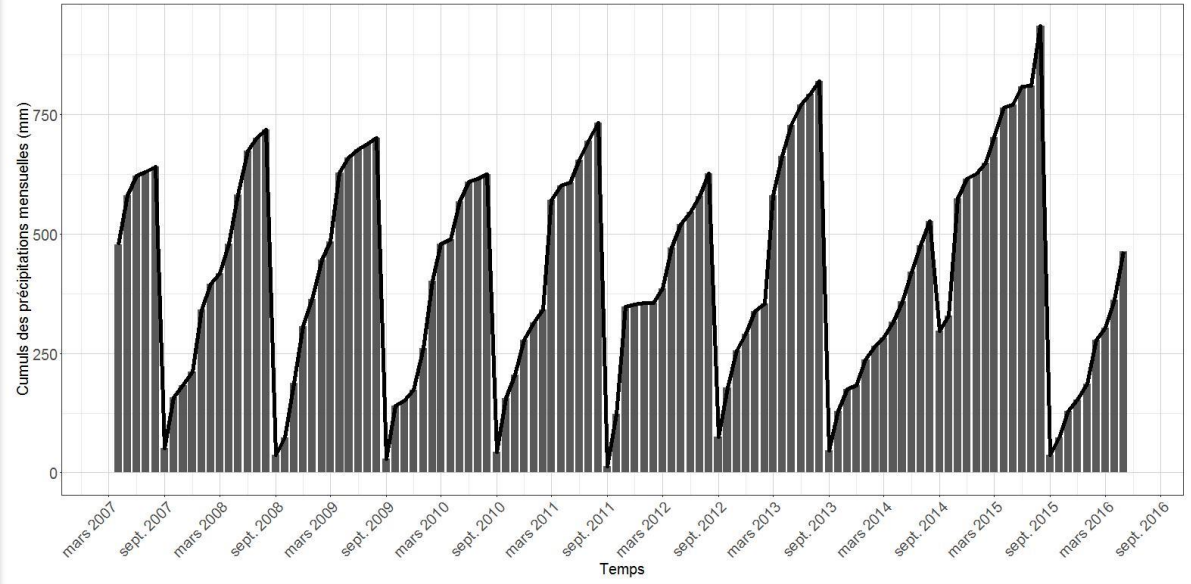
Groupe A



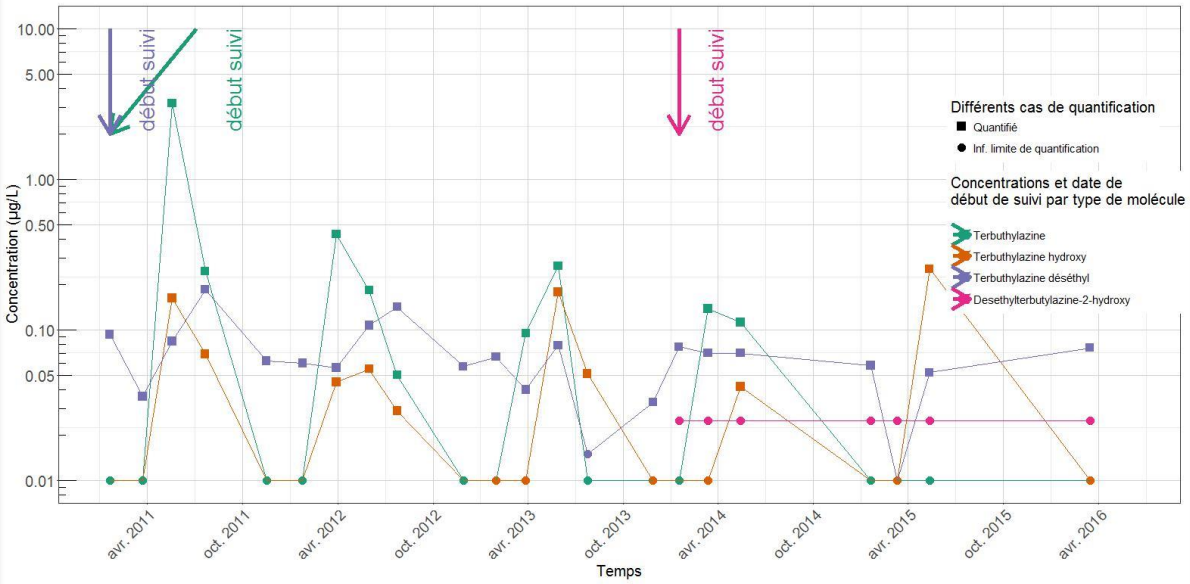
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6183850 (THONGUE A ST-THIBERY , HERAULT)



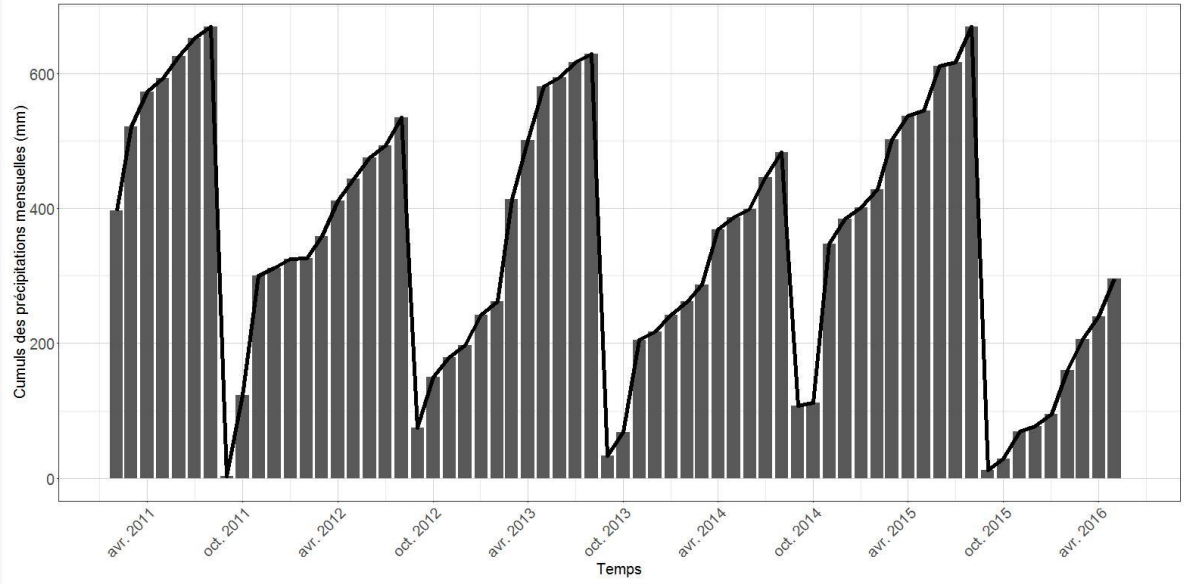
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6183850 (THONGUE A ST-THIBERY , HERAULT)



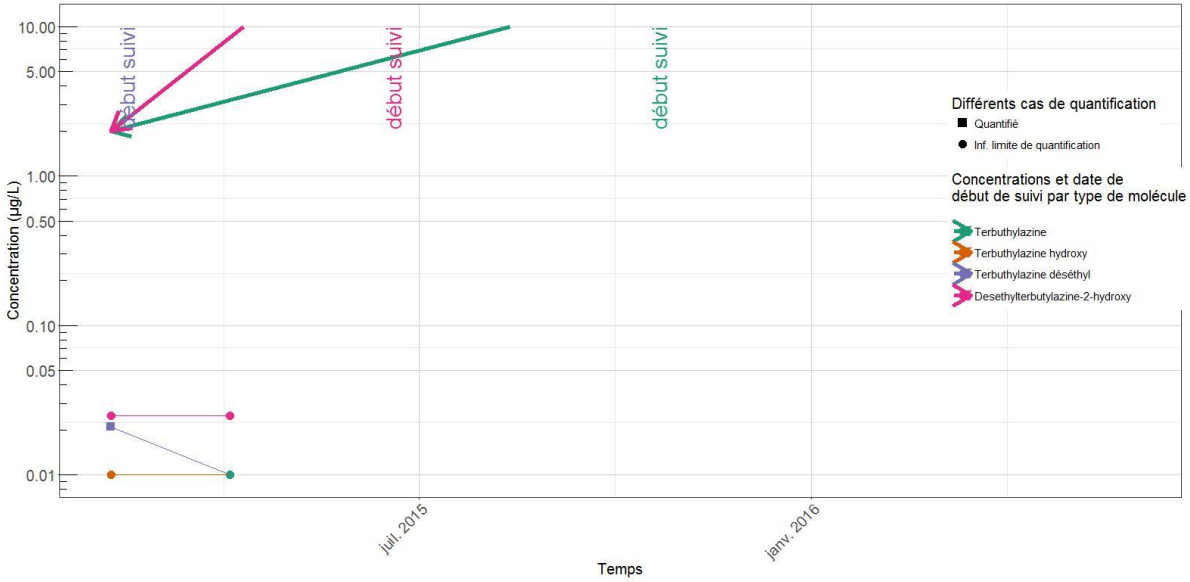
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6180750 (AUSSOU A ORNAISONS 3 , AUDE)



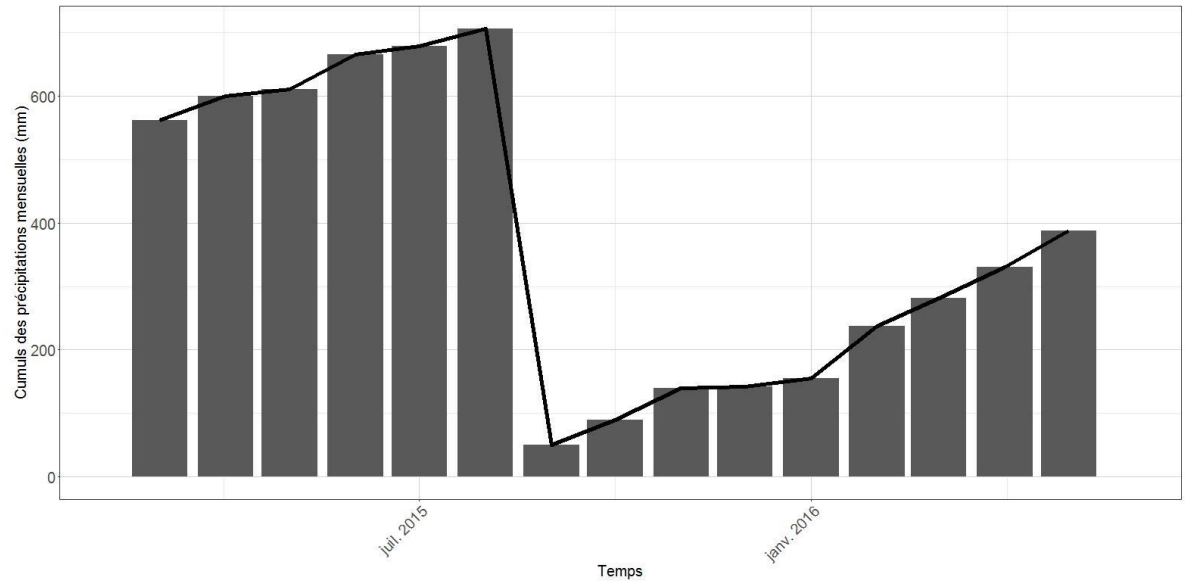
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6180750 (AUSSOU A ORNAISONS 3 , AUDE)



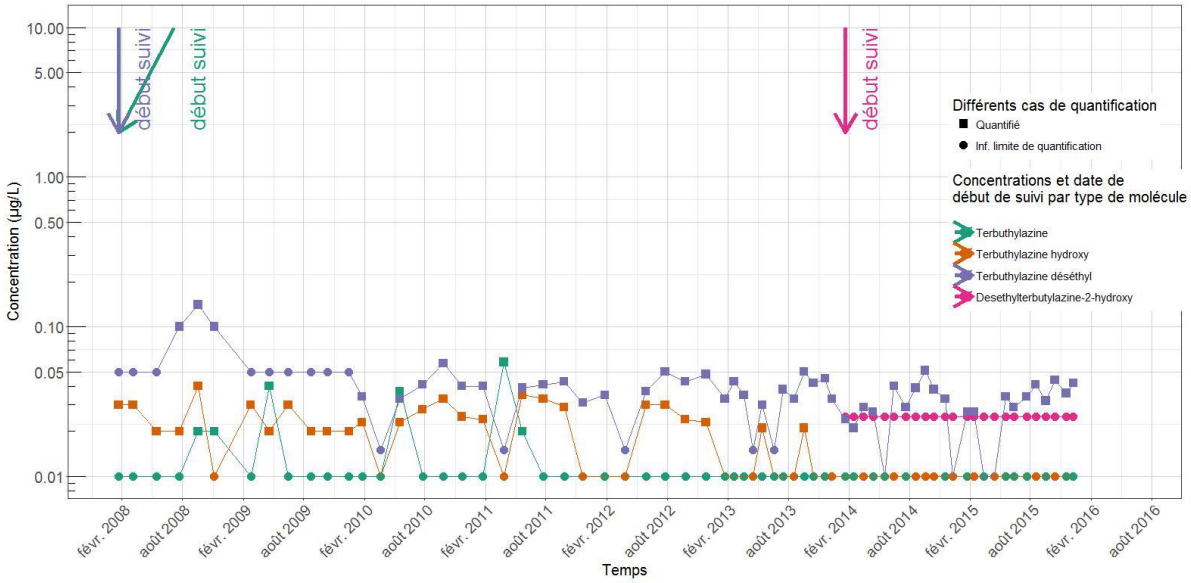
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6169150 (REART A ST-NAZAIRE , PYRENEES-ORIENTALES)



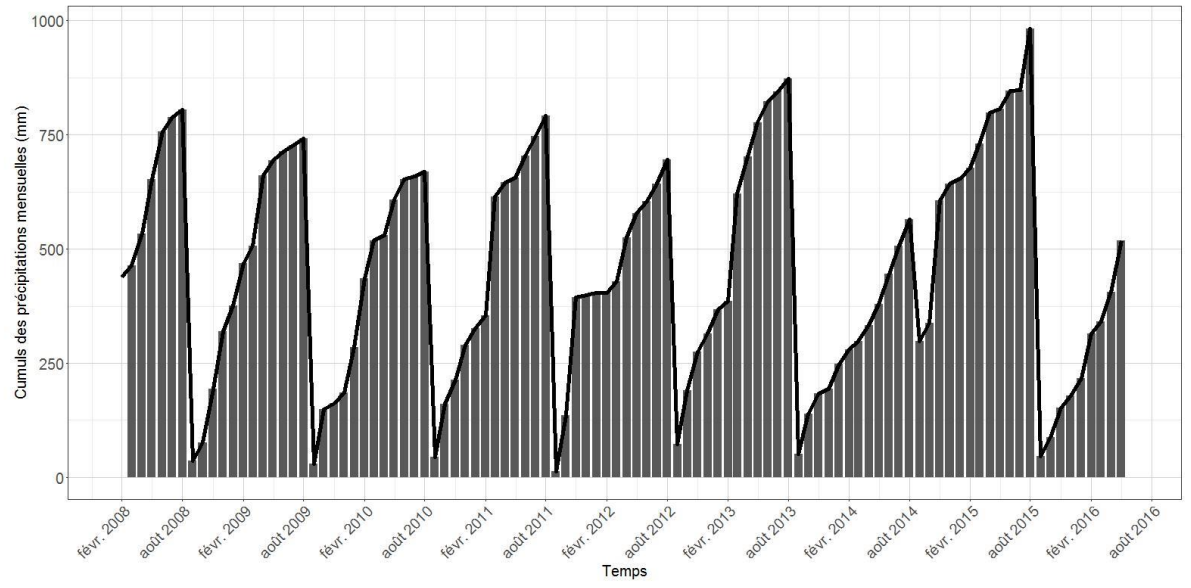
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6169150 (REART A ST-NAZAIRE , PYRENEES-ORIENTALES)



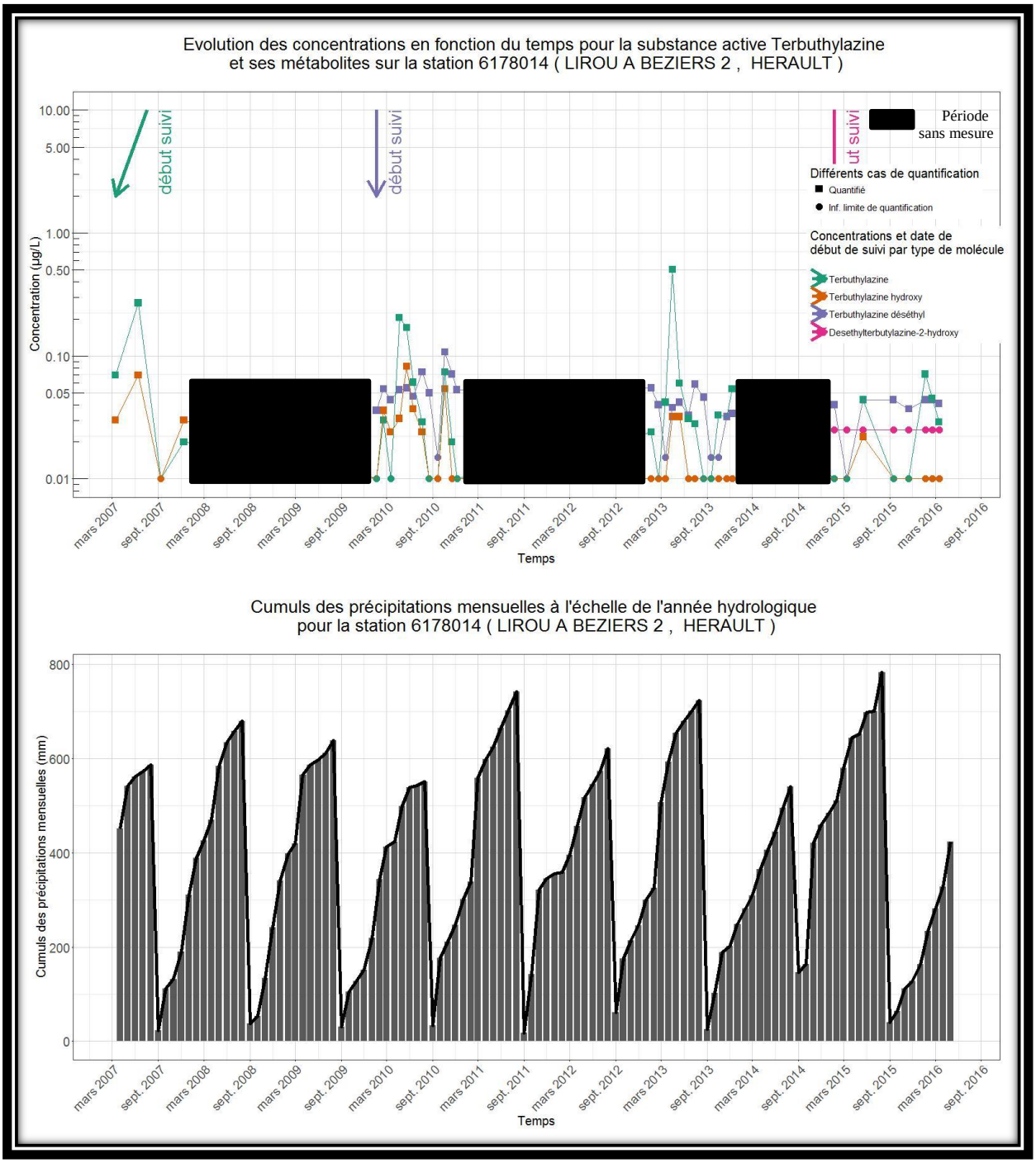
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6183800 (PEYNE A PEZENAS , HERAULT)



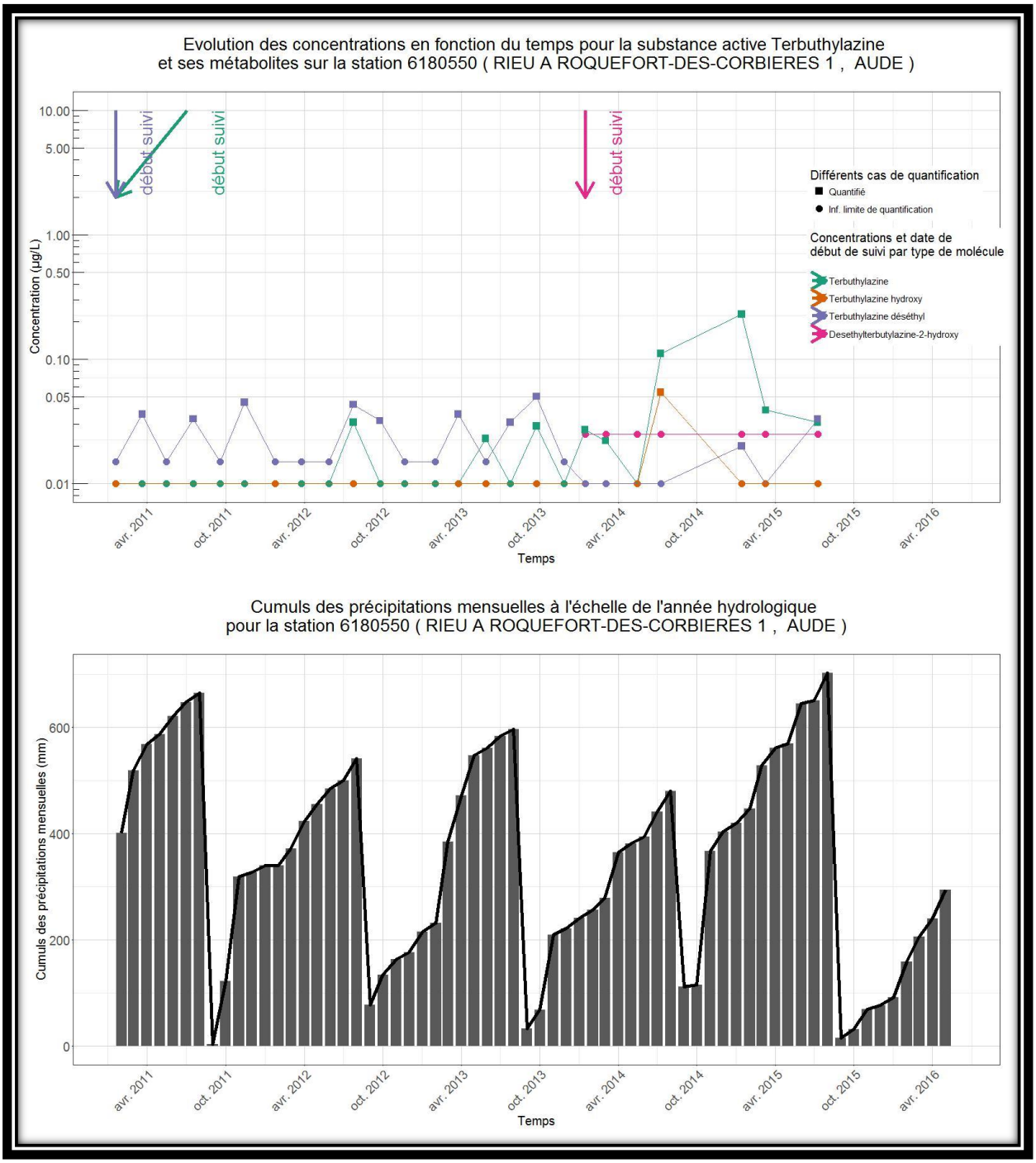
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6183800 (PEYNE A PEZENAS , HERAULT)



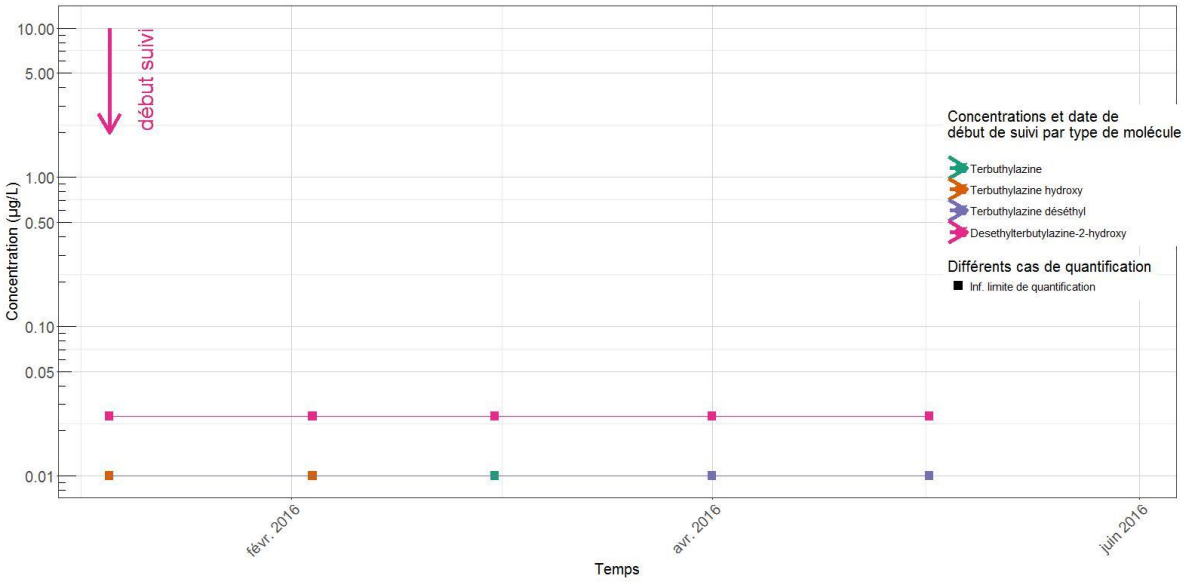
Groupe B


Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6178014 (LIROU A BEZIERS 2 , HERAULT)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
fin suivi
Période
sans mesure
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine hydroxy
Terbuthylazine déséthyl
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
mars 2007
sept. 2007
mars 2008
sept. 2008
mars 2009
sept. 2009
mars 2010
sept. 2010
mars 2011
sept. 2011
mars 2012
sept. 2012
mars 2013
sept. 2013
mars 2014
sept. 2014
mars 2015
sept. 2015
mars 2016
sept. 2016
Temps
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6178014 (LIROU A BEZIERS 2 , HERAULT)
Cumuls des précipitations mensuelles (mm)
800
600
400
200
0
mars 2007
sept. 2007
mars 2008
sept. 2008
mars 2009
sept. 2009
mars 2010
sept. 2010
mars 2011
sept. 2011
mars 2012
sept. 2012
mars 2013
sept. 2013
mars 2014
sept. 2014
mars 2015
sept. 2015
mars 2016
sept. 2016
Temps

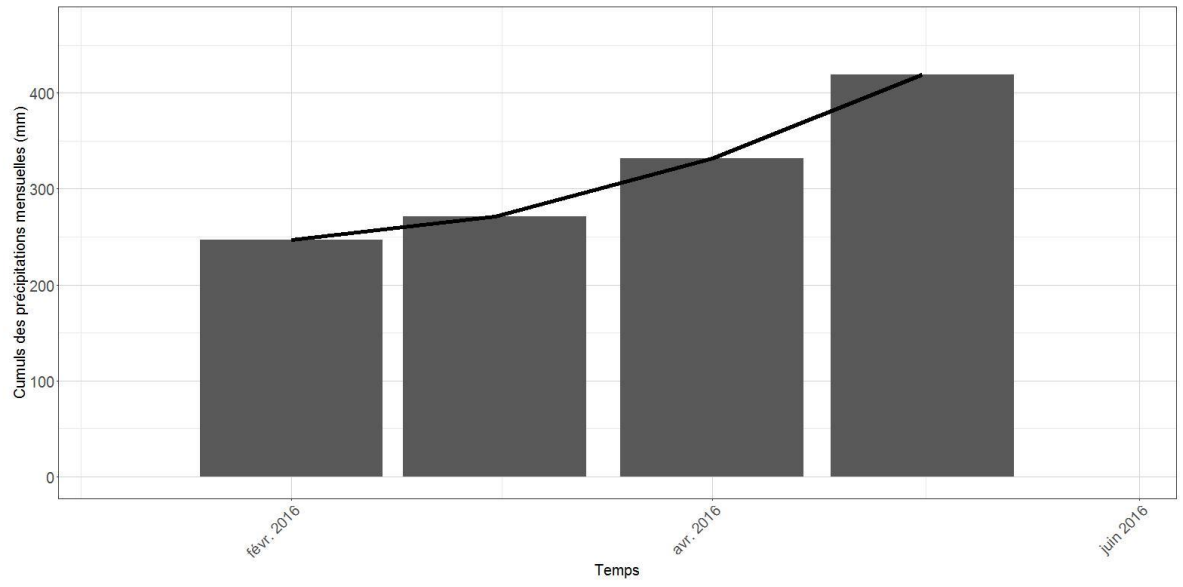
Groupe C


Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6180550 (RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1 , AUDE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
début suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine hydroxy
Terbuthylazine déséthyl
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
avr. 2011
oct. 2011
avr. 2012
oct. 2012
avr. 2013
oct. 2013
avr. 2014
oct. 2014
avr. 2015
oct. 2015
avr. 2016
Temps
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6180550 (RIEU A ROQUEFORT-DES-CORBIERES 1 , AUDE)
Cumuls des précipitations mensuelles (mm)
600
400
200
0
avr. 2011
oct. 2011
avr. 2012
oct. 2012
avr. 2013
oct. 2013
avr. 2014
oct. 2014
avr. 2015
oct. 2015
avr. 2016
Temps

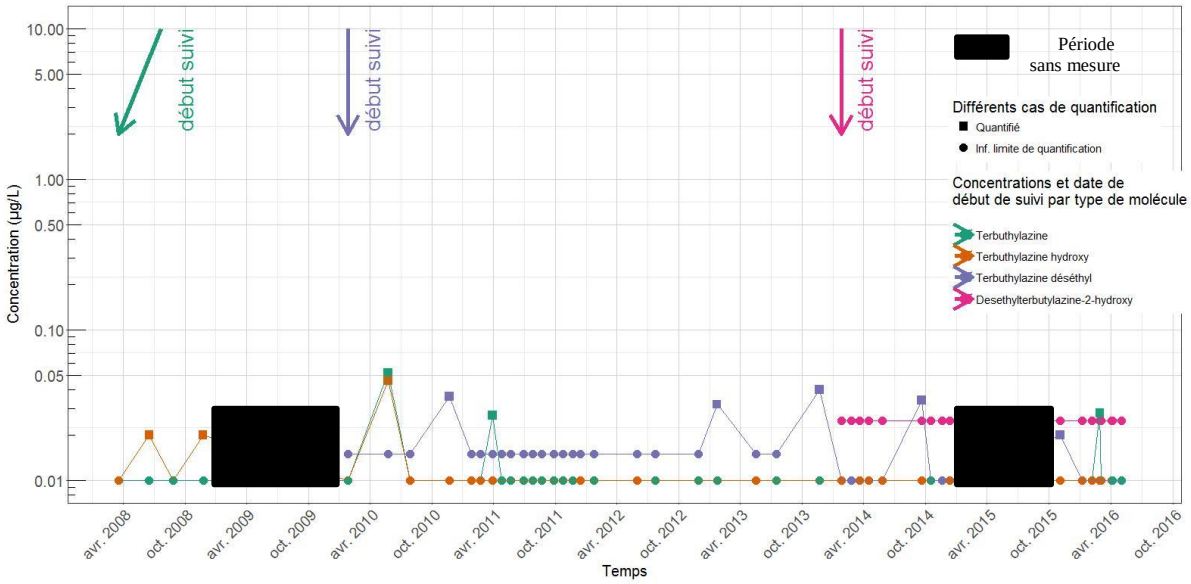
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6188920 (VENE A POUSSAN 1 , HERAULT)



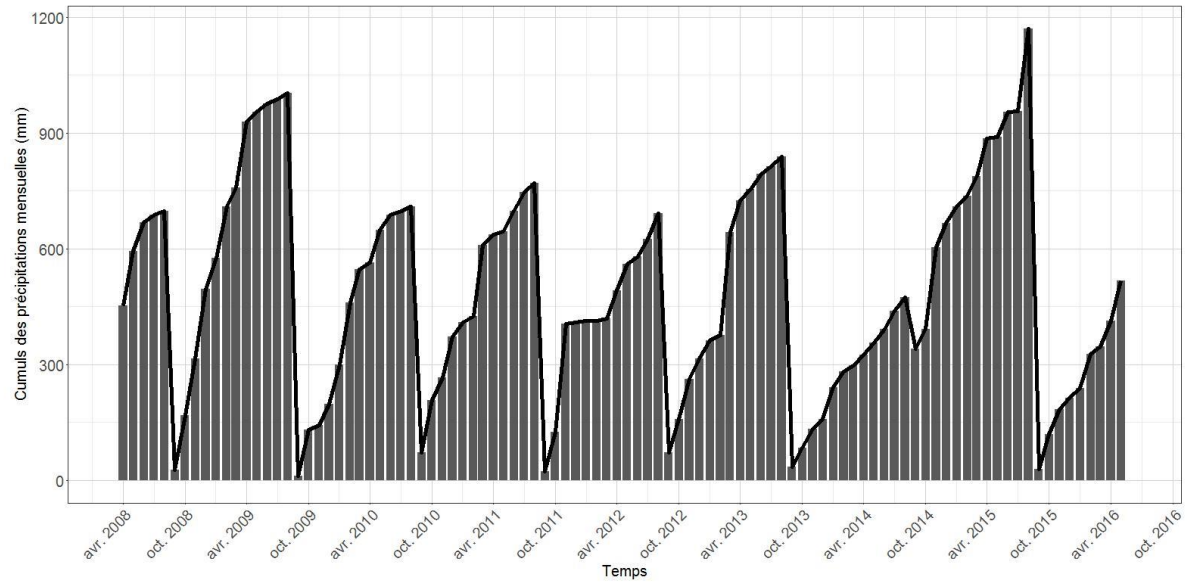
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6188920 (VENE A POUSSAN 1 , HERAULT)



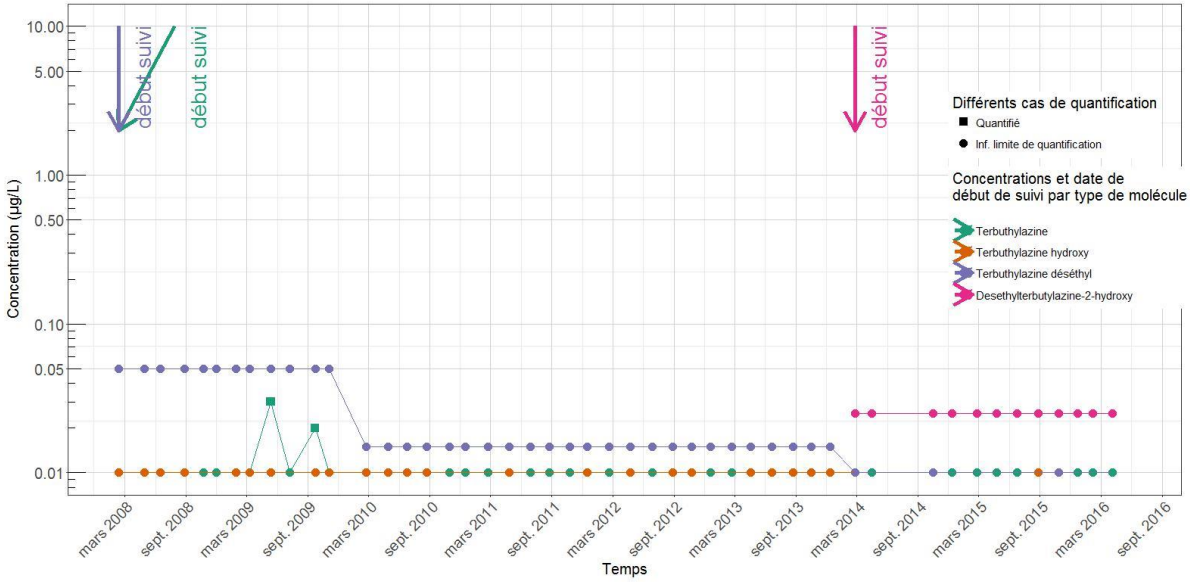
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6300400 (SALAISON A MAUGUIO 2 , HERAULT)



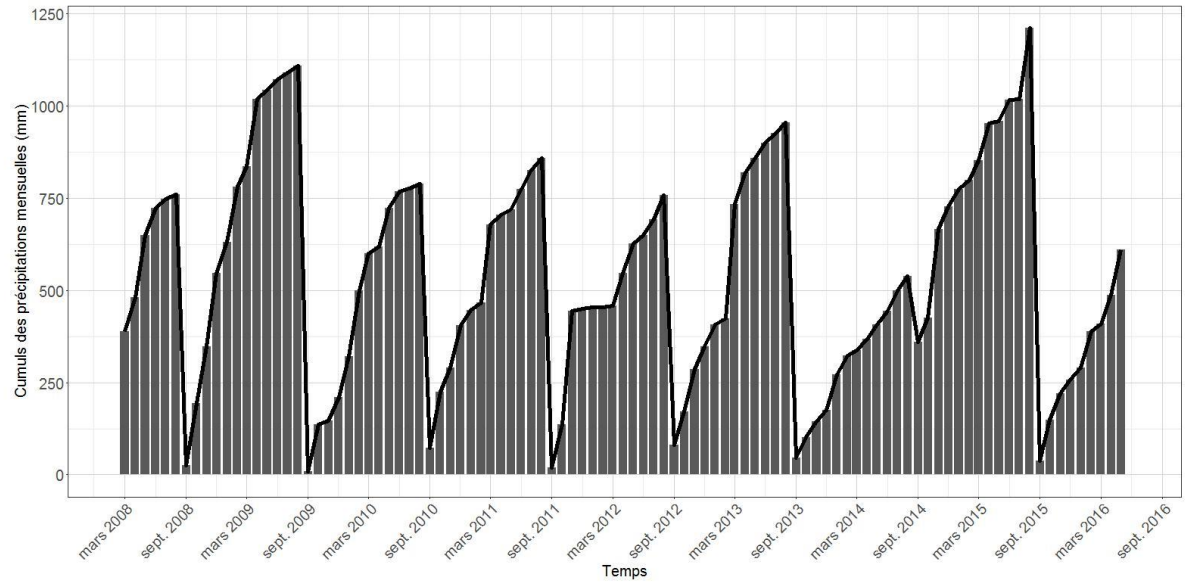
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6300400 (SALAISON A MAUGUIO 2 , HERAULT)



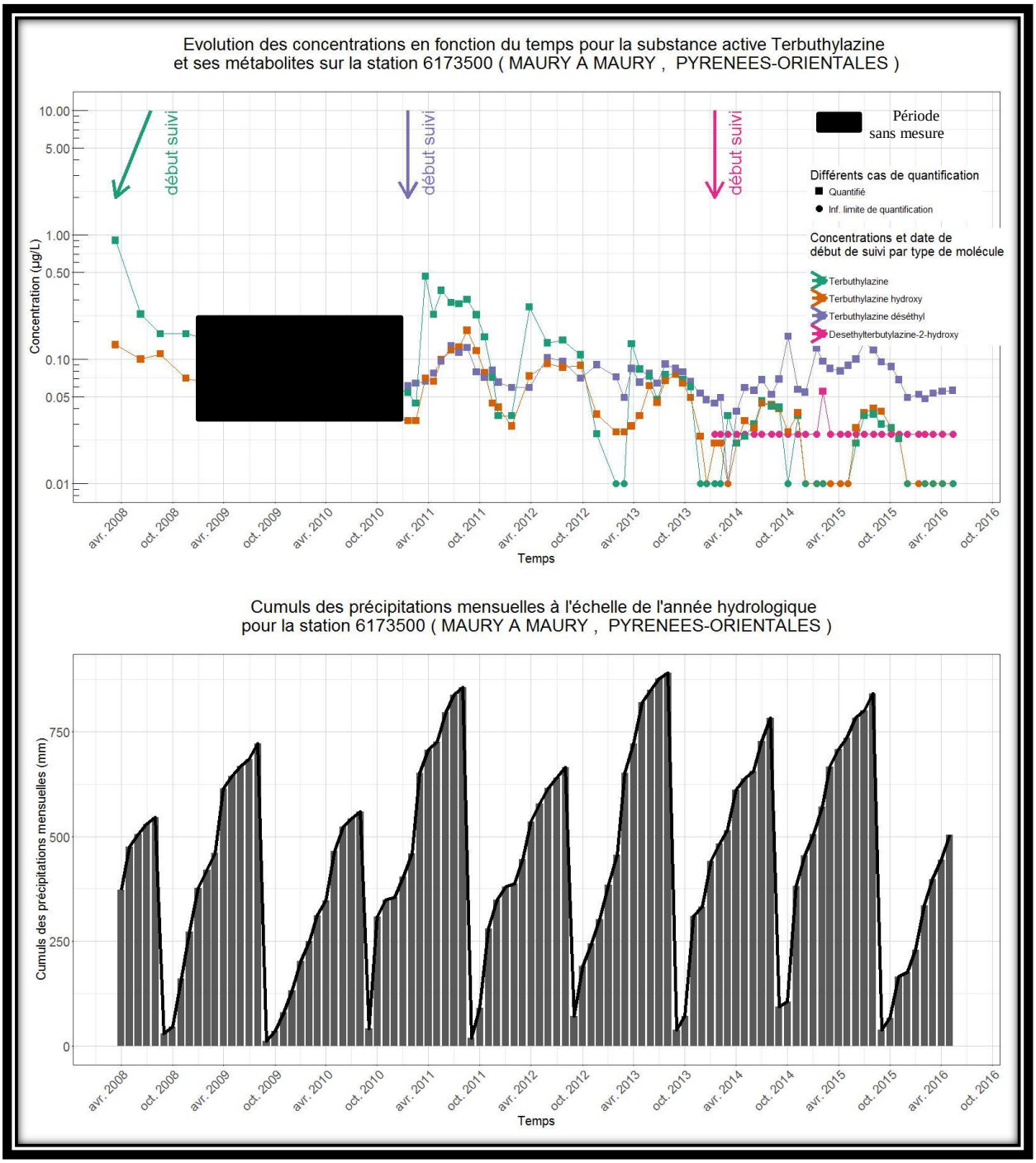
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6190700 (BERANGE A CANDILLARGUES 2 , HERAULT)



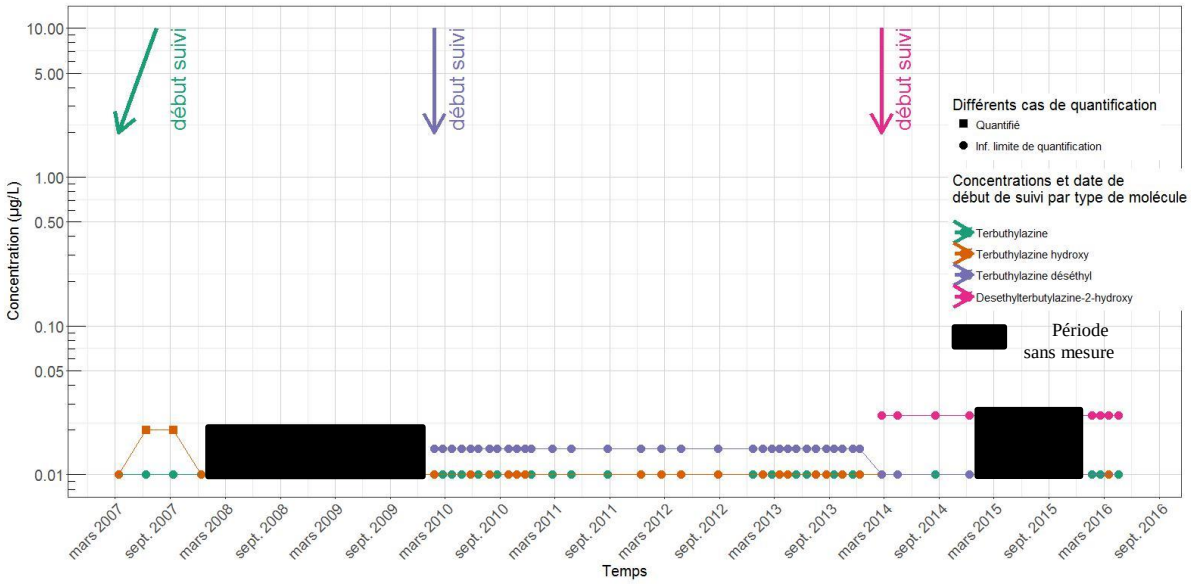
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6190700 (BERANGE A CANDILLARGUES 2 , HERAULT)



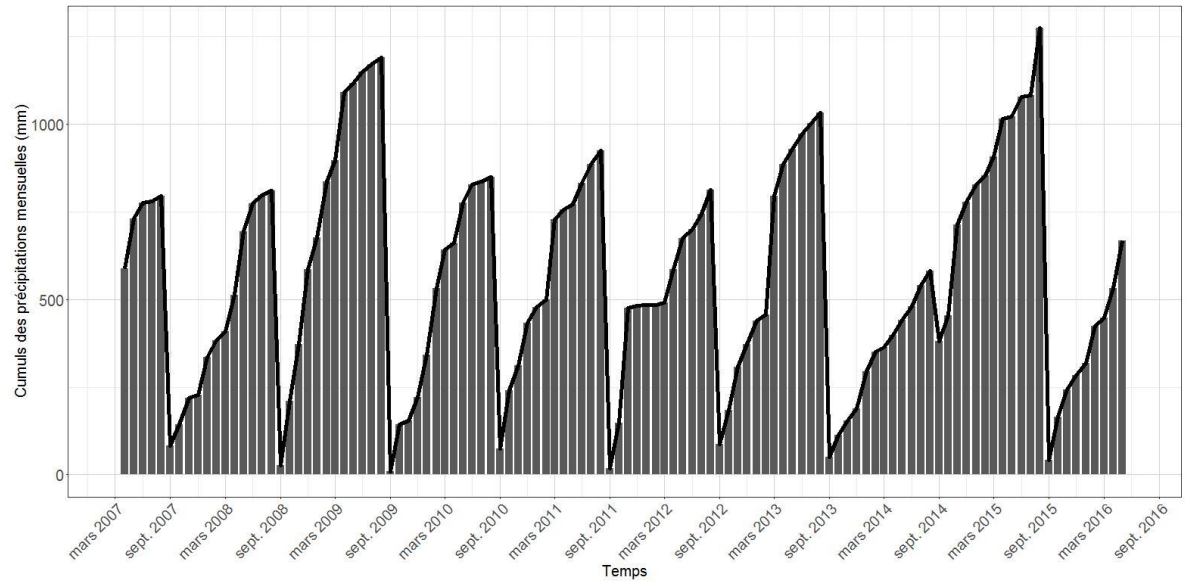
Groupe D


Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6173500 (MAURY A MAURY , PYRENEES-ORIENTALES)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
début suivi
Période
sans mesure
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine hydroxy
Terbuthylazine déséthyl
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
avr. 2008
oct. 2008
avr. 2009
oct. 2009
avr. 2010
oct. 2010
avr. 2011
oct. 2011
avr. 2012
oct. 2012
avr. 2013
oct. 2013
avr. 2014
oct. 2014
avr. 2015
oct. 2015
avr. 2016
oct. 2016
Temps
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6173500 (MAURY A MAURY , PYRENEES-ORIENTALES)
Cumuls des précipitations mensuelles (mm)
750
500
250
0
avr. 2008
oct. 2008
avr. 2009
oct. 2009
avr. 2010
oct. 2010
avr. 2011
oct. 2011
avr. 2012
oct. 2012
avr. 2013
oct. 2013
avr. 2014
oct. 2014
avr. 2015
oct. 2015
avr. 2016
oct. 2016
Temps

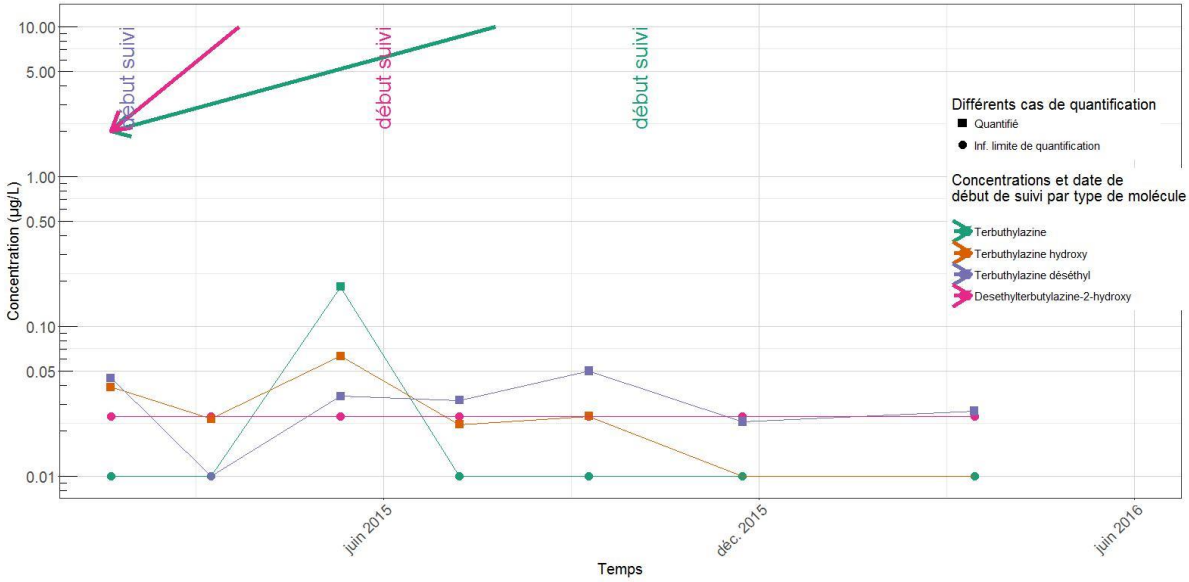
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6188785 (LEZ A PRADES-LE-LEZ 3 , HERAULT)



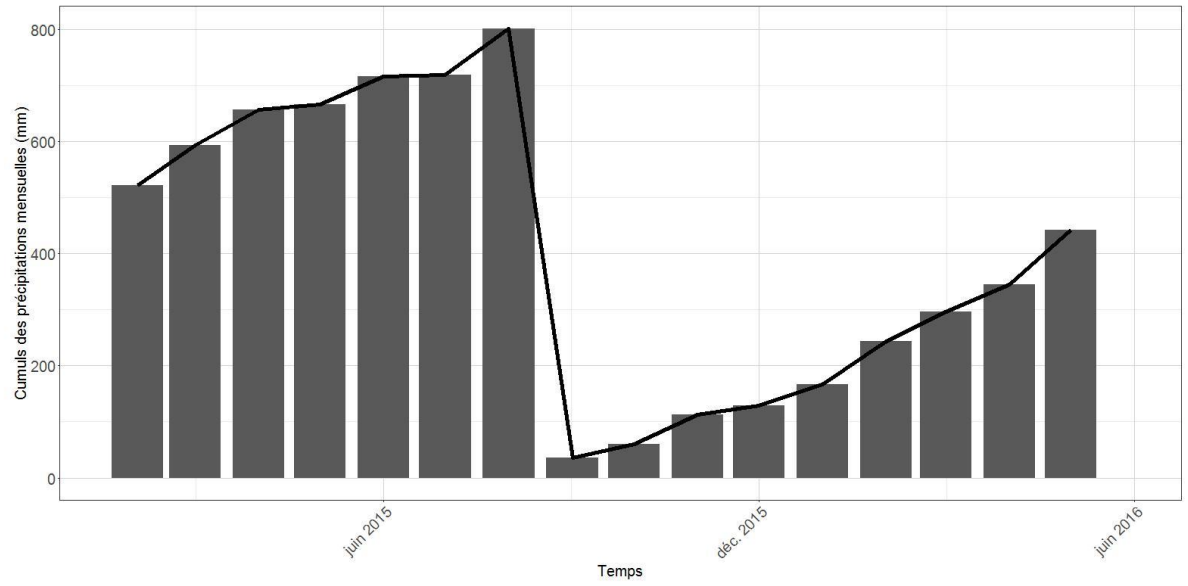
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6188785 (LEZ A PRADES-LE-LEZ 3 , HERAULT)



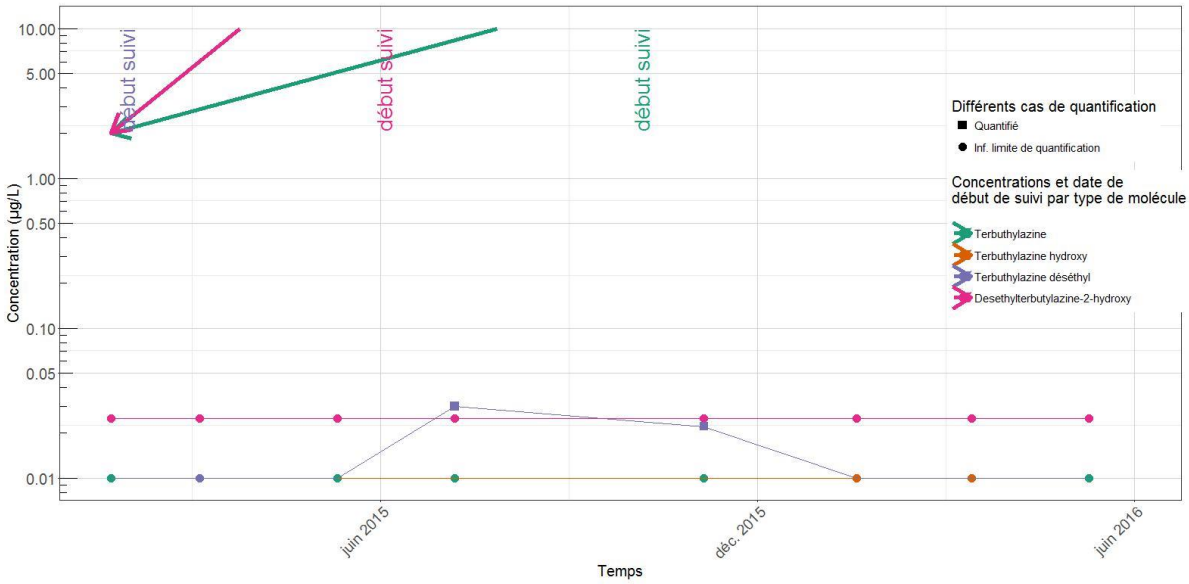
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6181150 (OGNON A OLONZAC 3 , HERAULT)



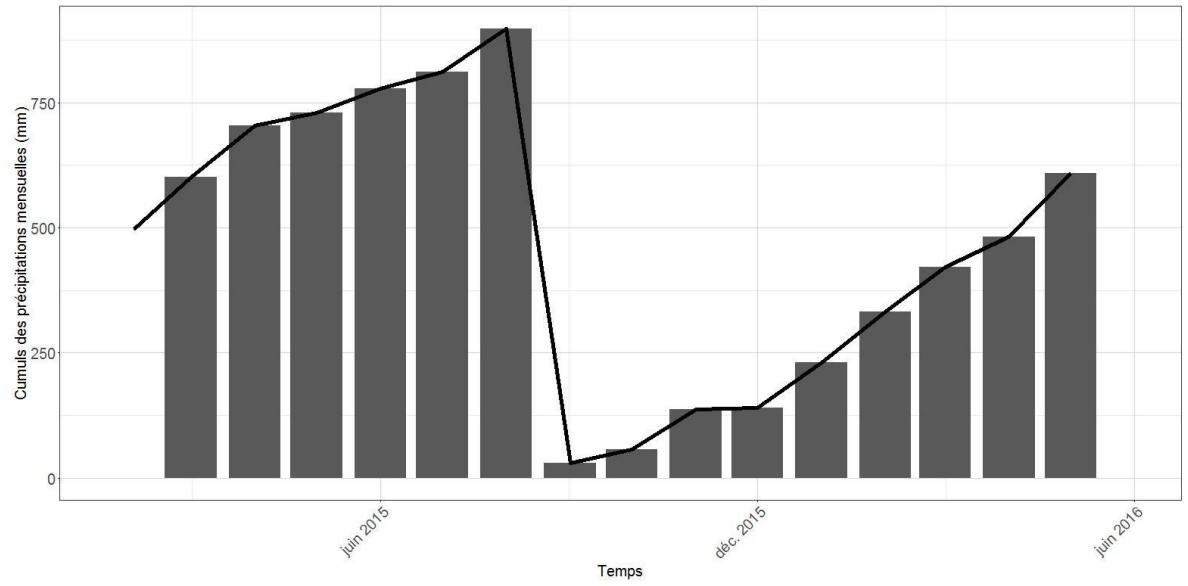
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6181150 (OGNON A OLONZAC 3 , HERAULT)



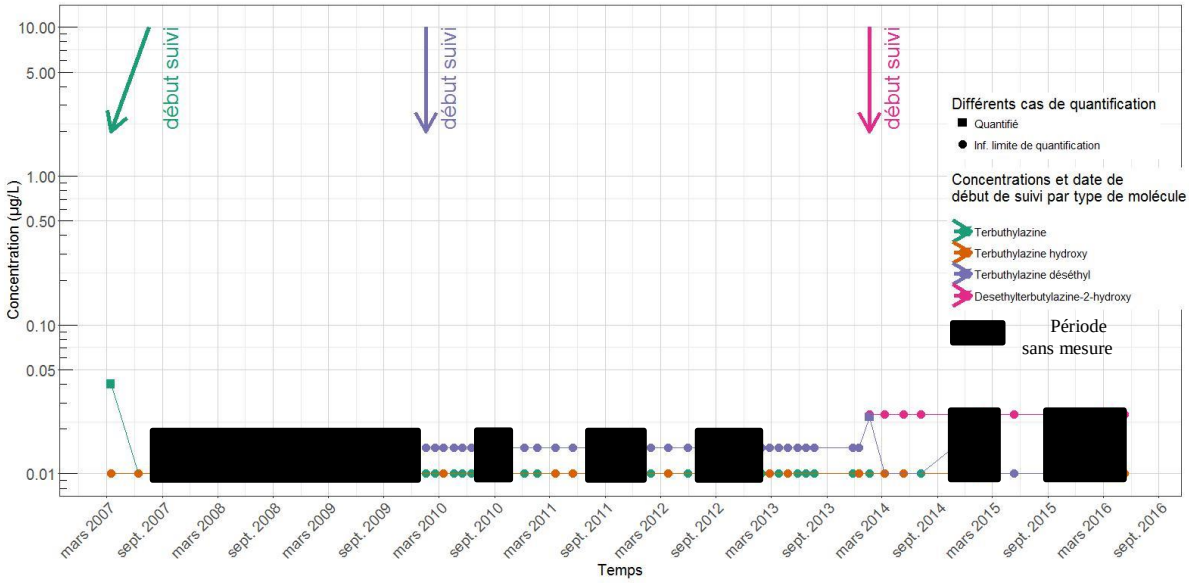
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6179200 (CLAMOUS A BOUILHONNAC , AUDE)



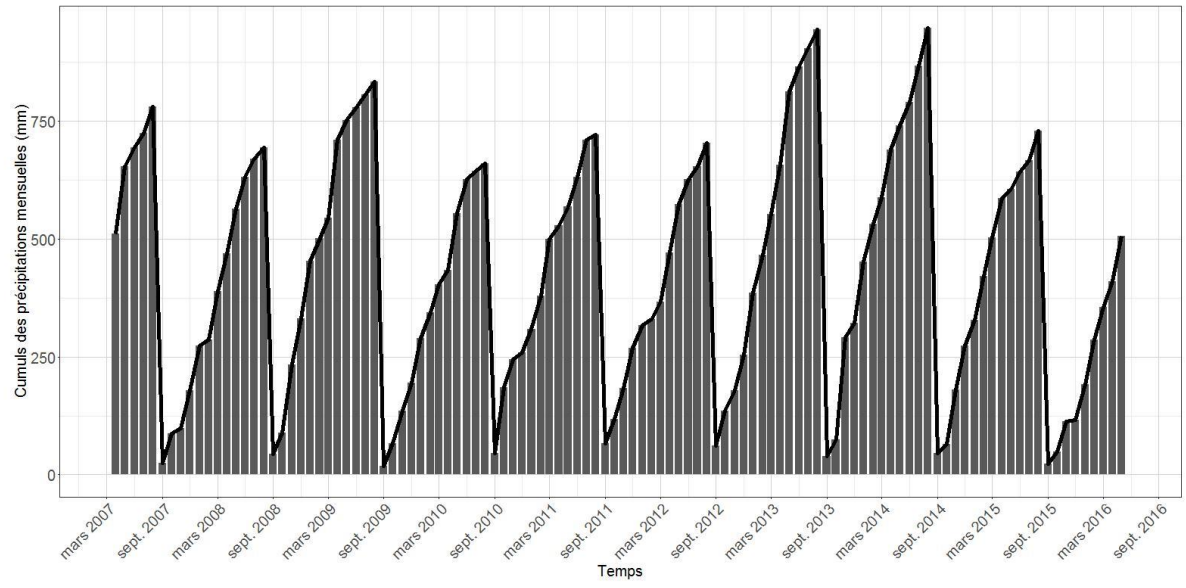
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6179200 (CLAMOUS A BOUILHONNAC , AUDE)



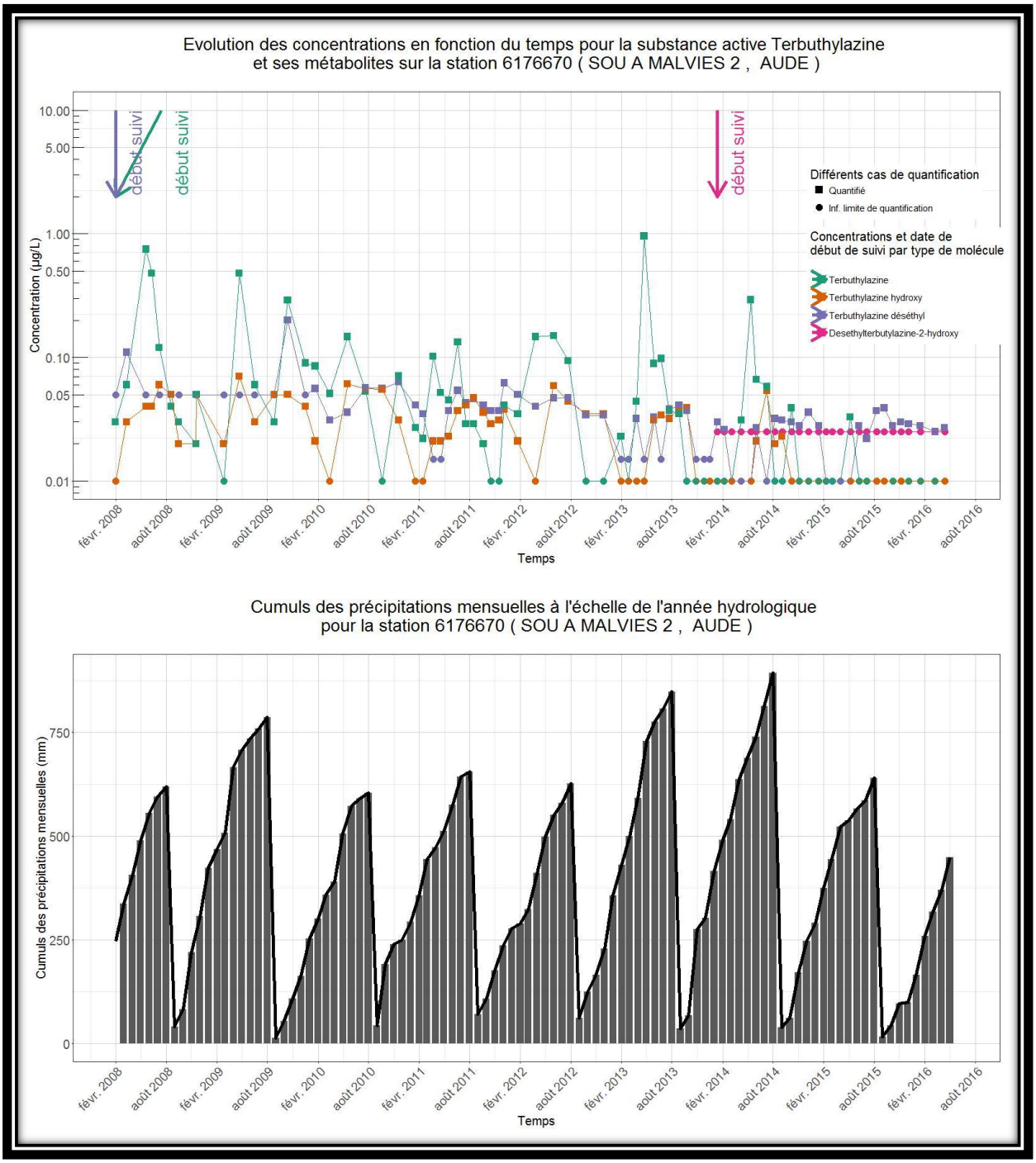
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6177988 (TRAPEL A VILLEMOUSTAUSSOU , AUDE)



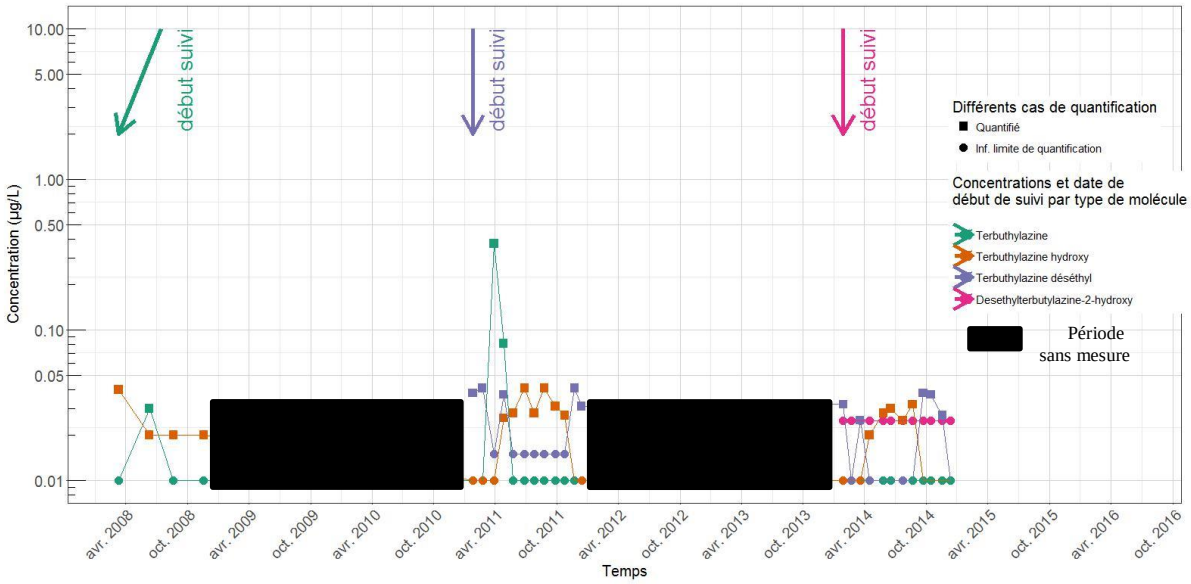
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6177988 (TRAPEL A VILLEMOUSTAUSSOU , AUDE)



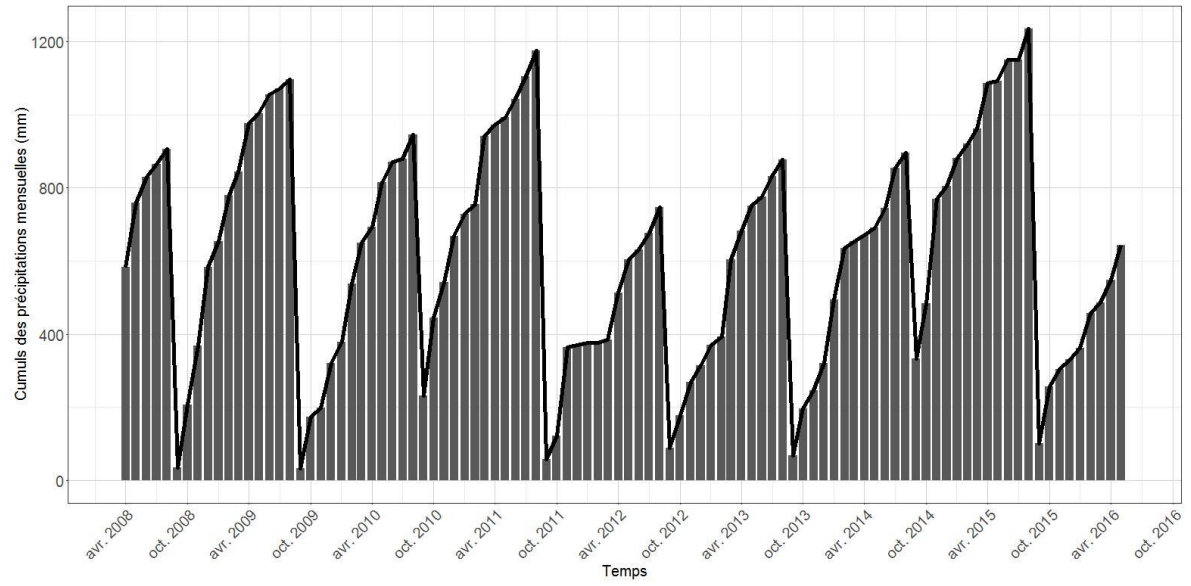
Groupe E


Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6176670 (SOU A MALVIES 2 , AUDE)
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
début suivi
début suivi
début suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine hydroxy
Terbuthylazine déséthyl
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
févr. 2008
août 2008
févr. 2009
août 2009
févr. 2010
août 2010
févr. 2011
août 2011
févr. 2012
août 2012
févr. 2013
août 2013
févr. 2014
août 2014
févr. 2015
août 2015
févr. 2016
août 2016
Temps
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6176670 (SOU A MALVIES 2 , AUDE)
Cumuls des précipitations mensuelles (mm)
750
500
250
0
Temps

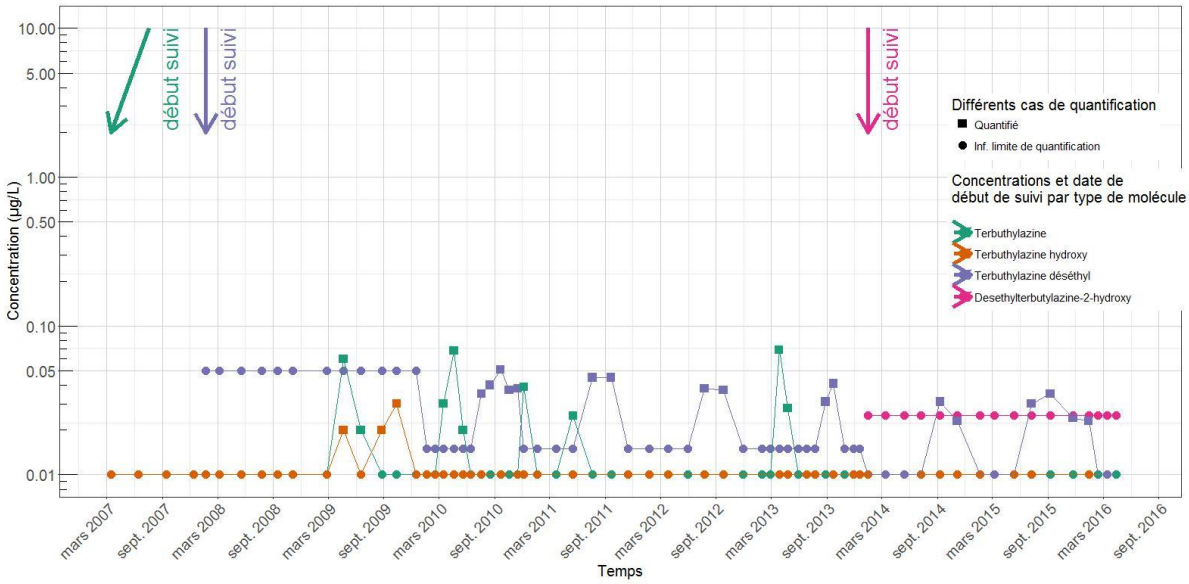
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6178025 (CRIEULON A ORTHOUX-SERIGNAC-QUILHAN , GARD)



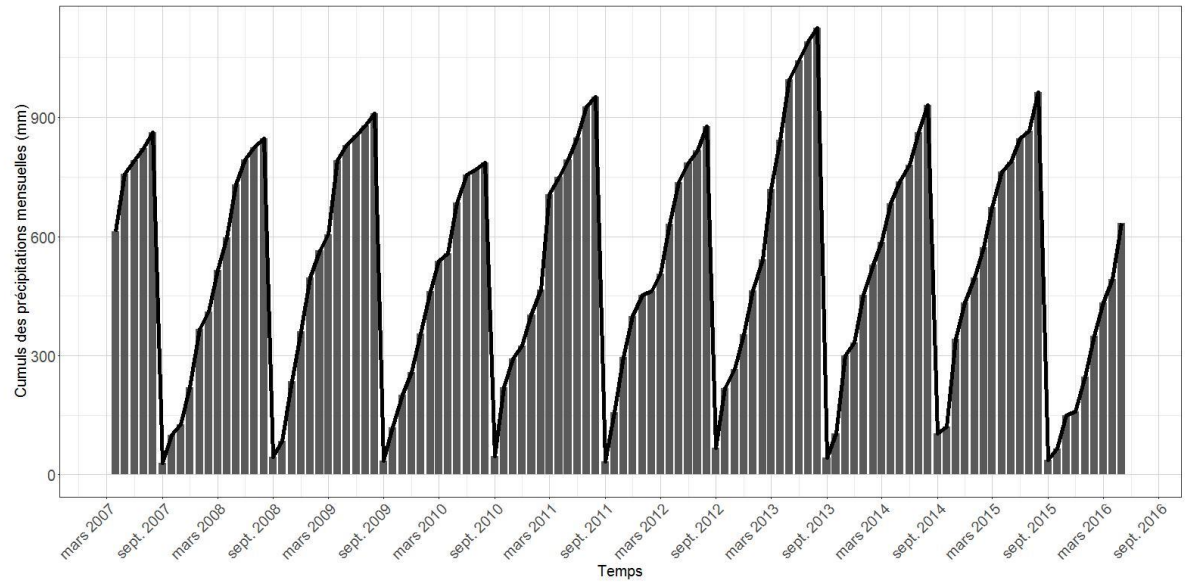
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6178025 (CRIEULON A ORTHOUX-SERIGNAC-QUILHAN , GARD)



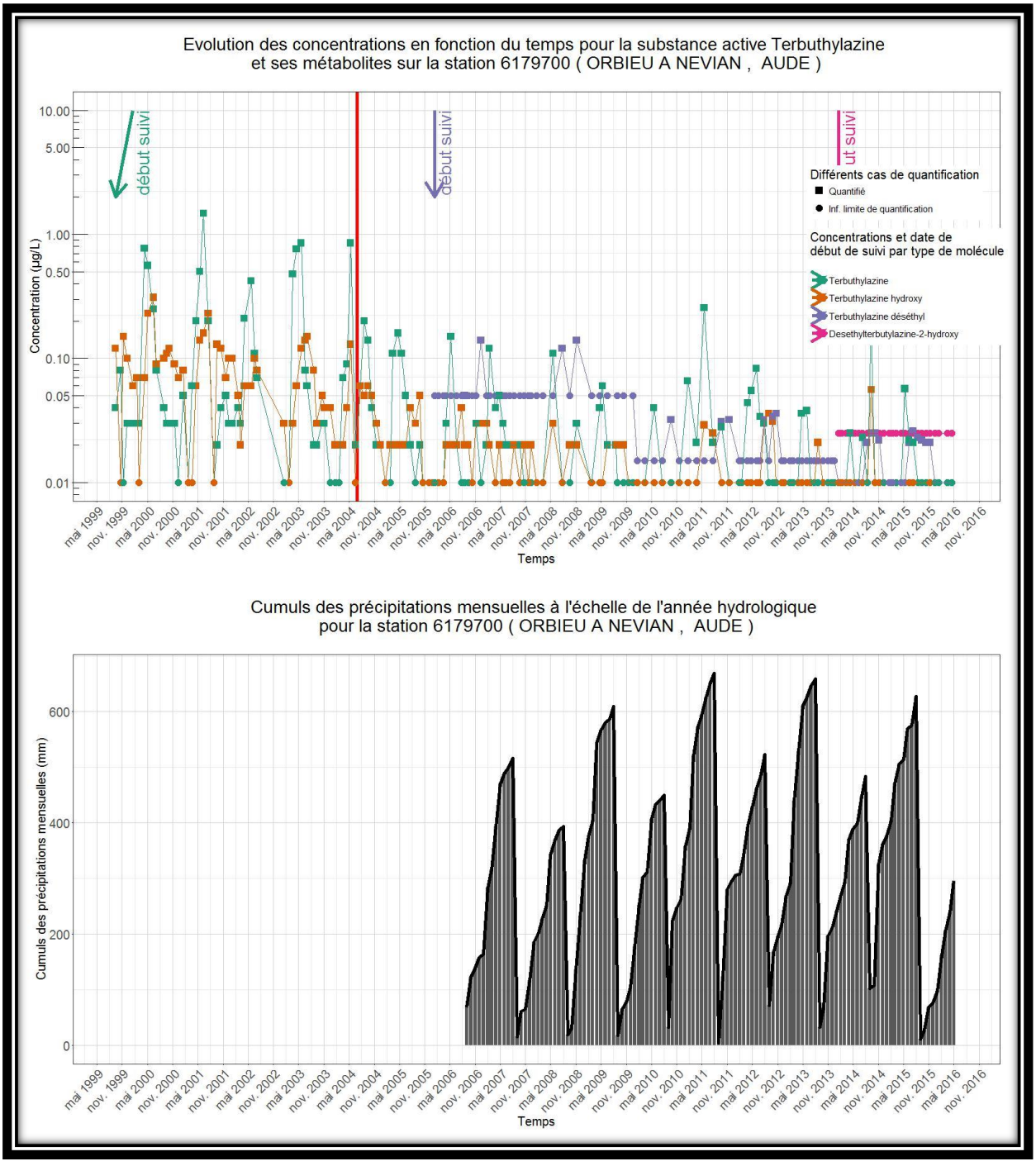
Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6179550 (ARGENT DOUBLE A AZILLE , AUDE)



Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6179550 (ARGENT DOUBLE A AZILLE , AUDE)



Groupe F


Evolution des concentrations en fonction du temps pour la substance active Terbuthylazine
et ses métabolites sur la station 6179700 (ORBIEU A NEVIAN , AUDE)
début suivi
début suivi
fin suivi
Différents cas de quantification
Quantifié
Inf. limite de quantification
Concentrations et date de
début de suivi par type de molécule
Terbuthylazine
Terbuthylazine hydroxy
Terbuthylazine déséthyl
Desethylterbutylazine-2-hydroxy
Concentration (µg/L)
10.00
5.00
1.00
0.50
0.10
0.05
0.01
Temps
Cumuls des précipitations mensuelles à l'échelle de l'année hydrologique
pour la station 6179700 (ORBIEU A NEVIAN , AUDE)
Cumuls des précipitations mensuelles (mm)
600
400
200
0
Temps