

Origine des contaminations récurrentes de pesticides interdits. Synthèse de l'étude

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. Synthèse de l'étude. [Rapport de recherche] irstea. 2017, pp.6. hal-02607061

HAL Id: hal-02607061
https://hal.inrae.fr/hal-02607061

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.

Origine des contaminations récurrentes de pesticides interdits – Synthèse de l'étude

Adoir E., Carluer N., Gouy V., Margoum C., Le Hénaff G.

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).

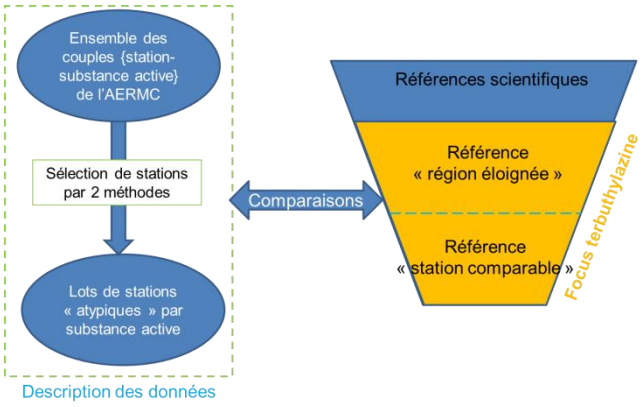


Figure 1 : Schéma de la démarche méthodologique pour l'analyse des données

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 (voir Figure 2 pour le diuron).

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.

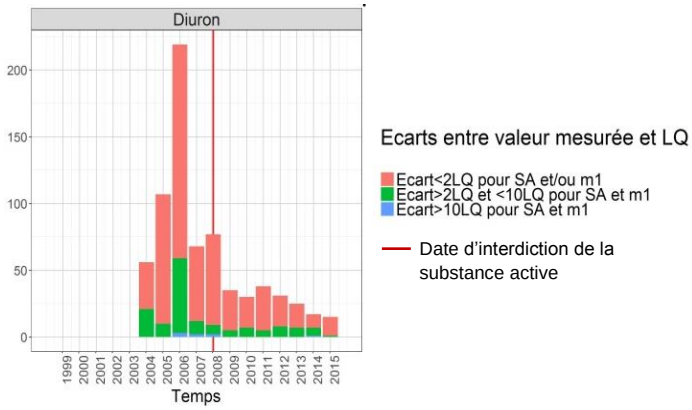


Figure 2 : Nombre de ratios "métabolite/substance active" calculés au cours du temps pour le diuron

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 3) des couples {station-substance active} identifiés comme « atypiques » est cohérente avec celle déjà observée lors de la première analyse présentée en 2015.

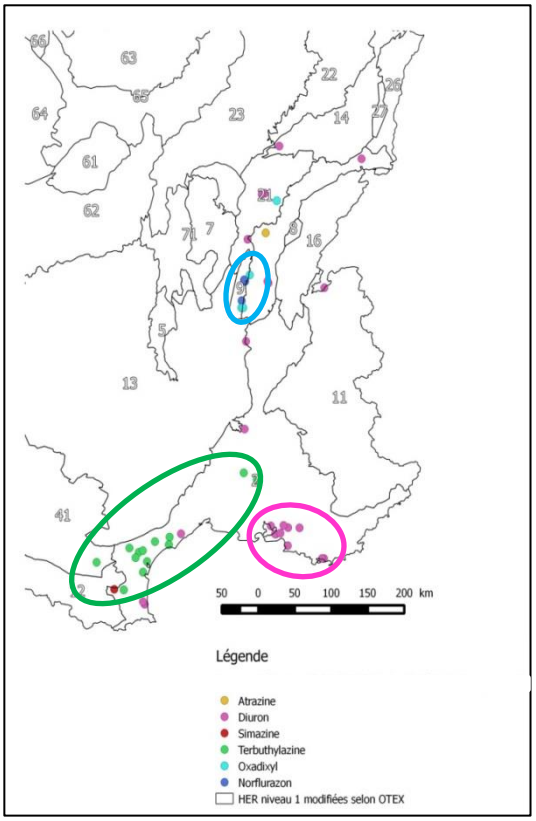


Figure 3 : Répartition géographique des couples {station-substance active} identifiés comme « atypiques »

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 :

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 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. La Figure 4, comparant les deux stations mitoyennes THONGUE A ST-THIBERY et PEYNE A PEZENAS, appartenant au même groupe de stations homogènes, illustre le cas de tendances complètement opposées.

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 (contexte hydrogéologique, 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 ».

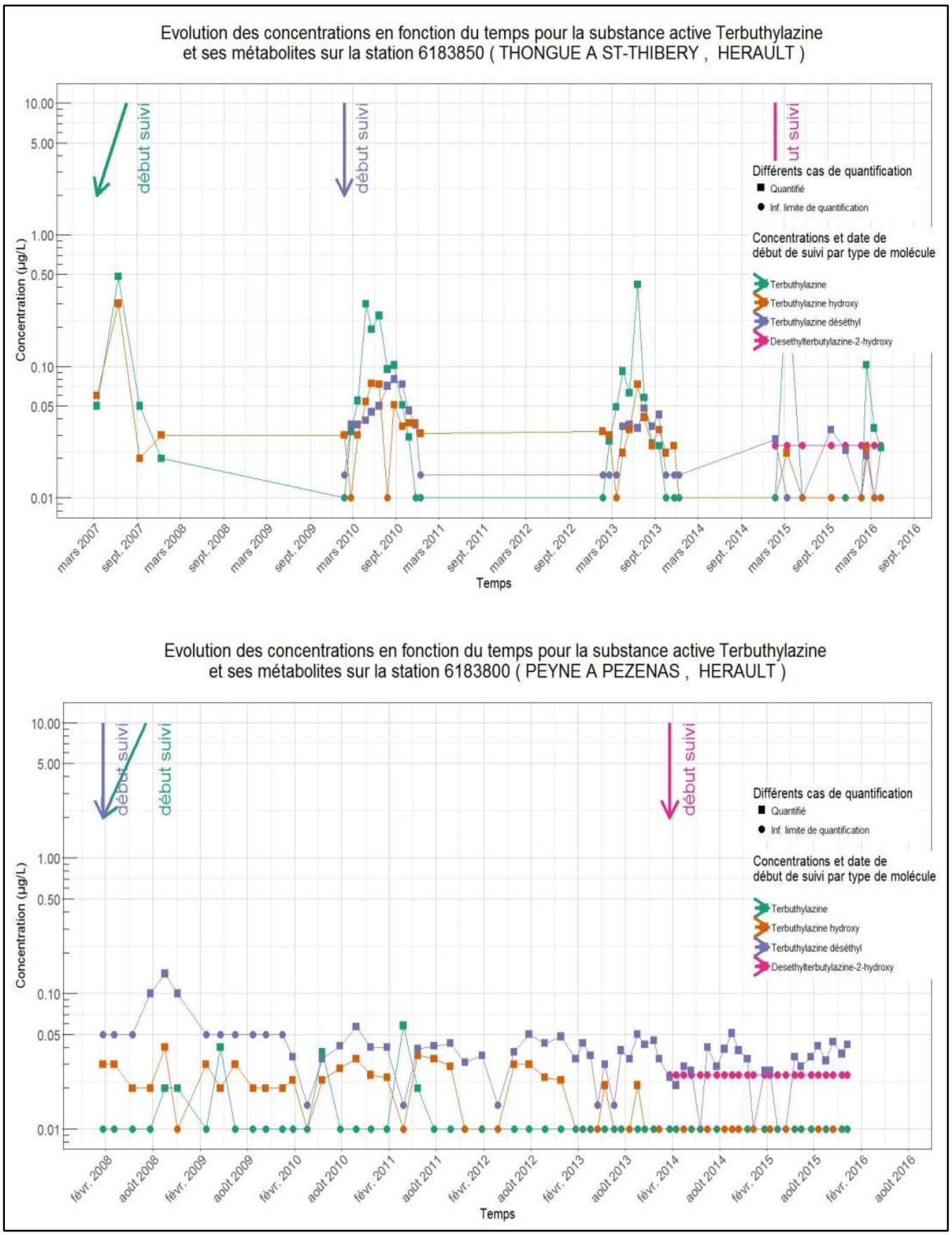


Figure 4 : Comparaison des chroniques de concentration en terbuthylazine pour deux stations mitoyennes appartenant au même groupe de stations homogènes

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.

irstea
www.irstea.fr

Contacts scientifiques

Nadia Carluer – nadia.carluer@irstea.fr
Véronique Gouy – veronique.gouy@irstea.fr
UR Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions
Equipe Pollutions Diffuses Agricoles
Irstea – Centre de Lyon
5 rue de la Doua, BP 32108, Villeurbanne Cedex
tél. +33(0)4 72 20 87 87

agence de l'eau RHÔNE MÉDITERRANÉE CORSE établissement public de l'État

Etude réalisée avec le soutien de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse

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