

Ecodynamique des contaminants dans les zones tampons humides artificielles (ZHTA) en milieu agricole

Jérémie D. Lebrun^{1,2*}, Lénéïck Rouillac¹, Younès El Yagoubi¹, Sophie Ayrault^{2,3}, Cédric Chaumont^{1,2}, Julien Tournebize^{1,2}

¹ Irstea, UR HBAN – Equipes Chimie et Artemhys, CS 10030, 92761 Antony cedex

² Fédération de recherche FIRE, FR-3020, 75005 Paris.

³ LSCE, CEA/CNRS/UVSQ, Université Paris Saclay, 91198 Gif-sur-Yvette

* jeremie.lebrun@irstea.fr

Résumé

Cette action a pour objectif de caractériser et quantifier les flux entrants et sortants en contaminants (métaux et pesticides) dans les ZHTA. A ces fins, un screening exploratoire de la contamination métallique du site pilote de Rampillon – ZHTA d'un bassin versant agricole drainé – a été réalisé lors de campagnes annuelles d'échantillonnages ponctuels d'eau et de sédiments. Afin de mieux caractériser la signature métallique du site, et notamment la dynamique et spéciation des métaux, des dispositifs intégrateurs ont également été déployés en entrée/sortie : utilisation de trappes pour collecter les matières en suspension et d'échantillonneurs passifs pour les flux de métaux dissous labiles, ainsi qu'une exposition continue de biofilms et gammars. Le site est instrumenté de manière à suivre en continu les pesticides circulants dans l'eau. Afin de mieux comprendre leur dynamique dans les zones tampons et le rôle du biote dans les processus d'abattement de ces contaminants organiques, une méthode d'extraction multi-résidus est en cours de développement sur différentes matrices environnementales (sédiments, biofilms...).

Concernant les métaux, les niveaux de contamination dans les fractions dissoute et particulaire du site de Rampillon suggèrent un faible apport des métaux dû aux activités agricoles. Néanmoins, l'utilisation de matrice (sédiment) et de dispositifs intégrateurs (trappes à MES et DGT) montre que la dynamique des métaux à l'interface eau-biosphère est modifiée au sein de la ZHTA du fait d'un changement de leur spéciation dans la fraction dissoute. Concernant les pesticides, la méthode actuellement développée sur des sédiments dopés permet de détecter simultanément plusieurs pesticides présentant des caractéristiques contrastées en termes d'hydrophobicité. A terme, l'amélioration des connaissances sur le devenir des contaminants métalliques et organiques et leur accumulation potentielle dans les différents compartiments de ces milieux artificiels devrait permettre de proposer des actions pour optimiser l'efficacité épuratoire des ZHTA.

Introduction :

Les zones tampons humides artificielles (ZHTA) sont conçues de manière à reproduire des fonctionnalités épuratoires naturelles pour diminuer les concentrations en contaminants issus des eaux de ruissellement et/ou de drainage agricole voire des retombées atmosphériques (Tournebize *et al.*, 2014). L'action a pour objectif général d'investiguer l'écodynamique des contaminants piégés dans les zones tampons humides artificielles (ZHTA) situées dans divers types de bassins versants. Il s'agit notamment d'évaluer leur efficacité épuratoire moyenne par comparaison des flux de contaminants entre l'entrée et la sortie de ces écosystèmes artificiels. Cette action repose sur la mise en œuvre de suivis de niveaux de

contamination (eaux, sédiments, phase particulaire, échantillonneurs passifs, dépôts atmosphériques...) dans différents contextes hydrologiques. A long terme, ces travaux ont vocation à optimiser la gestion des zones humides pour une meilleure efficacité d'abattement de différents types de contaminants et ainsi, de promouvoir une gestion durable des milieux naturels récepteurs (cours d'eau, aquifères).

Dans un premier temps, les travaux se sont focalisés sur les contaminants métalliques pour lesquels très peu d'information sont disponibles concernant leur transfert et leurs flux dans les milieux aquatiques, en particulier en contexte agricole. Dans un second temps, les travaux ont été élargis aux pesticides afin de caractériser leur dynamique en zone humide à l'interface chimie-biologie.

Bilan des travaux de 2017 et perspectives :

1. Ecodynamique des métaux dans la ZHTA de Rampillon

1.1. Méthodologie

Au printemps 2015, une campagne d'échantillonnage avait été réalisée sur le site pilote de Rampillon : ZHTA se trouvant dans un bassin versant agricole drainé. Durant une période de 2 mois et demi (avril-mai : période d'épandage avec faible débit/drainage), des échantillons ponctuels d'eau et de sédiments ont été collectés tous les 15 jours en entrée et en sortie de la ZHTA, mais également dans le ru récoltant les eaux de drainage et alimentant cette zone artificielle, pour la détermination des concentrations totales, dissoutes ($< 0,45 \mu\text{m}$) et particulaires (matières en suspension : MES ponctuels) en éléments tels que As, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb et Zn et la mesure de divers paramètres physicochimiques (pH, conductivité, température, ...). Afin de mieux caractériser la signature métallique du site, et notamment la dynamique et spéciation des métaux, des dispositifs intégrateurs avait également été déployés en entrée et en sortie de la ZHTA : utilisation de trappes pour collecter les matières en suspension (MES trappées) et d'échantillonneurs passifs (DGT, fraction labile). Ils ont été laissés en place de façon continue avec un renouvellement des dispositifs tous les 15 jours.

1.2. Suivi des métaux dans la phase dissoute et particulaire

Pour rappel, l'exploitation des données de la campagne d'échantillonnage de 2015 avait permis d'établir les niveaux de contamination de base du site de Rampillon et les flux entrants et sortants en métaux dans la colonne d'eau. Nous avons conclu que les concentrations des métaux dans la phase dissoute de la ZHTA sont faibles en regard des normes de qualité environnementale (Directive 2013/39/UE, 2013). De même, les niveaux des métaux dans la phase particulaire sont proches des milieux naturels, suggérant un faible apport des métaux dû aux activités agricoles (Meybeck *et al.*, 2007). Par ailleurs, aucun abattement significatif n'a été observé en sortie de la ZHTA pour les métaux échantillonnés ponctuellement dans les phases dissoute et particulaire dans un contexte de faible débit/drainage (Rapport PIREN 2016). En 2017, l'exploitation des données issues de matrices et de dispositifs intégrateurs (sédiments, trappes à MES, échantillonneur passif par DGT) s'est poursuivie afin de conclure sur la dynamique des métaux et leur spéciation au sein de la ZHTA.

1.3. Devenir et spéciation des métaux

La détermination des concentrations métalliques dans les sédiments ont permis de cartographier la ZHTA et d'évaluer sa capacité à accumuler et à séquestrer les métaux. La Figure 1 montre que les sédiments sont plus chargés en métaux dans les zones aval de la ZHTA (excepté Mn). Ces résultats semblent indiquer que les MES suivent le cheminement de l'eau et sédimentent préférentiellement en zone terminale du site. Ceci est corroboré avec l'observation de MES trappées moins chargées en métaux en aval qu'en amont (données non montrées). En outre, l'analyse des DGTs indiqua que la fraction labile de certains métaux (Cd, Co, Cr, Mn et Ni), fraction potentiellement biodisponible pour les organismes vivants, diminue entre l'amont et l'exutoire de la zone artificielle (cf. exemple de la Figure 2), confirmant que la spéciation des métaux est modifiée au sein de la ZHTA de Rampillon. La diminution de la biodisponibilité des métaux à l'exutoire de la zone a été confirmée lors de travaux parallèles de bioaccumulation. En effet, les biofilms ont des teneurs en métaux bioaccumulés plus élevées en amont qu'en aval de la zone humide (Drouet, stage M2, 2015).

Ainsi, les travaux suivants auront pour objectif d'intégrer la variabilité temporelle dans la caractérisation des flux des métaux transitant dans la ZHTA et leur devenir dans les différents compartiments environnementaux afin d'établir des bilans de flux saisonniers en fonction de l'hydrologie de ce bassin drainé. Finalement, l'étude de ces flux dans des zones humides présentant une occupation des sols différente de Rampillon permettrait de comparer des situations contrastées en termes de type de pression chimique et d'intensité. Il s'agit à terme de proposer des actions pour favoriser la séquestration des métaux et ainsi l'efficacité épuratoire des ZHTA vis-à-vis de ces contaminants.

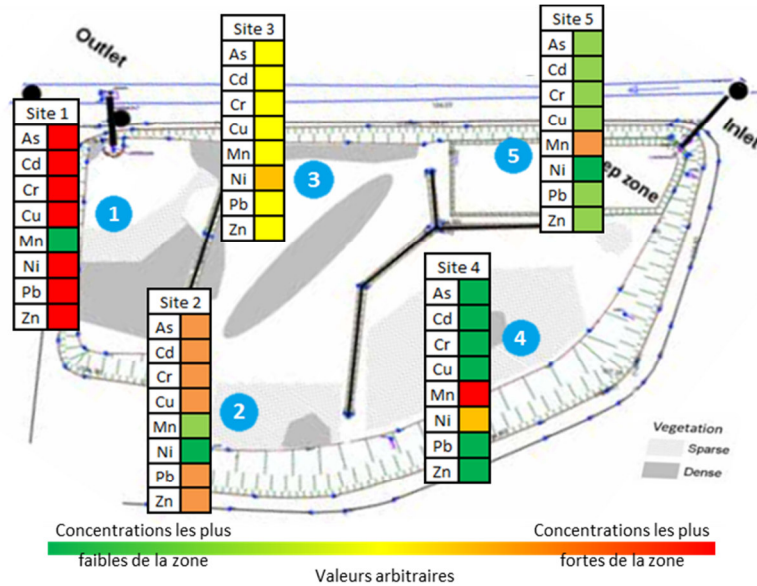


Figure 1. Dynamique spatiale des métaux dans les sédiments collectés sur le site pilote de Rampillon (Mars 2015). Le gradient de contamination est relatif aux concentrations mesurées dans la ZHTA.

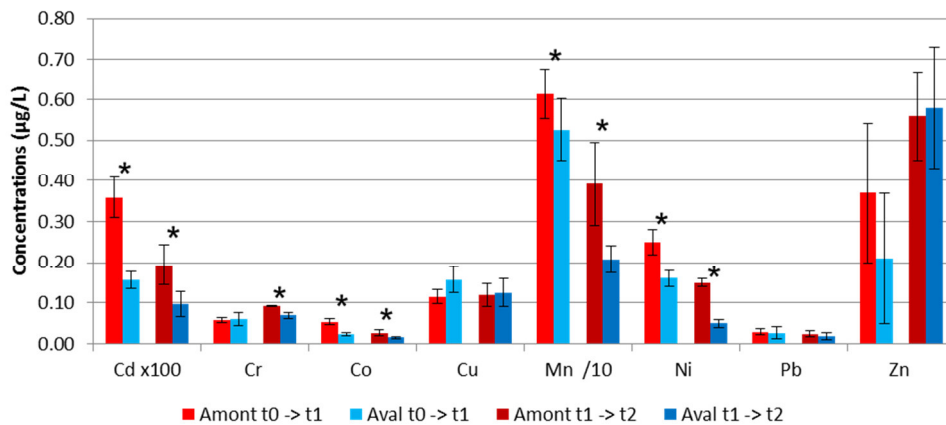


Figure 2. DGT-labile concentrations des métaux mesurés en amont et en aval de la ZHTA de Rampillon sur deux périodes de déploiements ($t_0 \rightarrow t_1$: 4 au 18 mars 2015 ; $t_1 \rightarrow t_2$: 18 mars au 1 avril 2015). * indique des différences significatives entre l'amont et l'aval.

2. Ecodynamique des pesticides dans la ZHTA de Rampillon

2.1. Extraction multi-résidus et application en ZHTA

En 2017, une grande partie des activités s'est focalisée sur le développement d'une méthode d'extraction basée sur une approche QuEChERS (*Quick, easy, Cheap, effective Rugged and Safe*) pour quantifier simultanément plusieurs pesticides issues d'échantillonnages *in situ*. En effet, cette procédure a été proposée pour extraire une large gamme de pesticides polaires et hydrophobes à partir de matrices végétales et animales (Anastassiades *et al.*, 2003). Ainsi, l'application de cette méthode optimisée à différentes matrices environnementales collectées en ZHTA offre des perspectives intéressantes pour comprendre l'écodynamique des pesticides dans ces zones artificielles et le rôle du biote dans les processus d'abattement de ces contaminants (i.e. biofilms). A ces fins, des prélèvements de sédiments et biofilms ont réalisés toutes les 3 semaines de Mars à Juillet 2017, en amont et aval de la ZHTA, afin de réaliser une première collection annuelle d'échantillons incluant une période d'épandage. Ces collectes se poursuivront en 2018.

2.2. Développement et validation de la méthode d'extraction : cas des sédiments

Dans un premier temps, les travaux ont consisté à optimiser les paramètres de la méthode instrumentale de chromatographie liquide, i.e. LC-MS/MS (choix éluant, source ESI,...) et dans un second temps, à valider l'efficacité de la méthode d'extraction par QuEChERS à partir de sédiments préalablement dopés avec des pesticides présentant des caractéristiques contrastées en terme d'hydrophobicité. Les premiers résultats montrent que la méthode développée permet de détecter 13 des 14 pesticides initialement ciblés (quinmerac, boscalid, bentazone, chloridazone, diflufenicanil, chlorpyrifos-E, chlortoluron, imidaclopride, epoxiconazole, mésoltrione, métazachlor, tébuconazole, isoproturon). Pour 50% des pesticides testés, une limite de détection instrumentale de 1 µg/L a été obtenue permettant leur détection à des concentrations de 10 µg/Kg de sédiments secs (El Yagoubi, stage M2, 2017). Actuellement, des travaux sont en cours afin d'optimiser la méthode d'extraction et ainsi, d'améliorer la sensibilité de l'analyse de ces pesticides.

Par la suite, il est prévu de quantifier les pesticides dans les sédiments collectés en 2017 et à venir en 2018 afin de réaliser un screening exploratoire de l'écodynamique des pesticides dans cette zone tampon. Ce screening s'appuiera sur l'instrumentation déjà en place sur le site qui permet un suivi continu des pesticides dans la colonne d'eau. A terme, il sera envisagé d'adapter cette méthode d'extraction à une autre matrice de type biotique (biofilms) afin de caractériser à la fois les transferts de pesticides vers le biote et le rôle du biote dans l'abattement des pesticides au sein de la zone humide.

Bibliographie

- Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 86, 412-431.
- Directive 2013/39/UE. 2013. Directive of the European Parliament and the Council of the European Union for environmental quality standards in the field of water policy (WFD). Official Journal of European Communities <http://eur-lex.europa.eu/>.
- Drouet A. 2015. Rapport de stage M2 : Ecodynamique et biodisponibilité des contaminants métalliques dans la zone tampon humide artificielle de Rampillon. 54 pp.
- El Yagoubi Y. 2017. Rapport de stage M2 : Développement d'une méthode d'extraction multiple de pesticides dans différentes matrices environnementales et application en zone tampon humide artificielle
- Meybeck M, Lestel L, Bonté P, Moilleron R, Colin JL, Rousselot O, Hervé D, de Pontevès C, Grosbois C, Thévenot DR. 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Sci. Total Environ.* 375, 204-231.
- Tournebize J, Chaumont C, Fesneau C, Guenne A, Vincent B, Garnier J, Mander U. 2014. Long-term nitrate removal in a buffering pond-reservoir system receiving water from an agricultural drained catchment. *Ecol. Eng.*