

# **Etude du comportement de produits phytosanitaires à l'échelle d'un bassin versant de l'Orgeval : mise en évidence de la rétention au cours du transfert en zone boisée.**

**Hélène Blanchoud** (LHE- EPHE, Paris, CEREVERE- ENPC, Champs sur Marne)

**Marc Chevreuil** (LHE-EPHE, Paris)

Un petit bassin versant de la Seine et Marne a été équipé afin de vérifier les capacités de rétention en produits phytosanitaires d'une zone boisée traversée par un petit cours d'eau. En effet, les possibilités d'augmentation du temps de transfert et le débordement pendant les crues permettant d'avoir une surface de contact importante avec des sols riches en matières organiques, laissent supposer que les zones riveraines sont capables de retenir certains produits phytosanitaires.

Nous présentons ici les résultats du suivi de l'année 1999. Nous estimerons le bilan de transfert de l'atrazine dans ce bassin versant ainsi que les capacités de rétention de la zone riparienne en fonction des différentes conditions hydrologiques. Enfin, nous essayerons de voir quels sont les éléments à prendre en compte pour passer ensuite à l'étape de la modélisation.

## **1. Méthodes d'échantillonnage.**

Le suivi de notre étude est réalisé sur le bassin versant de l'Orgeval. Ce site expérimental a été choisi pour sa configuration emboîtée ; la partie amont est entièrement agricole et les parcelles sont drainées alors que la partie aval du bassin versant est constituée d'une zone boisée. Ainsi, le bilan global de l'impact d'une zone très riche en matières organiques est facilité par l'absence d'apports transversaux. Ceci a été vérifié par le suivi de la qualité d'un cours d'eau de référence. Ce petit bassin versant, situé à proximité de la zone d'étude, est entièrement forestier et ne subit aucun apport agricole. Les échantillons ponctuels prélevés dans ce cours d'eau n'ont jamais révélé de trace de triazines.

Au cours de l'étude de novembre 1998 à mai 1999, nous avons effectué avec le CEMAGREF des prélèvements intégrés à deux stations de mesure : le premier point de prélèvement est situé à l'amont du cours d'eau, à la sortie du réseau de drainage agricole du bassin versant ; le deuxième est positionné à 1,2 km à l'aval du premier point, après la traversée d'une zone entièrement forestière. La fréquence des prélèvements est régie par le débit et les échantillons sont intégrés. Si le débit est trop faible (volume journalier inférieur à 1500 m<sup>3</sup>), un prélèvement journalier est effectué. Afin de comprendre plus précisément la répartition du transfert au cours d'une crue, un deuxième préleveur a été installé à l'amont. Celui ci prélève à pas de temps plus court les échantillons de crue. De novembre 1998 à janvier 1999, des périodes de gel nous ont empêchés d'obtenir un suivi régulier et les résultats ne seront pas présentés ici.

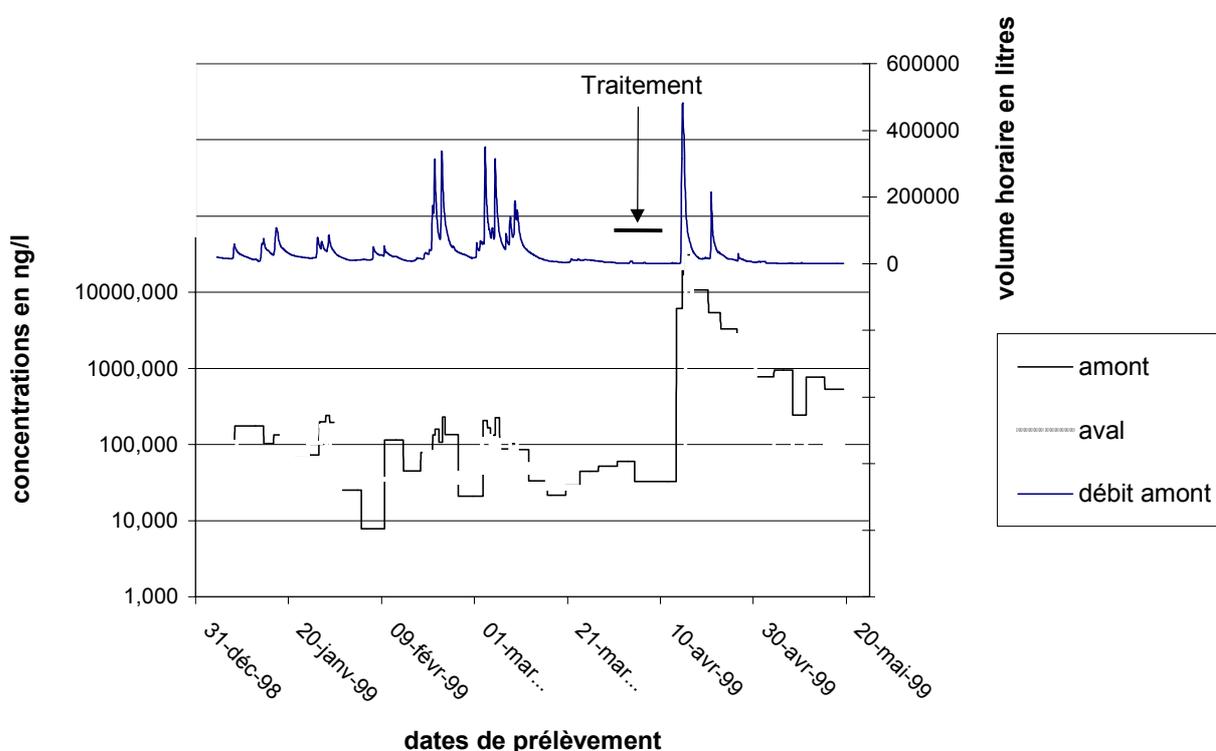
## **2. Suivi des concentrations**

Sur les 172 échantillons prélevés aux 2 stations, on a 78 % de détection pour la DEA et 83 % pour l'atrazine. L'évolution des concentrations en amont et en aval est présentée pour l'atrazine (figure 1) et la DEA (figure 3). L'hydrogramme de la station amont est indiqué simultanément afin de localiser les épisodes de crue.

Le profil des concentrations en atrazine en amont et en aval de la zone boisée est cohérent au regard de la période de traitement en atrazine. En effet, cet herbicide est employé en général en pré-

semis du maïs, c'est à dire en avril. Sa dose est limitée à 1000 g/ha et son utilisation est strictement limitée aux cultures de maïs et sorgho (ACTA, 1999).

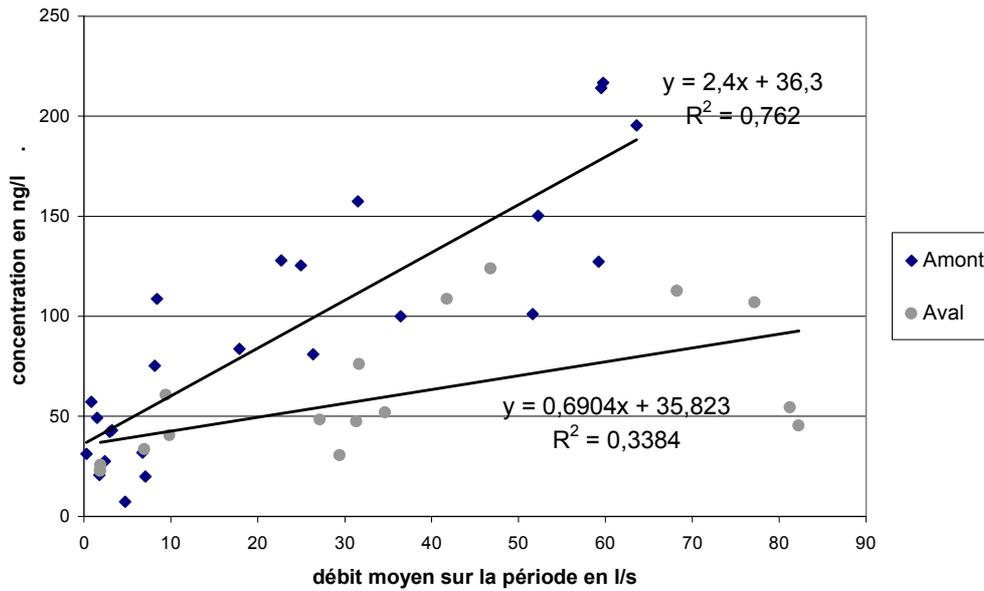
Nous pouvons constater que les concentrations en atrazine sont de l'ordre de 100 ng/l jusqu'en avril et les fluctuations semblent suivre celles du débit (figure 2). Puis, la concentration augmente rapidement en 15 jours pendant la première crue qui suit l'application d'atrazine avant de diminuer lentement. L'écoulement du cours d'eau s'interrompt avant que la concentration ne soit revenue à son niveau initial (environ 500 ng/l). La concentration est généralement supérieure à l'amont qu'à l'aval pendant la durée de l'étude. Cette répartition de l'atrazine au cours du temps est généralement observée dans les études menées à l'échelle du bassin versant (T. A. Albanis, 1992 ; Schottler *et al.*, 1994 ; Garmouma *et al.*, 1997). Cependant, sur un grand bassin versant, le pic printanier s'étale sur un à plusieurs mois et les concentrations observées sont plus faibles (Gruessner *et al.*, 1995). De plus, l'écoulement non permanent du tronçon que nous étudions ici permet également, lors de la cessation d'écoulement, la rétention des produits transférés par infiltration dans la zone boisée alors que les concentrations sont encore de 800 ng/l à l'amont.



**Figure 1** : Evolution des concentrations en atrazine à l'amont et à l'aval.

La représentation des concentrations en atrazine en fonction du débit montre une relation linéaire probable. A l'amont, le coefficient de corrélation est meilleur qu'à l'aval, montrant la complexité des mécanismes dans la zone forestière qui peuvent influencer le transfert de l'atrazine. La différence de pente entre l'amont et l'aval donne également une idée des cinétiques de transfert.

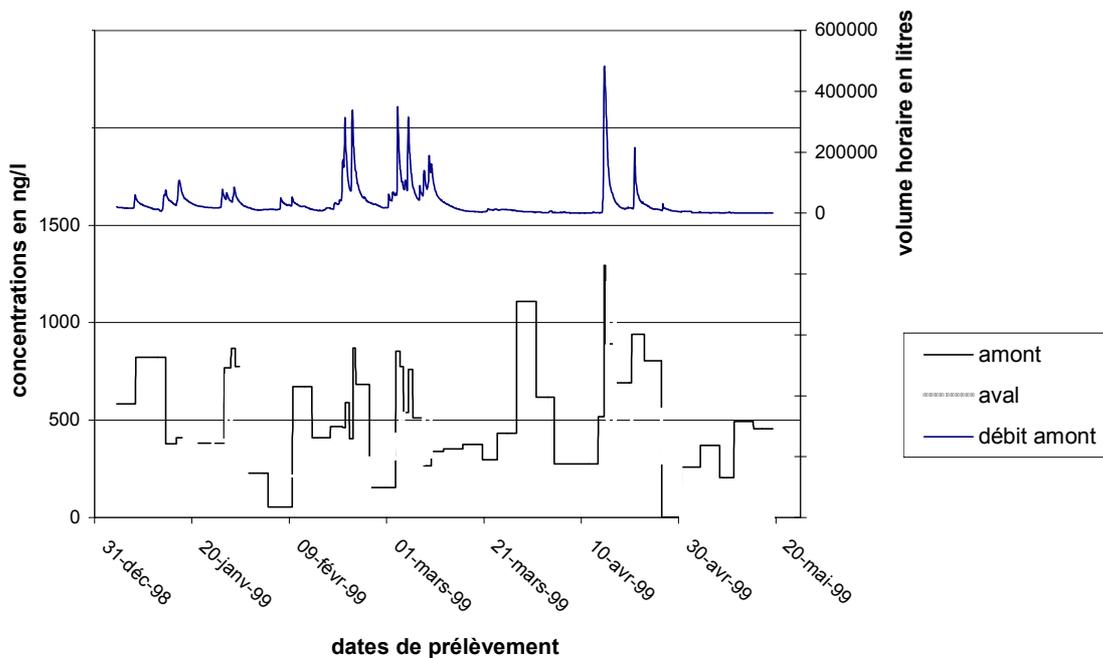
Le comportement de la DEA (dééthylatrazine) au cours du suivi n'est pas similaire à celui de l'atrazine (figure 3). Les concentrations restent relativement stables (445 ng/l en moyenne avec des valeurs extrêmes de la limite de détection à 1300 ng/l). Les concentrations mesurées supérieures à 1 µg/l restent ponctuelles. Sa provenance ne serait donc pas uniquement issue de la dégradation de l'atrazine appliquée cette année mais probablement des résidus des années précédentes. Comme l'atrazine, les concentrations à l'aval sont généralement plus faibles qu'à l'amont.



**Figure 2 :** Relation entre la concentration en atrazine et le débit moyen.

La figure 4 montre en effet que le transport de la DEA n'est pas autant conditionné par le débit que celui de l'atrazine. Ce produit de dégradation est principalement obtenu par la dégradation microbienne dans les sols et les sédiments (M.R. Burkart et D.W. Kolpin, 1993 ; McMahon P.B. *et al.*, 1992).

Ainsi, la DEA proviendrait principalement des écoulements de subsurface ou des apports de nappe, ce qui expliquerait la faible corrélation entre la concentration en DEA et le débit du cours d'eau.



**Figure 3 :** Evolution des concentrations en DEA à l'amont et à l'aval.

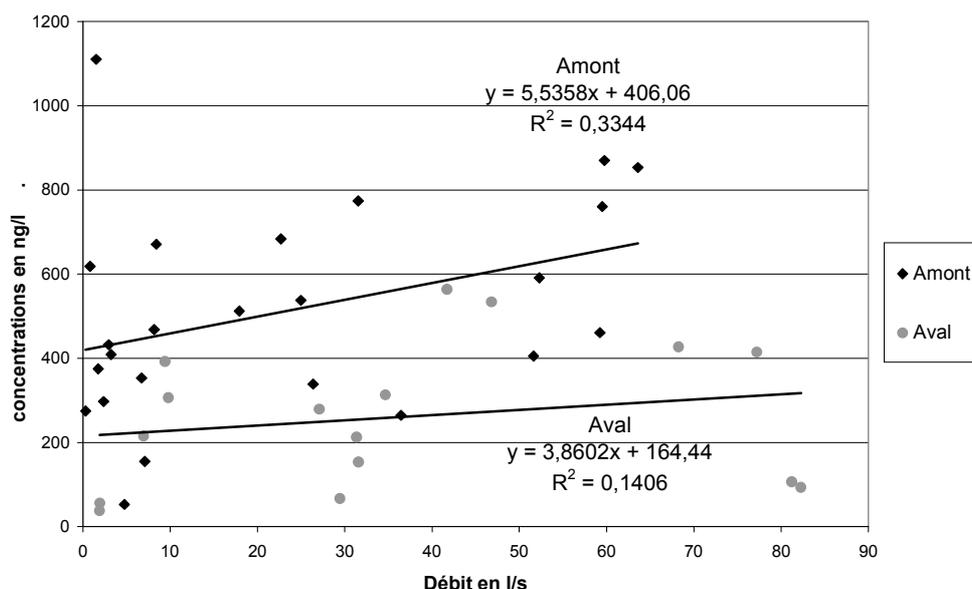


Figure 4 : Relation entre la concentration en DEA et le débit moyen.

### 3. Répartition temporelle des flux

Afin d'évaluer le bilan des quantités de produit transitant par le cours d'eau et la capacité de rétention de la zone forestière, nous avons estimé les flux entrant et sortant grâce aux mesures de débit en continu sur les 2 stations. La concentration de chaque échantillon est rapportée au volume d'eau écoulé au moment des prélèvements. A l'aval, le débitmètre n'a pas fonctionné du 14 mars au 6 avril. Afin de pouvoir comparer les résultats entre les 2 stations, cette période n'a pas été prise en compte à l'amont et à l'aval pour l'évaluation des capacités de rétention de la zone forestière. La perte d'information est cependant minime car cet incident est survenu pendant une période sèche avec des concentrations faibles en atrazine (flux amont calculé sur cette période < 0.05 % du flux total).

Nous pouvons ainsi constater, à partir du tableau 1, que la première crue (du 13 au 26 avril 1999) après le traitement en atrazine des parcelles agricoles est responsable de 97 % de l'exportation de l'atrazine mesurée dans le cours d'eau sur la période d'étude. Il y a donc bien un impact très important de la première pluie sur la qualité des eaux de surface vis à vis de l'atrazine. Les précipitations intenses et le réseau de drainage ont favorisé le transfert rapide de l'atrazine dans le cours d'eau. De plus, la taille du bassin versant explique la rapidité et l'intensité de la réponse. En effet, sur le bassin versant du Mélarchez voisin de notre site d'étude (superficie d'environ 7 km<sup>2</sup>), la concentration maximale en atrazine observée pendant le suivi effectué entre 1991 et 1993 est de 2,5 µg/l intégré sur 9 jours (Garmouma M. *et al.*, 1997), alors que nous avons mesuré plus de 10 µg/l sur plusieurs jours (superficie du bassin versant au point amont de 1,7 km<sup>2</sup>).

Tableau 1 : Répartition des flux amont et aval en % des quantités totales sur la période d'étude.

Période	Volume d'eau		Atrazine		DEA		DIA	
	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval
Février	34.3 %	34.0	1.0	0.7	<b>28.6</b>	<b>16.6</b>	19.6	0.0
Mars	40.4	34.6	1.4	1.4	<b>35.4</b>	<b>44.3</b>	11.2	<b>100.0</b>
1 – 12 avril	0.6	1.2	0.0	0.0	0.5	0.2	0.0	0.0
13 – 26 avril	22.9	26.7	<b>97.1</b>	<b>96.9</b>	<b>35.2</b>	<b>37.3</b>	<b>69.2</b>	0.0
27 – 30 avril	1.0	1.8	0.3	0.9	0.0	1.6	0.0	0.0
Mai	0.8	1.9	0.2	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0

La répartition des quantités de DEA dans le cours d'eau pendant l'étude indique que sa présence est régulière. Les faibles valeurs en avril et mai sont surtout dues au débit, et confirment les hypothèses précédentes sur sa provenance.

Le DIA (déisopropylatrazine), un autre produit de dégradation de l'atrazine, est détecté dans quelques échantillons (voir % de détection). Sa faible présence dans l'eau s'explique par sa durée de demi vie très courte. Les concentrations observées entre le 13 et le 26 avril à l'amont correspondent à la dégradation de l'atrazine épanchée avant la crue, mais le DIA s'est dégradé avant la station située à l'aval (0 % de détection). Cette rapide dégradation entraîne une disparition du DIA dans les cours d'eau d'ordre supérieur à 2.

La différence de flux en DIA entre l'amont et l'aval se traduit par une disparition de 94.8 % au cours de la traversée du cours d'eau dans la zone forestière (tableau 2), sans pour autant pouvoir être imputé aux capacités de rétention de la forêt.

#### 4. Bilan de rétention dans la zone forestière

Si on considère le bilan global sur les 5 mois d'étude, la première constatation est que l'atrazine et ses métabolites ne sont pas conservatifs sur le tronçon forestier (Tableau 2).

Avant le traitement sur la partie cultivée du bassin versant, le pourcentage de rétention de l'atrazine et de ces produits de dégradation est de 29 %, 31 % et 83 % pour l'atrazine, la DEA et le DIA respectivement. Même si l'impact est mineur si on considère les quantités concernées, il montre l'existence d'un processus de rétention ou de dégradation. De plus, si on considère que la disparition de l'atrazine est due à sa dégradation, alors il y a de fortes probabilités que la DEA et le DIA soient formés. Dans ce cas, le bilan de rétention des produits de dégradation serait sous estimé.

**Tableau 2** : Bilan de rétention dans la zone boisée à différentes périodes.

	Rapport de dilution	Atrazine	DEA	DIA	Total
Avant traitement	1.22	29.0 %	31.4 %	83.2 %	31.5 %
13 – 26 avril	1.54	20.8 %	28.3 %	100 %	21.5 %
27 – 30 avril	2.73	<b>- 69.8 %</b>	<b>- 138.0 %</b>		<b>- 79.1 %</b>
Total Après traitement	1.62	20.4 %	26.3 %	100 %	21 %
Total 5 mois	1.4	20.6 %	29.1 %	94.8 %	22 %

Pendant la première crue après traitement du 13 au 26 avril, le rôle de la forêt montre également une rétention des produits. Les zones de débordement dans la forêt permettent de ralentir le transfert de l'atrazine vers l'aval mais une partie de ce stock est restitué par la suite (% de rétention négatif), du 27 au 30 avril. Ce phénomène est confirmé par le rapport de dilution plus élevé à cette période. Si on considère la totalité de la crue (total après traitement du 13 au 30 avril), on remarque que le relargage de l'atrazine et la DEA reste négligeable et n'influence pas significativement les capacités de rétention de la zone riparienne. Le bilan total sur la période d'étude montre une rétention de 22 % des quantités passant à la station amont. Ce chiffre est surtout influencé par les résultats de la crue d'avril.

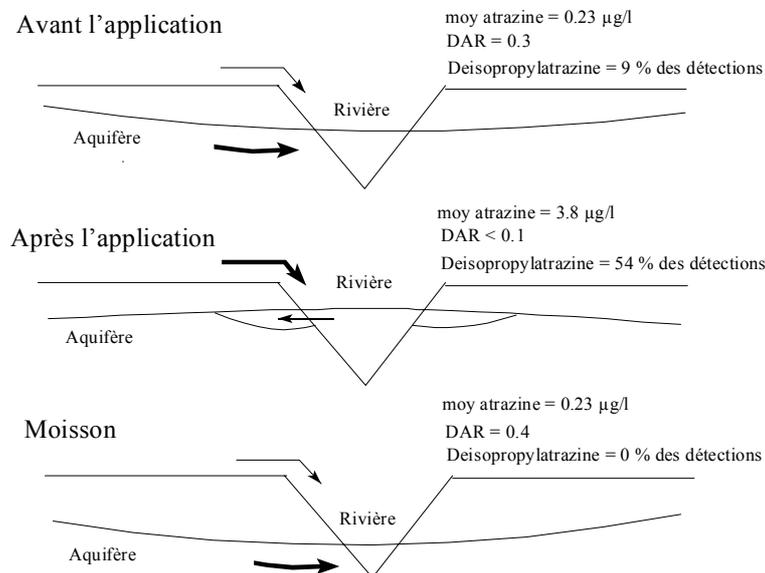
Il est intéressant maintenant de comprendre les processus mis en jeu dans la rétention ou la dégradation de l'atrazine au niveau de la zone boisée.

Certains processus peuvent être écartés comme par exemple l'hydrolyse chimique, considérée comme nulle dans l'eau. La photolyse ne doit pas être prédominante car la couverture forestière empêche le passage des UV jusqu'au cours d'eau. Cependant, l'absence de relation entre le comportement de l'atrazine et ses produits de dégradation laisserait à penser que le processus mis en jeu serait abiotique (Kolpin et Kalkhoff, 1993). Parallèlement, la présence d'acides humiques dans

l'eau augmentera de 54 % la photolyse de l'atrazine dans les conditions naturelles (Schmitt *et al.*, 1995).

La disparition de l'atrazine peut également être due à la dégradation microbienne. En effet, l'activité microbienne est le principal processus de déalkylation de l'atrazine (formation de DEA et DIA). Il peut également y avoir une minéralisation rapide ; Shapir *et al.* (1998) ont mesuré 55 % et 75 % de minéralisation de l'atrazine en 2 et 4 jours par une souche de bactérie dans des conditions proches de celles du milieu naturel.

Il ne faut pas négliger non plus l'importance de l'hydrologie et des échanges entre le cours d'eau et la nappe alluviale. Ces transferts permettent non seulement d'augmenter l'adsorption des produits dans le sol, mais également d'augmenter la dégradation microbienne au niveau des berges. Ce phénomène a été décrit par Thurman *et al.*, 1992 et peut être schématisé par la figure 5. Le DAR correspond au rapport DEA / Atrazine. Il permet d'évaluer le temps de séjour des produits dans la nappe alluviale, caractérisé par la dégradation de l'atrazine en DEA. Si l'eau provient de la nappe, on aura alors un DAR plus élevé.



**Figure 5 :** Représentation des écoulements et des concentrations moyennes en fonction des périodes de traitement d'après Thurman *et al.* (1992).

L'ensemble de ces processus sont probablement mis en jeu en fonction des conditions climatiques et hydrologiques. Il sera important dans la suite de l'étude de définir la part de chaque processus afin de prédire les possibilités d'amélioration de la qualité de l'eau.

## 5. Eléments pour la modélisation

Nous pouvons estimer grossièrement le coefficient d'exportation à partir des résultats de l'enquête réalisée en 1998 sur les traitements phytosanitaires auprès des agriculteurs du bassin versant (Guivarc'h H. et Chevreuil M., 1999). En effet, nous avons obtenu auprès des agriculteurs les quantités de matières actives utilisées sur 58 % du bassin versant cultivé. Les résultats concernant les années 1997 et 1998 ont montré qu'environ 140 kg étaient épandus dont 9 % d'atrazine. Ces valeurs sont stables sur les deux années. Si on rapporte les quantités d'atrazine sur la totalité du bassin versant cultivé, on obtient 21,7 kg pour une année. L'exportation sur la durée de l'étude correspond alors à 1,3 % au niveau de la station amont. Par contre, si on calcule le coefficient d'exportation par rapport à la station aval, on obtient 1 % d'exportation. Ce résultat tend à nous indiquer que les coefficients d'exportation estimés sont cohérents avec la littérature, tout en étant dans les pourcentages les plus

élevés. Il semble donc que les bassins versant d'une superficie plus importante intègrent déjà les capacités de rétention du milieu récepteur, et en particulier des zones ripariennes.

## 6. Conclusion

Environ 97 % de l'atrazine est exportée du 13 au 26 avril 1999, au moment de la première crue qui suit le traitement agricole, montrant l'impact de la première pluie post – traitement sur la qualité des eaux superficielles. Cette année de suivi nous a montré une grande capacité de rétention de la zone forestière vis à vis de l'atrazine et de ses deux principaux produits de dégradation, la DEA et le DIA. La disparition globale sur le tronçon correspond à 22 % des quantités observées à l'amont pendant la période d'étude, soit 44 mg / m linéaire de cours d'eau.

Les pourcentages de rétention sont du même ordre de grandeur, quelles que soient les différentes périodes considérées. Au moment de la crue d'avril, il y a stockage dans les berges et la nappe alluviale. Une partie de ce stock est restitué pendant les 3 jours qui suivent la crue. Cette hypothèse est confirmée par le rapport de dilution nettement plus élevé en aval qu'à l'amont.

L'exportation estimée à partir des terres agricoles est de 1,4 % à la station amont et 1 % à la station aval. Les études effectuées sur des bassins versants plus grands intègrent donc déjà la dégradation dans le milieu naturel. Cependant, les processus de dégradation et/ou de rétention ne sont pas clairement identifiés et feront l'objet des prochaines recherches.

## 7. Références bibliographiques

- ACTA (1999). Index phytosanitaire. 35<sup>ème</sup> édition, 644 p.
- Albanis T.A. (1992). Herbicide losses in runoff from the agricultural area of Thessaloniki in Thermaikos Gulf, N. Greece. *The Science of the Total Environment*, **114**, pp 59-71
- Burkart M.R. et Kolpin D.W. (1993). Hydrologic and land-use factors associated with herbicides and nitrate in near-surface aquifers. *J. Environ. Qual.*, 1993, **22**, n°4, pp 646-656
- Chevreuil M., Thévenot D., Scribe P., Blanchard M., Duclos Y., Garmouma M., Gonzalez Calderon A., Irace S. et Teil M.J. (1998). Micropolluants organiques : une boîte de Pandore. In *La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*. (Meybeck M., de Marsily G. et Fustec E. eds.) Elsevier, Paris, pp439-481
- Garmouma M., Blanchard M., Chesterikov A., Ansard P., Chevreuil M. (1997). Seasonal transport of herbicide (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin : Mèlarchez France. *Wat. Res.* **31**, n°6, pp1489-1503
- Guivarc'h H. et Chevreuil M. (1999). Etude du comportement des produits phytosanitaires à l'échelle d'un petit bassin versant. *Rapport d'activité Piren Seine 1998*, 4 p.
- Gruessner B. et Watkin M.C. (1995). Patterns of herbicide contamination in selected Vermont streams detected by enzyme immunoassay and gas chromatography mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 1995, **29**, n°11, pp 2806-2813
- Kolpin D.W. et Kalkhoff S.J. (1993). Atrazine degradation in a small stream in Iowa. *Environ. Sci. Technol.* 1993, **27**, n°1, pp 134-139
- McMahon P.B., Chapelle F.H., et Jagucki M.L. (1992). Atrazine mineralisation potential of alluvial-aquifer sediments under aerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 1992, **26**, n°8, pp 1556-1559
- Schmitt P., Freitag D., Sanlaville Y., Lintelmann J., et Kettrup A. (1995). Capillary electrophoretic study of atrazine photolysis. *J. Of Chromatography A*, n°709, pp 215-225
- Schottler S.P., Eisenreich S.J. et Capel P.D. (1994). Atrazine, Alachlor and Cyanazine in a large agricultural river system. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, n° 6, pp 1079-1089

Shapir N., Mandelbaum R.T. et Jacobsen C.S. (1998). Rapid atrazine mineralization under denitrifying conditions by *Pseudomonas* sp. Strain ADP in aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, n°23, pp 3789-3792.

Thurman E.M., Goolsby D.A., Meyer M.T., Mills M.S., Pomes M.L. et Kolpin D.W. (1992). A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* **26**, n°12, p 2440-2447