

Ecodynamique des contaminants dans les zones tampons humides artificielles (ZTHA) en contexte agricole : Métaux et pesticides

Jérémy D. Lebrun^{1,2*}, Lénéïck Rouillac³, Nicolas Fauquet^{1,3}, Sophie Ayrault^{2,3}, Cédric Chaumont^{1,2}, Julien Tournebize^{1,2}

¹ Irstea, UR HYCAR, Equipe Artemhys, CS 10030, 92761 Antony cedex

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

³ Irstea, UR PROSE, Equipe Chimie, CS 10030, 92761 Antony cedex

⁴ 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 de métaux et de pesticides dans les ZTHA. A ces fins, un screening exploratoire de la contamination métallique du site pilote de Rampillon – ZTHA 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, des méthodes d'extraction multi-résidus sont développées sur différentes matrices environnementales (sédiments, biote...). 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 ZTHA.

Points clefs

- ✓ *La dynamique des métaux est modifiée au sein de la ZTHA du fait d'un changement de leur spéciation et de leur séquestration dans les sédiments*
- ✓ *En exutoire de la zone, des abattements de métaux (particulaires et/ou labiles) ainsi qu'une diminution de leur biodisponibilité ont été quantifiés*
- ✓ *L'analyse de pesticides dans les sédiments révèle des variations spatiotemporelles en lien avec leur épandage et l'hydrologie du bassin.*

Introduction

Les zones tampons humides artificielles (ZTHA) 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., 2017). L'action a pour objectif général d'investiguer l'écodynamique des contaminants piégés dans les ZTHA 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 entre la chimie et la biologie.

1. Ecodynamique des métaux dans la ZTHA de Rampillon

Pour rappel, des campagnes d'échantillonnage avaient été réalisées en 2015 sur le site pilote de Rampillon, ZTHA se trouvant dans un bassin versant agricole drainé (Lebrun et al., 2017). Des échantillons ponctuels d'eau et de sédiments ont été collectés tous les 15 jours durant une période de 2 mois et demi (avril-mai : période d'épandage avec faible débit/drainage), en entrée et en sortie de la ZHTA pour la détermination des concentrations totales, dissoutes ($< 0,45 \mu\text{m}$) et particulières (matières en suspension : MES ponctuels) en éléments tels que As, Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Se, Sb, Pb et Zn. 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 ZTHA : 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.

Les premiers résultats avaient montré que les niveaux de contamination dans la fraction dissoute du site de Rampillon 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). Néanmoins, l'utilisation de matrice complexe (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 ZTHA du fait d'un changement de leur spéciation dans la colonne d'eau (Lebrun et al., 2017).

1.1. Abattement des métaux particuliers et labiles

L'exploitation des données effectuée en 2018 a permis de déterminer un abattement moyen de 20% des métaux particuliers, contenus dans les MES trappées, en sortie de la zone (pour tous les métaux ; à l'exception du Mn). Ces résultats concordent avec leur séquestration dans la matrice sédimentaire observée en aval de la zone (Lebrun et al., 2017). Ceci conforte une sédimentation séquentielle des MES le long du cheminement de l'eau en lien avec leur granulométrie : les particules les plus fines, potentiellement plus chargées en métaux, sédimenteraient préférentiellement en zone terminale du site. Des analyses granulométriques de sédiments prélevés à différents endroits de la ZTHA sont en cours afin de valider cette hypothèse.

En outre, l'exploitation des données de DGTs a permis de montrer des diminutions de labilité de certains métaux (Cd, Cr, Co, Mn et Ni), entre 15 et 50% selon le métal considéré. Ceci indique une diminution de leur biodisponibilité, fraction potentiellement toxique pour les organismes aquatiques, à l'exutoire de la zone, qui a été confirmée lors de travaux parallèles de bioaccumulation. En effet, les teneurs en métaux accumulés par les biofilms étaient moins élevées en aval qu'en amont de la zone humide (Drouet, 2015).

1.2. Exposition de la biodiversité locale

Au cours de travaux annexes, des macro-invertébrés ont été prélevés dans les différentes sections de la ZHTA de Rampillon (Figure 1) pour évaluer la dynamique de la biodisponibilité des métaux. Les organismes choisis présentent des écologies et des régimes différents afin de considérer les différentes voies d'exposition possibles (dissoute/trophique) : gammarens et aselles comme détritivores, lymnées comme escargots herbivores et chironomes comme suspensivores. Les résultats montrent que ces organismes autochtones ont globalement des niveaux de contaminations plus faibles sur les sites en aval que ceux en amont de la zone. Ceci met en avant un effet bénéfique de la ZHTA pour la biodiversité locale en termes d'exposition (Lebrun et al. en préparation), qui peut être relié aux abattements métalliques préalablement discutés en 1.1.

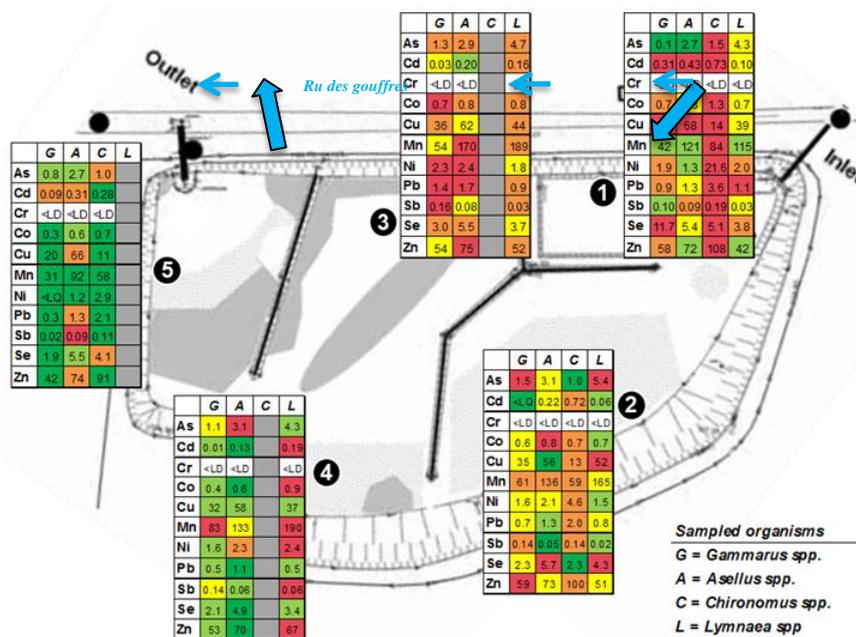


Figure 1. Concentrations métalliques dans des macro-invertébrés indigènes échantillonnés dans les différentes sections de la zone humide construite de Rampillon. Les valeurs sont des moyennes ($\mu\text{g/gps}$; $n = 3$, sauf chironomes avec $n = 1$ pool d'environ trente individus). Pour plus de clarté, les valeurs sont classées selon un code de couleur croissant (vert <vert clair <jaune <orange <rouge). Les cases grises correspondent à une absence d'espèce dans la section considérée.

2. Ecodynamique des pesticides dans la ZHTA : Développement et validation de la méthode d'extraction

Depuis 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 issus 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 été 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 sont poursuivies en 2018 pour les sédiments : 3 prélèvements entre mars et juillet.

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. La méthode actuellement développée permet de détecter 13 des 14 pesticides initialement ciblés (quinmerac, boscalid, bentazone, chloridazone, diflufenicanil, chlorpyrifos-E, chlortoluron, imidaclopride, epoxyconazole, mésotrione, métazachlor, tébuconazole, isoproturon) (Fauquet, 2018).

En 2018, les pesticides ciblés ont été quantifiés dans des sédiments collectés dans les différentes sections du site de Rampillon afin de réaliser un screening exploratoire de l'écodynamique des pesticides dans cette zone tampon. Les sédiments ont été collectés avant et après l'épandage printanier de pesticides sur les sols agricoles du bassin versant. Parmi les 13 molécules ciblées, 6 ont été quantifiées dans les sédiments à des niveaux allant du ng/g à une dizaine de ng/g : i.e. 3 fongicides (tébuconazole, epoxyconazole, boscalid), 1 insecticide (imidaclopride utilisé dans les enrobages de semis) et 2 herbicides (diflufenicanil, chloridazone).

La figure 2 montre trois comportements majeurs dans la dynamique spatiotemporelle des pesticides quantifiés sur le site de Rampillon:

- Dans le cas du diflufenicanil (comme exemple sur la figure), de l'imidaclopride, du boscalid et de l'epoxyconazole : les pesticides sont adsorbés majoritairement à l'entrée de la zone tampon humide puis leur concentration diminue au fur et à mesure au long de la zone tampon humide. Ces résultats suggèrent des échanges à l'interface eau/sédiment rapides pour ces pesticides présentant des $\log K_{ow} > 3$ (à l'exception du cas particulier du néonicotinoïde imidaclopride, $\log K_{ow} < 0.57$). Les niveaux les plus élevés ont été observés lors du premier prélèvement de fin mars, suite à leur épandage hivernal ou printanier (cf. tableau), suggérant des transferts rapides de ces molécules des agroécosystèmes vers l'hydrosphère. Par ailleurs, la diminution temporelle des niveaux de contamination suppose un processus de séquestration réversible et/ou une dégradation des molécules couplée à une entrée diminuée de ces pesticides en raison d'un drainage moins important en été.
- Dans le cas du tébuconazole : celui-ci est présent tout au long de la zone avec une augmentation des concentrations dans les sédiments lors du dernier prélèvement de juillet. Ceci concorde avec son épandage en juin/juillet sur le bassin agricole de Rampillon. Ces résultats sont donc aussi en adéquation avec les pratiques agricoles, et confortent des transferts rapides le long du continuum sol-eau-sédiment.
- Dans le cas du chloridazone : sa dynamique semble plus complexe dans la mesure où il se concentre principalement en aval de la zone humide. Comme dans le cas des métaux, il est possible que sa dynamique soit liée à la granulométrie des MES, comme phase porteuse. L'étude granulométrique devrait ainsi renseigner sur l'influence de la nature et la qualité des sédiments sur l'adsorption de ce pesticide.

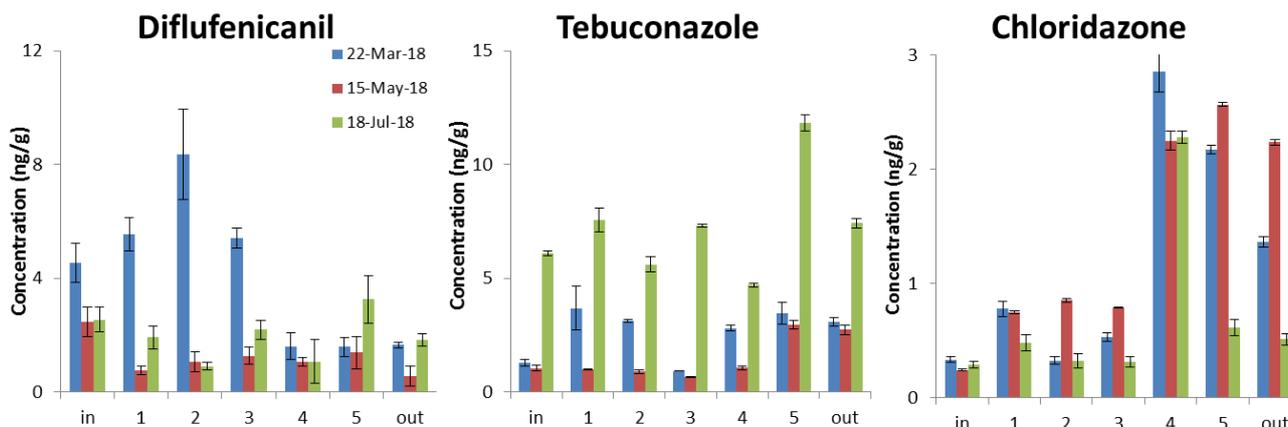


Figure 2. Concentrations en pesticides dans des sédiments collectés dans les différentes sections de la zone humide de Rampillon et à différentes périodes hydrologiques (moyennes \pm ET ; $n=3$).

Tableau 1. Période d'épandage des pesticides

Pesticides	Période d'épandage
tébuconazole	mai-juin
diflufenicanil	Novembre-décembre
epoxiconazole	Mars-avril
chloridazone	Mars-avril
imidaclopride	Lors des semis
boscalid	mars

3. Conclusion et perspectives

En conclusion, les résultats obtenus ont démontré que les méthodes d'extraction et d'analyse utilisées sont parfaitement applicables à des échantillons prélevés *in situ* dans la ZTHA de Rampillon. La poursuite des quantifications de pesticides dans les sédiments collectés depuis 2017 devrait fournir des informations précieuses sur la variabilité temporelle des flux de pesticides transitant dans la ZTHA. En s'appuyant sur l'instrumentation déjà en place sur le site qui permet un suivi continu des pesticides dans la colonne d'eau, des bilans de flux saisonniers pourront à terme être établis entre les différents compartiments environnementaux en fonction de l'hydrologie de ce bassin drainé. Des travaux vont débuter pour adapter cette méthode d'extraction à une autre matrice de type biotique (biofilms et gammares) 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, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J. (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.

Fauquet, N., (2018). Rapport de stage M2 : Développement et validation d'une méthode d'extraction multiple de pesticides dans une matrice sédimentaire et application en zone tampon humide artificielle. 42pp.

Lebrun, J.D., Rouillac, L., Yagoubi, Y., Ayrault, S., Chaumont, C., Tournebize, J., (2017). Ecodynamique des contaminants dans les zones tampons humides artificielles (ZTHA) en milieu agricole. Rapport PIREN-phase VII.

Lebrun, J.D., Ayrault, S., Drouet, A., Bordier, L., Fechner, L.C., Uher, E., Chaumont, C., Tournebize, J. In prep. Ecodynamics and bioavailability of metallic contaminants in a constructed wetland within agricultural drained catchment.

Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., Thévenot, D.R., (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., Mander, U., (2017). "Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds." *Ecol. Eng.* 103: 415-425.