

Une perspective tendancielle de la contamination par la deséthyl atrazine (DEA)

Alexandra Mattei¹, Nils Fauchon¹, Hélène Blanchoud², Fulvia Baratelli^{3,4}, Nicolas Flipo³
et Jean-Marie Mouchel²

¹VEDIF, Veolia Eau d'Ile de France, 92000 Nanterre

²UMR 7619 METIS, UPMC, CNRS, EPHE, 4 place Jussieu, 75005 PARIS

³Centre de Géosciences, MINES-ParisTech, 77300 Fontainebleau

⁴CNRS, Centre de Géosciences, MINES-ParisTech, 77300 Fontainebleau

* personne à contacter

Résumé

Alors que les teneurs en atrazine dans les eaux des grandes rivières du bassin parisien sont aujourd'hui nettement plus faibles depuis son interdiction en 2003, les teneurs constatées en un de ses métabolites, la deséthyl atrazine (DEA) diminuent très faiblement.

Nous avons exploré un vaste jeu de données constitué des données de suivi au niveau des prises d'eau de l'agglomération parisienne du SEDIF, des données du réseau de surveillance de la qualité des eaux superficielles du bassin seine Normandie et les données de la qualité des eaux souterraines rassemblées dans la base données ADES. La période d'étude de la DEA et de l'atrazine s'étend de 1997 à 2014. Les plus fortes teneurs en DEA s'observent maintenant en période d'étiage, ce qui laisse à penser que les nappes sont aujourd'hui une source majeure de contamination des eaux de surface.

Comparer les années 2003 et 2014, soit l'année de l'interdiction et l'actuel ne permet pas de mettre en évidence de tendance claire. Les fortes hétérogénéités régionales restent très perceptibles au cours de la période étudiée avec les teneurs les plus élevées dans la région des nappes de Brie et du Champigny et également dans le bassin du Loing et le haut du bassin de l'Oise. Une analyse tendancielle plus approfondie montre que ces secteurs les plus contaminés que les tendances à la baisse sont les plus faibles, voire des tendances à l'augmentation, ce qui explique l'absence de tendance globale à l'échelle du bassin. Par ailleurs, les tendances des points à plus faibles concentrations sont gommées à l'échelle du bassin par le problème des données inférieures aux limites de quantification.

La régionalisation des concentrations montre le grand intérêt qu'il y a à associer par grande région les teneurs observées dans les nappes aux débits d'alimentation de ces nappes vers les cours d'eau, tels qu'ils ont pu être modélisés. L'approche que nous avons utilisée ici reste basée sur les bilans et des tendances linéaires. Elle a cependant l'avantage d'être étayée par un grand nombre de données. Ces résultats devront être affinés par une meilleure évaluation de la dynamique de la concentration dans les nappes prenant en compte notamment la dynamique de leur recharge et de leurs écoulements ainsi que la dynamique de la DEA dans les sols. Par ailleurs, il est plausible que le rapport des écoulements de surface et des écoulements souterrain puisse évoluer dans le bassin comme conséquence du changement climatique, ce qui pourrait considérablement augmenter la part des écoulements souterrains issus des grandes nappes du bassin dans les écoulements à l'étiage.

1 Introduction

L'utilisation des pesticides est dépendante des cultures et de la région considérée. Cependant, la succession des molécules au cours du temps s'explique principalement par des facteurs externes tels que l'apparition de résistance, la mise sur le marché de nouvelles molécules et les restrictions d'usage voire les retraits d'homologation (Nicola *et al.*, 2011). Ces données d'usage des molécules (identification des produits, dose, localisation et calendrier d'application) sont indispensables à la bonne compréhension des processus de transfert des pesticides. Pourtant, c'est généralement une des principales sources d'incertitude dans la modélisation de ces transferts à l'échelle du bassin versant. Le croisement de données est délicat et seule l'information provenant de l'exploitation agricole permet une localisation des parcelles traitées et l'identification des molécules. En réduisant la zone d'étude, il est possible de renseigner les pratiques phytosanitaires sur plusieurs années par le biais d'enquêtes auprès d'experts agricoles. On limite ainsi les incertitudes liées aux intrants et il est alors possible de raffiner les processus pris en compte dans la modélisation. Cependant, en réduisant la zone d'étude, il n'est plus possible de bénéficier de bases de données de suivi de la qualité des masses d'eau. Dans le cadre des études menées sur le bassin versant de l'Orgeval par exemple, il a été nécessaire de mettre en place un suivi en continu de la contamination du cours d'eau par les pesticides afin de valider la démarche de modélisation initiée sur le bassin (Queyrel *et al.*, 2015). Par ailleurs, se pose la question de la représentativité d'un petit bassin versant au regard de ce qui se passe sur l'ensemble du bassin de la Seine. Les temps de transfert depuis l'amont vers l'aval, l'inertie et l'hétérogénéité des aquifères n'ont pas le même poids au regard des écoulements de sub-surface et du ruissellement.

Afin de vérifier dans quelle mesure les études réalisées sur le bassin de l'Orgeval sont transférables au bassin de la Seine, il est important d'étudier dans un premier temps la dynamique du transfert des pesticides sur le long terme. Pour cela, nous avons focalisé l'étude sur un produit de dégradation de l'atrazine, la dééthyl atrazine (DEA) car cette molécule est toujours détectée dans les eaux de surface comme dans les eaux souterraines malgré l'interdiction du pesticide en 2003. L'absence d'application récente permet de s'affranchir d'apports rapides et saisonniers liés au calendrier de traitement. Seule la vidange progressive des stocks est prise en compte. Cela implique d'avoir suffisamment de données de contamination disponibles tant spatialement que temporellement, pour les eaux de surface et souterraines, et de connaître la contribution des principaux aquifères au débit des cours d'eau.

L'étude présentée ici est le résultat du travail de fin d'étude d'Alexandra Mattei réalisé à VEDIF en partenariat avec l'UMR METIS. Il s'agira dans un premier temps de faire le bilan des tendances d'évolution de la contamination de chaque masse d'eau, puis d'évaluer la contribution des aquifères au débit des cours d'eau pour en définir le niveau de contamination à l'horizon 2030.

2 Objectifs et démarche proposée

L'étude s'intéresse aux phénomènes de transport de pesticides et produits de dégradation au sein de l'hydrosystème à grande échelle. Le principal objectif est de relier les concentrations en DEA observées au niveau des prises d'eau du SEDIF aux concentrations que l'on pourrait considérer comme représentatives des différents compartiments de l'hydrosystème et aux contributions hydrologiques de ces compartiments au débit de la rivière.

La méthode Prospective proposée repose sur une hypothèse selon laquelle la contamination résiduelle des cours d'eau par la DEA provient prioritairement des apports d'eau contaminée liés au drainage des aquifères par ces cours d'eau.

La démarche proposée nécessite de pouvoir établir un bilan quantitatif des apports des aquifères et donc une connaissance des échanges nappes-rivières à l'échelle du bassin versant de la Seine. Un bilan quantitatif des échanges nappes-rivières a été établi via la modélisation sur l'ensemble du bassin de la Seine dans le cadre du PIREN-Seine (Flipo *et al.*, 2013).

3 Démarche

Il s'agit de développer une démarche prospective par l'étude de la contamination en DEA de la Seine, la Marne et l'Oise. Dans une première étape, les liens entre contamination et origine de l'eau par décomposition des hydrogrammes seront explicités. Puis dans un deuxième temps, l'évolution de la contamination des masses d'eaux souterraines sera étudiée pour en définir des tendances générales d'évolution. Le modèle MODCOU permettra ensuite de quantifier les échanges entre les aquifères et les cours d'eau et ainsi donner une indication de la contribution de chaque aquifère aux cours d'eau. Ainsi, il sera possible de faire une prospective de la contamination des cours d'eau par la DEA.

Ce travail consiste en l'exploitation statistique des données disponibles, tant sur la contamination des eaux que sur les données hydrologiques. Cette méthode est originale dans la mesure où aucune référence bibliographique n'aborde frontalement la question de la pollution diffuse dans une démarche « ascendante » (dite bottom-up). En effet, il existe un grand nombre de travaux à l'échelle d'un bassin versant incluant les pratiques agricoles, les relations entre les aquifères et les eaux de surface, soit une démarche « descendante » (dite top-down) (*Flipo et al., 2004 ; Ledoux et al., 2007 ; Belier, 2013*) ; toutefois, les travaux s'intéressant à l'origine de la pollution diffuse par rapport à une station de référence en prenant en compte l'origine de l'eau sont rares, même si les apports de polluants des aquifères vers les cours d'eau en période de drainage sont évoqués de longue date (*Czernichowski-Lauriol et al., 1999*).

4 Présentation des bases de données

Ces bases de données sont issues des réseaux de suivi permanents de la qualité des eaux. Elles sont groupées en fonction des masses d'eau dans la base de données du Système d'Information sur l'Eau (SIE, <http://qualiteau.eau-seine-normandie.fr/>) pour les eaux de surface et le portail d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines (ADES, <http://www.ades.eaufrance.fr/>). Ces données ont été complétées par le suivi réalisé par VEDIF pour le suivi de la qualité de l'eau au droit des trois prises d'eau du SEDIF. Au total, ces bases représentent 11 Go de données. Il est donc nécessaire de faire une première extraction des données indispensables à l'étude pour ensuite les analyser.

4.1 La base de données AESN

Ces données regroupent l'ensemble des mesures réalisées sur les stations de suivi des eaux de surface depuis 1970. Toutes les données sont regroupées par année dans des bases de données access (une par année). Au total, 952 paramètres ont été identifiés en tenant compte de la diversité des supports échantillonnés (eau brute, eau filtrée, sédiments, bryophytes...), des mesures chimiques (HAP, pesticides, métaux, PCBs et les métabolites...), des mesures physico-chimiques (température, conductivité, pH...), des indicateurs biologiques (IBGN, chlorophylle, coliformes...) et autres paramètres qualitatifs (couleur, irisation...).

Les premières données pesticides dont nous disposons datent de 1976, mais il s'agit du suivi des organochlorés uniquement. L'atrazine a été intégrée à la liste des pesticides à rechercher en 1989 et la DEA en 1994 mais le programme de suivi des pesticides a réellement débuté en 1999. Il s'agit de bases de données Access regroupant toutes les données par année pour toutes les stations (au total 230 sur le bassin de la Seine) et tous les paramètres.

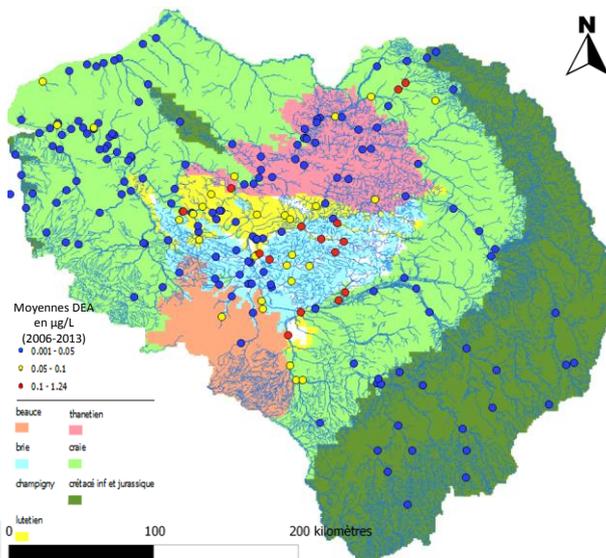


Figure 1 : Moyennes en DEA sur la période 2006-2013 aux stations de mesures du réseau ESU (eaux de surface)

4.2 La base de données ADES

Les données relatives aux eaux souterraines sont disponibles sur le site internet ADES, la banque nationale d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines gérée par le BRGM. Les données ont été extraites pour l'ensemble du bassin versant de la Seine couvrant la période 1997-2014 (Touré, 2015). Ces tables ne comportaient ni la profondeur des piézomètres, ni la nappe captée. Or, il est important pour la présente étude de pouvoir associer un aquifère à un point de mesure de qualité de l'eau souterraine. Des travaux visant à améliorer ce point ont été menés. Tout d'abord, le croisement de la base de données ADES et de la base de données du BRGM des informations des piézomètres a permis de renseigner une profondeur d'investigation pour chaque piézomètres de la zone étudiée. L'identification de la nappe pompée n'étant pas systématiquement présente dans la base BRGM, un travail complémentaire sous logiciel de cartographie a été effectué pour permettre de renseigner cette information (Mattei, 2016). La profondeur du toit et du mur des nappes de la Craie, du Lutétien, du Thanétien et du Champigny nous a été fournie par le centre de géosciences de MINES-ParisTech en tout point de la zone d'étude. Ainsi pour chaque piézomètre il a été possible d'identifier la nappe en fonction de la profondeur d'investigation. Toutefois, certains piézomètres possèdent une profondeur d'investigation inférieure à la profondeur du toit de la nappe de Champigny. Dans ce cas, l'hypothèse que les eaux souterraines sont exploitées par pompage à partir de la première nappe rencontrée a été faite. Il demeure donc une incertitude pour les piézomètres se situant dans la nappe de Beauce et dans la nappe de Brie.

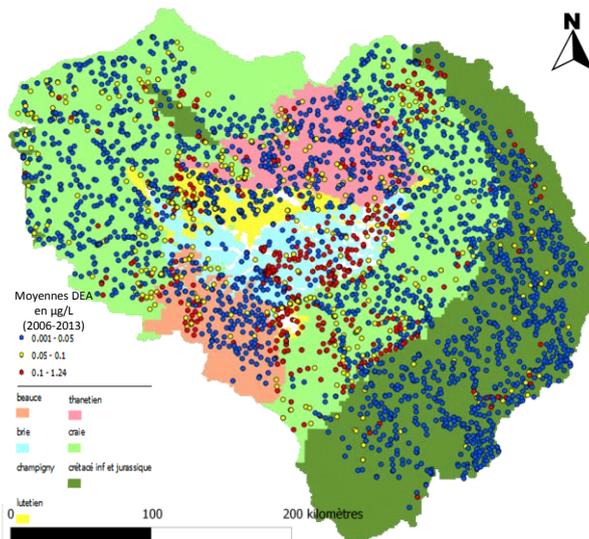


Figure 2 : Moyennes en DEA sur la période 2006-2013 aux stations de mesures du réseau ESO (eaux souterraines)

Si le nombre de paramètres est moins important que pour les eaux de surface, le nombre de piézomètres est par contre largement supérieur : au total, près de 3500 piézomètres sont renseignés pour le bassin de la Seine dans la base de données ADES. Cependant, ces piézomètres ne sont pas suivis de façon continue sur toute la période considérée (abandon de captages, campagnes d’analyse en micropolluants rarement réalisées...).

4.3 Les données du VEDIF

Véolia délégation d’Ile de France suit en continu la qualité des eaux prélevées dans la Seine, la Marne et l’Oise au droit des prises d’eaux du SEDIF. Depuis 1997, l’atrazine est ainsi mesurée depuis 1991 et la DEA depuis 1997 à Choisy le Roi, Neuilly sur Marne et Mery sur Oise à raison d’une mesure par jour avant l’interdiction de l’atrazine puis une fois par semaine en moyenne.

4.4 Le découpage de nappes

Dix formations aquifères peuvent être distinguées au sein de l’hydrosystème (Viennot et al., 2009). Du plus profond au plus récent, on différencie :

- les formations du Lias Inférieur
- les formations aquifères du Dogger
- les formations aquifères de l’Oxfordien
- les formations calcaires du Thitonien
- les formations sableuses de l’Albien
- les formations crayeuses du Crétacé Supérieur
- les formations sédimentaires détritiques de l’Eocène Moyen et du Paléocène (Lutétien, Yprésien, Thanétien, Montien)
- les formations de l’Eocène Supérieur (nappe de Champigny)
- les formations de l’Oligocène (regroupant les nappes de Beauce, la formation de Brie et des sables de Fontainebleau).

Cependant, les couches les plus profondes ne sont pas directement contaminées, nous ne les détaillerons pas dans notre étude. Les formations de l’Oligocène, l’Eocène Supérieur, l’Eocène Moyen, Paléocène et du Crétacé Supérieur sont les couches simulées par MODCOU, modèle hydrogéologique, que nous utiliserons

pour certains bilans. A ces formations hydrogéologiques, on peut ajouter la formation des nappes alluviales qui se développent le long des cours d'eau principaux du bassin.

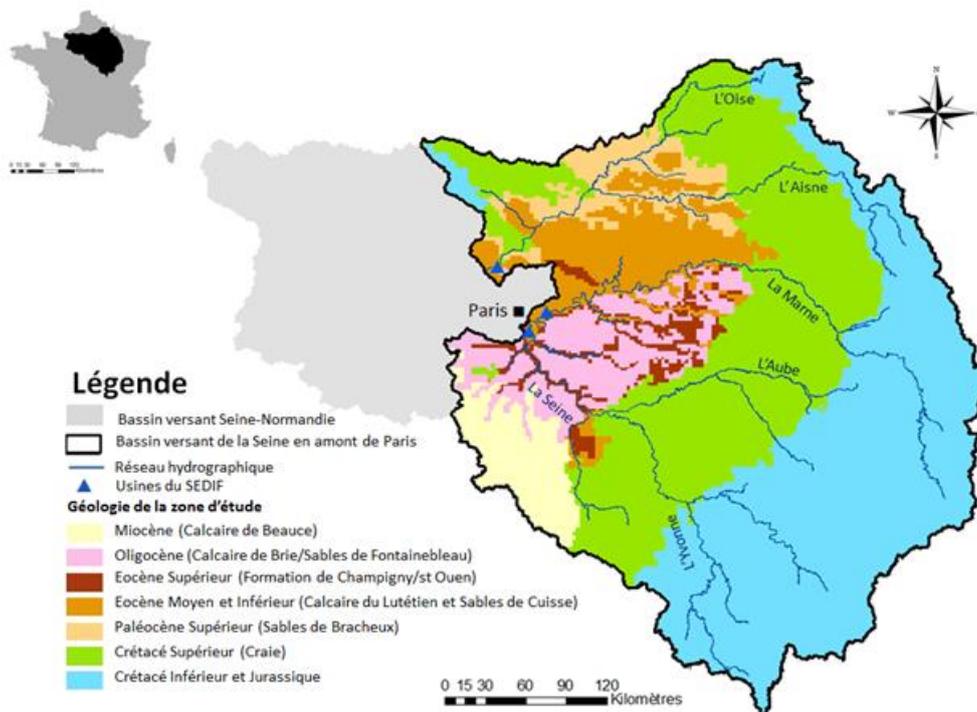


Figure 3 : carte géologique simplifiée des aquifères considérée dans l'étude prospective

4.5 Les données hydrologiques

L'Oise, la Marne et la Seine présentent des régimes hydrologiques de type pluvio-océaniques caractérisés par des basses eaux de juillet à août et des hautes eaux de janvier à mars. Depuis les années 1960, en amont de la zone d'étude, des lacs artificiels ont été créés afin de renforcer le débit de la Seine et de ses principaux affluents en période d'étiage et de limiter les risques d'inondation à l'aval en période de crues. Ainsi, dans cette étude, dans la mesure du possible, l'effet des barrages-réservoirs présents dans les bassins de la Seine et la Marne devra être considéré.

La période d'étude retenue s'étend de 2003 à 2014, i.e. post Atrazine. Les fréquences cumulées du débit ont été calculées sur la Seine, la Marne et l'Oise afin de déterminer des années caractéristiques (figure 4). Les données utilisées sont les débits moyens journaliers de la banque Hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>).

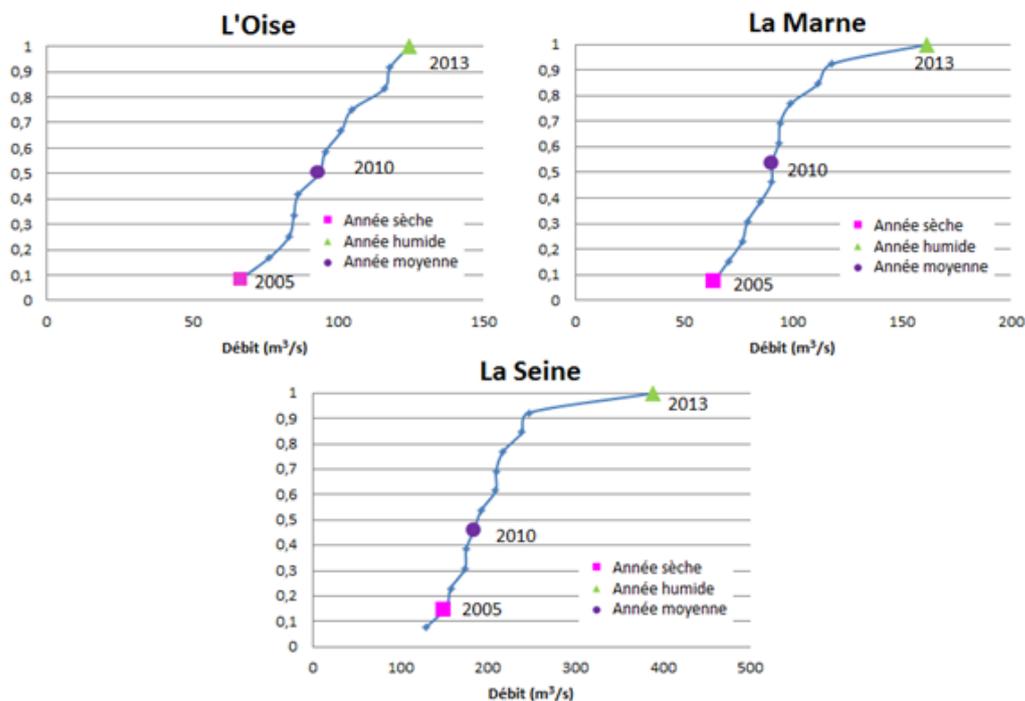


Figure 4 : Fréquences cumulées de débits moyens annuels sur l'Oise, la Seine et la Marne

Pour la période d'étude sélectionnée, les trois cours d'eau présentent des comportements extrêmement similaires. Ainsi, l'année 2013 apparaît comme l'année la plus humide, l'année 2005 pourra être retenue comme l'année la plus sèche et l'année 2010 comme une année moyenne. On accordera dans ce rapport une attention particulière à ces années.

5 Présentation des résultats

5.1 Relation entre les composantes de la contamination et les composantes de l'écoulement

Etablir une telle relation nécessite de réaliser une estimation de la composante des écoulements. Ce processus est difficile à conceptualiser et quantifier car la mesure directe et continue des composantes du débit en plusieurs points est impossible.

Mettre en évidence une relation éventuelle entre la contamination des eaux de surface et la composante des écoulements, revient à exprimer les concentrations des composés d'intérêt en fonction de la contribution de chacun des différents écoulements au débit total. La DEA dans les eaux de surface devrait alors relever majoritairement de la contamination par les eaux souterraines.

Le filtre de Chapman émet l'hypothèse d'une relation linéaire entre l'emménagement et la contribution des écoulements souterrains au débit des cours d'eau durant la période de récession. Cette relation peut être déduite de l'équation de Darcy en 1D pour un aquifère confiné d'épaisseur constante (Chapman, 1999).

Le filtre de Chapman suppose que durant cette période de récession, l'ensemble du débit en rivière est fourni par l'aquifère. Lors des événements pluvieux, Chapman (1999) propose la formulation différente pour exprimer le flux de base, ce qui permet d'estimer récursivement pas de temps après pas de temps le débit d'écoulements rapides par différence, i.e. le débit correspondant au ruissellement et aux écoulements de surface.

La difficulté pour l'application d'un tel filtre est la détermination du coefficient de récession α , dont le poids se révèle très significatif dans l'estimation finale de la fraction d'écoulements rapides. Certains auteurs considèrent que $\alpha=0,925$ est pertinent pour tous types de bassins versants (*Ladson et al., 2013*), mais de récents travaux conduits sur le bassin de la Seine proposent différentes estimations de la valeur moyenne de ce paramètre : $\alpha = 0,959$ pour la Seine à Poses ; $\alpha = 0,957$ pour la Marne à Noisel, $\alpha = 0,947$ pour l'Oise à Sempigny (*Labarthe et al., 2014*).

Le temps de retour du stock en aquifère peut être estimé par régression linéaire de la transformée logarithmique d'une chronique de débit pendant la période de récession (sans apports significatifs par ruissellement). Dès lors, le paramètre de récession α peut être calculé. Un algorithme permettant de calculer séquentiellement pour chaque épisode de crue le paramètre de récession a été développé sous R par l'Ecole des Mines de Paris. Pour cela, le programme sélectionne et extrait les chroniques de récession de crue à partir des données de débit observées. Une période de récession de crue y est définie comme une période de décroissance du débit sur plus de 10 jours. La période de récession débute par un débit de crue. Un débit de crue est un maximum local de la chronique dont la valeur est supérieure au quantile 80 % des débits sur la période. Le filtre de Chapman sera appliqué dans la présente étude avec des coefficients de récession variables calculés successivement période de récession après période de récession.

L'effet des barrages-réservoirs sur les débits de la Seine et la Marne en période d'étiage n'est pas négligeable. En effet, selon l'Institution Interdépartementale des Barrages-Réservoirs du Bassin de la Seine (IIBRBS), en été et en automne, environ 50 % du débit de la Marne et 30 % du débit de la Seine proviennent des lâchures des barrages-réservoirs. La conductivité semble être un paramètre fiable pour détecter la période des lâchures. Sur la Marne et la Seine, on observe, généralement, de juillet à novembre, une chute de la conductivité. Sur l'Oise, à la même période, on observe une augmentation de la conductivité. Cela s'explique par le fait que la conductivité de l'eau dans les barrages (de l'ordre de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Annexe 1) est beaucoup plus faible que celle des aquifères alimentant naturellement le cours d'eau en période de basses eaux.

Le filtre de Chapman ne pouvant prendre en compte l'effet des barrages, le débit de base calculé en période de lâchures avec ce dernier ne correspond pas au débit de nappe. Le filtre de Chapman sera donc approché par une méthode linéaire utilisant la conductivité. Le modèle linéaire a été calé uniquement sur les périodes où les coefficients de récession ont été calculés, i.e. en période de crue, lorsqu'il n'y a pas de lâchures de barrage.

La méthode de décomposition du débit par la conservation de la masse a été utilisée ici pour différencier les différentes composantes du débit d'écoulements rapides. Cette méthode repose sur le fait que le débit d'écoulements rapides est constitué de deux débits différents : le débit de ruissellement et le débit de sub-surface et que chacun de ces débits a une conductivité qui lui est propre et constante dans le temps. La difficulté pour l'application de cette méthode repose dans l'estimation des conductivités des différents écoulements. La valeur de la conductivité de la globalité des aquifères drainés par le cours d'eau est définie comme étant la valeur de conductivité maximale mesurée en période d'étiage, lorsqu'il est supposé que la totalité du débit provient du drainage desdits aquifères. La conductivité des écoulements rapides peut être estimée à chaque pas de temps en soustrayant la conductivité liée à la nappe à la conductivité mesurée. La conductivité du ruissellement et la conductivité des écoulements de sub-surface sont alors définies comme étant respectivement la valeur minimale et la valeur maximale de la conductivité des écoulements rapides. Ces différentes valeurs de conductivité estimées sont supposées constantes sur la période d'étude.

Le filtre de Chapman a été initialisé le 1^{er} août 2003 pour la Seine et la Marne et le 1^{er} août 2004 sur l'Oise en raison de lacunes dans les données en 2003. Ces dates correspondent à la période d'étiage, i.e. la période

où l'on suppose que la totalité du débit provient du drainage des aquifères. Un paramètre de récession a été appliqué par événement lors de l'utilisation du filtre. Sur les trois cours d'eau, la méthode de décomposition du débit par la conservation de la masse a été utilisée pour différencier les composantes de l'écoulement rapide. Pour ce faire, la conductivité représentative de l'ensemble des aquifères drainés a été définie comme la conductivité maximale mesurée sur le cours d'eau entre 2003 et 2014. Ainsi, sur l'Oise, la conductivité représentative de l'ensemble des aquifères drainés a été fixée à 880 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les conductivités de ruissellement et de sub-surface ont été fixées à 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivement.

Ainsi, la conductivité a été utilisée dans cette étude pour prendre en compte les effets des barrages-réservoirs et pour déterminer la contribution du débit de sub-surface lors des épisodes de crues sur les trois cours d'eau. En début de crue, l'augmentation de la conductivité est concomitante avec l'augmentation de débit, puis une baisse de la conductivité à des niveaux inférieurs au niveau de base est observée avant le retour à un niveau normal. Sur des réseaux de plusieurs kilomètres de longs, le temps de transit de l'eau de l'entrée à l'exutoire peut être d'un à plusieurs jours. On constate que le débit augmente beaucoup plus rapidement que ce temps de transit. Cette rapidité est due à la transmission de l'onde de progression depuis les zones en charges ; i.e. épikarsts, sols, matrices fissurées (*Atteia, 2005*). L'eau de surface (de pluie) n'étant pas encore arrivée au cours d'eau, l'eau l'alimentant provient en forte partie de la sub-surface et possède donc une forte conductivité. Il s'agit de systèmes aquifères à réponse rapide.

5.2 Relation entre composantes de l'écoulement et contamination

Le suivi de la contamination réalisé en routine par le VEDIF a permis de calculer les moyennes pour chaque classe de contribution de l'écoulement de base. Lors du calcul des moyennes, lorsque le résultat de l'analyse est inférieur à la limite de quantification (LQ), la valeur de concentration prise en compte est la moitié de la limite de quantification indiquée (LQ/2). Cette méthode est précisée dans les spécificités techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux de la directive européenne 2009/90/CE (*commission européenne, 2009*). La LQ a évolué depuis 2003, passant de 0,05 $\mu\text{g}/\text{L}$ en 2003 à 0,02 $\mu\text{g}/\text{L}$ en 2014.

Nous avons regroupé en classes les échantillons en fonction du pourcentage de contribution des nappes au débit. Pour chaque classe, nous avons calculé la concentration moyenne ainsi que le pourcentage de détection, i.e. le pourcentage de mesures supérieures à la limite de quantification. Pour la période 2003-2014, la relation entre le pourcentage de contribution du débit d'écoulements lents au débit total et la concentration moyenne n'est pas claire (figure 5).

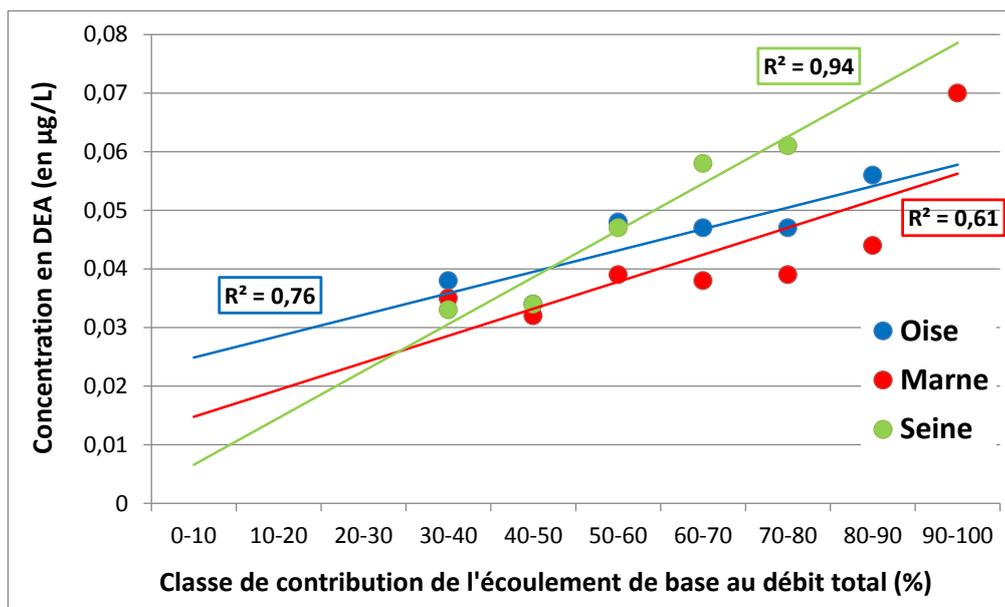


Figure 5 : concentrations moyennes en DEA pour chaque classe de contribution de l'écoulement de base au débit total pour les 3 cours d'eau

Si une relation croissante apparaît, la pente de la droite est très dépendante des concentrations moyennes pour les faibles contributions de l'écoulement de base. Ces concentrations moyennes très proches pour les 3 cours d'eau pour une contribution de 30-40% du débit de base sont calculées sur la base de 4 échantillons pour la Seine, 2 pour la Marne et 17 pour l'Oise. Ces mesures sont majoritairement inférieures à la LQ (35% de détection) et la méthode de calcul engendre donc un biais qui ne permet pas de considérer cette valeur.

Les résultats ont donc été présentés en fonction du pourcentage de détection (figure 6).

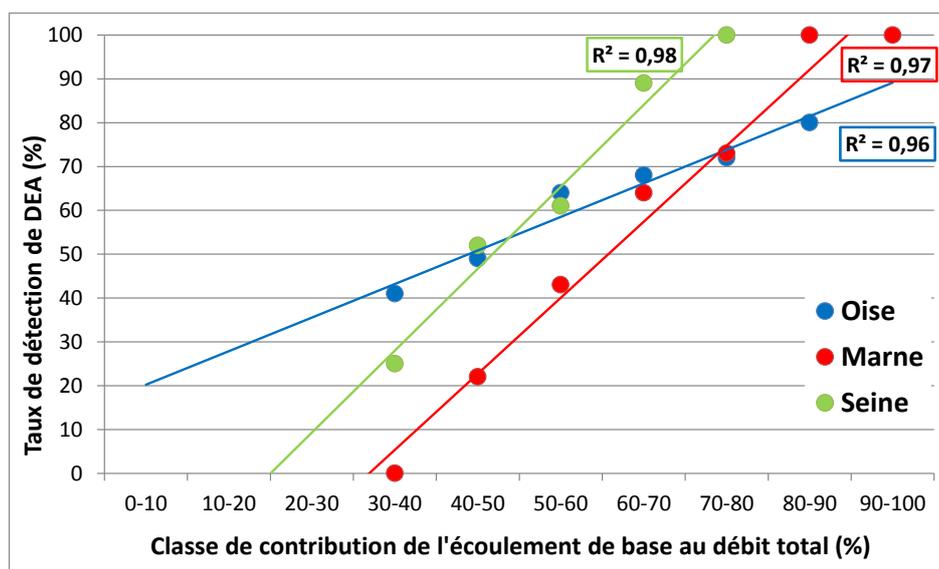


Figure 6 : Taux de détection de la DEA pour chaque classe de contribution de l'écoulement de base au débit total pour les 3 cours d'eau

Par cette approche, il apparaît que plus la part des écoulements lents augmente, plus le pourcentage de détection de la DEA augmente. Cette relation est linéaire. Il est important de noter également que lorsque la contribution des écoulements rapides est majoritaire, le pourcentage de détection de la DEA est, certes faible,

mais pas nul, notamment pour la Marne et l’Oise, ce qui signifierait la présence de la molécule à de faibles concentrations dans le ruissellement et le débit de sub-surface (si on admet que la contribution du ruissellement strict de surface issu de la pluie sans interaction forte avec le sol aurait une concentration presque nulle en DEA).

Cette relation met bien en évidence l’origine souterraine de pics de contamination actuels en DEA dans les cours d’eau.

5.3 Etat des lieux de la contamination des eaux souterraines et estimation des tendances d’évolution

La contamination actuelle des aquifères a été calculée, par sous-bassin versant, comme étant la moyenne des concentrations, sur la période 2003-2014, des piézomètres identifiés comme contaminés appartenant à l’aquifères. Les concentrations inférieures à la limite de quantification ont été remplacées par la moitié de cette valeur. Au préalable, pour vérifier la pertinence de cette approche, pour chaque aquifère, deux sous-échantillons séparant la période totale en deux parties égales ont été créés et la méthode ANOVA, qui consiste à vérifier l’égalité des moyennes des populations dont sont extraits les échantillons, a été appliquée. Les moyennes se sont révélées homogènes. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 1).

Tableau 1 : Concentrations moyennes et écart type en DEA dans les nappes ($\mu\text{g/L}$) en fonction des sous-bassins versants

	Bassin versant de l'Oise		Bassin versant de la Marne		Bassin versant de la Seine	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
Beauce					0,069	0,085
Brie			0,199	0,116	0,13	0,123
Champigny			0,117	0,095	0,135	0,097
Lutétien	0,051	0,057	0,057	0,043	0,166	0,061
Thanétien	0,043	0,021				
Craie	0,051	0,057	0,032	0,021	0,07	0,054

Du fait du très faible nombre de piézomètres renseignés comme étant dans la nappe du Thanétien, il n’a pas été possible d’en estimer la contamination moyenne sur le bassin de la Marne et de la Seine. On observe de nettes différences entre les aquifères récents comme le Brie et le Champigny comparés au Thanétien et à la Craie.

Les outils statistiques permettant de réaliser l’évaluation des tendances d’évolution des concentrations en polluants dans les eaux souterraines ont été largement documentés ces dernières années (Hirsch et al., 1982 ; Batlle-Aguilar et al., 2007 ; Lopez et Leynet., 2011). Les travaux d’évaluation et de quantification des tendances d’évolution des concentrations dans les eaux souterraines sont mis en œuvre depuis très peu de temps en France de sorte qu’aucune méthode harmonisée n’est disponible. Dans cette étude, l’application de tests non paramétriques, i.e. ne nécessitant pas d’hypothèse sur la distribution des données des séries chronologiques, a été privilégiée car dans le domaine des sciences de l’eau beaucoup de séries ne suivent pas une loi de distribution normale (la loi paramétrique la plus utilisée). Le choix final des tests à appliquer

s'avère dépendant des caractéristiques des chroniques:

- le nombre de données disponibles dans la chronique
- la distribution des données
- les phénomènes d'autocorrélation
- les valeurs manquantes dans les séries
- les données reportées inférieures aux seuils de quantification

La littérature nous montre que la méthode de Mann-Kendall, permettant de tester s'il existe une tendance monotone dans une série de données chronologiques, s'est avérée être un test robuste pour les chroniques comportant au moins 10 analyses, quelque soient le calendrier d'échantillonnage de la chronique (même irrégulier) et sa longueur (*Lopez et Leynet, 2011*). La présence d'autocorrélation dans les données, i.e. la dépendance d'une donnée observée à un instant t à des événements observés antérieurement, peut engendrer une sous-estimation ou une surestimation de la significativité statistique des tendances (*Hamed et Rao, 1998*). Dans les données de qualité de l'eau, l'autocorrélation est généralement engendrée par une cyclicité périodique dans l'évolution des données traduisant une dépendance à des phénomènes externes (variation de la recharge, cycle d'applications). Une approche complémentaire au test de Mann-Kendall classique, le test de Mann-Kendall modifié (lui aussi non-paramétrique), moins robuste que le premier, a été utilisé uniquement en cas d'autocorrélation.

Le test de Pettitt (*Pettitt, 1979*) permet de rechercher une rupture dans une chronique en détectant un changement dans sa moyenne. Le principe de ce test non paramétrique est d'évaluer si les couples de valeurs ont tendance à être rangés préférentiellement dans un sens, les couples étant formés par sélection d'une valeur de chaque côté d'un point de rupture hypothétique. Dans notre cas, le test a été appliqué sur les chroniques de mesure de chaque piézomètre. Ainsi, si une rupture est observée pour un piézomètre sur la chronique de mesure, seules les données postérieures à cette date ont été considérées pour estimer la tendance.

Sur la zone d'étude, 1436 piézomètres possèdent au moins une mesure de DEA entre 2003 et 2014 mais seulement 270 ont fait l'objet d'un suivi d'au moins 10 mesures. Parmi ces 270 points, 47 peuvent être considérés comme non contaminés et 137 ne présentent pas de rupture de moyenne selon le test de Pettitt entre 2003 et 2014. Pour les 86 piézomètres restant, l'essentiel des dates de ruptures détectées se situe au cours de l'année hydrologique 2005-2006 (53 piézomètres) et au cours de l'année hydrologique 2008-2009 (17 piézomètres). En outre d'être l'année la plus sèche de la période d'étude, l'année 2005 intervient 2 ans après l'interdiction de la molécule mère. L'année 2008-2009 correspond quant à elle à l'abaissement de la limite de quantification. Ainsi, les ruptures détectées semblent correspondre à des effets anthropiques.

Le test de Mann-Kendall (modifié ou non) a été appliqué sur les 270 points cités ci-dessus afin de déterminer des tendances d'évolution des concentrations en DEA, soit, sur toute la chronique si aucune rupture n'a été détectée par le test de Pettitt, soit sur la partie post-rupture de façon à déterminer la dernière tendance d'évolution. Les tendances d'évolution obtenues sont présentées en figure 7.

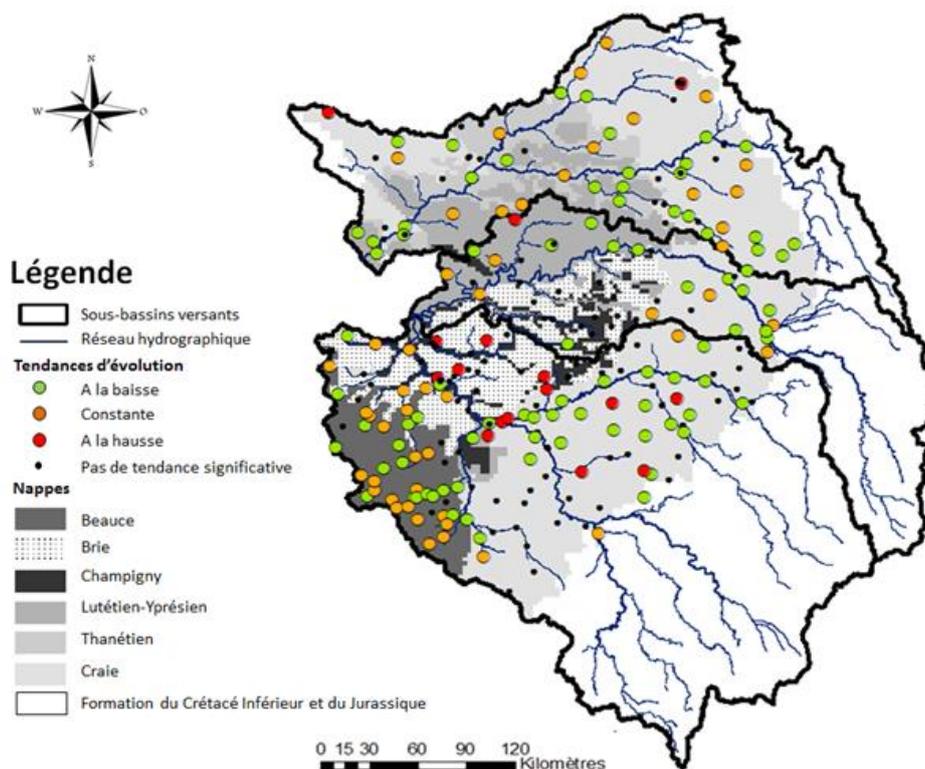


Figure 7 : Tendances d'évolution des concentrations en DEA sur la période 2003-2014

Une certaine structuration apparaît à l'échelle de quelques zones du bassin même si localement peuvent se côtoyer des points indiquant des tendances différentes. Ainsi, la région de la Brie et de la Champagne crayeuse montrent des tendances d'évolution à la hausse alors que les concentrations y sont déjà élevées. Le reste du bassin montre plutôt une stabilité des teneurs en DEA, les tendances d'évolution identifiées à la baisse ayant une pente de décroissance très proche de 0 (de l'ordre de 10^{-3} $\mu\text{g/L/an}$).

Un modèle de prévision de la fin de contamination des eaux souterraines par la DEA a été recherché dans cette étude (Mattei, 2016). Différentes formes de régression ont été testées comme la régression exponentielle ou la régression polynomiale mais les ajustements obtenus n'étaient pas meilleurs que ceux de la régression linéaire. Ainsi, le modèle de régression linéaire a été privilégié dans cette approche, point de mesure par point de mesure de la qualité de l'eau souterraine.

Dans l'objectif de pouvoir estimer un intervalle de confiance à la prévision, pour chaque point de mesure de la qualité de l'eau, un grand nombre de chroniques ont été créées à partir de la chronique d'origine en procédant par tirage avec remise (méthode bootstrap). Ainsi, pour un point de mesure donné, on peut obtenir un intervalle de prévision à 2,5% et 97,5%. Cette méthode a été appliquée sur 1173 points de mesures, i.e. les points ayant fait l'objet d'un suivi sur au moins deux 2 ans.

Les résultats du modèle linéaire de prévision montrent qu'il faudra encore près de 30 ans pour que l'on ne détecte plus de DEA dans la majorité des points de mesure actuels. D'ici moins de 20 ans, le problème de contamination par la DEA semblerait résolu sur le bassin versant de l'Oise. En revanche, certains points de mesures, notamment sur le bassin de la Seine, risquent d'être contaminés au-delà de 2100 (Mattei, 2016).

5.4 Prévision de la contamination de la Seine, la Marne et l'Oise par la DEA en 2030

Les résultats précédents ont permis de mettre en évidence que les aquifères représentaient actuellement la principale source de contamination des rivières en DEA. Des tendances d'évolution de la contamination de ces aquifères ont également été tracées. Ainsi, en estimant la contribution des chacun des aquifères de la Seine, la Marne et l'Oise, il sera alors possible de calculer la concentration moyenne en DEA à l'horizon 2030 dans ces cours d'eau (figure 10).

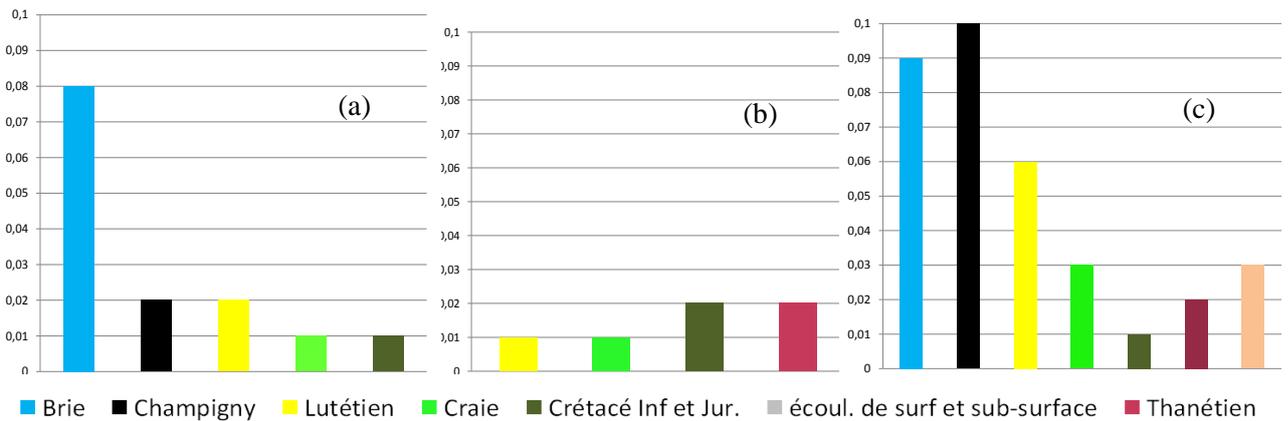


Figure 10 : Concentration en DEA (en µg/L) estimée pour chaque aquifère à l'horizon 2030 dans le bassin de la Marne (a), l'Oise (b) et la Seine (c).

Pour cela, il est nécessaire de quantifier la part de chacun des aquifères au débit de base des cours d'eau du bassin. Les échanges d'eau entre les principaux aquifères (nappe de Beauce, Brie, Champigny, Lutétien, Thanétien, Craie) et les cours d'eau drainants, ont ainsi été définis grâce au modèle MODCOU validé à l'échelle de toutes les masses d'eau du bassin de la Seine. Une approche simplifiée du transport de l'eau a été envisagée dans cette étude pour pouvoir obtenir une première estimation des contributions. Les estimations des contributions des aquifères obtenues sont basées sur certaines approximations, notamment la variation de stockage dans les aquifères locaux et les débordements ne sont pas pris en compte. Afin de limiter les erreurs liées aux écoulements de surface et de subsurface, on a considéré les petits cours d'eau (drainant une surface inférieure à 250km²) et la frange jurassique/crétacé inférieur à l'est du bassin. Ainsi, la composante rapide de l'écoulement de surface et subsurface est estimée à 40% du débit total, ce qui est cohérent avec les études précédentes (Labarthe, 2014). Les résultats sont présentés figure 11.

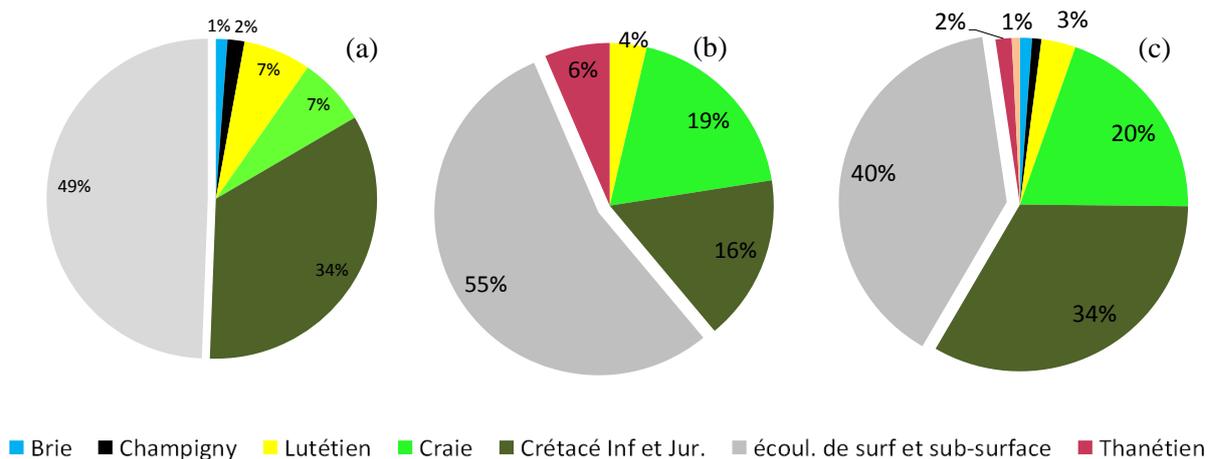


Figure 11 : Contribution moyenne des principaux aquifères et de l'écoulement de surface et sub-surface au débit de la Marne (a), l'Oise (b) et la Seine (c) pour la période 1993-2010

En 2030, sur le bassin versant de l'Oise, d'après le modèle linéaire de prévision, la concentration moyenne des nappes du Lutétien et de la Craie serait inférieure à 0,01 µg/L et celle de la nappe du Thanétien Prospective DEA

environ égale à 0,02 µg/L. Ainsi, si l'on attribue une concentration moyenne en DEA de 0,01 µg/L aux écoulements de surface et aux aquifères du crétacé inférieur et jurassique, on obtiendrait dans le cas d'une année hydrologique moyenne, une concentration en DEA de l'ordre de 0,01 µg/L.

De même, sur le bassin versant de la Marne, en 2030, seule la nappe de la Craie aurait une concentration moyenne en DEA inférieure à 0,01 µg/L. La nappe de la Brie serait quant à elle la plus contaminée avec une concentration moyenne en DEA de l'ordre de 0,08 µg/L. Dans les nappes du Champigny et du Lutétien la concentration moyenne en DEA avoisinerait les 0,02 µg/L. Ainsi, la concentration moyenne en DEA sur la Marne serait de l'ordre de 0,01 µg/L.

Enfin, sur le bassin de la Seine, les concentrations moyennes en DEA estimée pour 2030 resteraient élevées : 0,09 µg/L pour la nappe de la Brie, 0,1 µg/L pour la nappe du Champigny, 0,06 µg/L pour la nappe du Lutétien et 0,03 µg/L pour la nappe de la Craie et de la Beauce. Le faible nombre de piézomètres renseignés dans la nappe du Thanétien ne permet pas d'estimer une concentration moyenne pour 2030, on la supposera égale à 0,02 µg/L comme sur le bassin versant de l'Oise. La concentration moyenne en DEA mesurée sur la Seine à Choisy le Roi devrait être de l'ordre de 0,02 µg/L.

6 Conclusions et perspectives

Cette étude a permis de réaliser une démarche ascendante à partir des données recueillies sur le bassin versant de la Seine depuis de nombreuses années, tant pour les masses d'eau souterraines que de surface. Ce travail n'est possible qu'avec de grands jeux de données et nécessite une homogénéisation des informations de sources différentes.

Les résultats montrent une grande variabilité de la contamination en DEA des aquifères, avec notamment des concentrations entre très élevées aujourd'hui dans les aquifères de la Brie et du Champigny, au sud-est de l'Île de France.

Le modèle linéaire de tendance d'évolution montre que certains piézomètres de ces aquifères sont encore en augmentation de la contamination, ce qui suggère que le stock de DEA (ou d'atrazine) dans les sols n'est pas encore épuisé. Le choix de la régression linéaire a été fait dans la présente étude pour estimer, point de mesure par point de mesure, la fin de contamination par la DEA. Les résultats obtenus montrent qu'il faudra encore près de 30 ans pour que l'on ne détecte plus de DEA dans la majorité des points de mesure actuels. Globalement, la concentration moyenne en DEA diminue de 2 à 6ng/L/an.

Il faut cependant rappeler que dans cette approche, il n'est pas tenu compte des applications en atrazine sur le bassin versant. On ne peut donc pas déterminer si les hot spots de contamination correspondent à une vulnérabilité des aquifères ou aux pratiques culturales. Le suivi sur des sites d'étude plus restreints permettra de mieux y répondre. Depuis 2015, un site expérimental précédemment équipé est suivi pour l'étude de la contamination par les pesticides des eaux de percolation (Barhoum, 2014). La dynamique de percolation de la DEA y sera plus particulièrement étudiée.

Le travail de modélisation réalisé en parallèle par le couplage PeStics –MODCOU par MINES ParisTech est complémentaire car il permet de simuler le transfert de certains pesticides dans l'hydrosystème.

La difficulté majeure de travailler avec d'autres molécules sera le manque de données de validation. Dans l'ensemble des bases de données (ESU et ESO), la DEA représente la molécule la plus détectée. D'autres molécules comme l'AMPA peuvent être intéressantes, mais concernent majoritairement les eaux de surface. Les écoulements rapides n'étant pas correctement représentés dans notre démarche, il ne sera pas possible de la reproduire dans ce cas.

7 Bibliographie

AESN <http://qualiteau.eau-seine-normandie.fr/>

Atteia, O. (2005). *Chimie et pollution des eaux souterraines*. Lavoisier. 429 p.

Barhoum S. (2014) Transferts dans la craie. Approche régionale : le Nord-Ouest du Bassin de Paris. Approche locale : la carrière de Saint-Martin-le-Nœud. Thèse de doctorat-UPMC.

Battle-Aguilar, J., P.H. Orban, A. Dassargues, S. Brouyère (2007). Identification of groundwater quality trends in a chalk aquifer threatened by intensive agriculture in Belgium. *Hydrology Journal* 15, 1615-1628.

Bellier, S. (2013). *Modélisation de la contamination nitrique de la nappe des calcaires de Champigny : application à la protection des captages prioritaires de la fosse de Melun et de la basse vallée de l'Yerres*. Ph. D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

BRGM <http://www.adeseaufrance.fr/>

Chapman, T. (1999). A comparison of algorithms for stream flow recession and baseflow separation. *Hydrol. Process.* 13, 701-714.

Commission européenne (2009) *DIRECTIVE 2009/90/CE de la commission du 31 juillet 2009 Etablissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux, Journal officiel de l'Union européenne.*

Czernichowski-Lauriol, I. and M. Caudron (1999). Pollution des eaux souterraines et superficielles par des produits phytosanitaires dans un même bassin hydrologique – Application dans le bassin de Serre, département de l'Aisne. Technical Report R 40615, BRGM.

Flipo, N., M. Poulin, E. Ledoux, C. Viavattène, S. Théry, S. Even (2004). Modélisation intégrée du bassin du grand Morin. Technical Report, ARMINES-MINES ParisTech.

Flipo, N., B. Labarthe, F. Saleh, A. Pryet, P. Goblet, P. Viennot, L. Abasq (2013). Relations eaux souterraines-réseau hydrographique sur le bassin Seine Normandie: quantification des flux hydriques. Technical Report R130218NFLI, ARMINES-MINES ParisTech.

Hamed, K.H. and Rao A.R. (1997). A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data. *Journal of Hydrology*, 182-196.

Hirsch, R.M., J.R. Slack, R.A. Smith (1982). Techniques of trend analysis for monthly water quality data. *Water Resources Research* 18, 107-121.

Labarthe, B., A. Pryet, F. Saleh, M. Akopian, and N. Flipo (2014). *Engineering Geology for society and Territory-Vol 3*, Chapter Distributed simulation of daily stream-aquifer exchanged fluxes in the Seine river basin at regional scale. springer.

Labarthe, B. (2016). *Quantification des échanges nappe-rivière au sein de l'hydrosystème Seine par modélisation multi échelle*. Ph. D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Ladson, A., R. Brown, B. Neal, R. Nathan (2013). A standard approach to baseflow separation using the Lyne and Hollick filter. *Australian Journal of Water Resources* 17, 25-34

Ledoux, E., E. Gomez, J.M. Monget, C. Viavattene, P. Viennot, M. Benoit, C. Mignolet, B. Mary (2007). Agriculture and Groundwater Nitrate Contamination in the Seine Basin. The STICS-MODCOU modelling chain. *The Science of the Total Environment* 375.

Lopez, B. and A. Leynet (2011). Evaluation des tendances d'évolution des concentrations en polluants dans les eaux souterraines. Technical Report RP-59515-FR, BRGM.

- Nicola, L., C. Schott, and C. Mignolet. 2011. Dynamique De Changement Des Pratiques Agricoles Dans Le Bassin Versant De l'Orgeval Et Création De La Base De Données APOCA (Agricultural Practices o the Orgeval Catchment Area). PIREN Seine. http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm_send/1028
- Pettitt A.N (1979). A non-parametric approach to the change-point problem. *Appl. Statist.* 28,126-135.
- Queyrel W. (2014), *Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme*, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, 233 p.
- Mattei A. (2016) *Elements de prospective de la contamination des cours d'eau d'Ile de France par les pesticides*. Rapport de fin d'étude Polytech Paris – UPMC, 33p.
- Touré, A. (2015). *Prospective de la contamination des cours d'eau d'Ile-de-France par les pesticides*. Rapport de Master 2 Géochimie Environnementale, Université Pierre et Marie Curie, 52p.
- Viennot, P., A. Ducharne, F. Habets, F. Lamy, E. Ledoux (2009). Hydrogéologie du bassin de la Seine. Technical report, PIREN-Seine.