Identification des sources majoritaires en pesticides sur un cours d'eau modèle – Application à l'agglomération Bordelaise

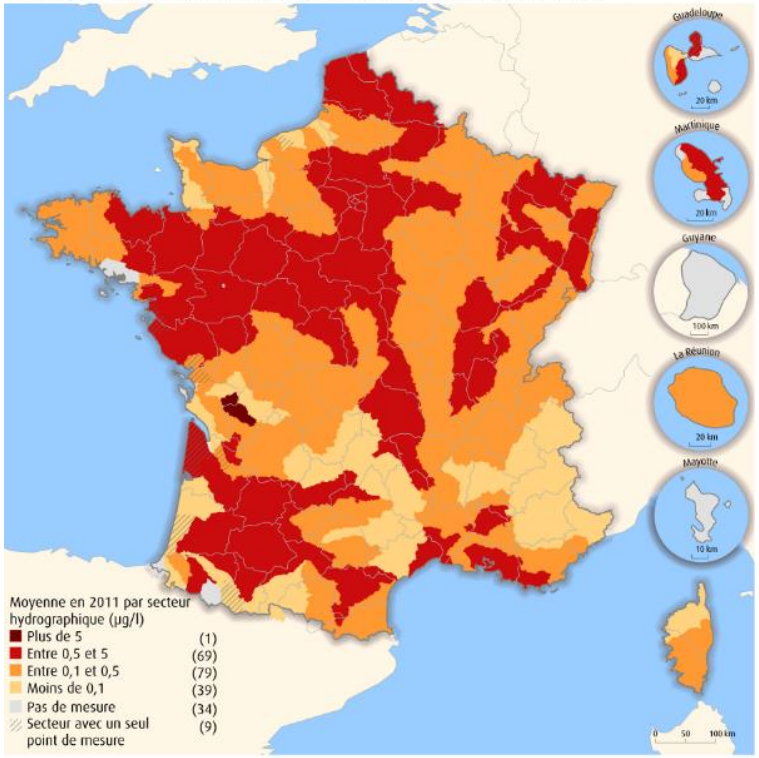
Vincent DUFOUR[1], Justine CRUZ[1], Mélodie CHAMBOLLE[2], Damien GRANGER[2], Karyn Le MENACH[1], Patrick PARDON[1], Xavier LITRICO[2] et Hélène BUDZINSKI[1]*

(1) EPOC UMR 5805, Université de Bordeaux, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France

(2) SUEZ Environnement, LyRE- Université de Bordeaux - Domaine du Haut-Carré, Bâtiment C4, 2nd étage, aile gauche - 33400 Talence, France

Données générales

Concentrations moyennes en pesticides dans les cours d'eau



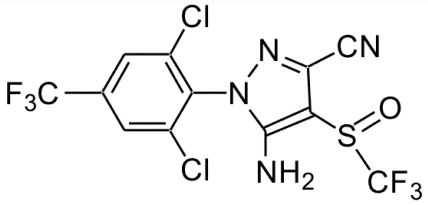
Source : SOeS d'après agences de l'eau et offices de l'eau, 2013 – MEDDE, BD Carthage®, 2012

La France est le 3ème consommateur mondial et 1er consommateur Européen (Tonnes/an)

Masses d'eau françaises contaminées en moyenne à 0,5 µg/L

Molécules à visée biocide ► impact environnemental Même à faible dose

PNEC Fipronil = 0,77 ng/L

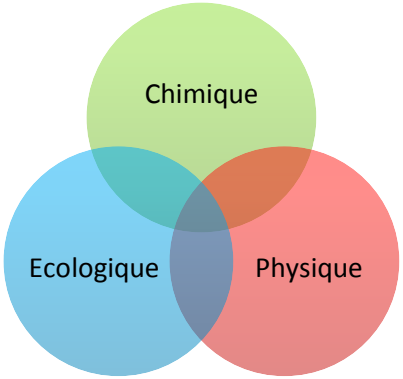


Fipronil

Plusieurs molécules en mélange dans le milieu ► effet cocktail

Données législatives

DCE : **D**irective **C**adre sur l'**E**au ; mise en place au niveau Européen, elle vise à l'atteinte du bon état des masses d'eau d'ici à 2015.



Bon état des masses d'eaux

Listes de surveillance

- **24 substances prioritaires**
- **21 substances dangereuses**

▶ **N**ormes de **Q**ualité **E**nvironnementales

Substance < NQE = Bon état chimique

> 400 pesticides sur 150 familles chimiques

Importance de documenter la contamination des différentes masses d'eau

Directive 2013/39/UE

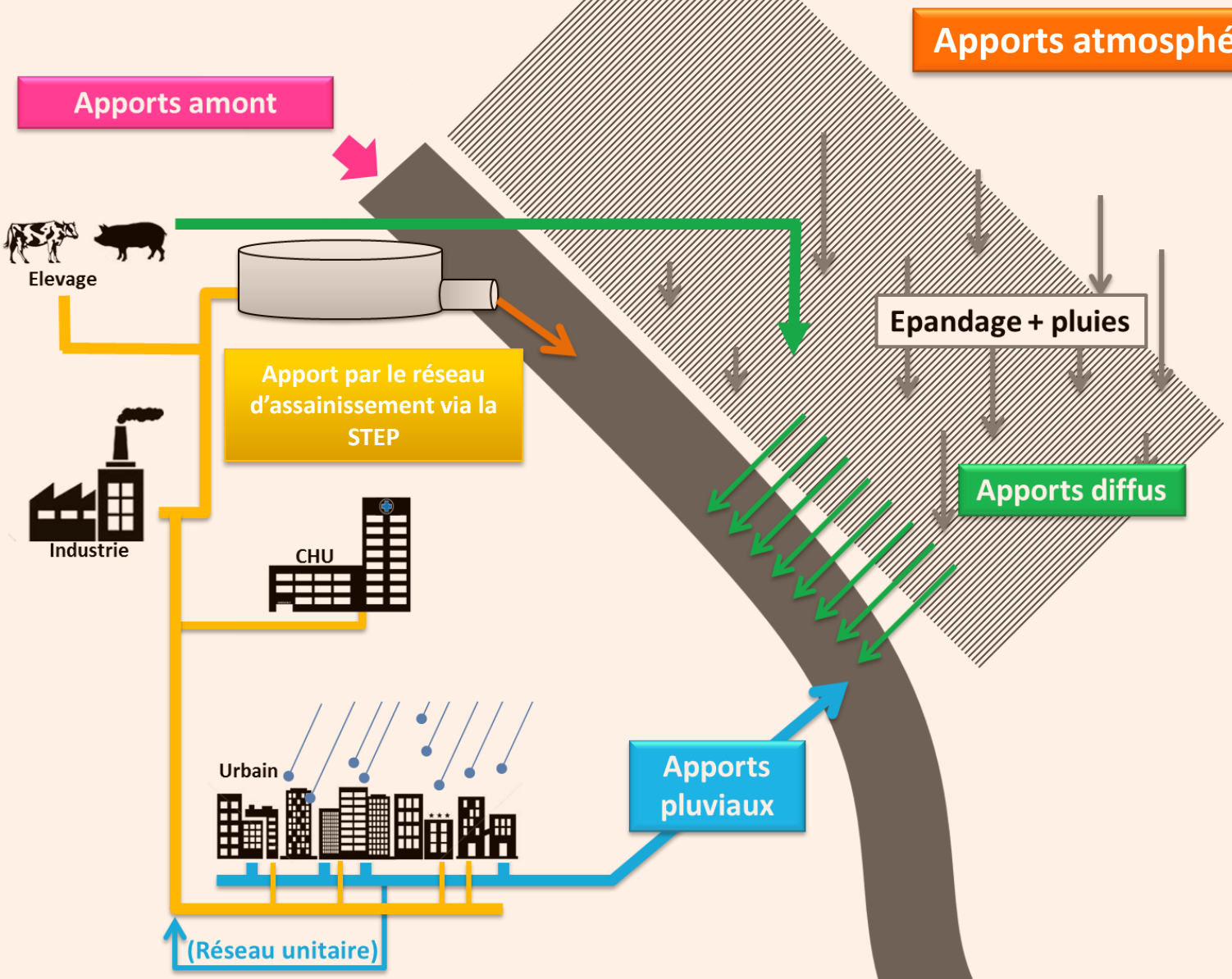
Pesticides : de multiples sources …

Contrôle des concentrations dans le milieu

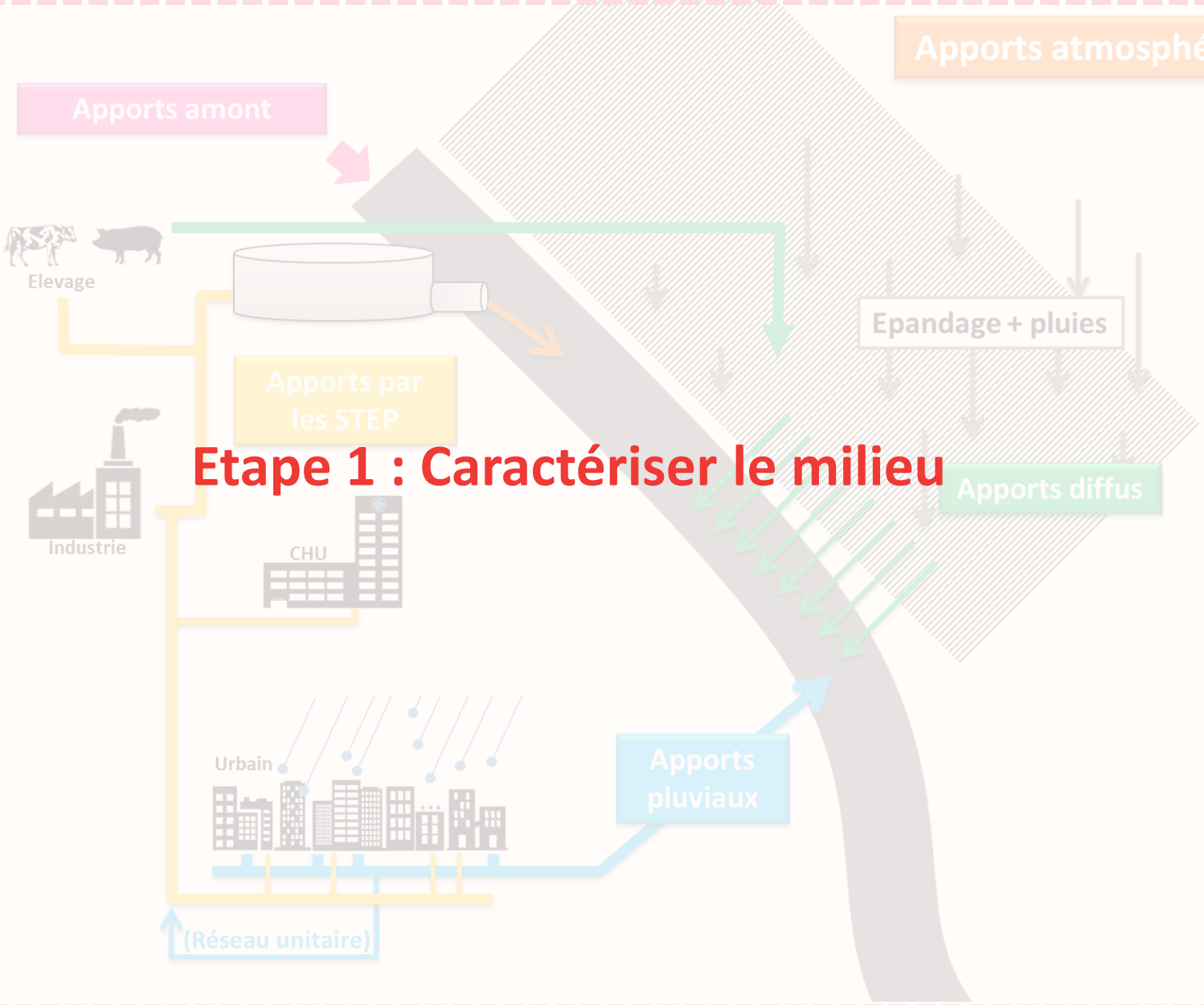
Maitriser l'usage

Améliorer les traitements

Pesticides : de multiples sources …

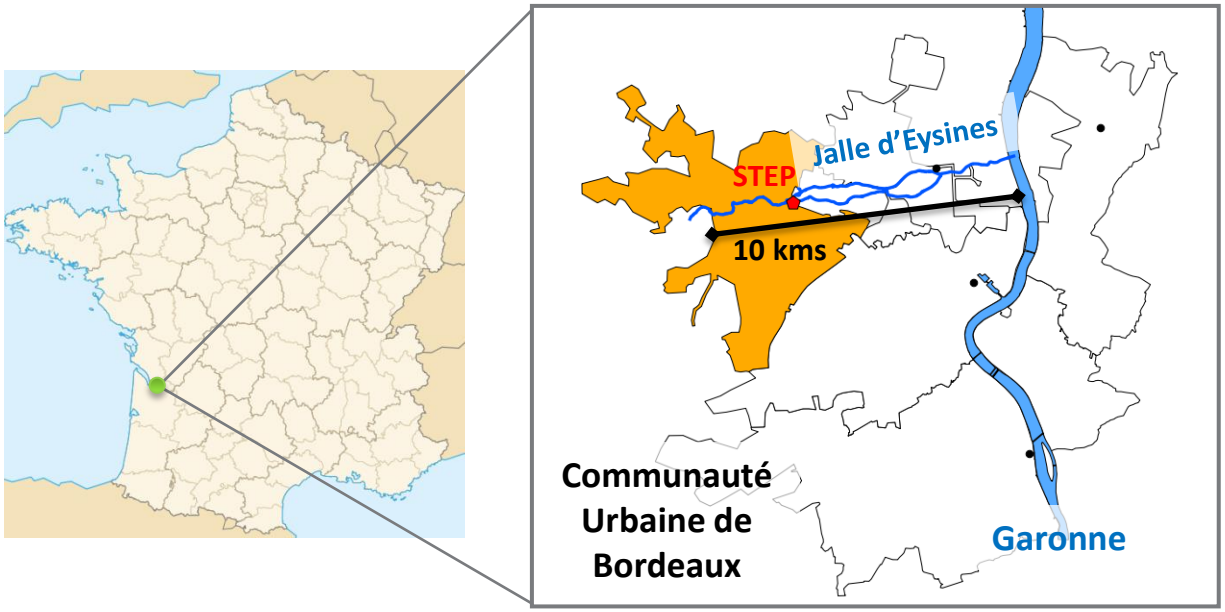


Pesticides : de multiples sources …



Etape 1 : Caractériser le milieu

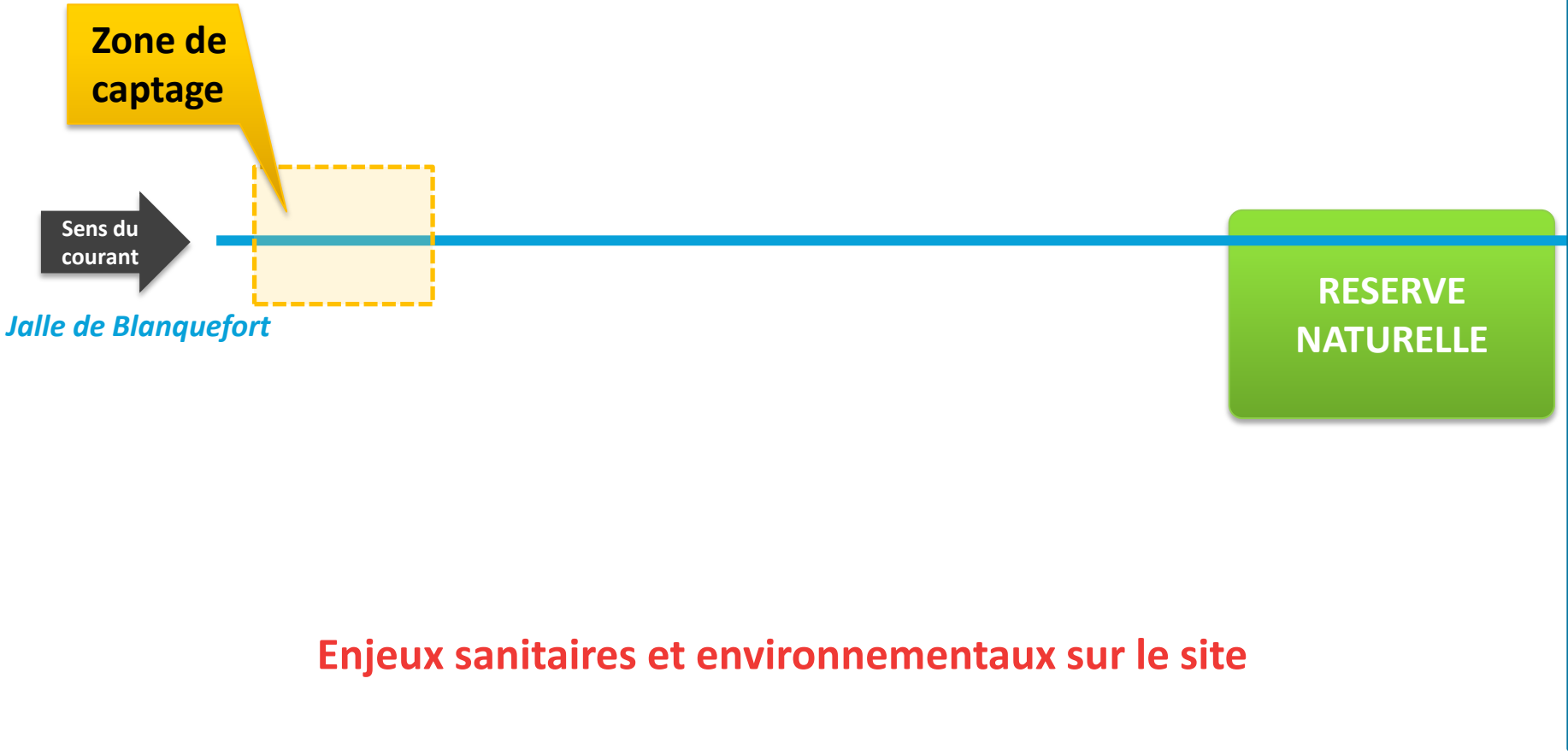
Sélection du site d'étude



Bassin versant de la STEP Cantinolle et Jalle d'Eysines

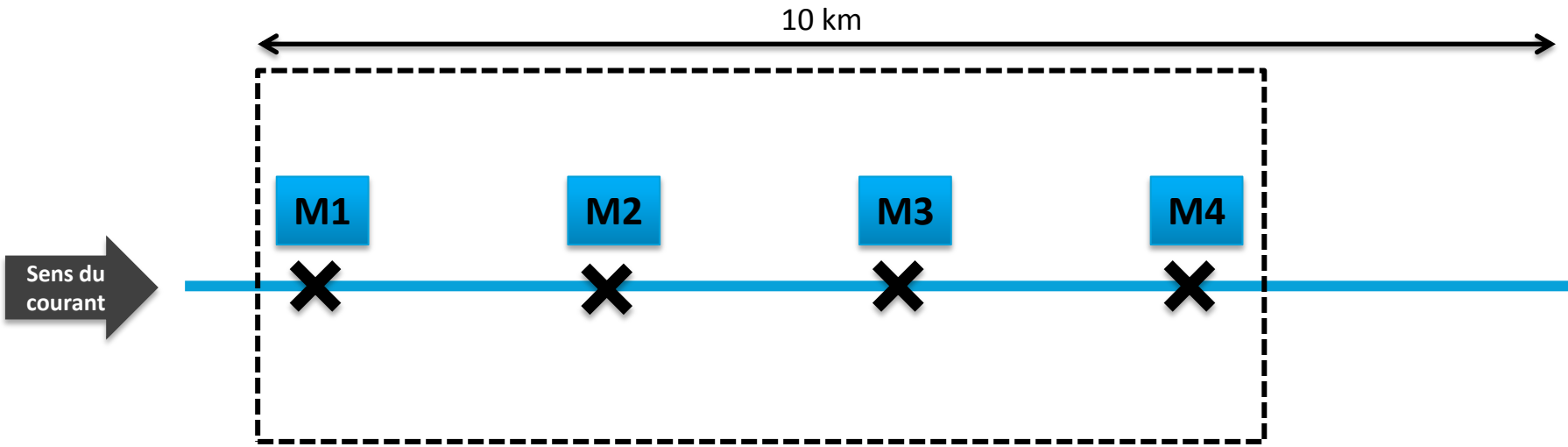
- **Rivière représentative des cours d'eau Français de taille moyenne (32 kms de long)**
- **Bordée par des zones boisées, des zones urbanisées, des zones maraichères**
- **Alimentée à ½ par la STEP en période d'étiage ; zone de captage en amont de la STEP**

Sélection du site d'étude



Enjeux sanitaires et environnementaux sur le site

Définition des sites d'échantillonnage



6 campagnes de prélèvements sur 3 ans

2 campagnes par an (été / hiver)

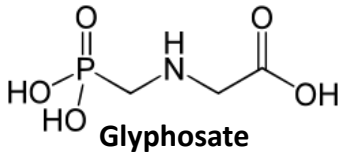
4 campagnes réalisées

Temps sec

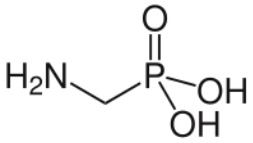
Sélectionner des molécules à analyser

- Présence
- Toxicité
- Usages
- Contraintes analytiques

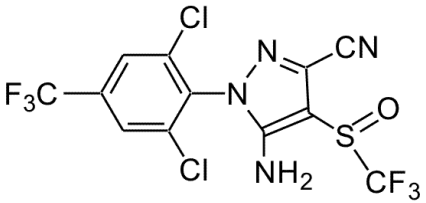
liste de 62 molécules



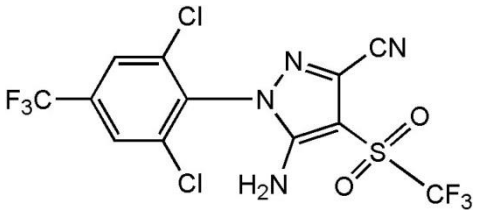
Glyphosate



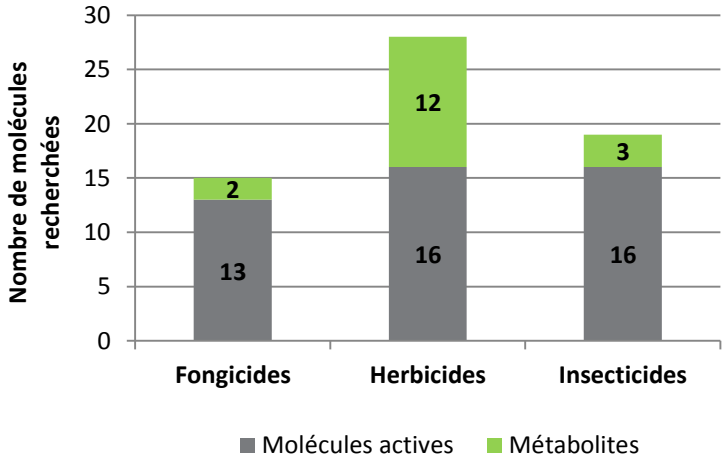
AMPA



Fipronil



Fipronil sulfone



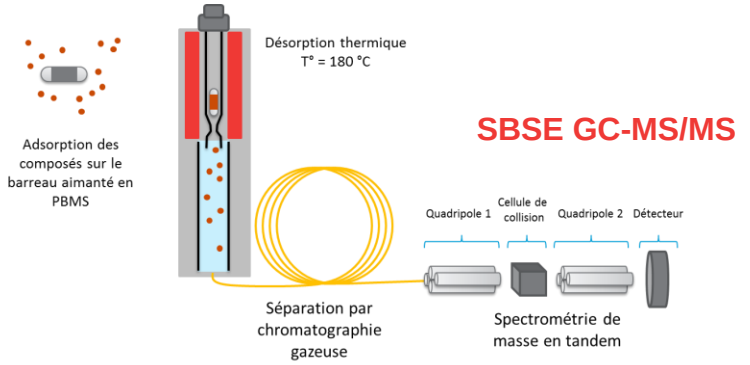
Méthodologies analytiques mises en œuvre

Prélèvement Moyenné 24h → **Filtration 0,7 µm** → **Extraction**

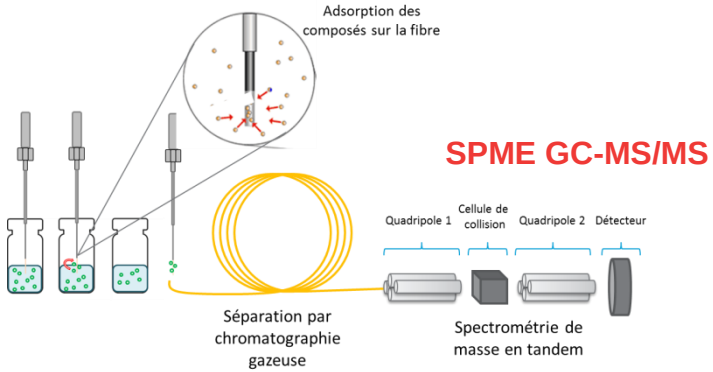
- Extraction par barreau adsorbant (SBSE)
  Baltussen et al. (1999)

- Micro-extraction en phase solide (SPME)
  Artur et al. (1990)

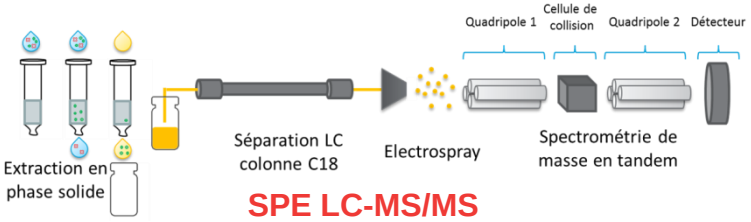
- Extraction en phase solide (SPE)
  Belles (2012)



SBSE GC-MS/MS



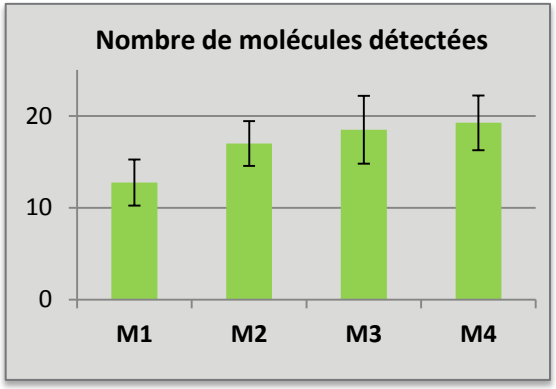
SPME GC-MS/MS



SPE LC-MS/MS

Performances :	SBSE	SPME	SPE
Limites de Quantification (ng/L)	2	0,5	2
Rendement d'extraction (%)	80	90	95

Les pesticides dans le milieu

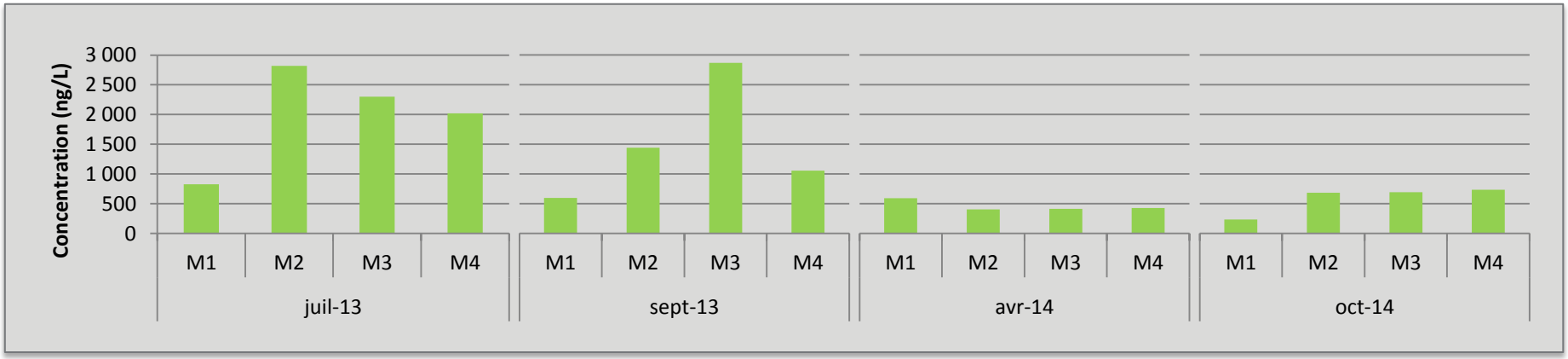


15 à 20 molécules détectées sur les 62 étudiées

Concentrations totales pouvant atteindre le µg/L

Concentrations fluctuantes au cours de l'année

Les périodes d'utilisation de la majorité des pesticides se situe entre mai et septembre (usages agricoles et voiries)

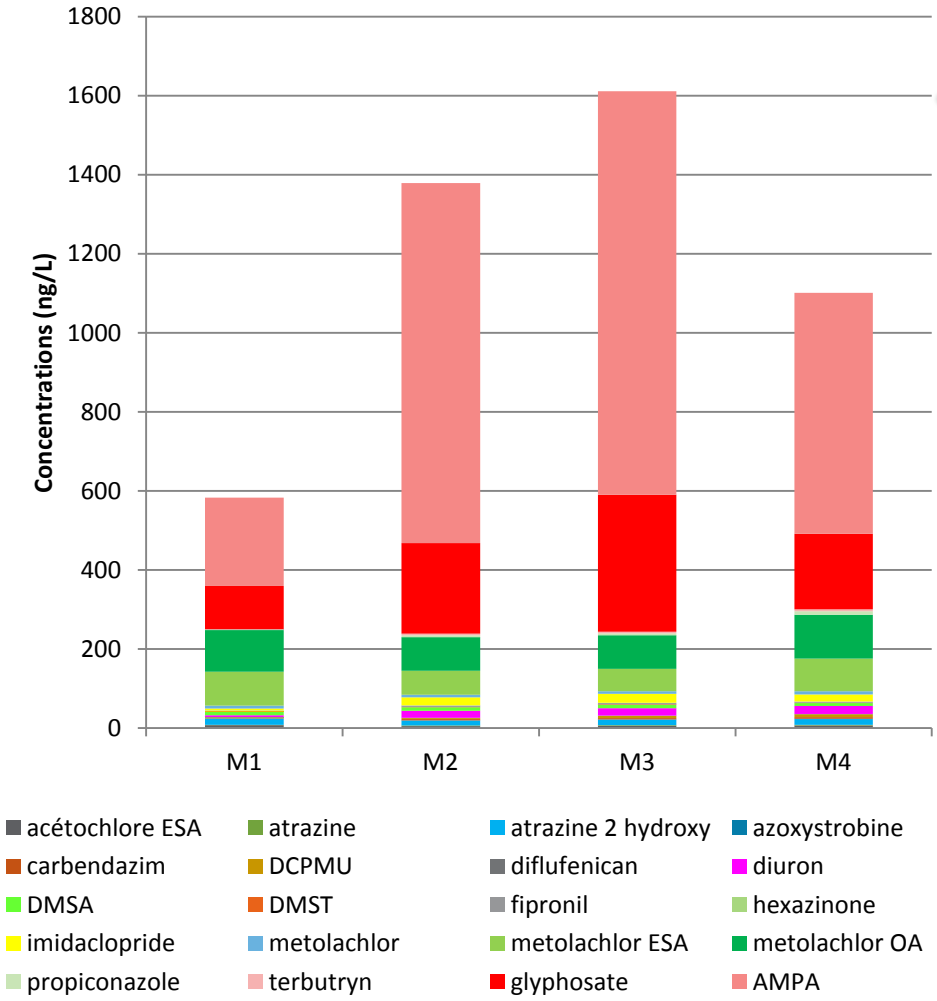


Période traitement

Hors période de traitement

La forte variabilité du milieu complique l'identification des sources

Les pesticides dans le milieu



Concentrations moyennes des 20 pesticides les plus fortement retrouvés dans le milieu.

Concentrations fluctuantes sur le milieu

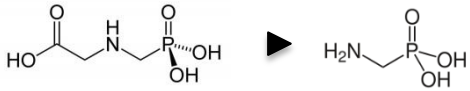
Les concentrations dans le milieu varient selon le composé considéré

→ Lié à l'usage et à la nature de la source

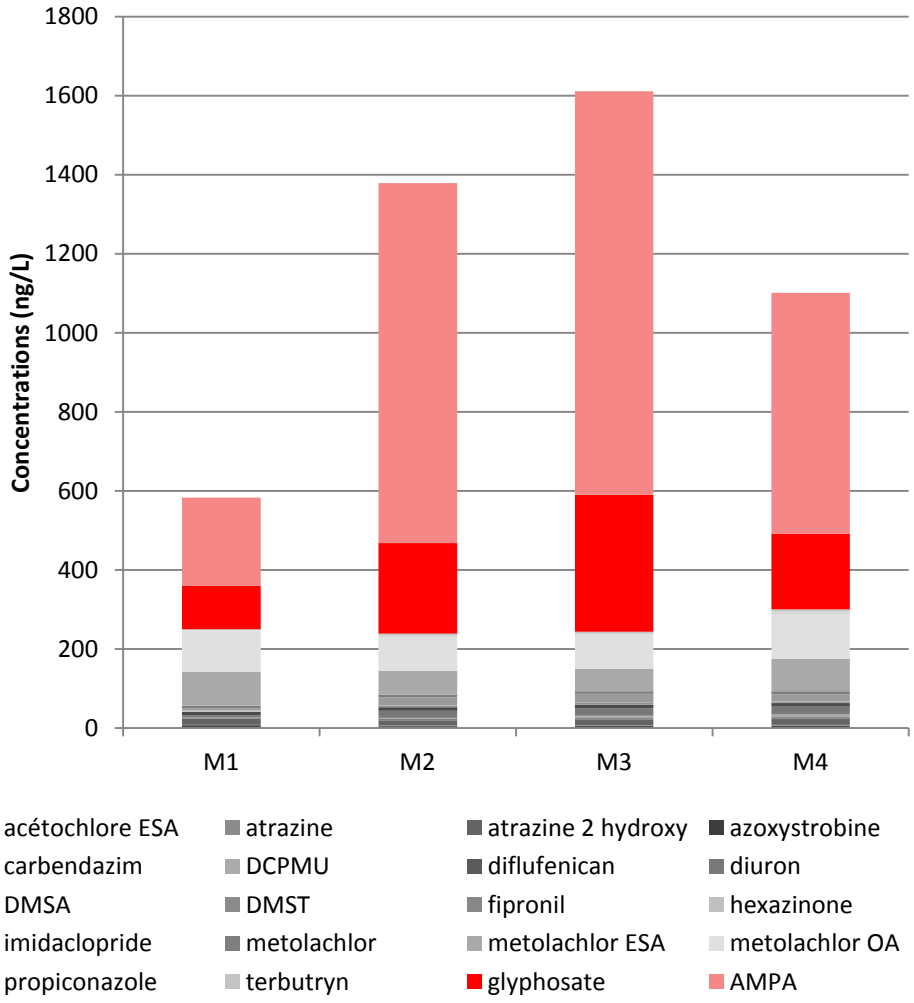
Les différents points de mesure présentent les même profils de contamination

Il faut sélectionner des composés traceurs de contamination

Les pesticides dans le milieu
Glyphosate



Glyphosate AMPA



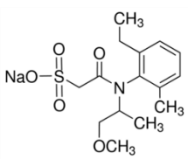
Glyphosate et AMPA >75% $[C]_{totales}$

Herbicide le plus utilisé sur le bassin versant

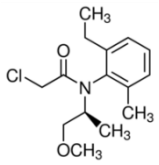
(agriculture, particuliers, collectivités)

(Rapport Agence de l'eau Adour Garonne 2012)

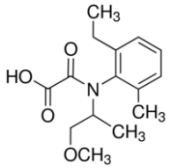
Les pesticides dans le milieu
Métolachlore



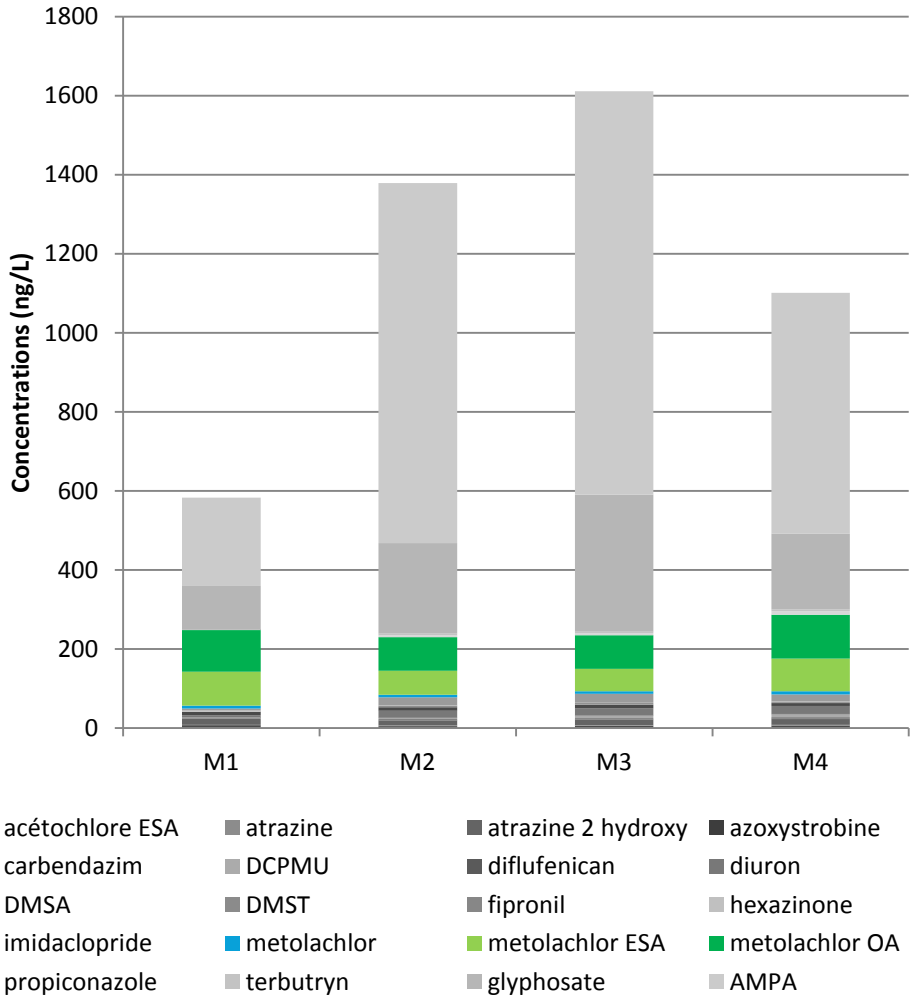
Métolachlore ESA



Métolachlore



Métolachlore OXA



Métolachlore moins présent que ses métabolites

Métabolisation dans les sols

Second groupe le plus représenté

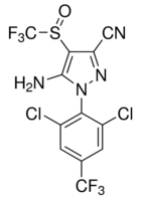
2ème herbicide le plus utilisé sur le bassin versant

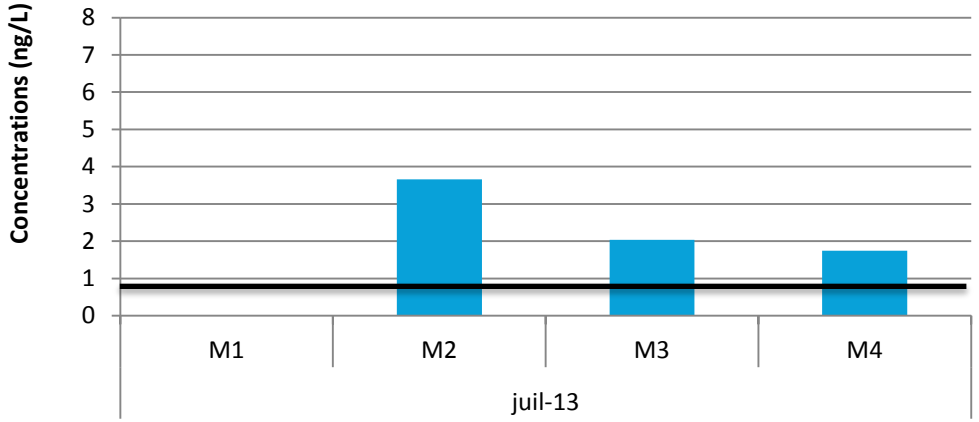
(Rapport Agence de l'eau Adour Garonne 2012)

Les pesticides dans le milieu

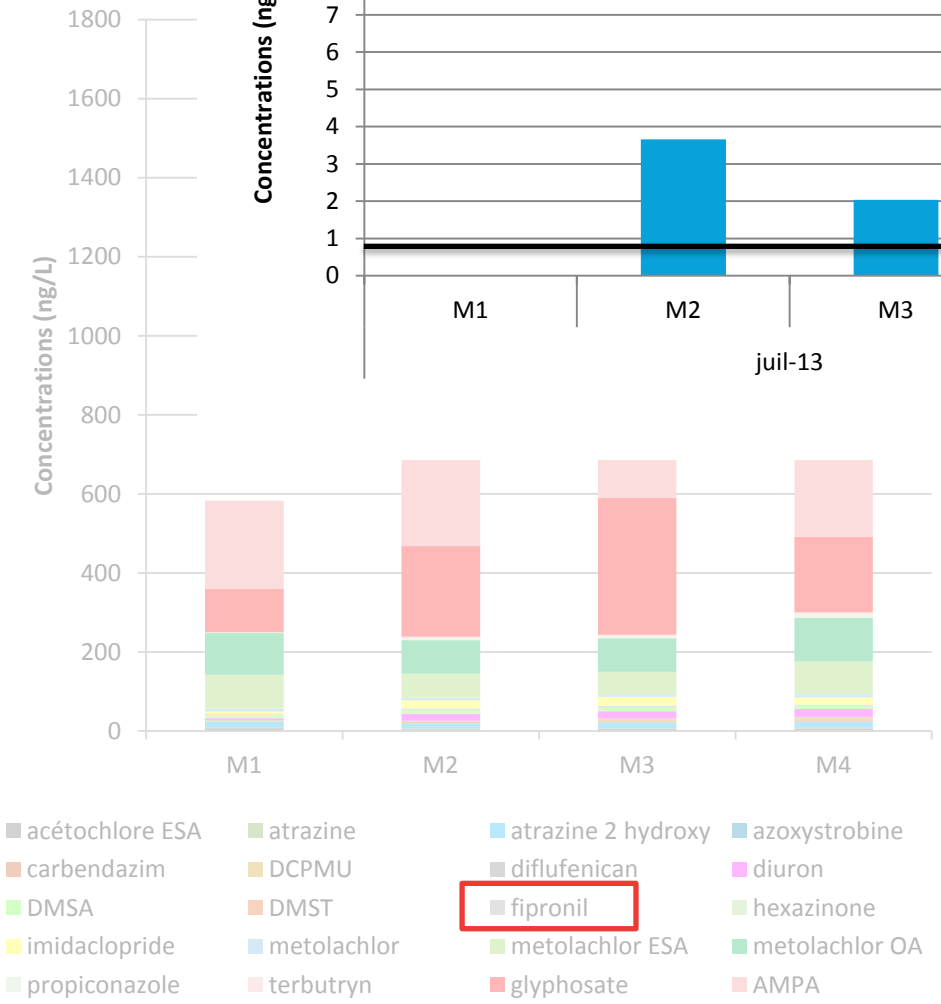
Fipronil

Fipronil





(PNEC = 0,77 ng/L)



Présent à l'état de traces

Toxicité à faible dose

(PNEC = 0,77 ng/L)

Concentrations > PNEC

➔ **IMPACT ENVIRONNEMENTAL**

Traceurs

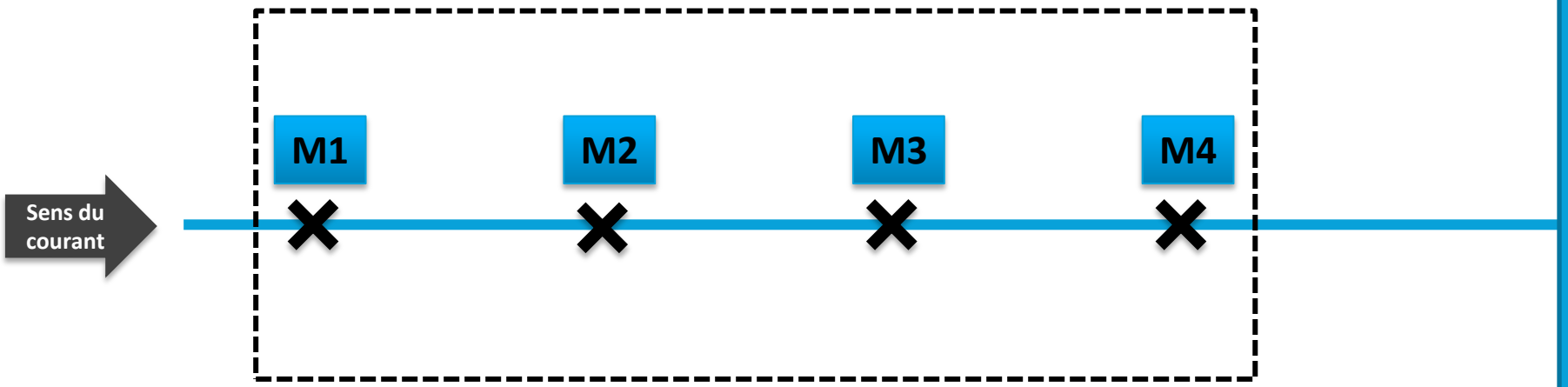
Glyphosate + métabolites → Occurence

Métolachlore + métabolites → Occurence

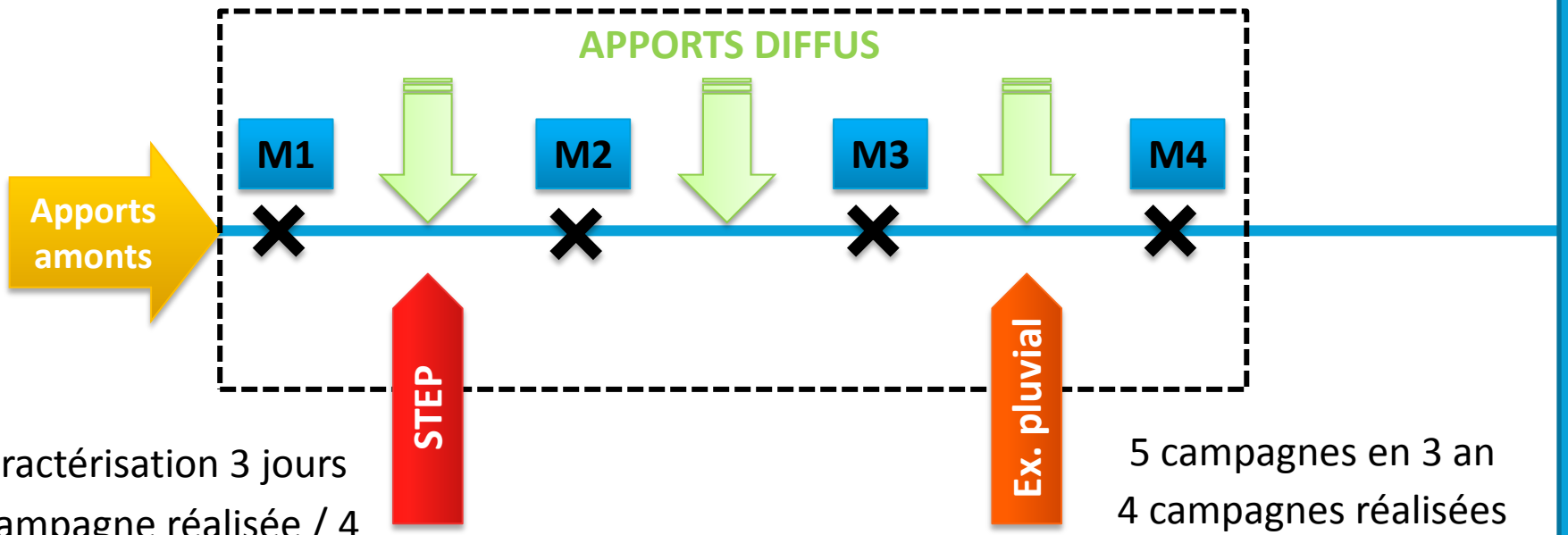
Fipronil → Toxicité

Etape 2 : Identifier et caractériser les sources potentielles

Identification des sources



Identification des sources



Caractérisation 3 jours
1 campagne réalisée / 4

5 campagnes en 3 an
4 campagnes réalisées

Station d'Epuration (STEP) :
60 000 éq. Hab. - 2005
Débits en pointe : 18 000 m^3/j
Traitements physico-chimique et biologique - Boues activées

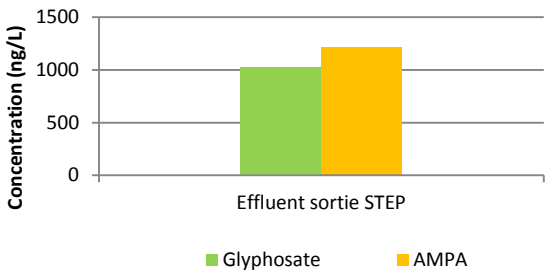
STEP fonctionnelle du point de vue MES, DBO5, DCO et azote rejeté

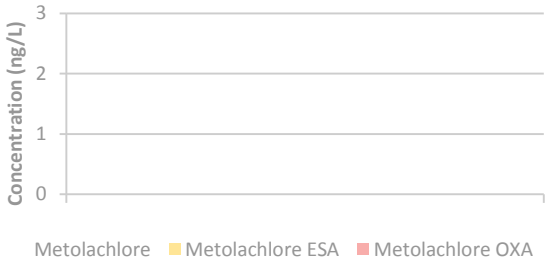
Exutoire pluvial :
861 ha → 70 km de réseau
2ème bassin versant le plus étendu sur la Communauté Urbaine de Bordeaux

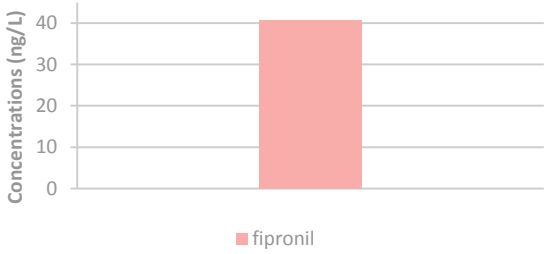
Draine des eaux de ruissellement urbaines → eaux de la rocade

Caractériser les rejets

Sortie de station d'épuration (STEP)







Glyphosate et AMPA

EP et sortie de STEP > au milieu
(variable selon évènement

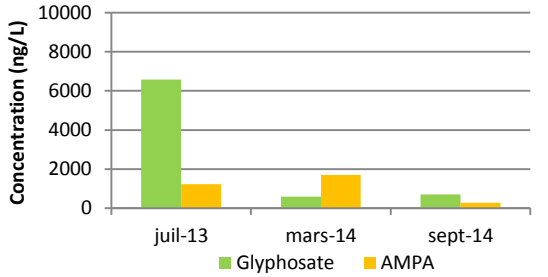
Métolachlore et métabolites

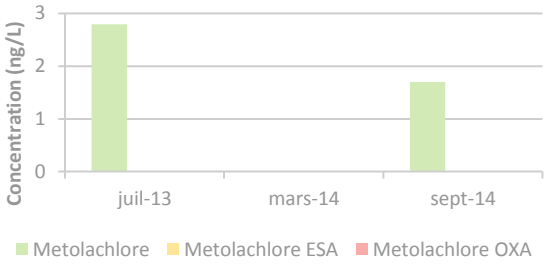
Absent dans STEP
Traces dans EP

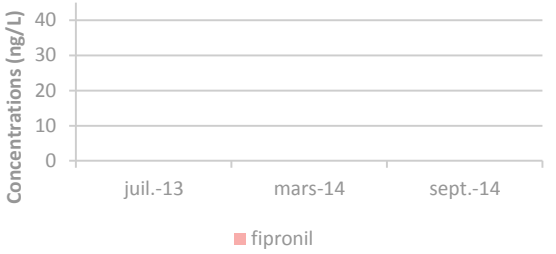
Fipronil

Absent dans EP
40 ng/L en sortie de STEP

Exutoire pluvial (EP)

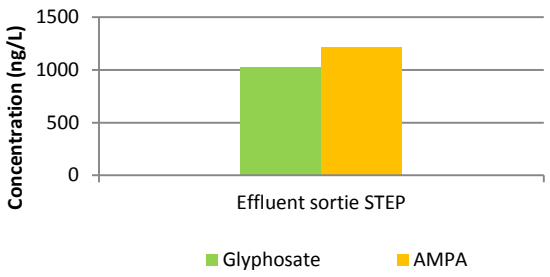


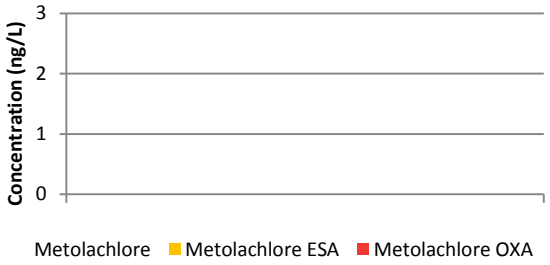


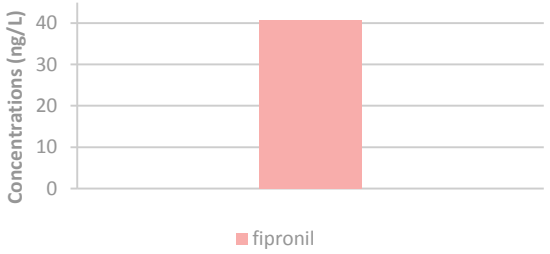


Caractériser les rejets

Sortie de station d'épuration (STEP)







Glyphosate et AMPA

EP et sortie de STEP > au milieu
(variable selon évènement

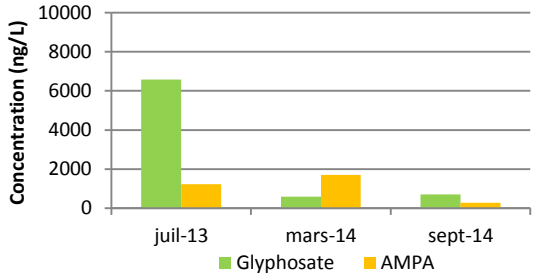
Métolachlore et métabolites

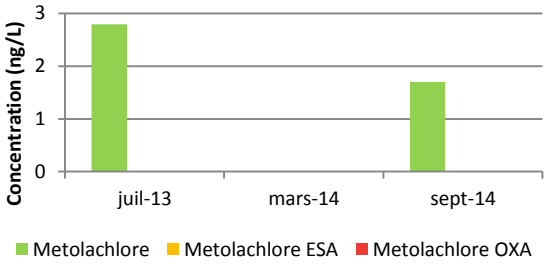
Absent dans STEP
Traces dans EP

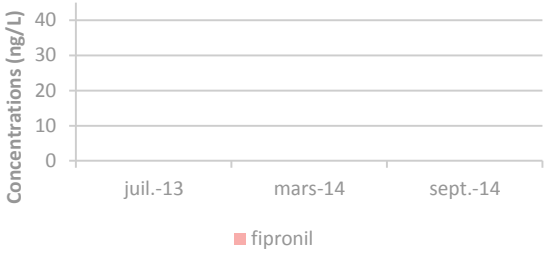
Fipronil

Absent dans EP
40 ng/L en sortie de STEP

Exutoire pluvial (EP)

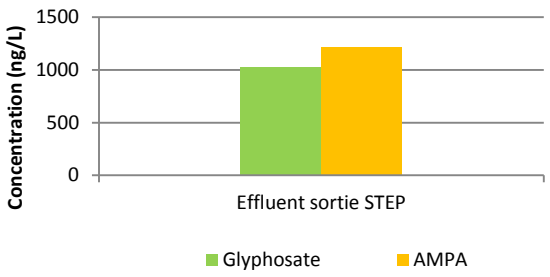


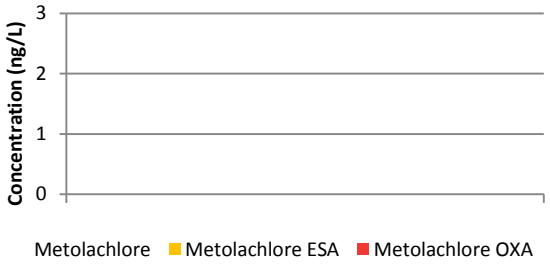


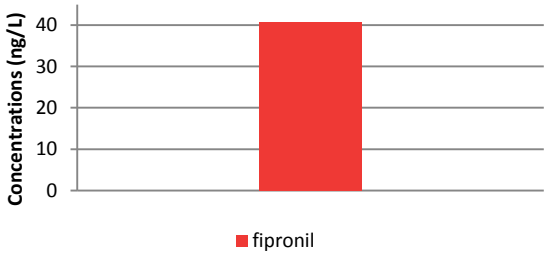


Caractériser les rejets

Sortie de station d'épuration (STEP)







Glyphosate et AMPA

EP et sortie de STEP > au milieu
(variable selon évènement

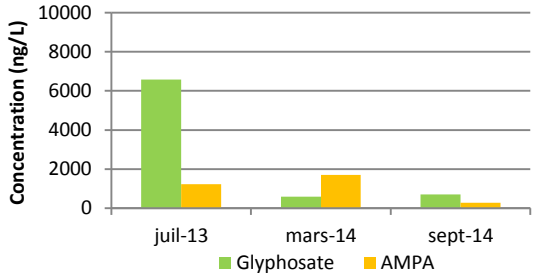
Métolachlore et métabolites

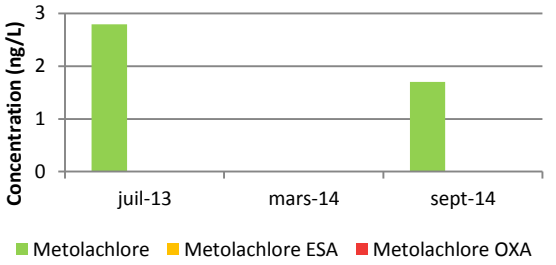
Absent dans STEP
Traces dans EP

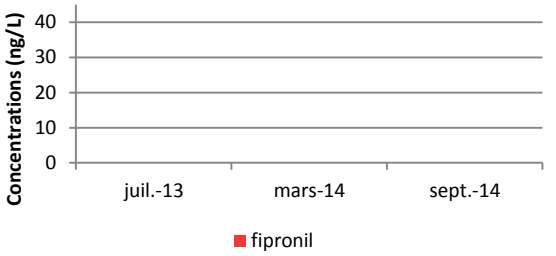
Fipronil

Absent dans EP
40 ng/L en sortie de STEP

Exutoire pluvial (EP)

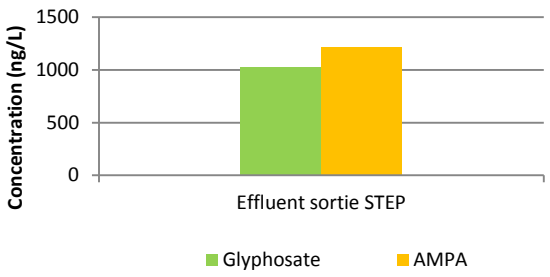


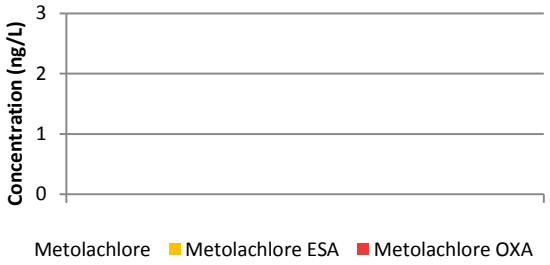


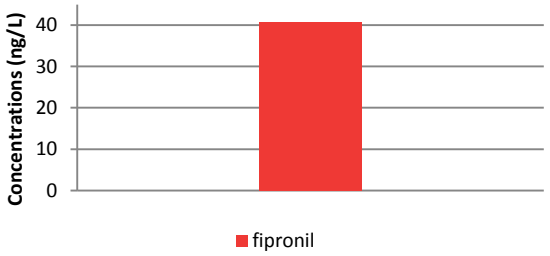


Caractériser les rejets

Sortie de station d'épuration (STEP)







Glyphosate et AMPA

EP et sortie de STEP > au milieu
(variable selon évènement)

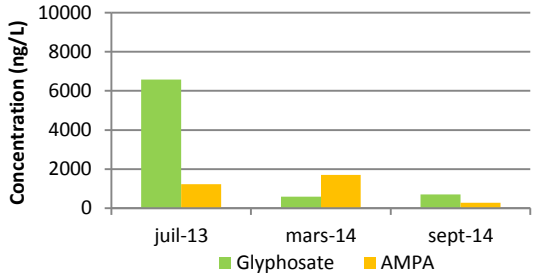
Métolachlore et métabolites

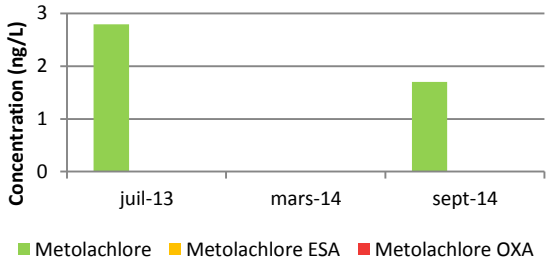
Absent dans STEP
Traces dans EP

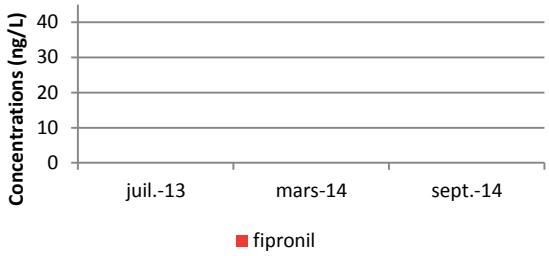
Fipronil

Absent dans EP
40 ng/L en sortie de STEP

Exutoire pluvial (EP)







Quel est l'apport respectif de chacune des sources identifiées ?

Caractériser les rejets

Sortie de station d'épuration (STEP)

Glyphosate et AMPA

EP et sortie de STEP > au milieu naturel < EP

Métolachlore et métabolites

Absent dans STEP
Traces dans EP

FLUX = [C] x débit

Fipronil

Absent dans EP
40 ng/L en sortie de STEP

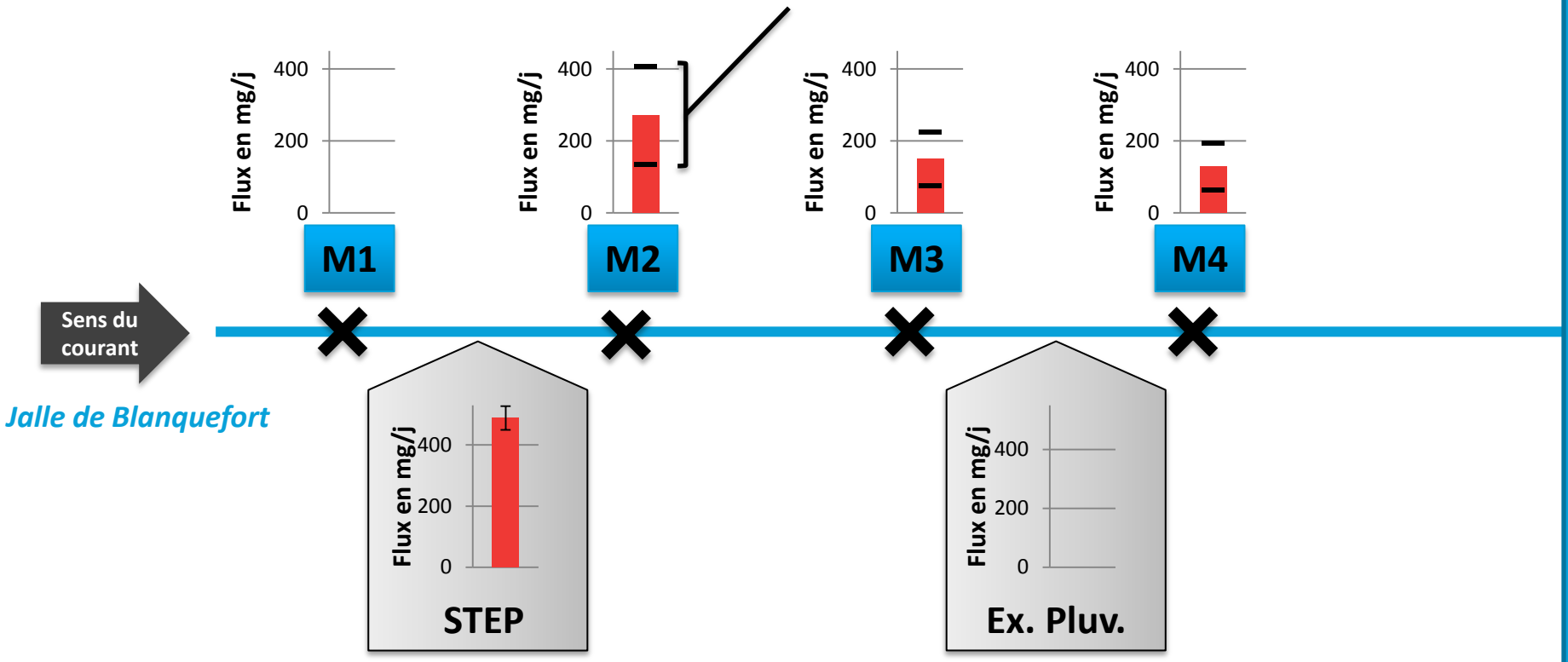
Exutoire pluvial (EP)

Etape 3 : Calculer des flux pour chacun des sites étudiés

Quel est l'apport respectif de chacune des sources identifiées ?

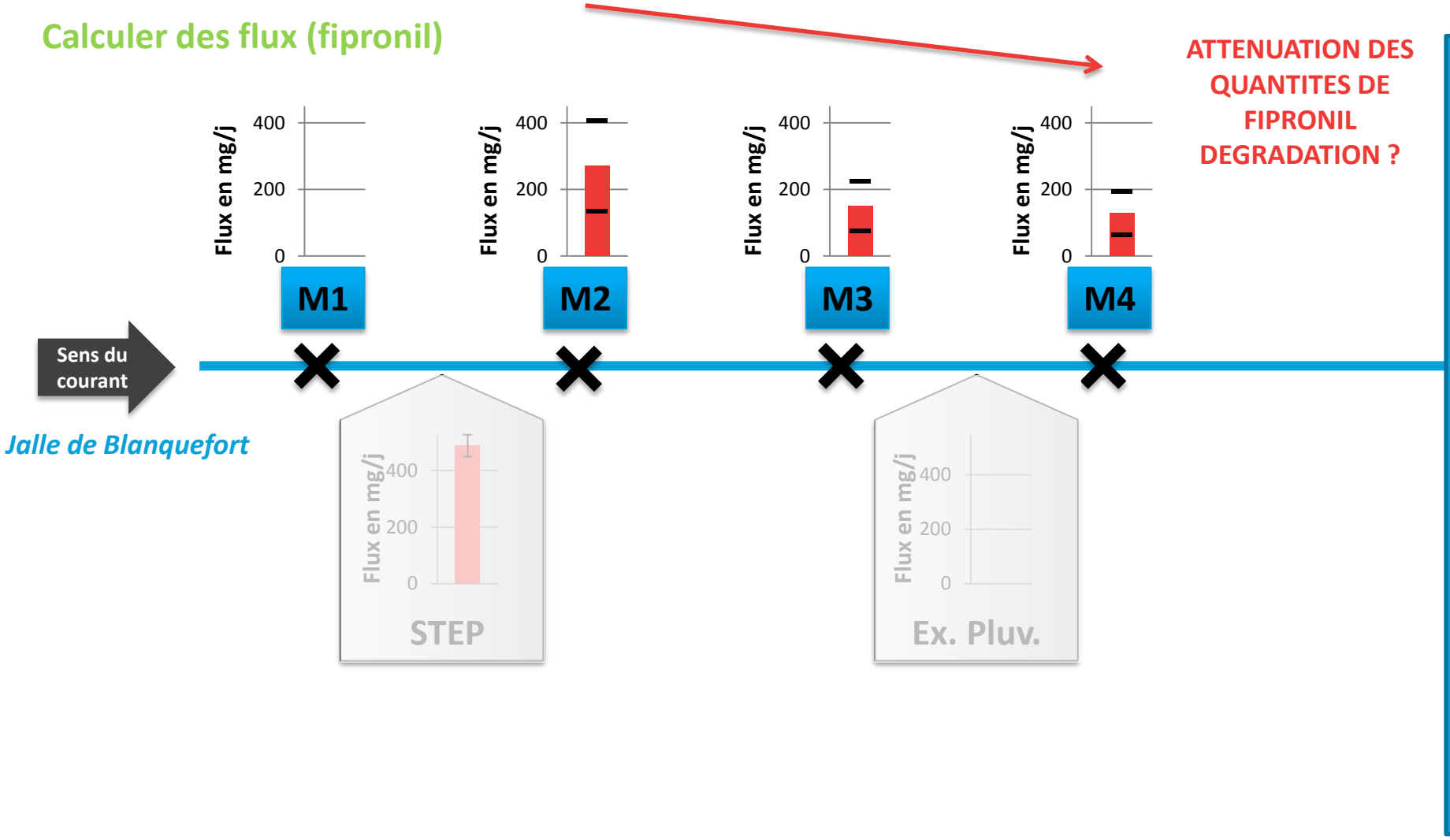
Calculer des flux (fipronil)

Variation liée à l'incertitude sur les débits (50%)

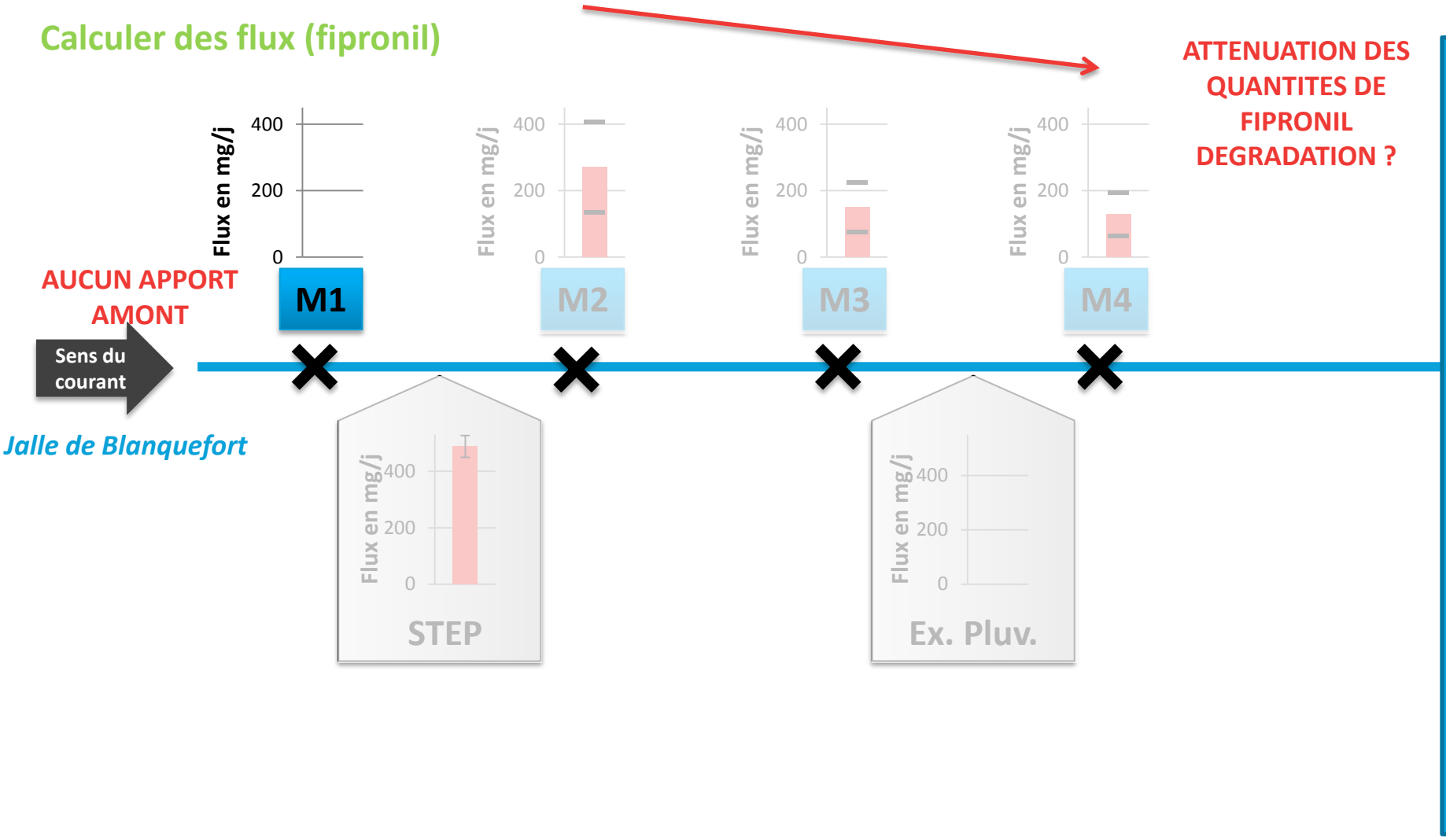


Calculer des flux (fipronil)

ATTENUATION DES QUANTITES DE FIPRONIL DEGRADATION ?

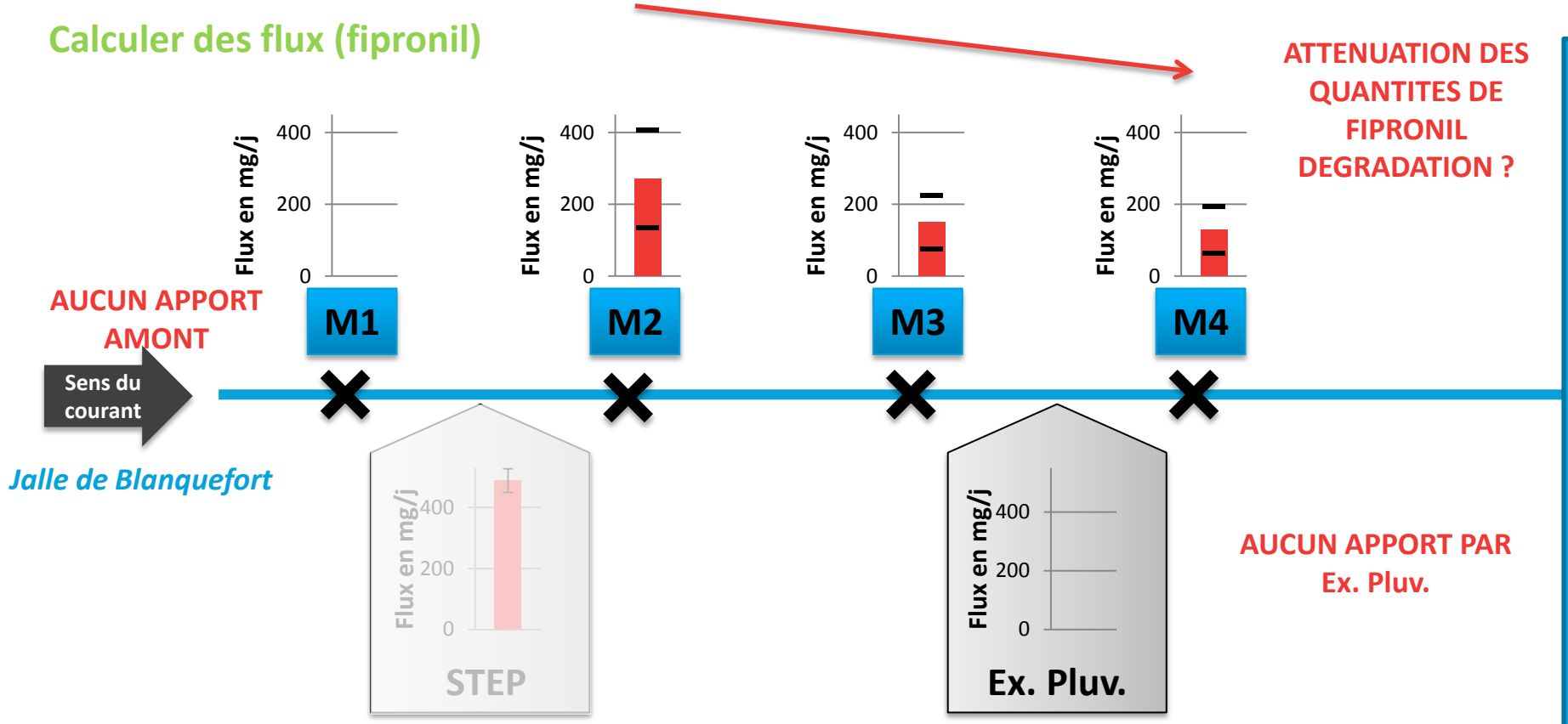


Calculer des flux (fipronil)

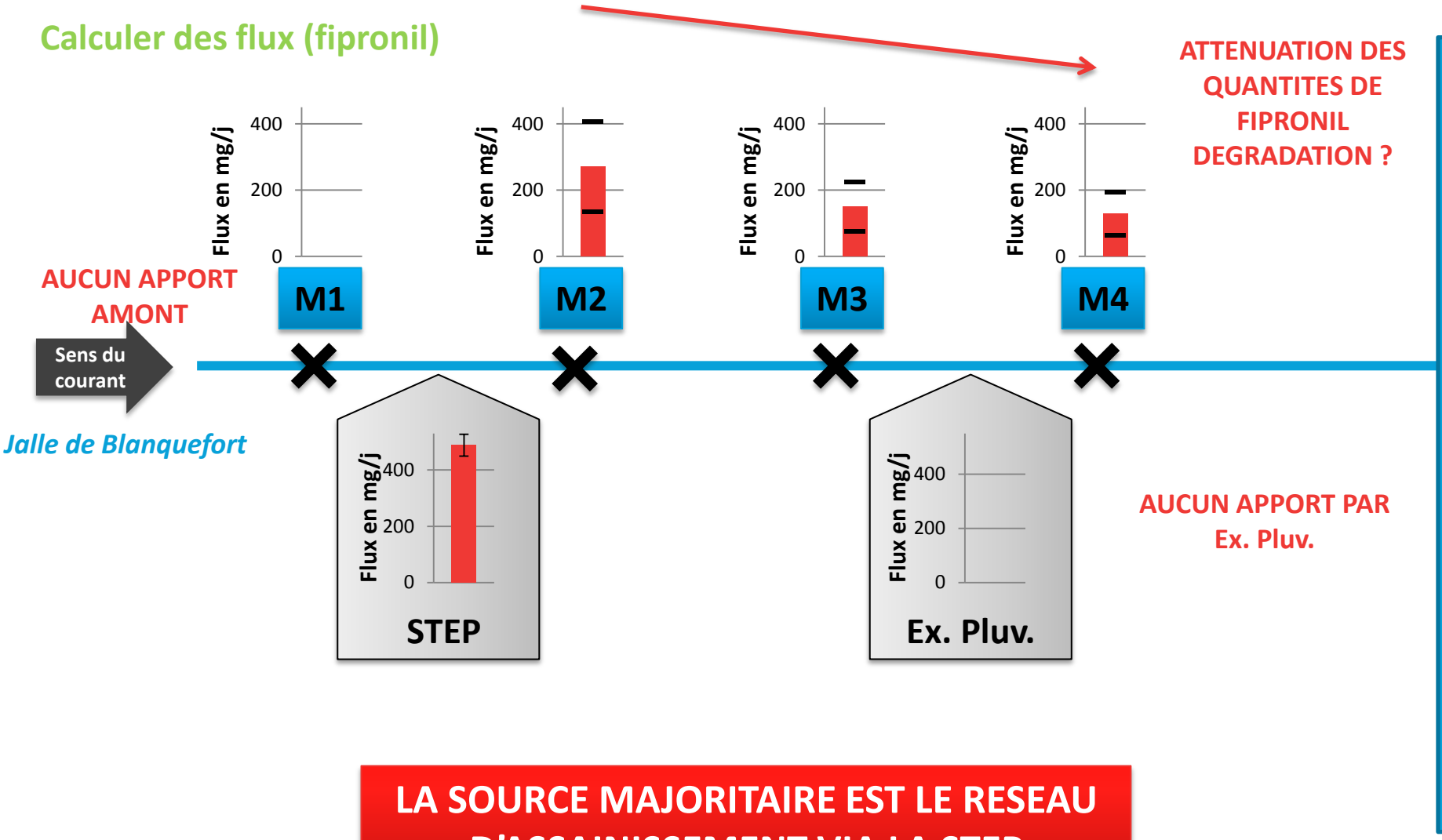


Calculer des flux (fipronil)

ATTENUATION DES QUANTITES DE FIPRONIL DEGRADATION ?



Calculer des flux (fipronil)

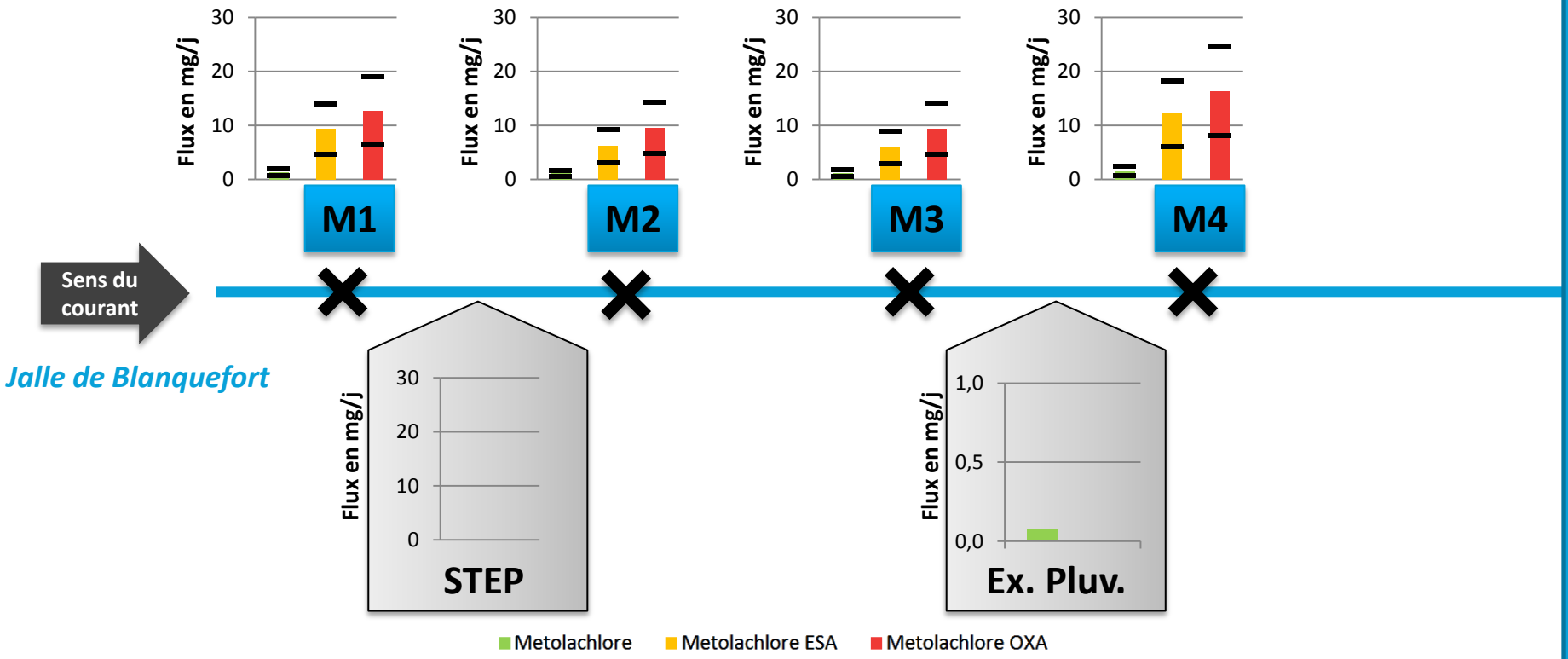


LA SOURCE MAJORITAIRE EST LE RESEAU D'ASSAINISSEMENT VIA LA STEP

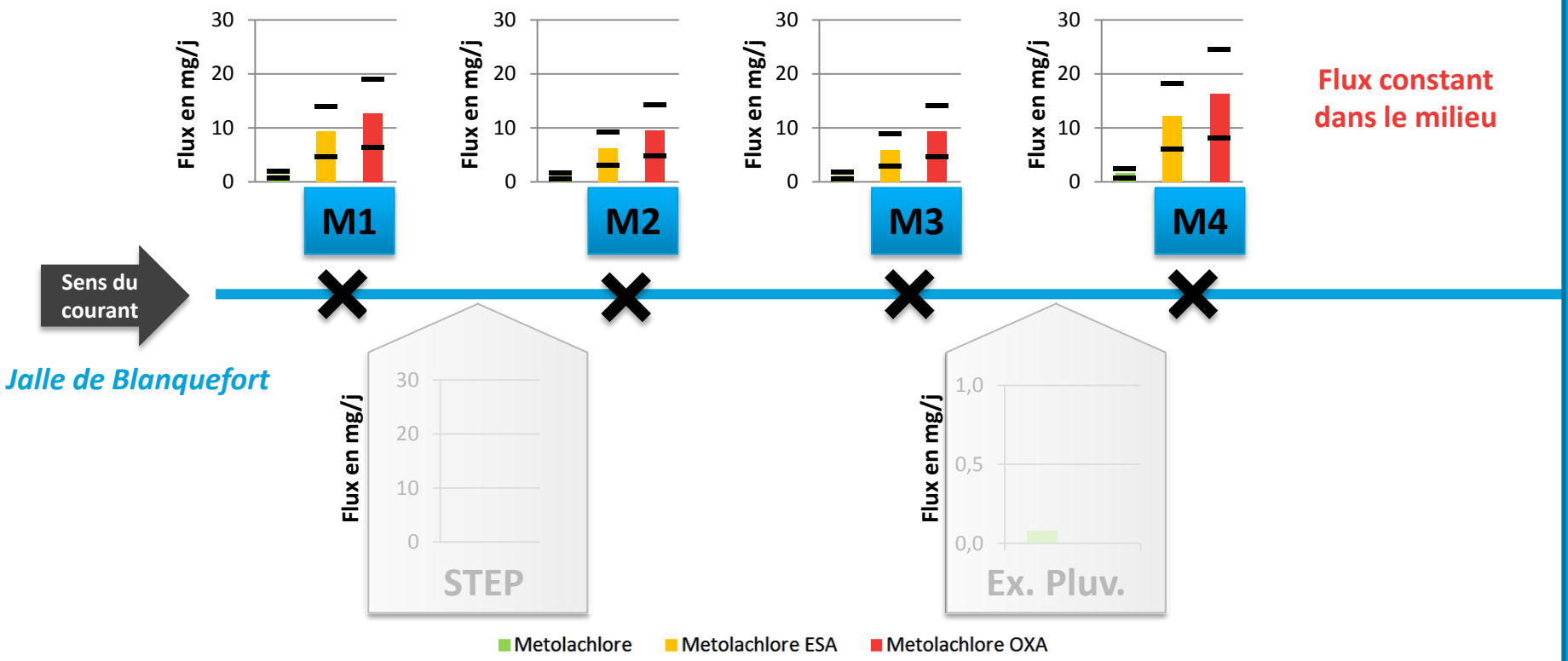
Environ 500 mg/jour

Quels usages conduisent à son rejet dans le réseau d'assainissement ?

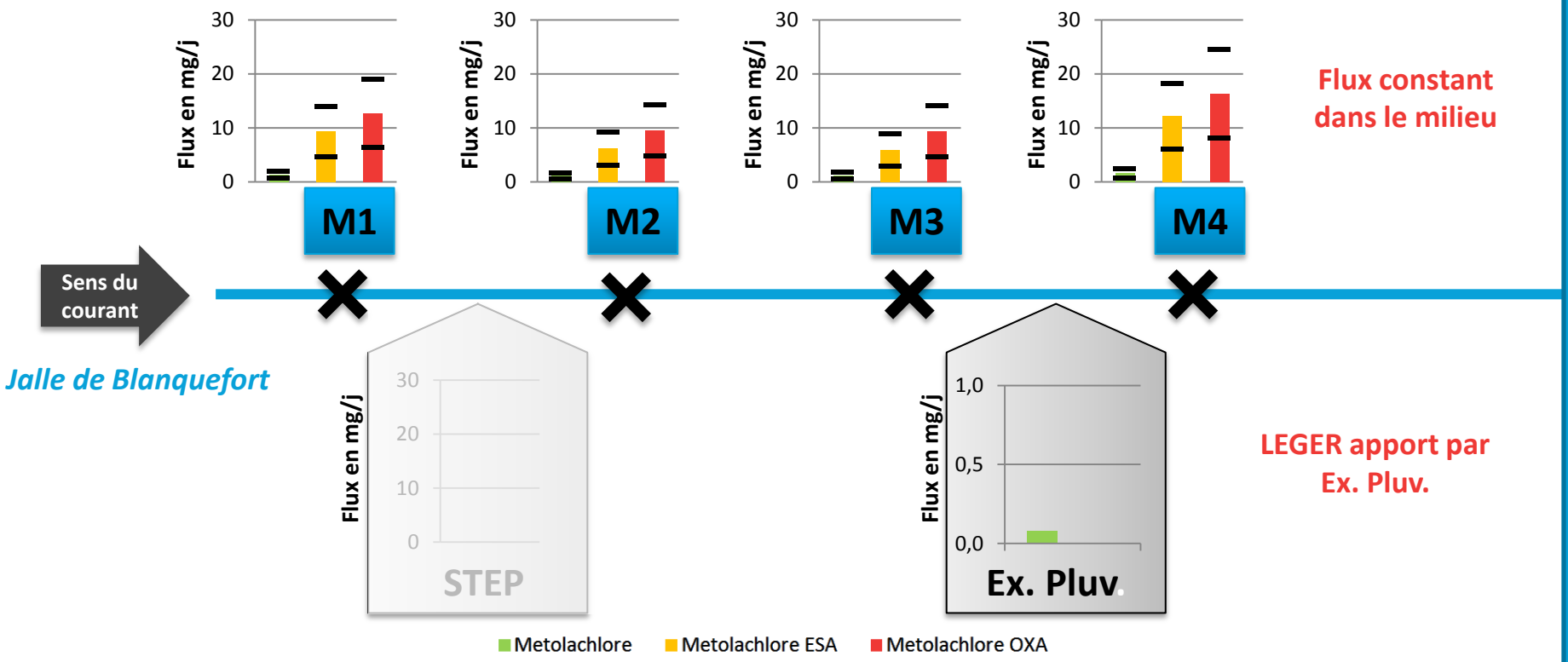
Calculer des flux (métolachlore)



Calculer des flux (métolachlore)



Calculer des flux (métolachlore)

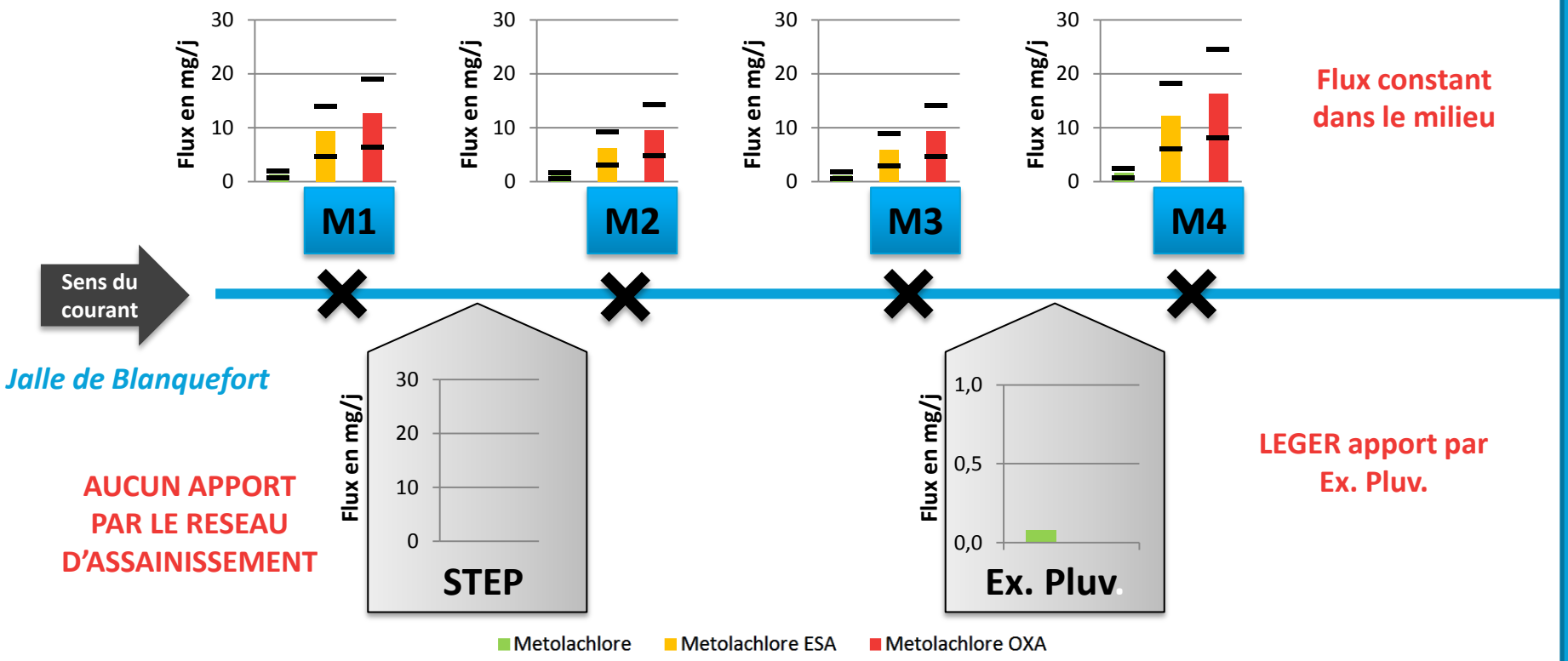


Flux constant dans le milieu

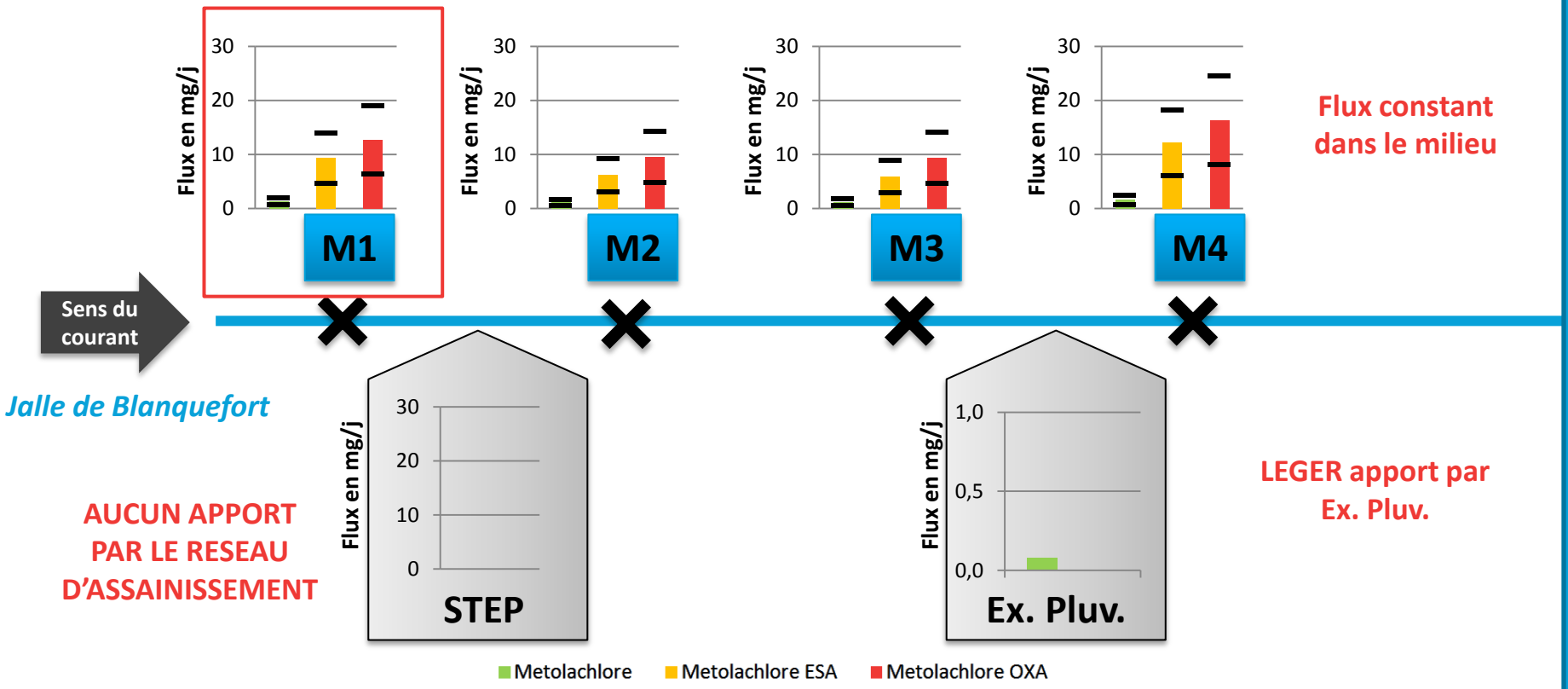
LEGER apport par Ex. Pluv.

GARONNE

Calculer des flux (métolachlore)



Calculer des flux (métolachlore)



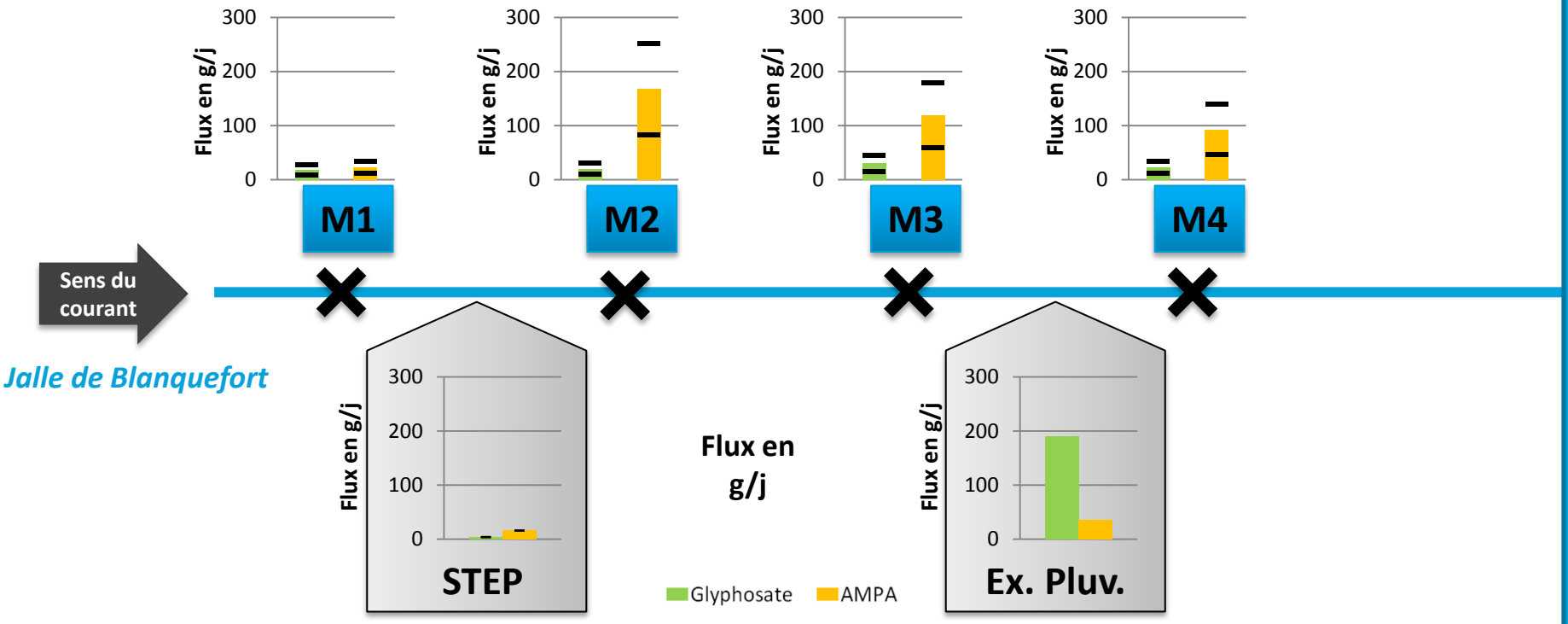
LA SOURCE MAJORITAIRE EST L'AMONT DU SYSTÈME ETUDIE

Environ 0,7 mg/jour pour métolachlore et 10 mg/jour pour les métabolites

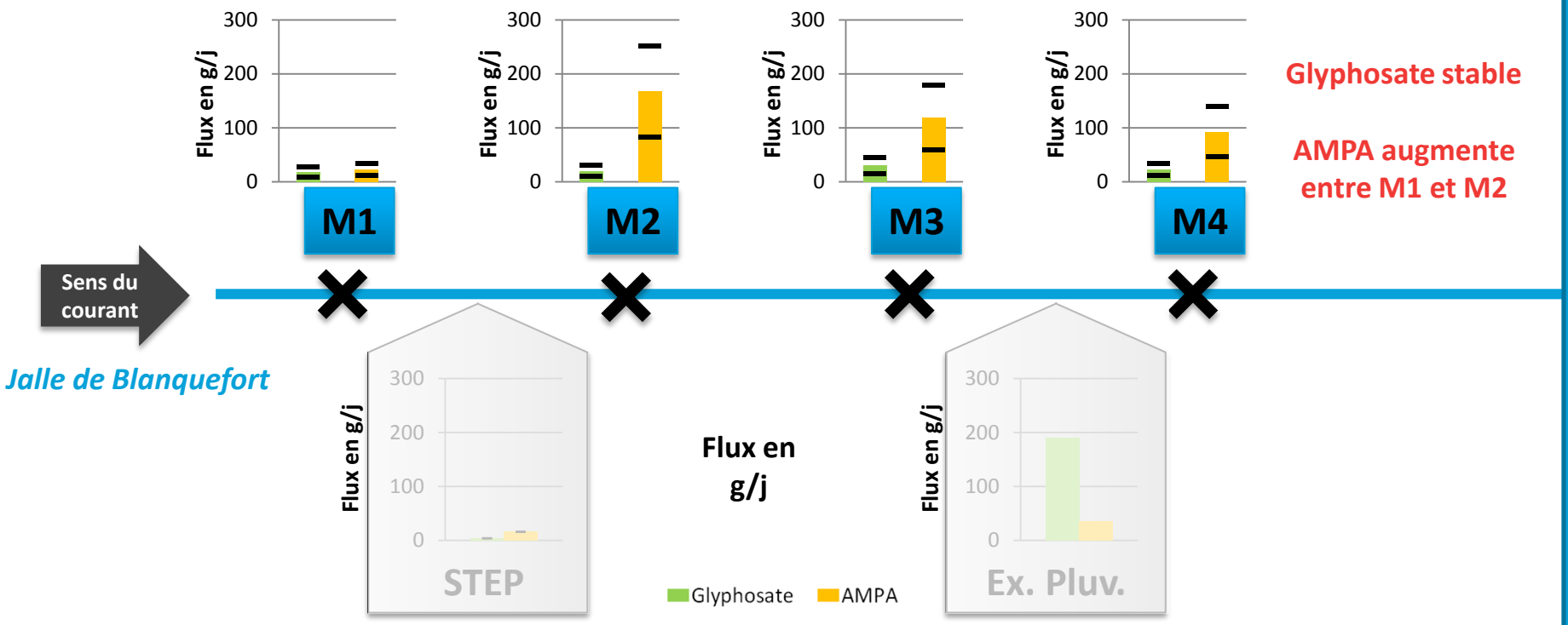
Principalement utilisé en agriculture

➔ zones maraichères en amont sur tronçon étudié

Calculer des flux (glyphosate)



Calculer des flux (glyphosate)

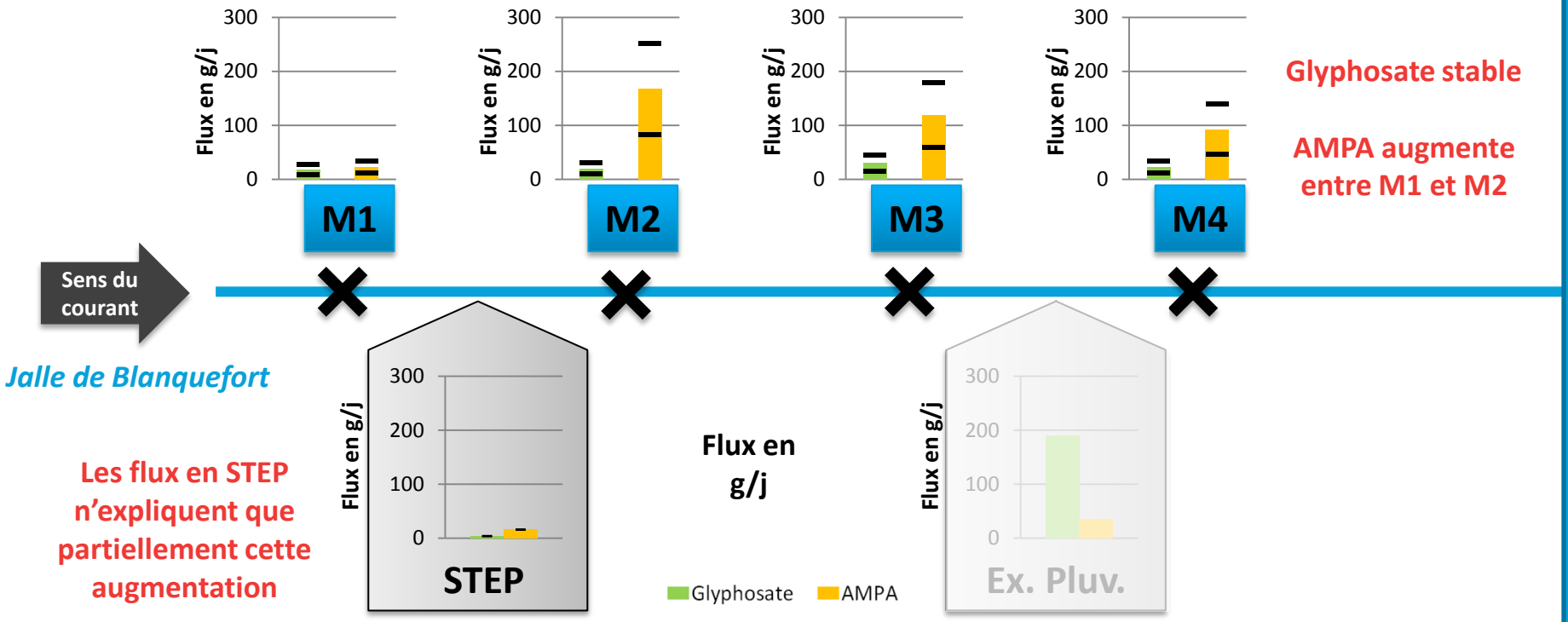


LA SOURCE MAJORITAIRE EN GLYPHOSATE EST L'AMONT

Environ 19 g/jour

Usage agricole amont

Calculer des flux (glyphosate)



LA SOURCE MAJORITAIRE EN GLYPHOSATE EST L'AMONT

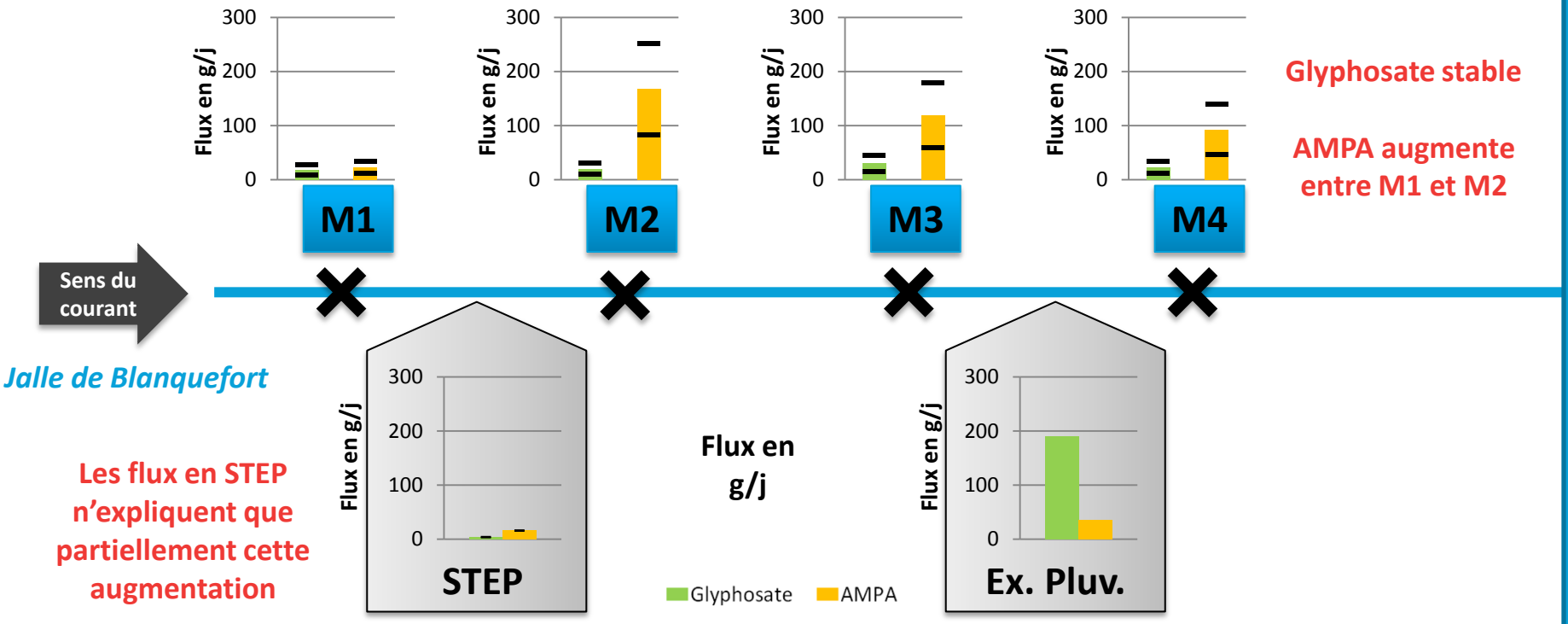
Environ 19 g/jour

Usage agricole amont

Source inconnue pour l'AMPA entre M1 et M2
aussi issu de la dégradation de détergents

(Jaworska et al. - 2002)

Calculer des flux (glyphosate)



Glyphosate stable

AMPA augmente entre M1 et M2

Les flux en STEP n'expliquent que partiellement cette augmentation

EN TEMPS DE PLUIE LA SOURCE EST L'EXUTOIRE PLUVIAL

Environ 200 g/épisode

Devient la source majoritaire

➔ Etude du système en temps de pluie

Conclusions de l'étude

Possibilité de hiérarchiser des sources de contaminants sur un environnement maitrisé

Les sources identifiées varient selon le composé considéré

➔ Démarche extensible à d'autres classes de molécules

Perspectives

Améliorer l'estimation des débits (source principale d'erreurs dans l'estimation des flux)

Quels usages sont responsables de la présence de Glyphosate, d'AMPA et de Fipronil dans le réseau d'assainissement ?

Investigations à conduire sur le réseau d'assainissement (domestique, industriel, autre ?)

Merci pour votre attention

REMERCIEMENTS :

Le projet RESEAU :

La Région Aquitaine, le LyRE de la Lyonnaise des Eaux sont remerciés pour leur soutien financier

Merci à l'Agence de l'Eau Adour-Garonne et à la Communauté Urbaine de Bordeaux

Le projet ETIAGE :

L'agence de l'eau Adour Garonne, Bordeaux Métropole, la Lyonnaise des Eaux et la Région Aquitaine

Et le CPER A2E : L'Europe s'engage en Aquitaine avec le Fonds européen de développement régional (FEDER)

Le LabEx COTE:

Cette étude a été réalisée avec le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche française (ANR) dans le cadre du programme investissements d'avenir, au sein du Laboratoire d'excellence COTE (ANR-10-labx-45)