

EPOC

université
de BORDEAUX



BASSIN D'ARCACHON^{UBA}
SYNDICAT INTERCOMMUNAL

Quantification de la présence dans les eaux Année 2012



REPAR
PESTICIDES

N. Tapie, L. Chevance Demars, H. Budzinski
EPOC UMR 5805, LPTC, Université Bordeaux
01/06/2017

Référence du document :

Nathalie Tapie, Lucas Chevance Demars, Hélène Budzinski, REPAR : Quantification de la présence dans les eaux, Année 2012. Rapport REPAR 2017, 64p.

Table des matières

I.	Contexte et but de l'étude	2
II.	Matériels et Méthodes	3
1.	Molécules suivies.....	3
2.	Stratégie d'échantillonnage	4
3.	Analyses des échantillons.....	6
a.	Préparation des échantillons.....	6
b.	Techniques d'extraction et d'analyses utilisées.....	6
c.	Méthode de quantification et contrôle qualité.....	8
III.	Résultats et discussion	8
1.	Niveaux de contamination : Somme des pesticides analysés	8
II.	Empreinte de contamination sur les différents sites	16

I. Contexte et but de l'étude

Le Bassin d'Arcachon, zone de transition d'importance écologique (diversité des milieux, diversité des espèces, zone de reproduction, zone d'hivernage...) et économique (conchyliculture, tourisme, pêche...) est particulièrement sensible aux actions anthropiques. Les différentes « crises écologiques » observées à l'échelle du Bassin d'Arcachon (présence d'algues toxiques, mortalité des huîtres, diminution du captage du naissain, recul des herbiers à zostères...) ont posé la question du niveau d'imprégnation du système par les micropolluants et par les pesticides en particulier.

La connaissance des niveaux de pesticides dans le bassin d'Arcachon avant le lancement du Réseau Pesticides du Bassin d'Arcachon (REPAR) était parcellaire. Des études spécifiques comme le programme SURGIBA (programme co-financé par l'Europe, le Conseil Régional d'Aquitaine, le Conseil Général de la Gironde et le Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon), le suivi de la contamination du Bassin d'Arcachon par les insecticides et les herbicides et leur impact environnemental de 2005 à 2006 par l'IFREMER, le programme Ascobar (Apports Scientifiques face à la problématique Conchylicole du Bassin d'Arcachon : Etude intégrée du Bassin d'Arcachon, Projet Région 2008-2010), le programme Osquar (Ostréiculture et qualité du milieu - Approche dynamique du Bassin d'Arcachon Projet Région 2010-2012) ont permis de mettre en évidence la présence d'un certain nombre de molécules phytosanitaires, principalement des herbicides et des molécules «anti-salissures». Ces études limitées dans le temps ont montré l'importance d'une fréquence d'échantillonnage élevée afin de pouvoir suivre l'évolution de la contamination des phytosanitaires dans le temps et la nécessité de réactualiser en permanence la liste des molécules suivies, c'est dans ce contexte qu'est né le Réseau Pesticides du Bassin d'Arcachon (REPAR) en 2010.

Le Réseau Pesticides du Bassin d'Arcachon (REPAR) articule autour de 5 axes :

- Quantifier la présence dans les eaux
- Connaître les usages sur le territoire et ses bassins versants
- Comprendre les effets sur les écosystèmes aquatiques
- Susciter et accompagner les évolutions
- Partager les informations

Les résultats présentés dans ce rapport sont les données obtenues depuis la mise en place de REPAR en 2010 jusqu'à la fin de l'année 2012.

II. Matériels et Méthodes

1. Molécules suivies

Dans le cadre du suivi de l'imprégnation en pesticides du Bassin d'Arcachon, une centaine de molécules correspondant aux usages identifiés sur le Bassin d'Arcachon et son bassin versant ont été suivies (Tableau 1).

Tableau 1 : Liste des molécules suivies dans le réseau REPAR en 2012.

Molécules	Usage	Code sandre	Molécules	Usage	Code sandre
124 dichlorodiphényluree	Herbicide Métabolite	1930	Fipronil sulfone	insecticide métabolite	6260
134 dichlorodiphényluree	Herbicide Métabolite	7619	Flazasulfuron	Herbicide	1939
Acétochlore ESA	Herbicide Métabolite	6856	Fluazifop-p-butyl	Herbicide	1404
Acétochlore OA	Herbicide Métabolite	6862	Fluquinconazole	Fongicide	2056
Acétochlore	Herbicide	1903	Flusilazole LC	Fongicide	1194
Acrinathrine	Insecticide	1310	Flutriafol	Fongicide	1503
Alachlore	Herbicide	1101	Hexaconazole	Fongicide	1405
Amétryne	Herbicide	1104	Hexazinone	Herbicide	1673
Atrazine	Herbicide	1107	Hydroxysimazine	Herbicide Métabolite	1831
Atrazine déséthyl	Herbicide Métabolite	1108	Imazalil	Fongicide	1704
Atrazine desisopropyl	Herbicide Métabolite	1109	Imidaclopride	Insecticide	1206
Atrazine-2-hydroxy	Herbicide Métabolite	1832	Irgarol	Herbicide	1935
Azoxystrobine	Fongicide	1951	Isoproturon	Herbicide	1208
Bentazone	Herbicide	1113	Lambda-cyhalothrine	Insecticide	1094
Bifenthrine	Insecticide	1120	Linuron	Herbicide	1209
Carbendazime	Fongicide	1129	Malathion	Insecticide	1210
Carbétamide	Herbicide	1333	Métazachlore	Herbicide	1670
Carbofuran	Insecticide	1130	Metconazole	Fongicide	1879
Carbosulfan	Insecticide	1864	Methiocarbe	Insecticide	1510
Chlorfenvinphos	Insecticide	1464	Métolachlore ESA	Herbicide Métabolite	6854
Chlorméphos	Insecticide	1134	Métolachlore OA	Herbicide Métabolite	6853
Chlorothalonil	Fongicide	1473	Métolachlore	Herbicide	1221
Chlorotoluron	Herbicide	1136	Métoxuron	Herbicide	1222
Chlorpyrifos-éthyl	Insecticide	1083	Metsulfuron-méthyl	Herbicide	1797
Chlorpyrifos-méthyl	Insecticide	1540	Nicosulfuron	Herbicide	1882
Chlorsulfuron	Herbicide	1353	Penconazole	Fongicide	1762
Cyanazine	Herbicide	1137	Perméthrine	Insecticide	1523
Cyfluthrine	Insecticide	1681	Phosalone	Insecticide	1237
Cyperméthrine	Insecticide	1140	Phosmet	Insecticide	1971
Cyromazine	Insecticide	2897	Prométhryne	Herbicide	1254
DCPMU	Herbicide Métabolite	1929	Propachlore	Herbicide	1712
Deltaméthrine	Insecticide	1149	Propazine	Herbicide	1256
Diazinon	Insecticide	1157	Propiconazole	Fongicide	1257
Dichlofluanide	Fongicide	1360	Prosulfuron	Herbicide	2534
Dichlorvos	Insecticide	1170	Pymetrozine	Insecticide	5416
Difénoconazole A B	Fongicide	1905	Quizalofop-éthyl	Herbicide	2069
Diflufénican	Herbicide	1814	Quizalofop-p-tefuryl	Herbicide	7617
Dimétachlore	Herbicide	2546	Simazine	Herbicide	1263
Diuron	Herbicide	1177	Tau-fluvalinate	Insecticide	1193
DMSA	Fongicide Métabolite	7618	Tébuconazole	Fongicide	1694
DMST	Fongicide Métabolite	6824	Téméphos	Insecticide	1898
Epoconazole	Fongicide	1744	Terbutryne	Herbicide	1269
Ethoprophos	Insecticide	1495	Terbutylazine	Herbicide	1268
Famoxadone	Fongicide	2020	Terbutylazine desethyl	Herbicide Métabolite	2045
Fenbuconazole	Fongicide	1906	Tétraconazole	Fongicide	1660
Fenitrothion	Insecticide	1187	Thiaméthoxam	Insecticide	6390
Fenvalérate + Esfenvalérate	Insecticide	-	Tolclofos-méthyl	Insecticide	5675
Fipronil	Insecticide	2009	Tolyfluanide	Fongicide	1719
Fipronil desulfenil	Insecticide métabolite	6262	Triadiméfon	Fongicide	1544
Fipronil sulfide	Insecticide métabolite	-	Triadimenol A et B	Fongicide	1280

2. Stratégie d'échantillonnage

Afin de caractériser les niveaux de concentration en pesticides dans les eaux du Bassin d'Arcachon, différents sites de prélèvements ont été choisis sur les tributaires et dans la lagune du Bassin d'Arcachon (Figure 1, Tableau 2). Cinq sites sont suivis en eau marine : Arguin (Ar), Grand Banc (Gb), Piquey (Piq), Mapouchet (Map), Comprian (Com) (suivi depuis le 28/06/2012) (Figure 2). Les prélèvements sont réalisés sur ces sites à marée basse afin d'avoir une dilution minimale des eaux du Bassin par les eaux océaniques. Pour la caractérisation des apports en pesticides au Bassin d'Arcachon, des stations de prélèvements ont été sélectionnés sur les tributaires principaux et secondaires du Bassin : la Leyre (Ley), le Canal de étangs (CDE), le Canal des landes (CDL) (suivi depuis le 16/04/2012), le Ponteils (Pont), le Massurat (Mas) (suivi arrêté le 18/01/12), le Cires (Cir) (suivi arrêté le 13/03/12) et le Rouillet (Rou) (Figure 2).

Tableau 2 : Liste des sites échantillonnés dans le cadre de REPAR en 2012.

Stations de prélèvement	Type de masse d'eau	Localisation
Arguin (Ar)	Eau marine	44°34'37.87 N ; 1°13'56.17 W
Grand Banc (Gb)	Eau marine	44°39'54.30 N ; 1°13'02.64 W
Piquey (Piq)	Eau marine	44°42'48.16 N ; 1°11'19.30 W
Mapouchet (Map)	Eau marine	44°40'25.94 N ; 1°09'25.21 W
Comprian (Com)	Eau marine	44°67'97.63 N ; 1°09'60.99 W
Leyre (Ley)	Eau douce	En dessous du pont de Lamothe
Canal de étangs (CDE)	Eau douce	Intersection de la D106
Canal des landes (CDL)	Eau douce	Parc de la Cheneraie Gujan Mestras
Ponteils (Pont)	Eau douce	A la confluence des ruisseaux du Lanton, du Milieu, du Passaduy et du Ponteils, entrée du canal de Graveyron.
Massurat (Mas)	Eau douce	Exutoire sur la plage, au nord du port de Fontaine Vieille
Cires (Cir)	Eau douce	En dessous du pont D3
Rouillet (Rou)	Eau douce	Exutoire sur la plage

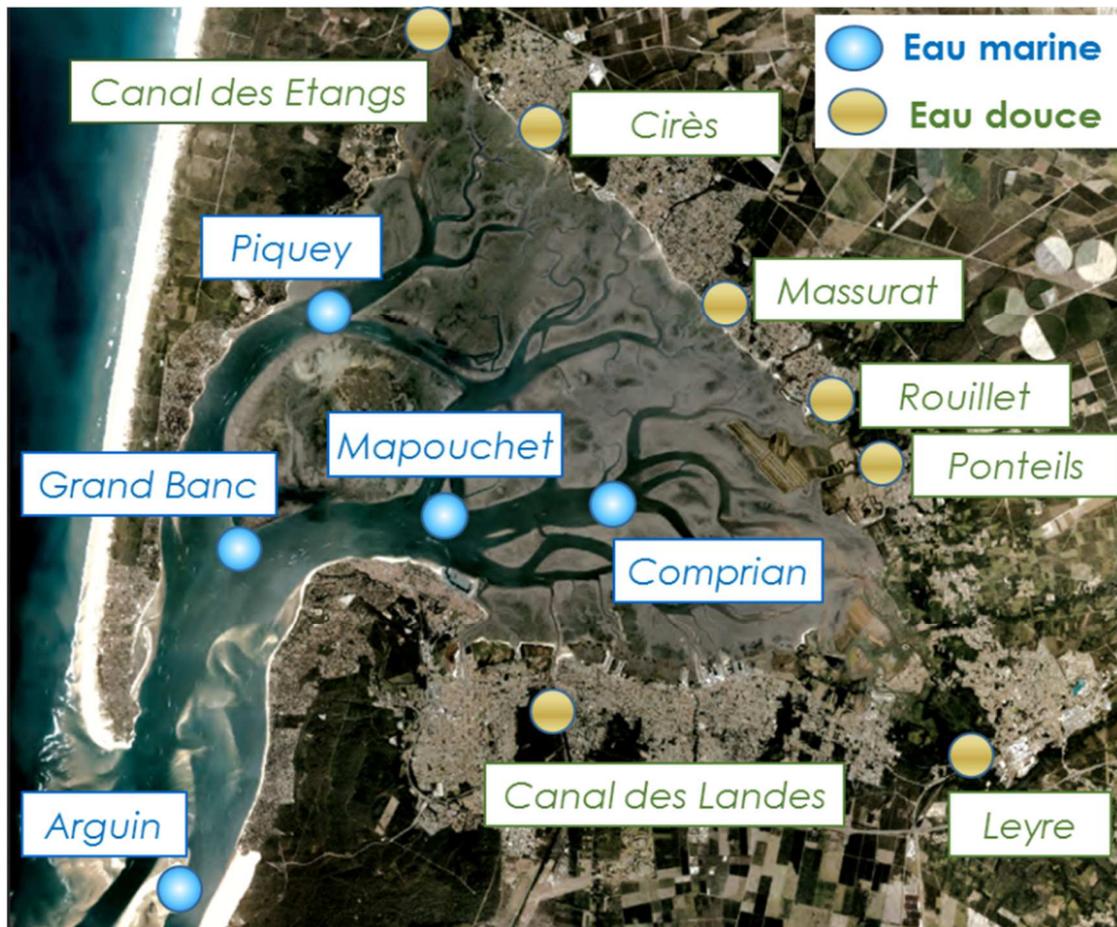


Figure 1 : Sites de prélèvements suivis lors des campagnes REPAR en 2012 dans la lagune et les tributaires du Bassin d’Arcachon.

La fréquence de prélèvement des échantillons varie selon la période de l’année, elle est intensifiée durant la période d’épandage théorique des pesticides aux beaux jours. Les prélèvements ont donc lieu une fois par mois pendant la période hivernale de novembre à mars, puis deux fois par mois de mars à octobre. Les prélèvements d’eau sont réalisés en sub-surface. Le flaconnage utilisé pour les prélèvements est en verre et il est préalablement calciné à 450°C pendant 6 heures afin d’éviter toutes traces de contamination organique. Après prélèvement, les échantillons sont ramenés rapidement au laboratoire pour être filtrés et congelés (moins de 8h après le prélèvement).

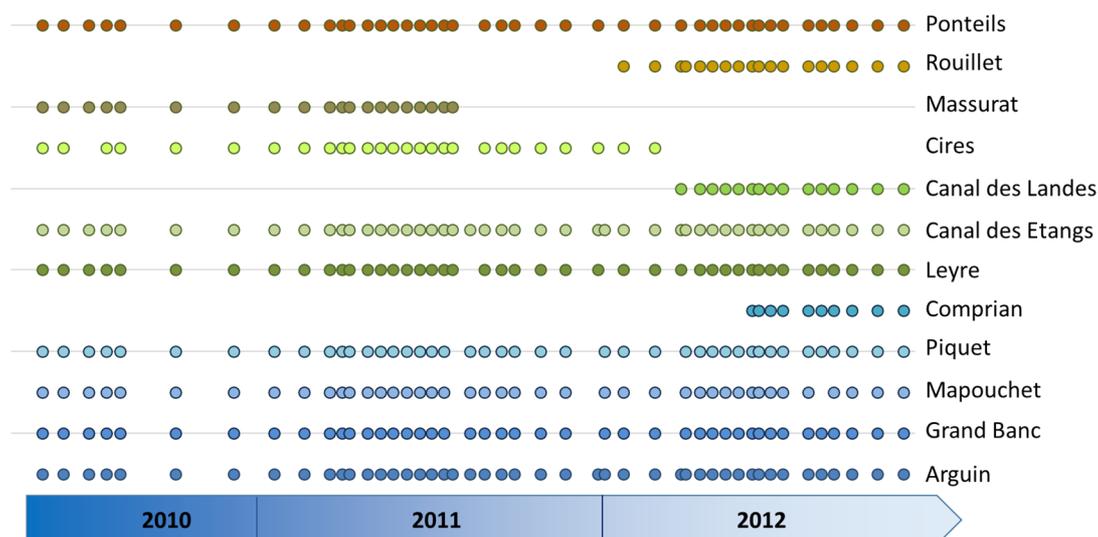


Figure 2 : Fréquence des prélèvements d’eau réalisés entre mai 2010 et décembre 2012 dans le cadre de REPAR

3. Analyses des échantillons

a. Préparation des échantillons

Après réception au laboratoire moins de 8h après le prélèvement, les échantillons d'eau sont filtrés sur des filtres en fibre de verre de porosité de 0,7µm (Filtre GF/F Whatman) préalablement calcinés à 450°C pendant 6h afin d'éviter toutes traces de contaminations organiques. Cette étape de filtration permet d'éliminer les particules présentes dans l'échantillon, et d'obtenir un échantillon d'eau homogène permettant de caractériser la concentration en pesticide dans la phase dissoute. Après filtration, les échantillons sont aliquotés dans différents flacons pour les différents types d'analyses :

- 0,3 L d'eau filtrée stockée dans des flacons en polyéthylène haute densité (HDPE) pour l'extraction des pesticides par extraction en phase solide (SPE)
- 100 mL d'eau filtrée stockée dans des flacons en verre pour l'extraction des pesticides par micro-extraction en phase solide (SPME) ou par extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE)
- 2 x 500 mL d'eau non filtrée sont pour sauvegarde et éventuels compléments d'analyse

b. Techniques d'extraction et d'analyses utilisées

Afin d'extraire l'ensemble des molécules ciblées, chaque échantillon est traité selon deux filières analytique :

- *Filière 1* pour l'extraction des molécules les plus hydrophiles :

Extraction en phase solide (SPE) suivie d'une analyse en chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (LC/MS/MS)

- *Filière 2* pour l'extraction des molécules plus hydrophobes :

Extraction en micro-phase solide (SPE) ou par Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), puis thermo-désorption et analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem.



Figure 3 : Techniques d'extraction et d'analyse utilisées pour la quantification des pesticides suivis dans REPAR (SPE-LC/MS/MS à gauche et SPME/SBSE-GC/MS/MS à droite)

Filière 1 : SPE-LC/MS/MS

L'extraction en phase solide (SPE) est basée sur le partage des composés ciblés entre une phase liquide (l'échantillon) et une phase stationnaire contenue dans une cartouche (cartouche Oasis HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) Waters® 3 cc dans notre cas). Le processus d'extraction se décompose en quatre grandes étapes : le conditionnement de la phase (3 mL de méthanol, 3 mL d'eau pH 2,5), la percolation de l'échantillon préalablement acidifié à pH 2, le séchage de la phase et élution des composés ciblés par 3 mL de méthanol (Figure 4). L'extrait organique ainsi obtenu est reconcentré sous flux d'azote à un volume de 150 µL, puis injecté en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (Agilent Technologies 6460 Triple Quad couplé à un module de chromatographie Agilent Technologies LC 1290 infinity équipé d'une colonne Kinetex C18 (100x2,1mm : 1,7µm)).

L'utilisation de ce type de couplage permet de séparer les composés ciblés selon leur différence d'affinité entre la phase mobile liquide et la phase stationnaire de la colonne chromatographique. L'utilisation de la spectrométrie de masse en tandem permet également d'améliorer l'aspect quantitatif et qualitatif de la détection des composés ciblés. En effet, les analyses sont réalisées en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring), ce mode d'analyse permet de suivre la transformation spécifique d'un ion parent en un ion fils. Chaque composé analysé dans le cadre du suivi REPAR est donc caractérisé conformément au texte européen (2002/657/CE) par :

- Son temps de rétention (T_r)
- Sa transition MRM de quantification (TQ)
- Sa transition MRM de confirmation (TC)
- Le rapport des réponses obtenues entre les deux transitions TQ et TC

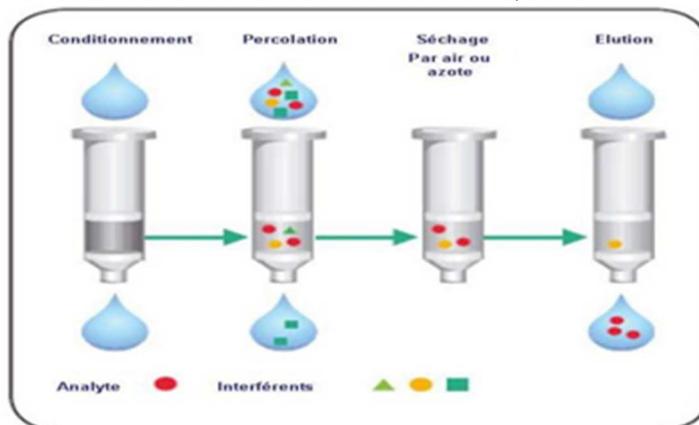


Figure 4 : Principe de l'extraction en phase solide (SPE)

Filière 2 : SPME ou SBSE couplée à la GC/MS/MS

L'extraction SPME ou SBSE repose sur le principe de partition des analytes cibles entre une fibre (cas de la SPME) ou un barreau (cas de la SBSE) et l'échantillon. La fibre SPME ou le barreau SBSE sont immergés dans l'échantillon et les analytes d'intérêts, les pesticides dans notre cas, vont peu à peu être adsorbés sur la phase stationnaire de la fibre (SPME) ou du barreau (SBSE). Après un temps suffisant d'équilibration, un équilibre de partage s'établit entre la phase solide de la fibre (ou du barreau) et la phase liquide de l'échantillon. La fibre (ou le barreau) sont alors sortis de l'échantillon et introduits dans le système d'injection de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour subir une thermo-désorption. Les composés ainsi libérés séparés sur une colonne chromatographique HP5ms (greffée 5%-Phényl-MéthylPolysyloxane) monté sur un module de chromatographie gazeuse Agilent Technologies 7890A GC system équipé d'un injecteur split/splitless couplé à un spectromètre de masse triple quadrupole 7000A GC/MS Triple Quad. L'utilisation de ce type de couplage permet de séparer les composés ciblés selon leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne chromatographique. L'utilisation de la spectrométrie de masse en tandem permet comme dans le cas de la filière 1 d'améliorer l'aspect quantitatif et qualitatif de la détection des composés ciblés en identifiant et en quantifiant les composés selon les 4 critères précisés dans le texte européen (2002/657/CE).

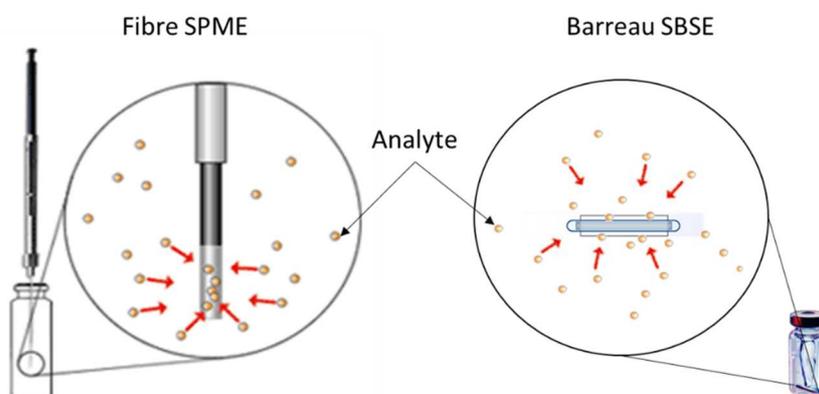


Figure 5 : Principe d'extraction de la microextraction en phase solide (SPME : Solide Phase Microextraction) et de l'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction)

c. Méthode de quantification et contrôle qualité

La méthode de quantification utilisée dans les deux filières analytiques est une méthode de quantification par étalonnage interne. Les étalons internes de quantification sont introduits dans l'échantillon avant la phase d'extraction. Ils subissent donc l'intégralité des étapes d'extraction et d'analyse et permettent de corriger d'éventuelles pertes durant le processus d'extraction et d'améliorer la quantification en limitant les effets matriciels. En parallèle des séries d'extraction, des blancs protocoles, des échantillons supplémentés d'eau douces et d'eau marine sont réalisés avec chaque série d'extraction. De même au niveau de l'injection sur les spectromètres de masse des solutions de calibration et des blancs d'injection sont injectés afin d'assurer le contrôle et la qualité des analyses.

III. Résultats et discussion

1. Niveaux de contamination : Somme des pesticides analysés

Depuis le début du suivi REPAR, sur les 101 pesticides recherchés 55 molécules ont été détectées au moins une fois sur l'un des sites suivis. Les variations de la somme des pesticides sur les différents sites sur la période avril 2010 à décembre 2012 sont présentées dans Figure 6. Globalement si on l'on considère la somme des pesticides détectés, les sites de l'intrabassin présente des concentrations inférieures à celles observées dans les tributaires (Arguin : 40 ± 27 ng.L⁻¹, Grand Banc : 103 ± 77 ng.L⁻¹, Mapouchet : 161 ± 125 ng.L⁻¹, Piquey 121 ± 78 ng.L⁻¹, Comprian : 265 ± 193 ng.L⁻¹, Leyre : 1051 ± 580 ng.L⁻¹, Canal des landes 238 ± 87 ng.L⁻¹, Canal des Etangs : 224 ± 189 ng.L⁻¹, Ponteils : 785 ± 759 ng.L⁻¹, Massurat : 74 ± 42 ng.L⁻¹, Cirès : 583 ± 769 ng.L⁻¹, Rouillet : 1666 ± 636 ng.L⁻¹). Ce gradient de concentration observée dans l'intrabassin de Comprian vers le site plus océanique d'Arguin est dû à la dilution des pesticides apportés *via* les tributaires dans le Bassin. Les résultats obtenus confirment que la Leyre est le plus gros contributeur que ce soit en terme de débit d'eau ou d'apport de pesticides (REPAR, Rapport 2010).

Les Figure 7 à Figure 14 illustrent les variations interannuelles de la somme des pesticides analysés sur les différents sites suivis. Ces représentations confirment bien le gradient de concentration observé depuis la Leyre jusqu'au site d'Arguin. Ces figures confirment également la cyclicité de la contamination en pesticides sur le Bassin d'Arcachon (REPAR, Rapport 2010). Ces résultats confirment le pic de contamination printanier déjà observé sur les sites de l'intrabassin et sur les principaux tributaires (Leyre, CDL, CDE) qui correspondent au traitement phytosanitaire classiquement réalisé à cette époque de l'année). Ils confirment également la présence plus inhabituel d'un pic hivernal entre décembre et janvier. Ce pic hivernal est temporellement corrélé avec la remontée des nappes d'eau superficielles qui reverseraient leurs eaux et leurs pesticides dans les eaux de surfaces.

Les ruisseaux du Ponteils (18 km, FRFRC6_5), du Massurat, de Cirès (12 km, FRFRC6_2) et du Rouillet (15 km, FRFRC6_4) présentent des variations de concentrations différentes des autres sites. Ces profils différents s'expliquent aisément par le fait que ces ruisseaux présentent des bassins versants plus limités que ceux des trois principaux tributaires (Leyre, CDL et CDE) et à dominante nettement moins agricole. La particularité de la contamination de ces ruisseaux se retrouvent également dans l'empreinte de contamination (cf paragraphe empreinte)

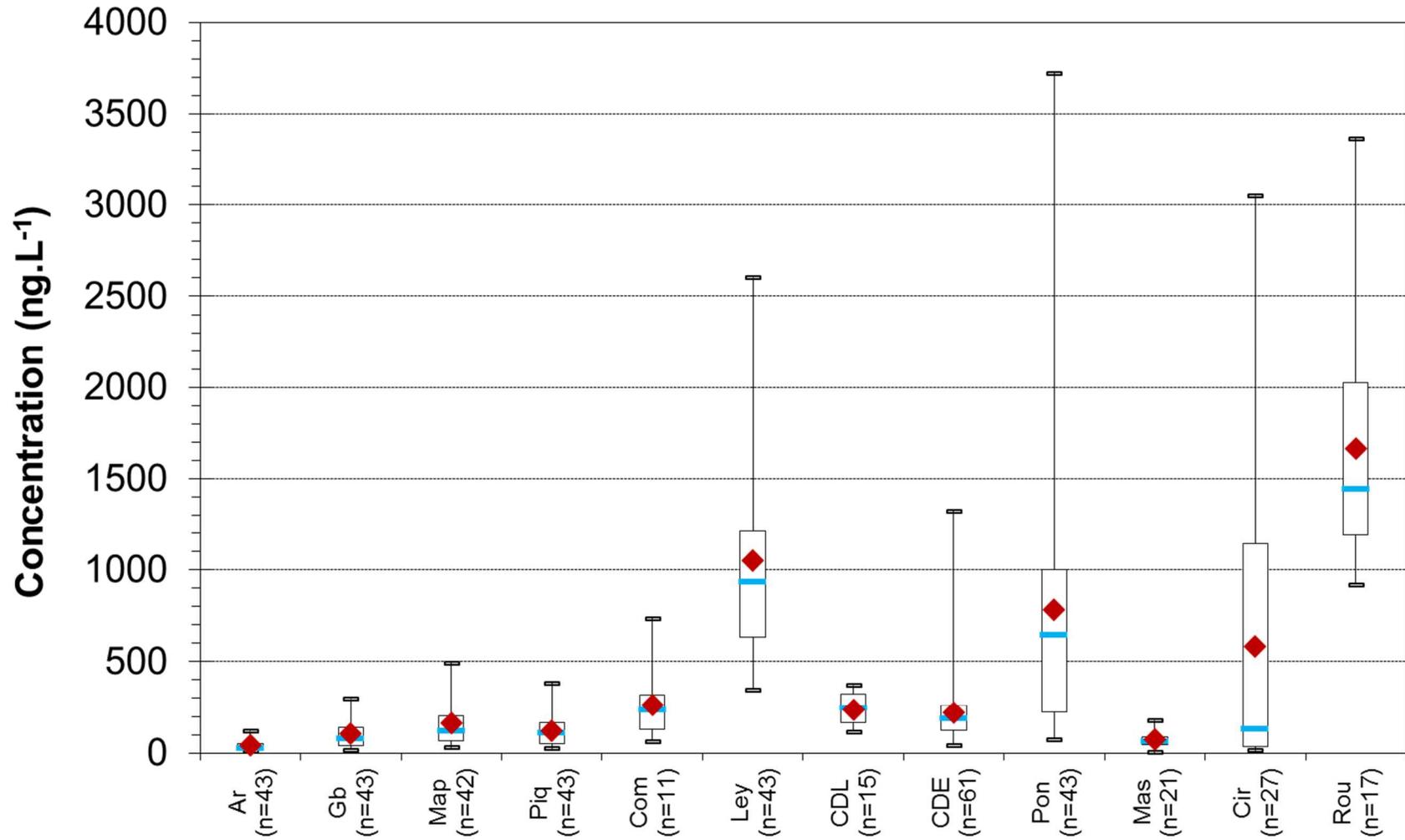
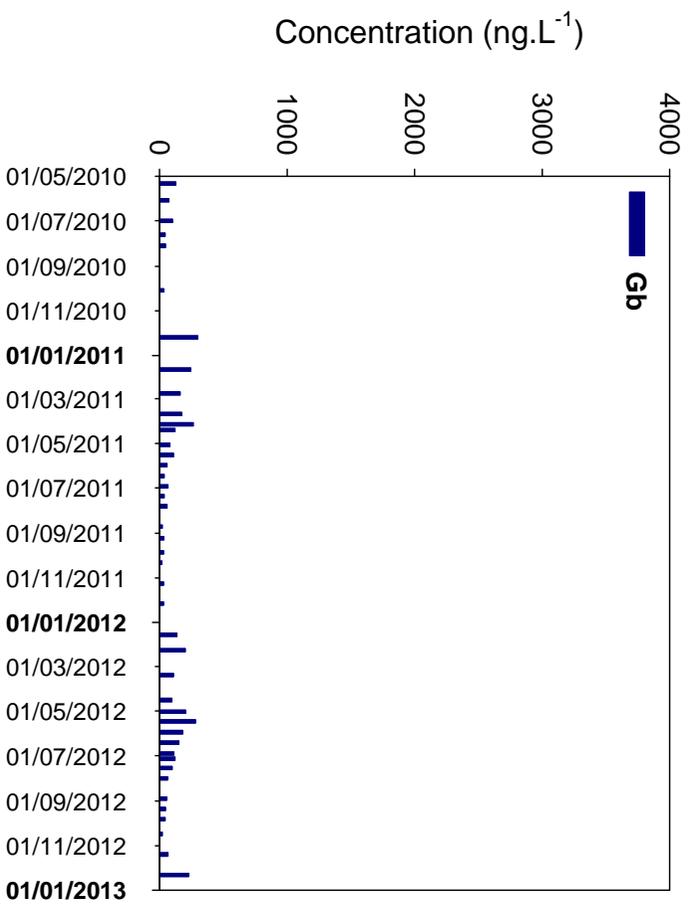
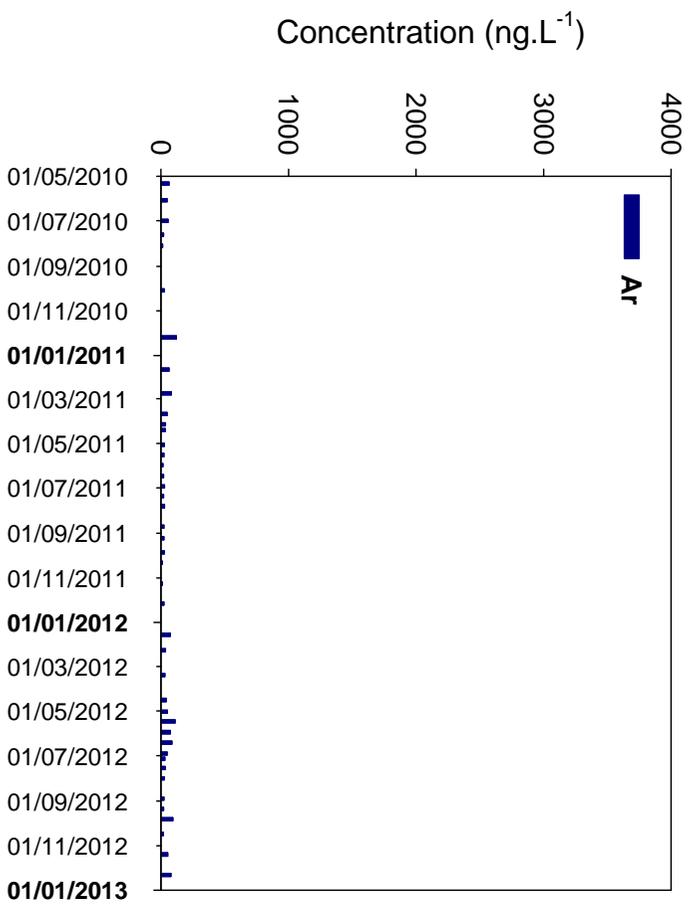


Figure 6 : Moyenne des concentrations observées sur les différents sites depuis le début du suivi REPAR en 2010



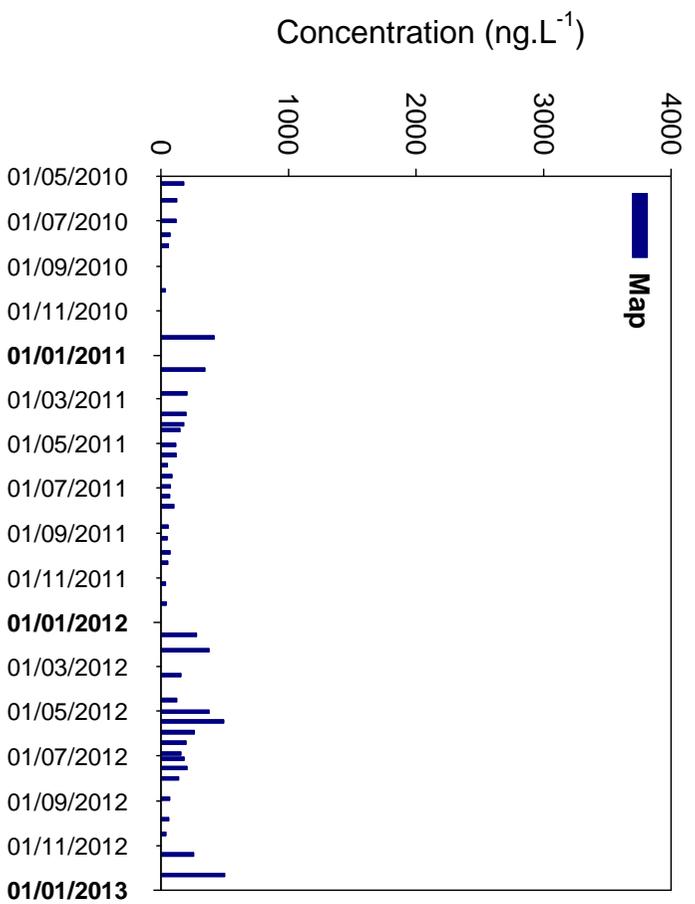


Figure 9 : Variation des concentrations totales en pesticides sur le site de Mapouchet (Mp) (ng.L⁻¹)

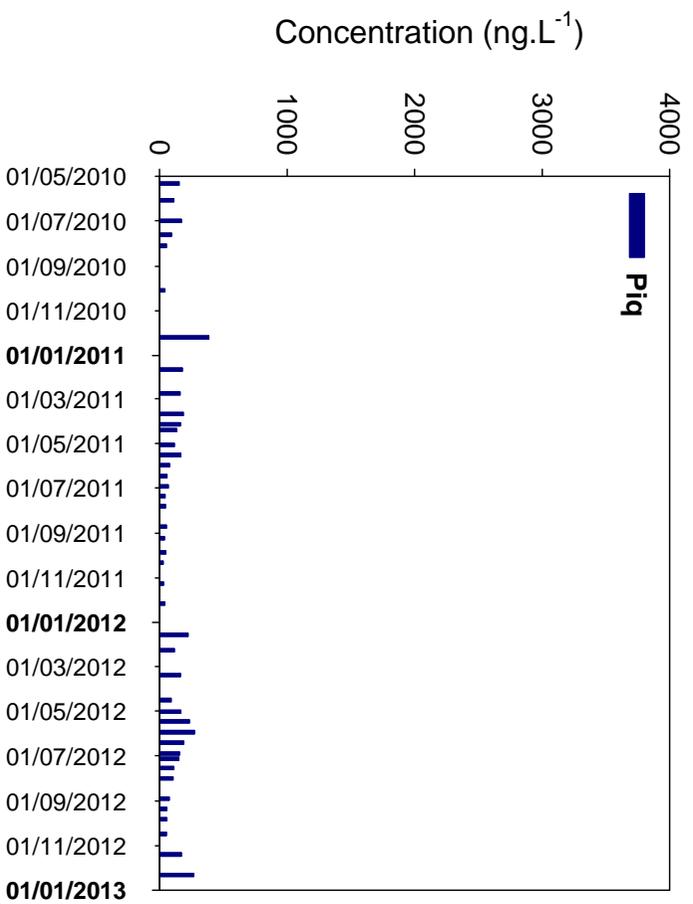
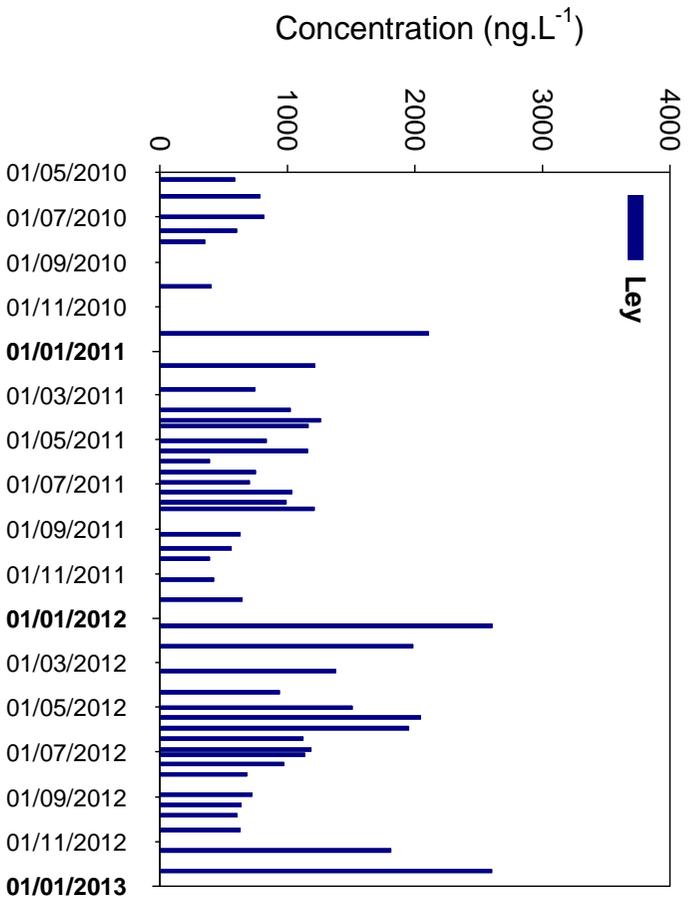
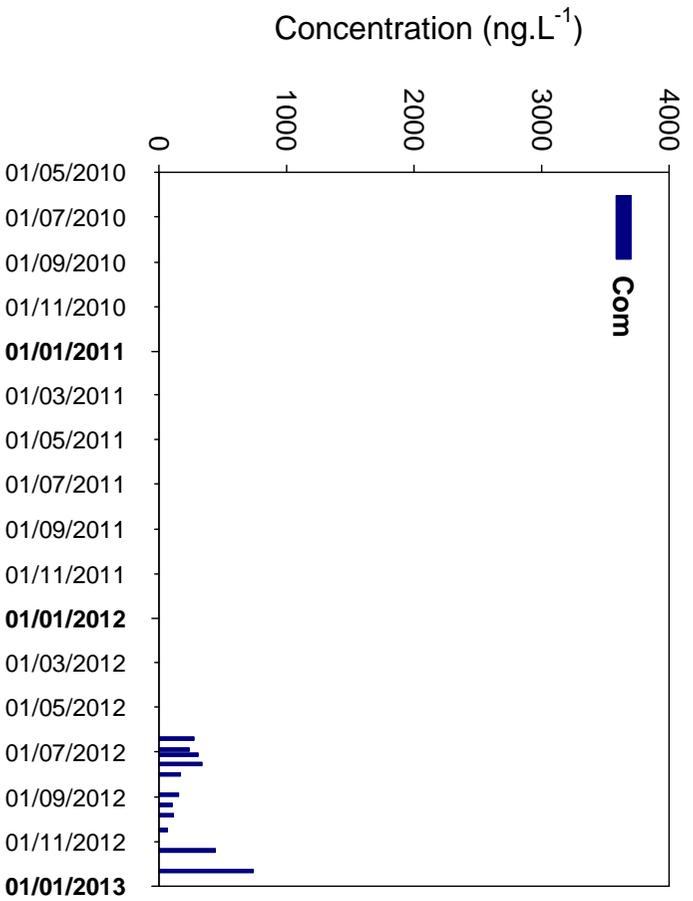


Figure 10 : Variation des concentrations totales en pesticides sur le site de Piquey (Piq) (ng.L⁻¹)



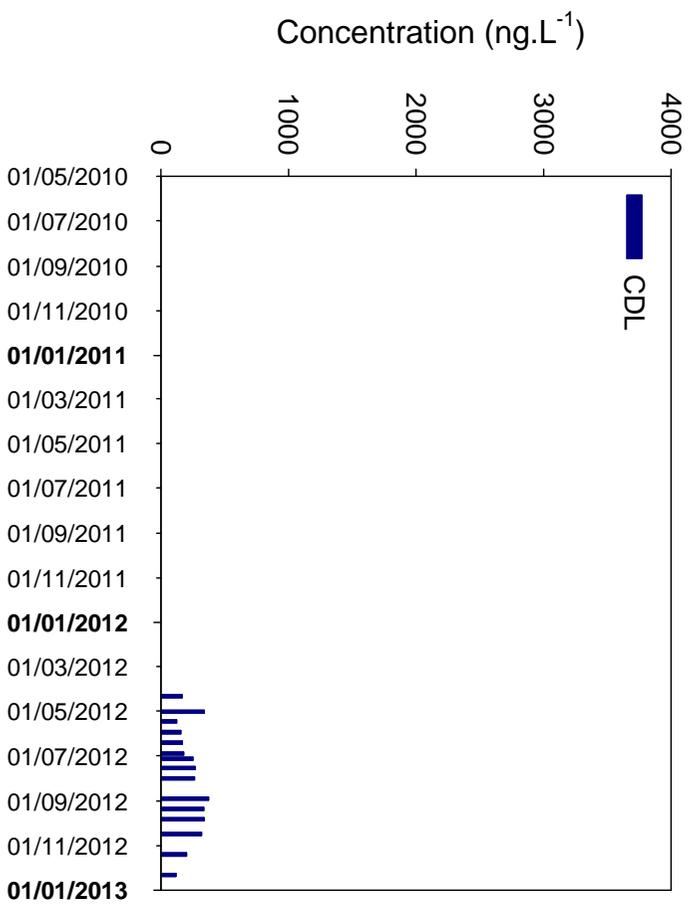


Figure 13 : Variation des concentrations totales en pesticides sur le site du Canal des Landes (CDL) (ng.L⁻¹)

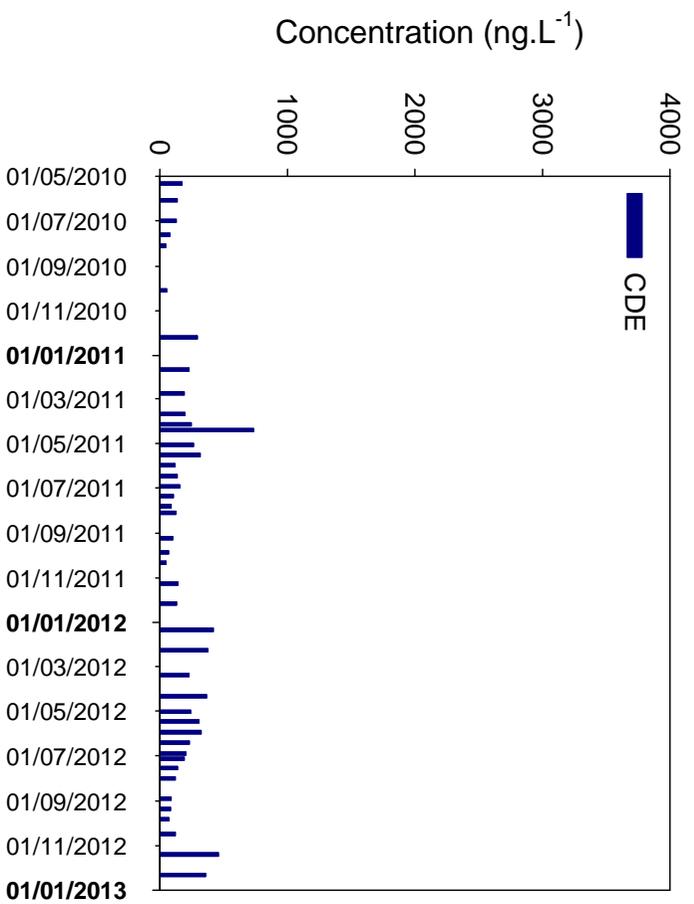


Figure 14 : Variation des concentrations totales en pesticides sur le site du Canal des Etangs (CDE) (ng.L⁻¹)

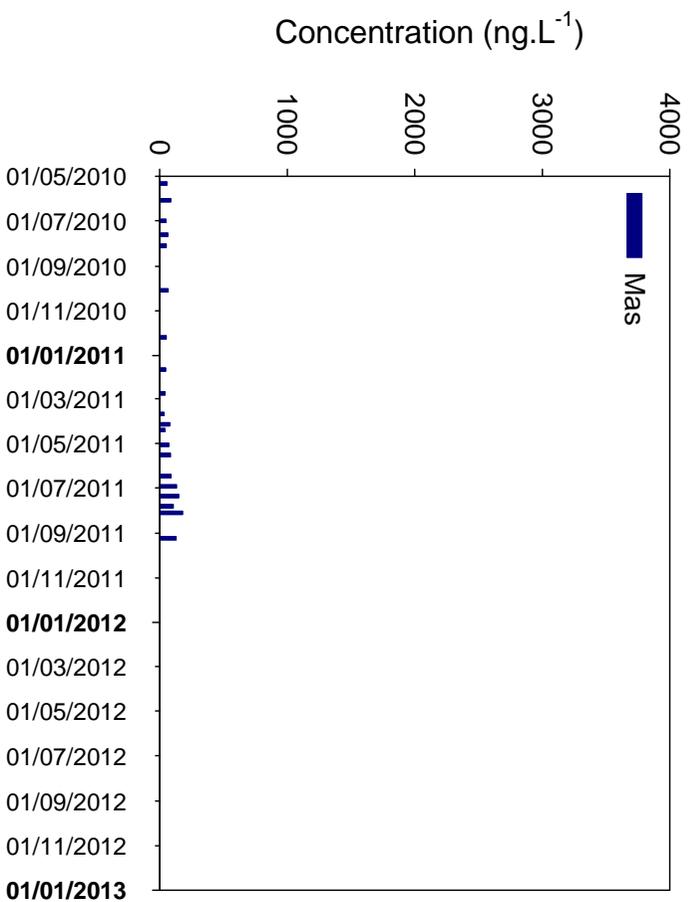


Figure 16 : Variation des concentrations totales en pesticides sur le site du Pontetils (Mas)

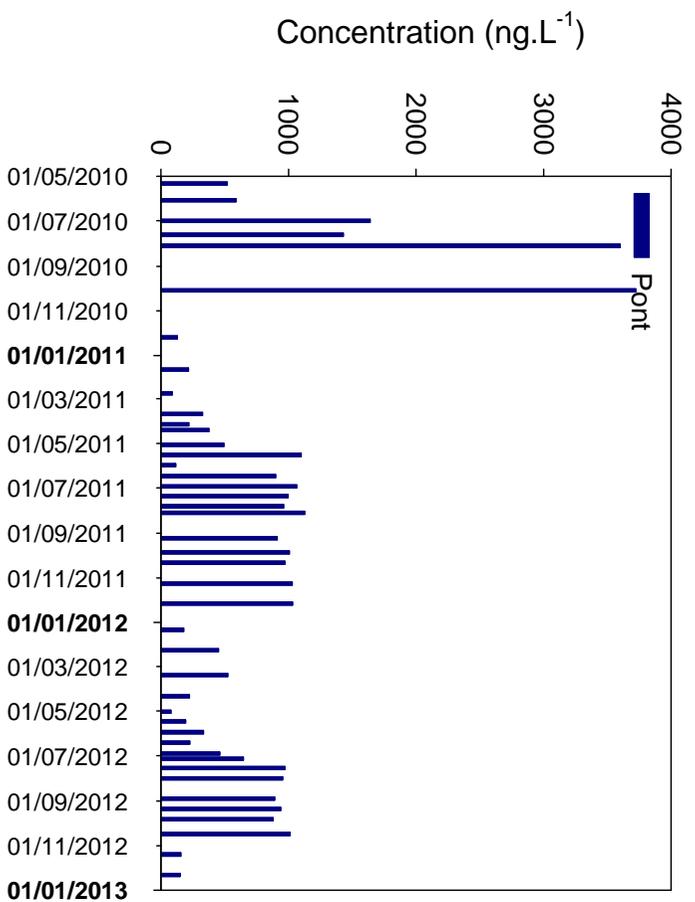
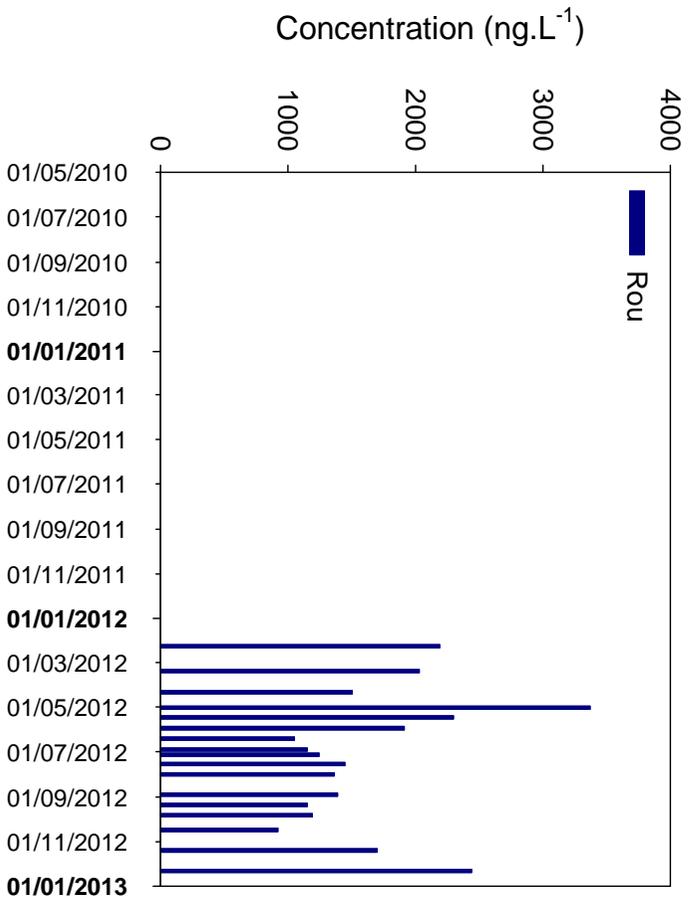
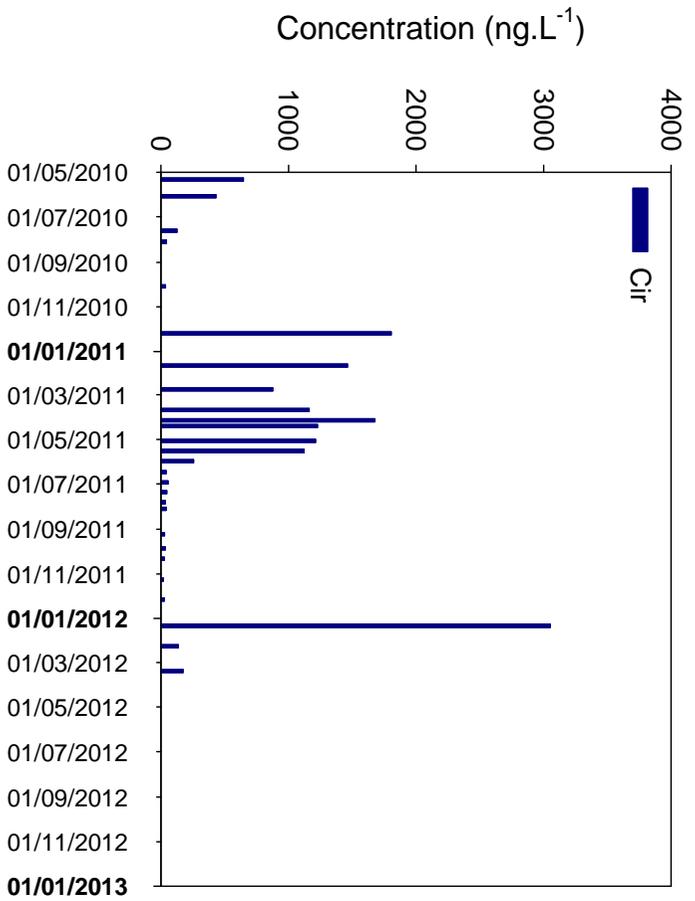


Figure 15 : Variation des concentrations totales en pesticides sur le site du Pontetils (Pont) (ng.L⁻¹)



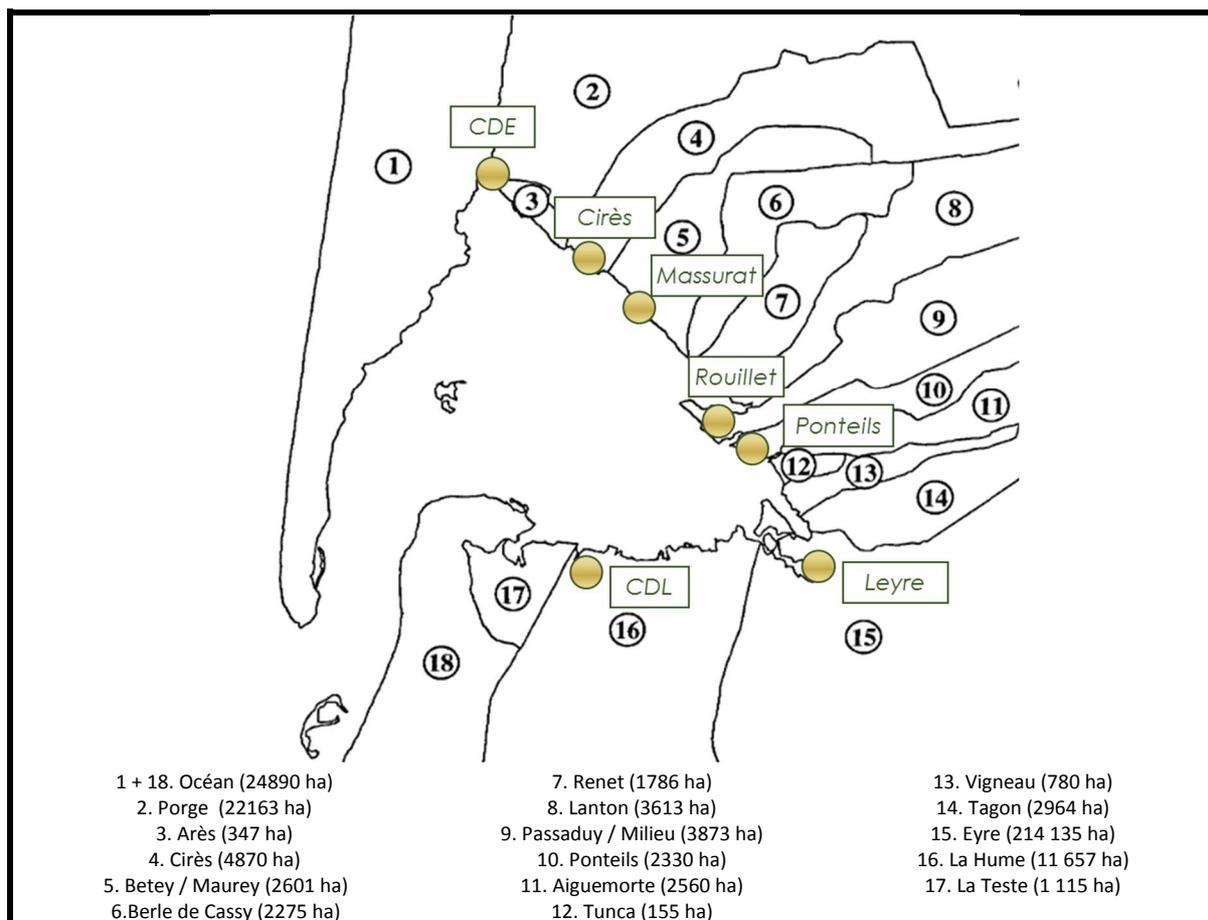


Figure 19 : Bassins versant du Bassin d'Arcachon d'après Manaud et al, 1997.

2. Empreinte de contamination sur les différents sites

La Figure 20 illustre les profils de contamination des différents sites étudiés. Globalement l'empreinte de contamination est similaire sur les sites de l'intrabassin et sur les principaux tributaires du Bassin que sont la Leyre, le Canal des Landes et le Canal des Etangs. Cette empreinte est largement dominée par les chloroacétanilides, et plus particulièrement par le métolachlore et ses métabolites issus principalement de la maïsiculture (Dagens, 2012) (Figure 20 et Figure 21). Le métolachlore est donné pour avoir un temps de demi vie aux champs variant de 11 à 31 jours, il est rapidement dégradé par l'activité des communautés bactériennes présentes dans les sols (Phillips *et al*, 1999) et vraisemblablement dans les eaux (Graham *et al*, 1999 a et b) pour former ses métabolites principaux que sont le métolachlore-ESA (acide éthanesulfonique) et le métolachlore-OA (acide oxanilique). Ces métabolites étant plus solubles que le composé parent, ils sont exportés dans l'hydrosystème. De plus, ces métabolites présentent des temps de demi vie d'environ 132 jours pour le métolachlore ESA (données obtenues en laboratoire) et d'environ 127 jours pour le métolachlore OA (données obtenues aux champs), ils sont donc plus persistants.

Seuls le Massurat, le Ponteils et dans une moindre mesure le Rouillet présente une empreinte de contamination très différente liée à leur bassin versant spécifique et réduit. Il est à noter que le Ponteils draine l'ancien Centre d'Enfouissement Technique (CET) d'Audenge et l'on ne peut donc pas exclure un phénomène de lixiviation du CET qui contribuerai aux profils particulier du Ponteils dominé par l'isoproturon et dans une moindre mesure par l'atrazine 2 hydroxy et le DMSA (Belles, 2012).

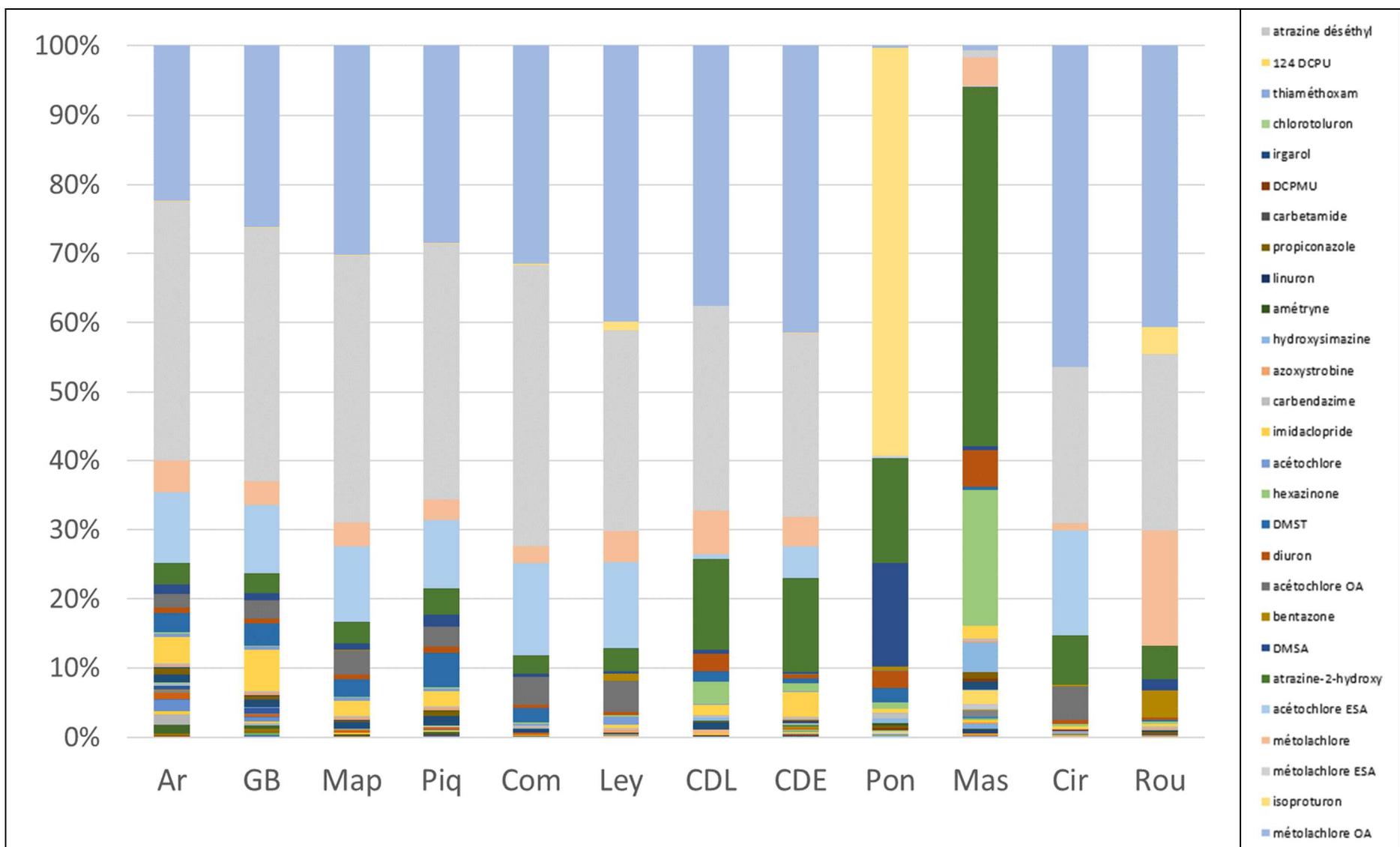


Figure 20 : Variation des profils de contamination sur les différents sites étudiés.

(Ar : Arguin, Gb : Grand Banc, Map : Mapouchet, Piq : Piquey, Com : Comprian, Leyre : Ley, CDL : Canal des Landes, CDE : Canal des Etangs, Pon : Pontails, Mas : Massurat, Cir : Cires, Rou : Rouillet)

Pour faciliter les comparaisons de profil de contamination, deux sites modèles ont été choisis pour illustrer la suite des résultats : la Leyre, tributaire principal du Bassin qui présente un profil de contamination caractéristique du bassin versant agricole du Bassin d'Arcachon et le site de Grand Banc, site central et caractéristique du Bassin et lieu de production ostréicole. Comme déjà démontré précédemment les composés majoritaires sur ces deux sites sont le métolachlore et ses métabolites (métolachlore OA et ESA) (Figure 21). Ils représentent 66 % des pesticides totaux sur le site de Grand Banc et 73 % sur la Leyre. Leur prédominance influe donc fortement les variations de concentration observées sur les différents sites.

La Figure 22 illustre les variations de concentrations du métolachlore et de ses métabolites au cours du temps de 2010 à 2012. En premier lieu, il faut noter que le composé parent, le métolachlore est largement minoritaire par rapport à ses deux métabolites, il ne représente que 5 % de la somme totale des concentrations du métolachlore et des métabolites ce qui est cohérent avec la bibliographie (Graham *et al*, 1999, Phillips *et al*, 1999, Belles, 2012, Fauvelle, 2012)

Il faut également noter que la concentration du métolachlore dans le milieu est toujours inférieure à sa PNEC (Predictible Non Effect Concentration) de $6,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ quel que soit le site concerné. Si l'on considère la variation des concentrations dans le temps, les données confirment la présence d'un pic de contamination printanier lié à l'usage post levé du métolachlore sur le maïs. Ce pic printanier est corrélé avec une hausse du rapport de concentration SAM défini par Phillips *et al* (1999) comme étant le rapport des concentrations du métolachlore et du métolachlore ESA. Cette hausse du rapport permet de mettre en évidence la période d'application du S-métolachlore.

Un pic atypique est également observé sur la période hivernale. Ce pic de contamination hivernal n'est concomitant d'aucune période d'épandage du métolachlore aux champs, ce qui est confirmé par le rapport SAM qui n'augmente pas sur ce pic hivernal. Par contre ce pic de contamination correspond à des périodes pluvieuses de remontées de nappes d'eau superficielle de hydrosystème du Bassin. L'une des hypothèses possibles est que les nappes d'eau superficielle déversent dans les tributaires du Bassin et les réalimentent en métolachlore et en métabolites. Il est également intéressant de remarquer que pendant ce pic hivernal de contamination le métolachlore OA devient majoritaire par rapport au métolachlore ESA sur la Leyre. Ceci est illustré sur la Figure 22 par la variation du rapport SAO défini par Phillips *et al* (1999) comme étant le rapport des concentrations de métolachlore ESA et du métolachlore OA. Le rapport SAO tombe clairement en dessous de 1 lors ces épisodes sur la Leyre.

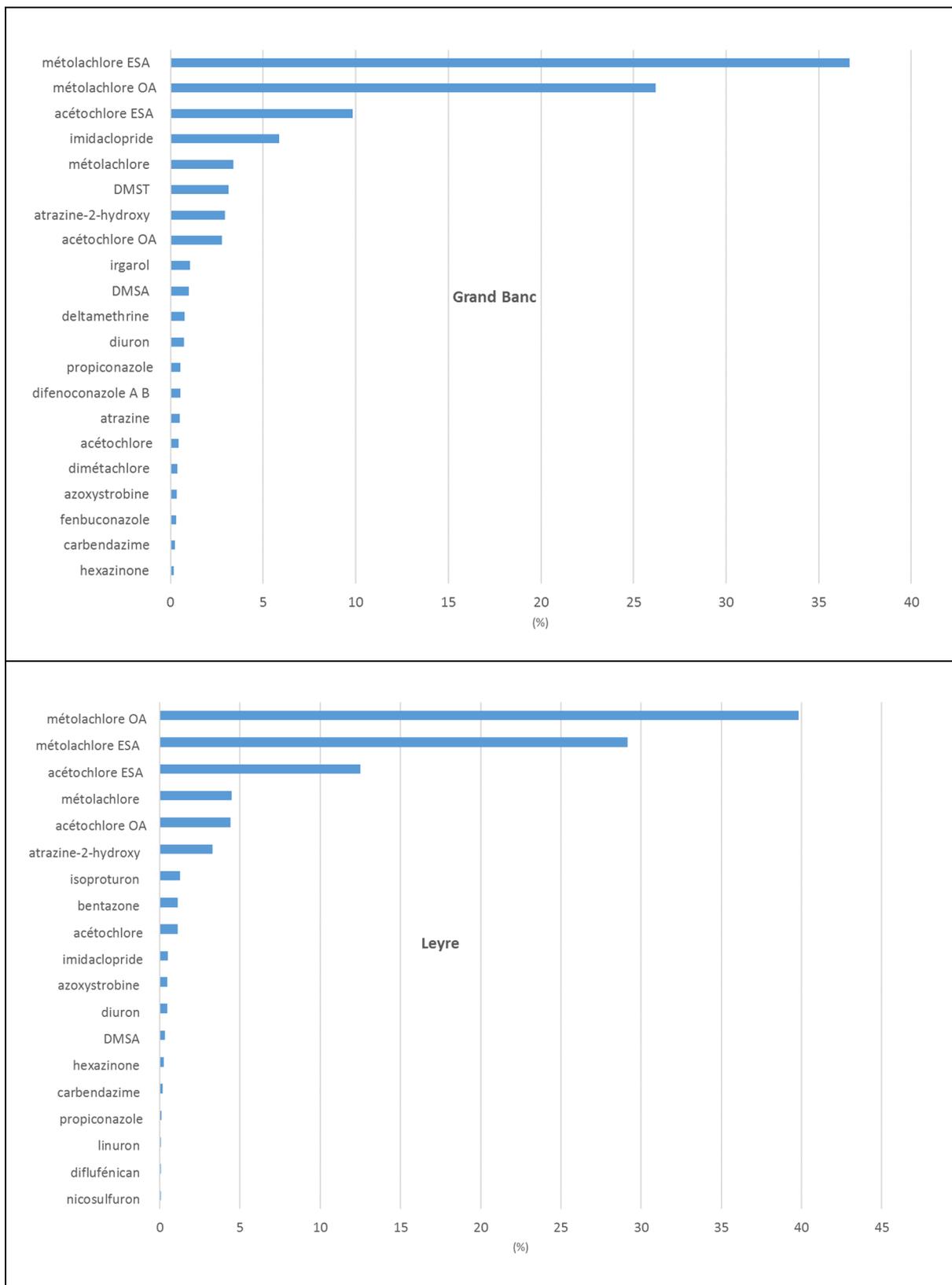


Figure 21 : Empreinte de contamination des sites de Grand Banc et de la Leyre exprimé en pourcentage de chaque pesticides par rapport à la concentration totale.

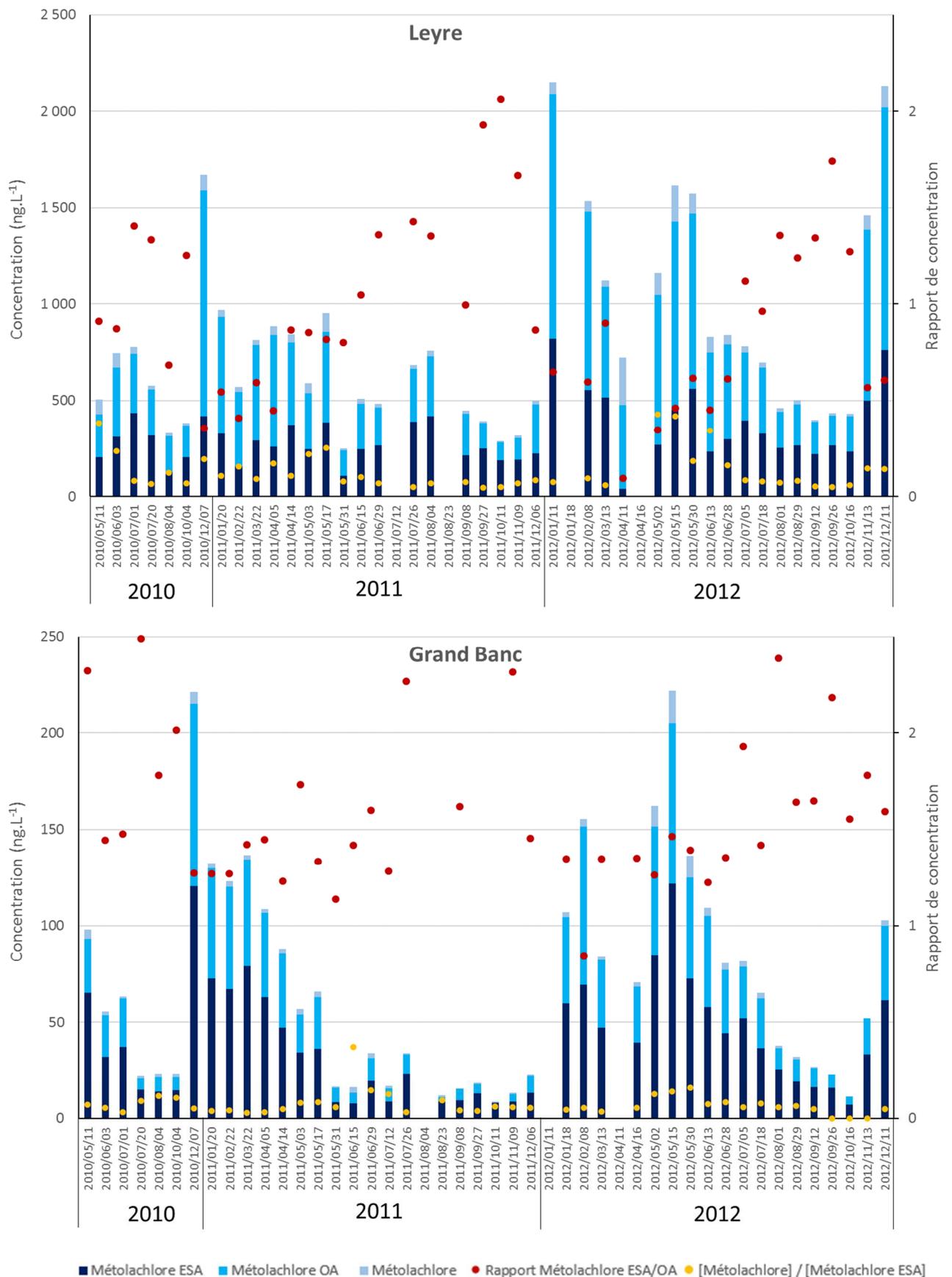


Figure 22 : Variation temporelles des concentrations du métolachlore, de ses métabolites et des indices SAM ($[m\acute{e}tolachlore] / [m\acute{e}tolachlore\ ESA]$) et SAO ($[m\acute{e}tolachlore\ ESA] / [m\acute{e}tolachlore\ OA]$) sur les sites de Grand Banc (GB) et de la Leyre (Ley)

L'une des autres caractéristiques de la contamination de l'intrabassin la présence de molécules antifouling détectée dans les eaux marines alors qu'elles sont absentes des eaux douces. Le meilleur exemple est la cybutryne (irgarol) qui était utilisé en tant que traitement antisalissure jusqu'à sa non approbation par décision d'exécution de l'UE 2016/107 du 27/01/2016. La variation des concentrations dans la lagune est présentée dans la Figure 23. Les données mettent en évidence une variation saisonnière avec un pic de contamination estival variant entre 4 et 2 ng.L⁻¹. Les concentrations observées restent faibles et inférieures à la PNEC de la cybutryne qui est 44 ng.L⁻¹.

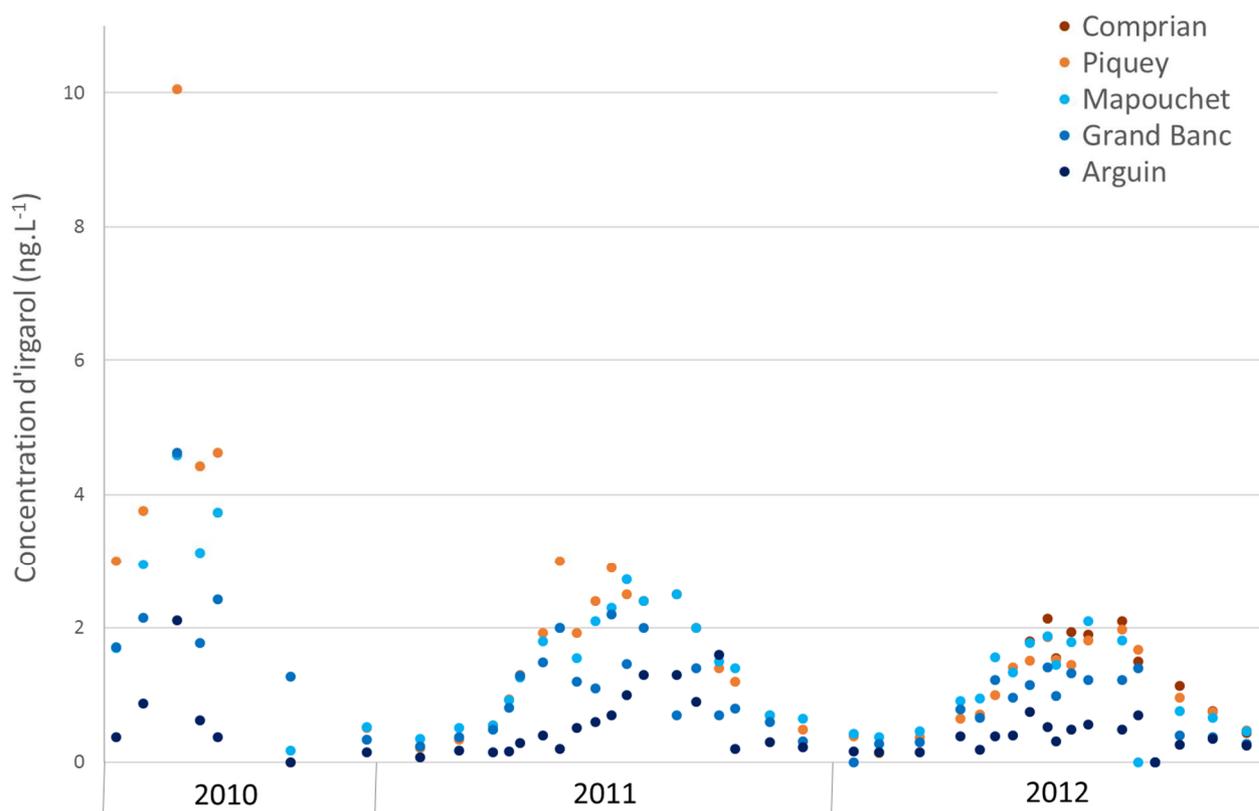


Figure 23 : Variation des concentrations de la cybutryne (Irgarol) dans les sites de l'intrabassin (ng.L⁻¹)

IV. Conclusion

Les données acquises dans le cadre de l'action « Quantifier la présence dans les eaux » de REPAR ont permis d'acquérir une chronique des données de concentration d'une centaine de molécules. Ces données permettent de mieux comprendre la dynamique des contaminations qu'elle soit d'origine agricole comme le métolachlore ou d'origine plus interne au bassin comme la cybutryne. Cette caractérisation de l'empreinte de contamination en pesticide du Bassin permet également de construire des études de toxicité pertinentes ciblés sur les molécules présentes dans le Bassin et à des niveaux de concentration environnementalement réalistes niveaux de concentration des molécules présents dans le milieu, alimentant ainsi l'axe « comprendre les effets sur l'écosystème aquatique »

V. Bibliographie

Belles A., 2012 . Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. Thèse en chimie de l'environnement. 470 pp.

Dagens, 2012. Les pratiques phytosanitaires agricoles et non agricoles sur le Bassin d'Arcachon. Rapport d'étude, 73 pp.

REPAR : Rapport 2010 Consulté le 16 juin 2017) <https://www.siba-bassin-arcachon.fr/node/24>

Graham, D. W., Miles, D., DeNoyelles, F., Smith, V. H., 1999a. Development of small outdoor microcosms for studying contaminant transformation rates and mechanisms under various water column conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (6), 1124–1132.

Graham W. H., Graham D. W., Denoyelles F., Smith V. H., Larive C. K., Thurman E. M., 1999b. Metolachlor and alachlor breakdown product formation patterns in aquatic field mesocosms. *Environmental Science & Technology* 33 (24), 4471–4476

Graham D. W., Miley M. K., Denoyelles F., Smith V. H., Thurman E. M., Carter R., 2000. Alachlor transformation patterns in aquatic field mesocosms under variable oxygen and nutrient conditions. *Water Research* 34 (16), 4054–4062.

Manaud F., Bouchet J-M., Del Treil J-P., Maured D., Trut G., Auby 1., Dreno J-P., Masson N., Pellier C., L'yavanc J. 1997 (DEL/AR/RDN/1997-09) Etude intégrée du Bassin d'Arcachon. 349pp.

Phillips P.J., Wall G.R., Thurman E.M. Eckhard D.A., 1999. Metolachlore and its metabolites in tile Drains and stream runoff in the Canajoharie Creek Watershed. *Environ.Technol.*33(20):3531-35-37.