



Quantification de la présence dans les eaux Bilan de 2020



N. Tapie, P. Pardon, K. Le Menach, H.

Budzinski

EPOC UMR 5805, LPTC, Université Bordeaux

30/10/2021

Référence du document :

Nathalie Tapie, Patrick Pardon, Karyn Le Menach, Hélène Budzinski, REMPAR : Quantification de la présence dans les eaux bilan de l'année 2020. Rapport du Réseau Macropolluants, Micropolluants, Microbiologie du Bassin d'Arcachon (REMPAR) octobre 2021, 18p.

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..... | 5 |
| a. | Préparation des échantillons..... | 5 |
| b. | Techniques d'extraction et d'analyse utilisées (SPE / LC-MS/MS) | 5 |
| c. | Méthode de quantification et contrôle qualité..... | 6 |
| III. | Résultats et discussion | 7 |
| 1. | Niveaux de contamination : Somme des pesticides analysés | 7 |
| 2. | Empreinte de contamination | 11 |
| 3. | Variation temporelle de la contamination par site | 12 |
| IV. | Conclusion | 18 |
| V. | Bibliographie..... | 18 |

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 depuis plusieurs années (présence d'algues toxiques, mortalité des huitres, 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 Macropolluants, Micropolluants et Microbiologie du Bassin d'Arcachon (REMPAR), 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 (Ostréculture 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».

Depuis 2010, le SIBA a animé un réseau de surveillance des pesticides sur le Bassin d'Arcachon, fédérant plusieurs organismes-clefs dans la surveillance et la gestion de l'environnement, et permettant d'établir une veille active de ces substances et d'apporter une dimension supplémentaire en termes d'actions correctives aux résultats des campagnes d'analyses. Du suivi premier sur les pesticides, le réseau s'est ensuite élargi à d'autres catégories de micropolluants dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les filtres UV.

De plus, il intègre pleinement à présent les suivis « historiques » réalisés par les équipes du SIBA depuis les années 70 pour ce qui concerne la qualité microbiologique des cours d'eau, depuis 1994 et l'étude sur les efflorescences de macroalgues sur le Bassin, pour le suivi des composés azotés et phosphorés.

Ce réseau global, aujourd'hui dénommé REMPLAR, a vocation à identifier les origines des micropolluants et d'en réduire l'empreinte par des traitements adaptés ou des mesures de réduction à la source, étayé par de nombreuses années de suivi et d'expertise sur le territoire.

Les données présentés dans ce rapport correspondent au suivi « pesticides » du REMPLAR, pour l'année 2020.

II. Matériels et Méthodes

1. Molécules suivies

Les molécules suivies pour l'année 2020 sont listées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Liste des molécules suivies dans le réseau REPAR

| Molécules | Usage | Code sandre | Molécules | Usage | Code sandre |
|--------------------------|----------------------|-------------|------------------------|----------------------|-------------|
| 124 dichlorodiphényluree | Herbicide Métabolite | 1930 | Foramsulfuron | Herbicide | 2806 |
| 134 dichlorodiphényluree | Herbicide Métabolite | 7619 | Fosthiazate | Insecticide | 2744 |
| Acétochlore | Herbicide | 1903 | Hexazinone | Herbicide | 1673 |
| Acétochlore ESA | Herbicide Métabolite | 6856 | Hydroxysimazine | Herbicide Métabolite | 1831 |
| Acétochlore OA | Herbicide Métabolite | 6862 | Imidaclopride | Insecticide | 1206 |
| Alachlore | Herbicide | 1101 | Irgarol (Cybutrine) | Herbicide | 1935 |
| Amétryne | Herbicide | 1104 | Isoproturon | Herbicide | 1208 |
| Atrazine | Herbicide | 1107 | Linuron | Herbicide | 1209 |
| Atrazine déséthyl | Herbicide Métabolite | 1108 | Mésotrione | Herbicide | 2076 |
| Atrazine desisopropyl | Herbicide Métabolite | 1109 | Métalaxyl | Fongicide | 1706 |
| Atrazine-2-hydroxy | Herbicide Métabolite | 1832 | Métamitrone | Herbicide | 1215 |
| Azoxystrobine | Fongicide | 1951 | Métazachlore | Herbicide | 1670 |
| Bentazone | Herbicide | 1113 | Methiocarbe | Insecticide | 1510 |
| Carbendazime | Fongicide | 1129 | Métolachlore | Herbicide | 1221 |
| Carbétamide | Herbicide | 1333 | Métolachlore ESA | Herbicide Métabolite | 6854 |
| Carbofuran | Insecticide | 1130 | Métolachlore OA | Herbicide Métabolite | 6853 |
| Carbosulfan | Insecticide | 1864 | Métoxuron | Herbicide | 1222 |
| Chlorotoluron | Herbicide | 1136 | Metsulfuron-méthyl | Herbicide | 1797 |
| Chlorsulfuron | Herbicide | 1353 | Monolinuron | Herbicide | 1227 |
| Cyanazine | Herbicide | 1137 | Nicosulfuron | Herbicide | 1882 |
| Cyromazine | Insecticide | 2897 | Norflurazon | Herbicide | 1669 |
| DCPMU | Herbicide Métabolite | 1929 | Prochloraz | Fongicide | 1253 |
| Dichlofluanide | Fongicide | 1360 | Prométhryne | Herbicide | 1254 |
| Dichlorvos | Insecticide | 1170 | Propachlore | Herbicide | 1712 |
| Diflufénican | Herbicide | 1814 | Propazine | Herbicide | 1256 |
| Dimétachlore | Herbicide | 2546 | Propiconazole | Fongicide | 1257 |
| Diméthoate | Insecticide | 1175 | Prosulfuron | Herbicide | 2534 |
| Diméthénamide | Herbicide | 1678 | Pymetrozine | Insecticide | 5416 |
| Diuron | Herbicide | 1177 | Quizalofop-éthyl | Herbicide | 2069 |
| DMSA | Fongicide Métabolite | 7618 | Quizalofop-p-tefuryl | Herbicide | 7617 |
| DMST | Fongicide Métabolite | 6824 | Simazine | Herbicide | 1263 |
| Fénarimol | Fongicide | 1185 | Terbutryne | Herbicide | 1269 |
| Flazasulfuron | Herbicide | 1939 | Terbutylazine | Herbicide | 1268 |
| Fluazifop-p-butyl | Herbicide | 1404 | Terbutylazine desethyl | Herbicide Métabolite | 2045 |
| Flusilazole | Fongicide | 1194 | Thiaméthoxam | Insecticide | 6390 |
| | | | Tolyfluanide | Fongicide | 1719 |

2. Stratégie d'échantillonnage

Afin d'assurer le suivi des concentrations 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). Pour les sites intrabassin, les prélèvements sont réalisés à marée basse afin d'avoir une dilution minimale des eaux du Bassin par les eaux océaniques. Sur l'année 2020, 6 sites ont été suivis :

- 2 sites en eau marine : Grand Banc (GB), Comprian (COM)
- 4 sites sur les tributaires du Bassin : La Leyre (LEY), le Ponteils (PONT), le Betey (BET), le Cires (CIR)

Tableau 2 : Liste des sites échantillonnés dans le cadre de REPAR sur l'année 2019

| Stations de prélèvement | Type de masse d'eau | Localisation |
|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| Grand Banc (GB) | Eau marine | 44.66468577010639, -1.217479230595475 |
| Comprian (COM) | Eau marine | 44.6799184089903, -1.097776856203284 |
| Leyre (LEY) | Eau douce | 44.62576987592021, -0.99616616688848 |
| Ponteils (PONT) | Eau douce | 44.68702926196536, -1.019110010184316 |
| Betey (BET) | Eau douce | 44.73742611467064, -1.091587722248622 |
| Cirès (CIR) | Eau douce | 44.75734409323677, -1.114867444827913 |



Figure 1 : Sites de prélèvement suivis sur le Bassin d'Arcachon pour l'année 2020.

Les dates de prélèvements de l'année 2020 sont listées dans le

| | | Grand Banc | Comprian | Ponteils | Betey | Cirès | Leyre |
|----|------------|------------|----------|----------|-------|-------|-------|
| | | GB | COM | PONT | BET | CIR | LEY |
| FE | 09-03-2020 | | | x | x | x | x |

| | | | | | | | |
|----|------------|---|---|---|---|---|---|
| FF | 21-04-2020 | x | x | x | x | x | x |
| FG | 18-05-2020 | x | x | | | | |
| FG | 19-05-2020 | | | x | x | x | x |
| FH | 03-08-2020 | x | x | x | x | x | x |
| FI | 06-11-2020 | x | x | x | x | x | x |
| FJ | 15-12-2020 | x | x | x | x | x | x |

. L'ensemble des prélèvements d'eau est réalisé en sub-surface avec du flaconnage en verre 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 congelés (moins de 8h après le prélèvement).

Tableau 3: Fréquence des prélèvements d'eau réalisés sur l'année 2020 dans le cadre de REMPLAR

(GB : Grand Banc, COM : Comprian ; LEY : Leyre, PONT : Ponteil, BET : Betey, CIR : Cires)

| | | Grand Banc | Comprian | Ponteils | Betey | Cirès | Leyre |
|----|------------|------------|----------|----------|-------|-------|-------|
| | | GB | COM | PONT | BET | CIR | LEY |
| FE | 09-03-2020 | | | x | x | x | x |
| FF | 21-04-2020 | x | x | x | x | x | x |
| FG | 18-05-2020 | x | x | | | | |
| FG | 19-05-2020 | | | x | x | x | x |
| FH | 03-08-2020 | x | x | x | x | x | x |
| FI | 06-11-2020 | x | x | x | x | x | x |
| FJ | 15-12-2020 | x | x | x | x | x | x |

3. Analyses des échantillons

a. Préparation des échantillons

Après congélation, les échantillons d'eau sont remis à température ambiante et 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. L'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 (< 0,7µm).

b. Techniques d'extraction et d'analyse utilisées (SPE / LC-MS/MS)

Après filtration les échantillons sont extraits par extraction en phase solide (SPE). La 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. L'extrait organique ainsi obtenu est reconcentré sous flux d'azote à un volume de 100 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)) (Figure 2). 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 de quantification (TQ) et de confirmation (TC).



Figure 2 : Technique d'extraction et d'analyse utilisée pour la quantification des pesticides suivis dans REPAR (SPE-LC/MS/MS)

c. Méthode de quantification et contrôle qualité

L'ensemble des échantillons est quantifié par dilution isotopique. Les étalons internes de quantification sont introduits dans l'échantillon avant la phase d'extraction. Ils subissent l'intégralité des étapes d'extraction et d'analyse. Ils 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 garantissant la qualité du processus d'extraction et la démarche analytique. 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 instruments analytiques.

III. Résultats et discussion

1. Niveaux de contamination : Somme des pesticides analysés

Pour l'année 2020, sur les 72 pesticides recherchés 33 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 l'année 2020 sont présentées dans *Figure 3*. D'une façon générale, si on l'on considère la somme des pesticides détectés, un gradient de concentration est observé de la Leyre jusqu'à Grand Banc :

- Grand Banc : $276 \pm 201 \text{ ng.L}^{-1}$
- Comprian : $886 \pm 527 \text{ ng.L}^{-1}$
- Leyre : $1440 \pm 859 \text{ ng.L}^{-1}$
- Cirès : $2076 \pm 1304 \text{ ng.L}^{-1}$
- Ponteil : $200 \pm 251 \text{ ng.L}^{-1}$
- Béteil : $99 \pm 30 \text{ ng.L}^{-1}$

Les niveaux moyens de concentrations observés sur les différents sites sont du même ordre de grandeur que ceux observés sur les périodes précédentes. Seul le site du Cirès présente une grande variabilité.

Le gradient classique de concentrations est observé dans l'intrabassin, de Comprian vers le site de Grand Banc. Il est dû à la dilution des pesticides (essentiellement les métabolites du métolachlore) apportés *via* les tributaires dans le Bassin. Parmi les tributaires, la Leyre reste le plus gros vecteur de pesticides vers le bassin *via* les concentrations retrouvées et le débit du cours d'eau.

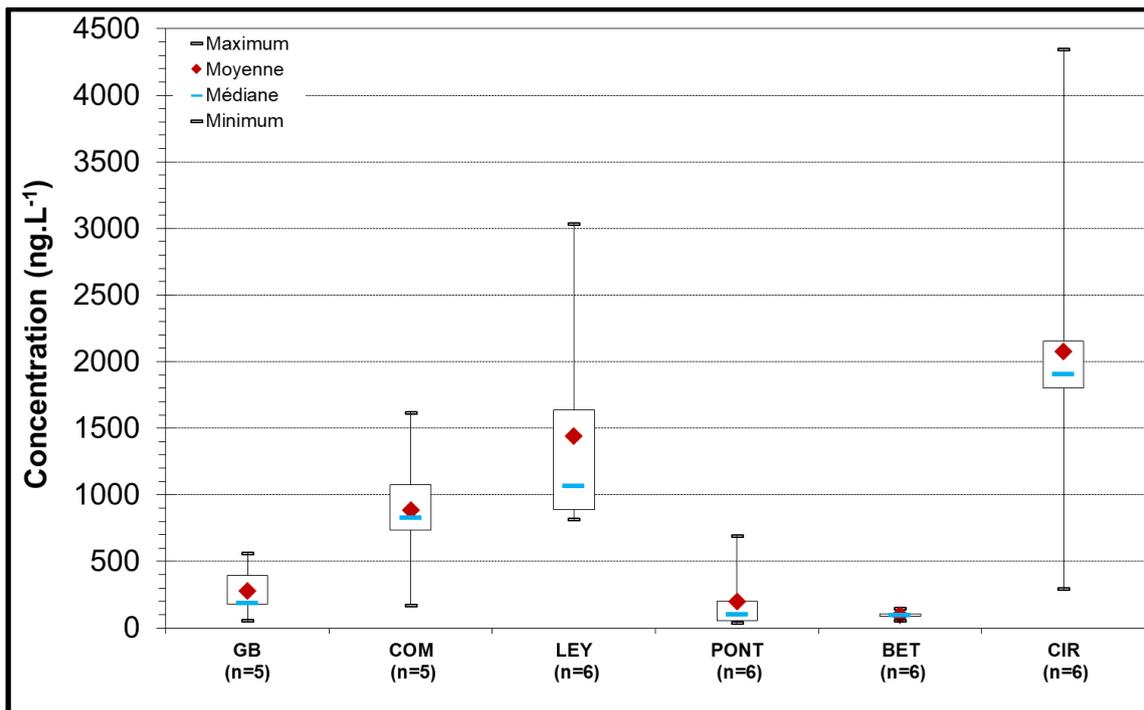


Figure 3 : Concentrations totales observées sur les différents sites suivis sur l'année 2020 (ng.L⁻¹)

La Figure 4 illustre les variations des sommes de concentration sur les différents sites au cours de l'année 2020. Globalement le gradient de concentration en pesticides classiquement observé de la Leyre vers l'extérieur du Bassin est respecté sur l'année 2020, à l'exception des prélèvements de mai 2020. En effet, sur le mois de mai, les concentrations en pesticides retrouvées sur le site de Comprian (1619 ng.L⁻¹) sont supérieures à celle retrouvées sur la Leyre (861 ng.L⁻¹). Cette période a été marquée par un événement pluvieux exceptionnel pouvant expliquer ces valeurs de concentrations. Le cumul des précipitations observées sur le Bassin pour le mois de mai 2020 figure parmi les plus importants depuis 30 ans (Cazaux : 131,5 mm, Cap Ferret : 103,9 mm) (Antajan et al, 2020). La quasi-totalité des précipitations ayant eu lieu entre le 8 et le 11 mai (Figure 5), elles ont contribué à une forte augmentation des débits aux niveaux des tributaires, notamment au niveau de la Leyre. Les débits journaliers de L'Eyre mesurés à Salles entre le 12 et le 15 mai 2020 sont les plus élevés jamais observés depuis 1988 (Figure 6) (Antajan et al, 2020). Les concentrations en pesticides dans la Leyre le 18 mai sont certes dans la gamme de concentration moyenne basse de ce qui peut être observées sur ce site à cette époque (861 ng.L⁻¹), mais les forts débits de la Leyre ont conduits à une forte exportation de pesticides dans le bassin 4 à 5 fois supérieurs à la normale, ce qui explique les fortes concentrations observées sur Comprian. L'importance de ces apports d'eau douce chargée en matière organique et en pesticides dans le Bassin d'Arcachon a également conduit à des salinités faibles dans le Bassin. La salinité observée sur le site de Comprian le 21 avril est de 7. Cette valeur est cohérente avec les données de salinité relevé par IFREMER (Antajan et al, 2020) et confirme les forts apports en eau douce au moment du prélèvement. Ce type de phénomène se reproduit en décembre 2020 ou la salinité à Comprian tombe à 12 et cela a déjà été observé par le passé notamment sur la période de février/mars 2013, ou les apports en eau douce de la Leyre ont également fait chuter la salinité sur le site de Comprian à 12. A l'époque la concentration totale en pesticides à Comprian avait atteint 2 900 ng.L⁻¹ (Figure 7). D'une façon plus général lorsque le débit de la Leyre augmente cela conduit à un export important de pesticides (principalement des métabolites du métolachlore) dans le Bassin, faisant fortement augmenter les concentrations retrouvées au niveau des sites de Comprian et Grand Banc (Figure 8)

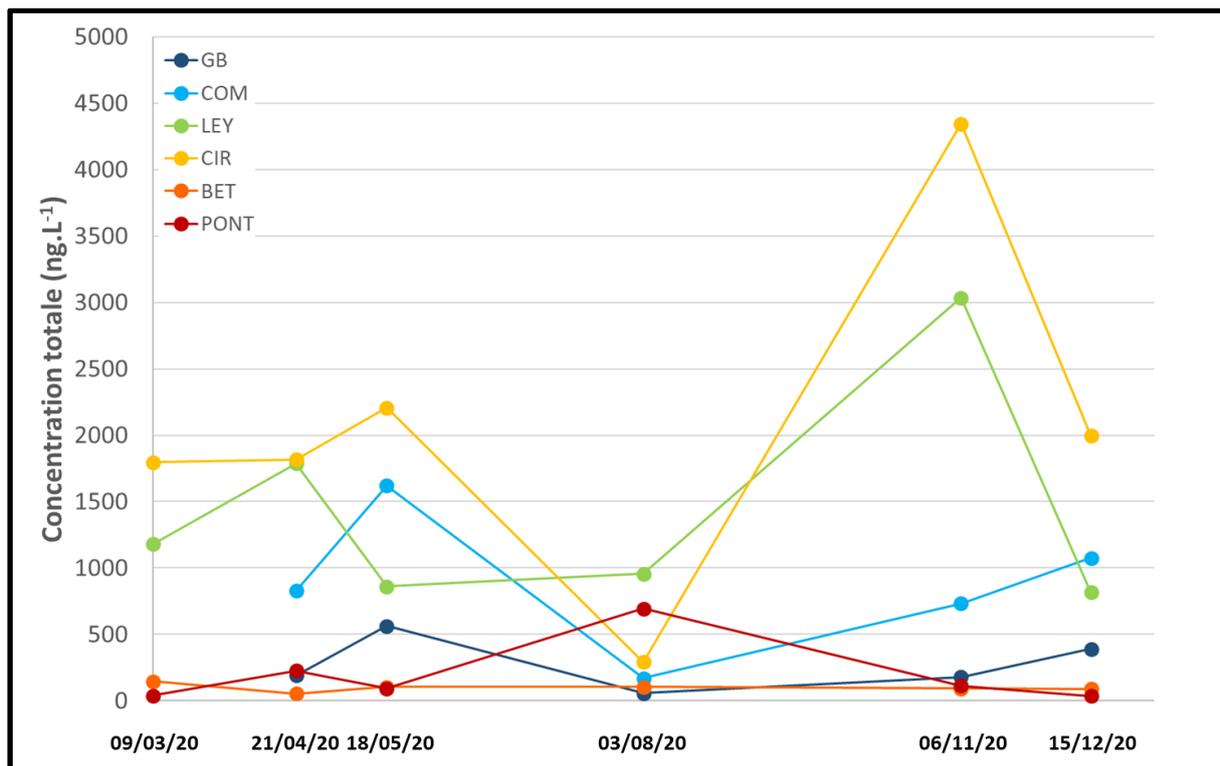


Figure 4 : Variation de la somme des concentrations pesticides sur le suivi de l'année 2020 (GB : Grand Banc, COM : Comprian, LEY : Leyre, PONT : Pontails, BET : Bety, CIR : Cirès).

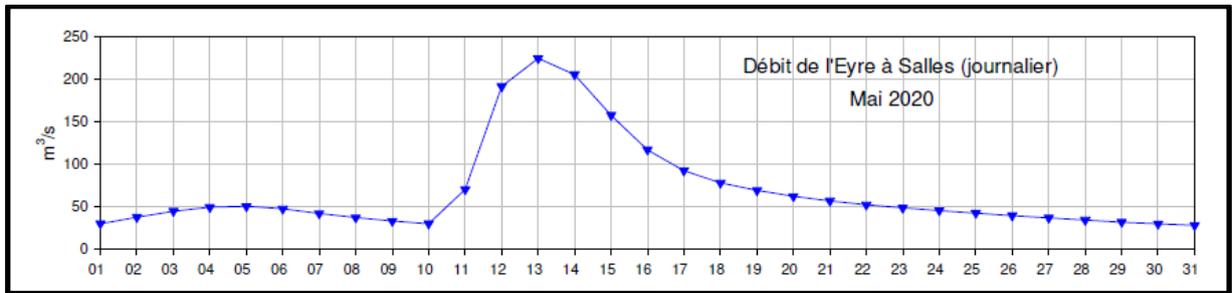


Figure 5 : Evolution des débits journaliers de l'Eyre à Salles en mai 2020. (Antajan et al, 2020)

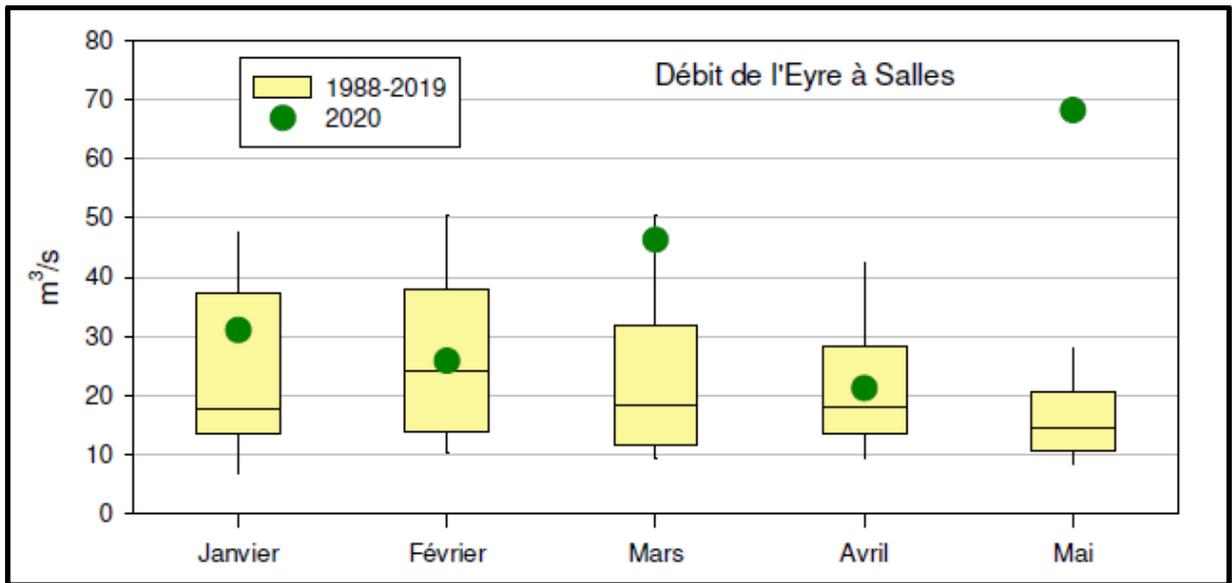


Figure 6 : Moyenne mensuelles du débit de L'Eyre à Salles (données DREAL). Données 2020 par rapport à la série 1988-2019. (Antajan et al, 2020)

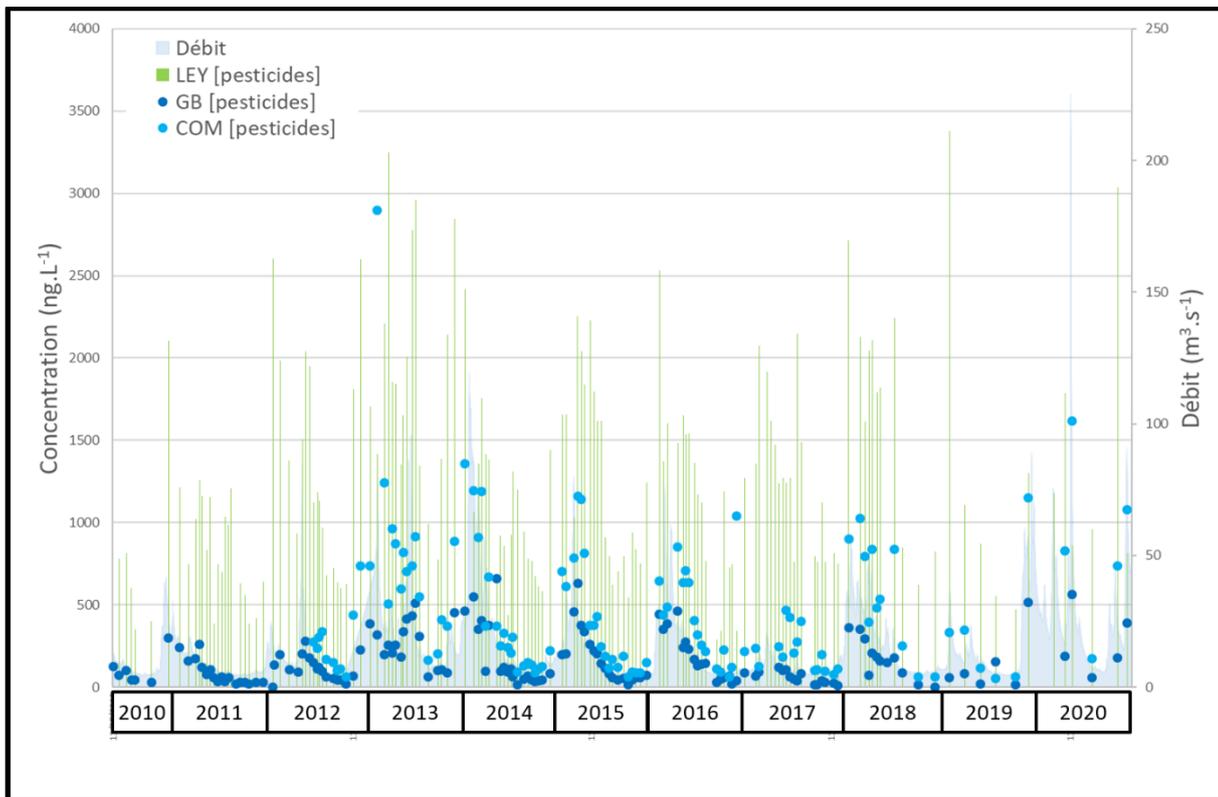


Figure 7 : Variation de la somme des pesticides en fonction du temps sur la période 2010-2020 sur les sites de Comprian, Grand Banc et La Leyre en fonction du débit de la Leyre.

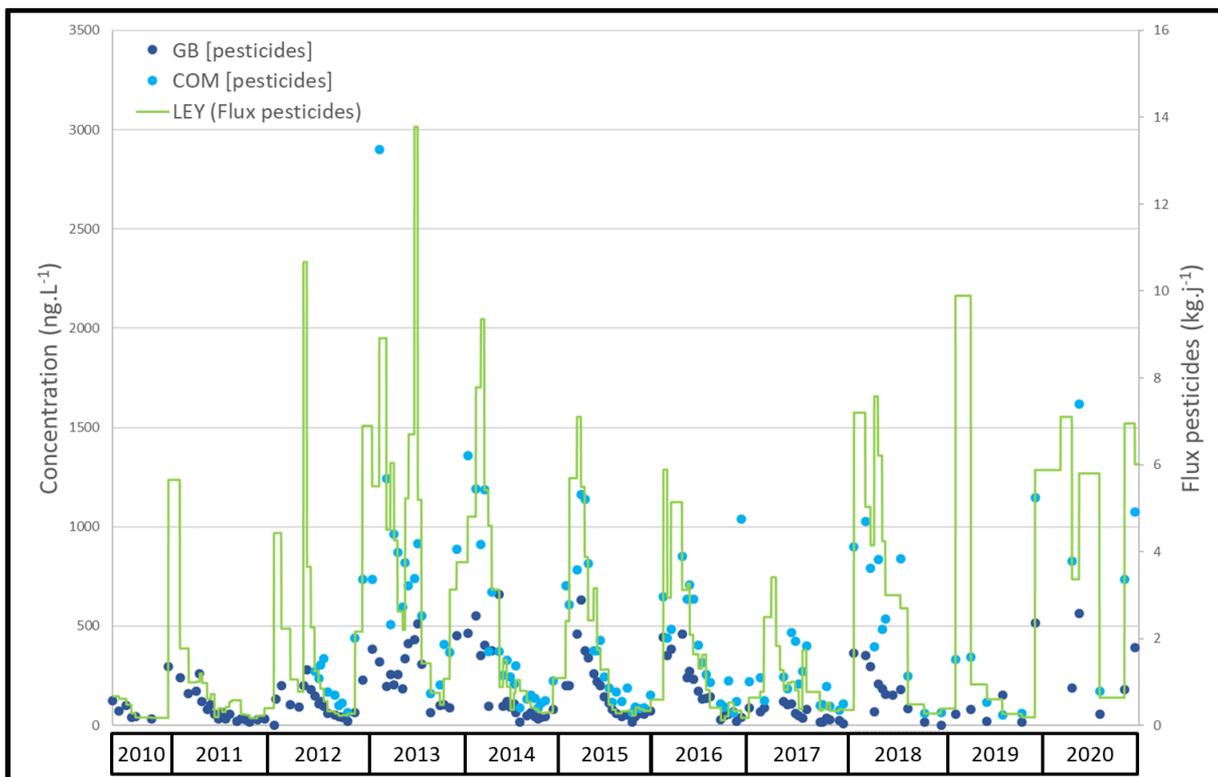


Figure 8 : Variation de la somme des pesticides en fonction du temps sur la période 2010-2020 sur les sites de Comprian, Grand Banc en fonction du flux de pesticides apportés par la Leyre.

(Les flux ont été calculés à partir des données de contamination ponctuel, en assumant que la concentration restait constante entre les prélèvements)

2. Empreinte de contamination

La Figure 9 illustre les profils moyens de contamination des différents sites étudiés sur l'année 2020. Globalement l'empreinte de contamination est similaire sur les sites de l'intrabassin, la Leyre et le Cirès. Cette empreinte est largement dominée par les chloroacétanilides, et plus particulièrement par le métolachlore et ses métabolites issus principalement de la maïsiculture (Dagens, 2012). Cette tendance sur le Bassin est maintenant connue et bien documentée. Le métolachlore possède un temps de demi-vie aux champs court, 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 également 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 plus solubles et plus persistant que la molécule mère sont exportés dans l'hydrosystème.

Les sites du Ponteil et du Bety présente un profil de contamination différent. Le Bety présente comme les années précédentes, une forte proportion de métabolites du métolachlore ESA et OA (environ 50%), mais également une quantité d'atrazine 2 hydroxy qui représente environ 30% du total des pesticides détectés. L'empreinte du Ponteil est marqué comme dans les suivis précédents par une forte proportion d'isoproturon (40%), de DMSA (19%), d'hydroxyatrazine (16%) et dans une moindre mesure de DMST (2%). Le détail de la variation des profils de contamination des différents sites est détaillé dans le paragraphe 3.

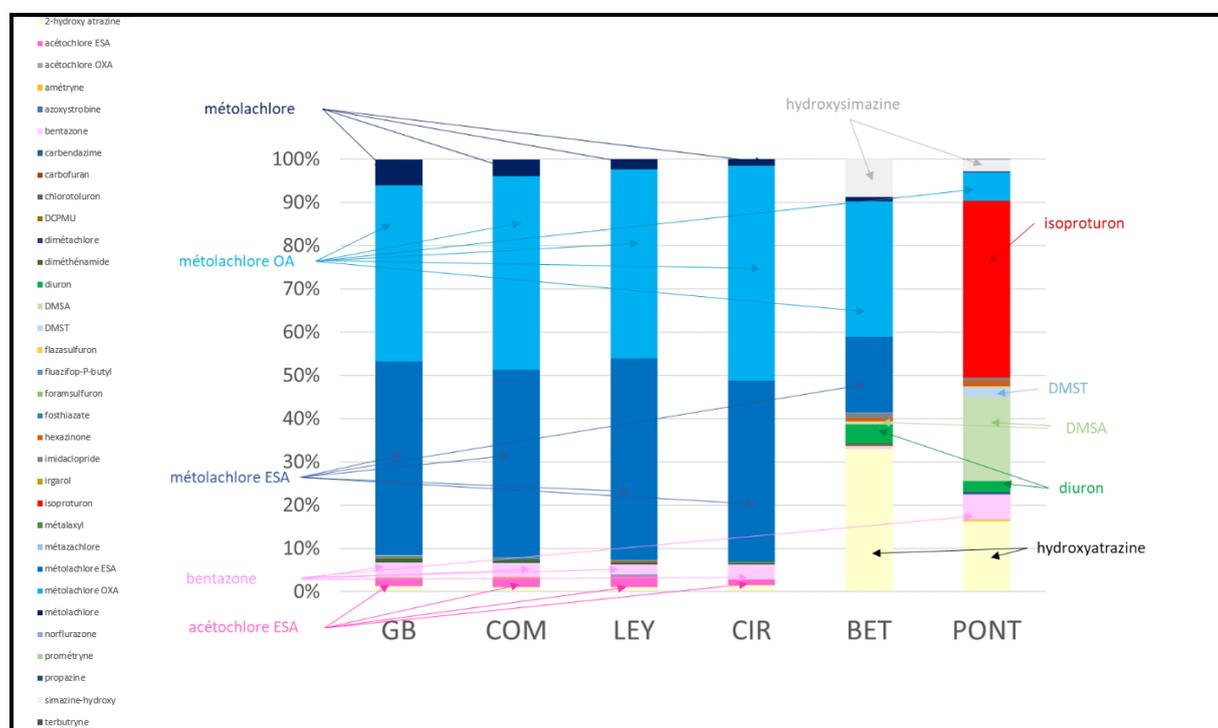


Figure 9 : Empreinte de contamination moyenne retrouvée sur les différents sites échantillonnés en 2019 (GB : Grand Banc, COM : Compiarn, LEY : Leyre, PONT : Pontails, BET : Bety, CIR : Cirès).

3. Variation temporelle de la contamination par site

Les Figures 10 à 15 illustrent les empreintes et les variations de concentration observées sur les différents sites (Grand Banc, Comprian, Leyre, le Ponteils, le Betey et le Cirès, sur l'année 2020.

Ces figures confirment également la cyclicité des phénomènes de contamination en pesticides sur le Bassin d'Arcachon. Le cycle annuel dans le Bassin est marqué par la présence d'un pic de contamination printanier avec une augmentation des concentrations en pesticides sur les différents sites. Cette hausse des concentrations correspond à la période de traitement phytosanitaire classiquement réalisé en avril mai. Le pic de concentration observé au mois de mai 2020 a largement été amplifié par la forte pluviométrie et les forts débits de la Leyre qui ont conduit à une forte exportation de pesticides dans le Bassin. Ces résultats confirment également la présence d'un pic hivernal de concentration entre décembre et janvier sur les sites de l'intrabassin et des principaux tributaires déjà observé les années précédentes (REPAR, 2018). Cette remontée des concentrations en hivers est vraisemblablement due à la remise en eau des systèmes agricoles en amont, qui via la nappe de surface exporte des pesticides.

3.1. Les sites marins de Comprian et de Grand Banc

Pour les sites marins de Grand Banc et de Comprian, l'année 2020 est marquée par de forts niveaux de concentrations en pesticides au mois de mai, à cause de l'épisode pluvieux exceptionnel observée pour cette période (respectivement 1620 ng.L⁻¹ pour Comprian et 564 ng.L⁻¹ pour Grand Banc). Pour le reste, les niveaux de concentration retrouvés dans les eaux sont dans le même ordre de grandeur que les années précédentes avec un pic hivernal caractérisé par une forte concentration en métabolites du métolachlore (respectivement 392 ng.L⁻¹ pour Grand Banc et 1076 ng.L⁻¹ pour Comprian pour la somme des pesticides).

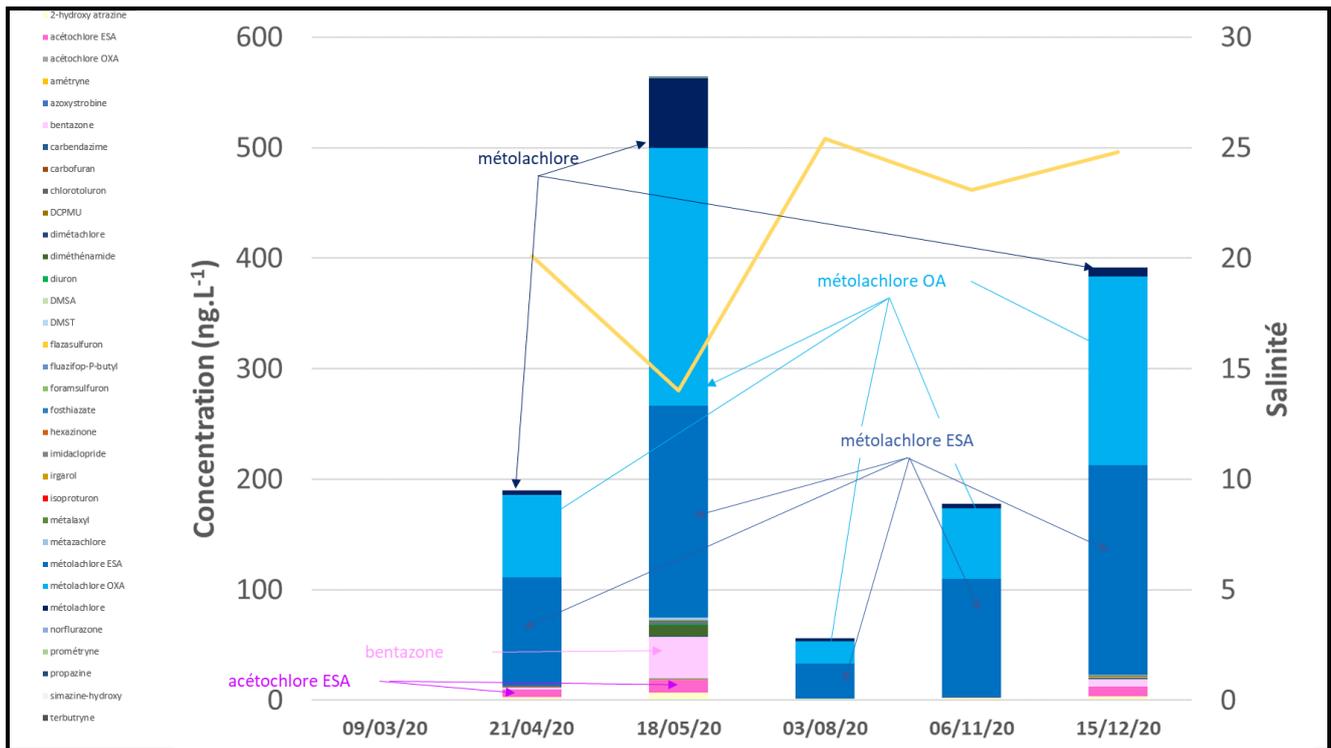


Figure 10 : Empreinte et niveau de contamination sur le site de Grand Banc (GB)

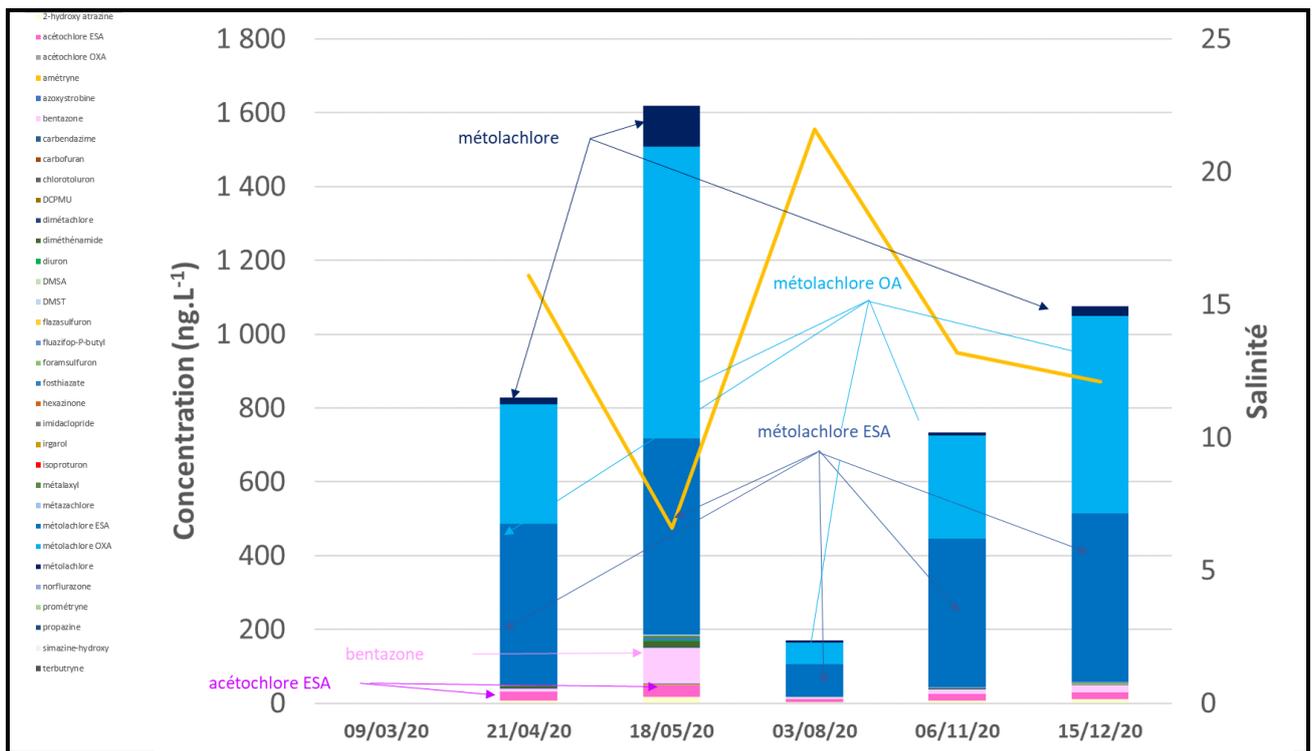


Figure 11 : Empreinte et niveau de contamination sur le site de Compians (COM)

3.2. La Leyre

Le principal tributaires du Bassin, la Leyre présente une empreinte de contamination « classique » dominés par les métabolites du métolachlore issu de la maïs culture pratiquée sur leur bassin versant. La Leyre présente une concentration moyenne en 2020 de $1440 \pm 859 \text{ ng.L}^{-1}$, ce qui est du même ordre de grandeur que les autres années. Les variations de concentrations observées sur la Leyre sont plutôt saisonnières avec des niveaux de concentrations important en hivers au moment de la remontée des nappes et de la mise en eau des systèmes agricoles et au printemps au moment de l'utilisation des pesticides au champ. Il est à noter que l'épisode pluvieux n'a pas induit d'augmentation de la concentration en pesticides dans la Leyre. La concentration de la somme des pesticides est restée dans le même ordre de grandeur que celles observées en avril 2019 (1106 ng.L^{-1}) et en mai 2019 (870 ng.L^{-1}). Par contre les forts débits observés début mi-mai ($>200 \text{ m}^3/\text{s}$) ont contribué à un fort flux de pesticides vers le Bassin.

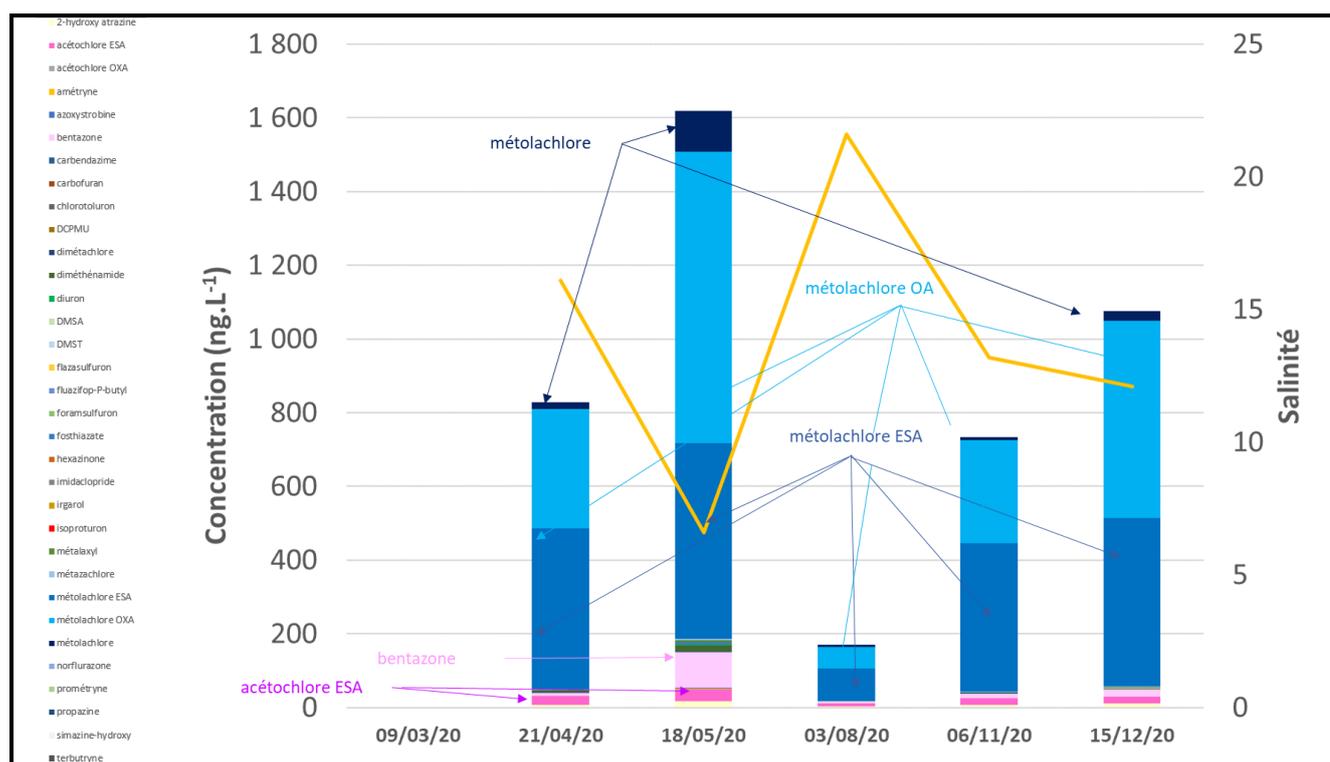


Figure 12 : Empreinte et niveau de contamination sur le site de la LEYRE (LEY)

3.3. Le Cirès

Le Cires présente un niveau de concentration moyen plus important que celui observé en 2019. Pour 2020, il est de $2076 \pm 1304 \text{ ng.L}^{-1}$ contre $657 \pm 719 \text{ ng.L}^{-1}$ en 2019. L’empreinte de contamination est largement dominée par les métabolites du métolachlore, le pic d’acétochlore ESA observé en début d’année 2019 n’est pas retrouvé sur 2020. La bentazone est également retrouvée à des concentrations variant entre 28 et 200 ng.L^{-1} .

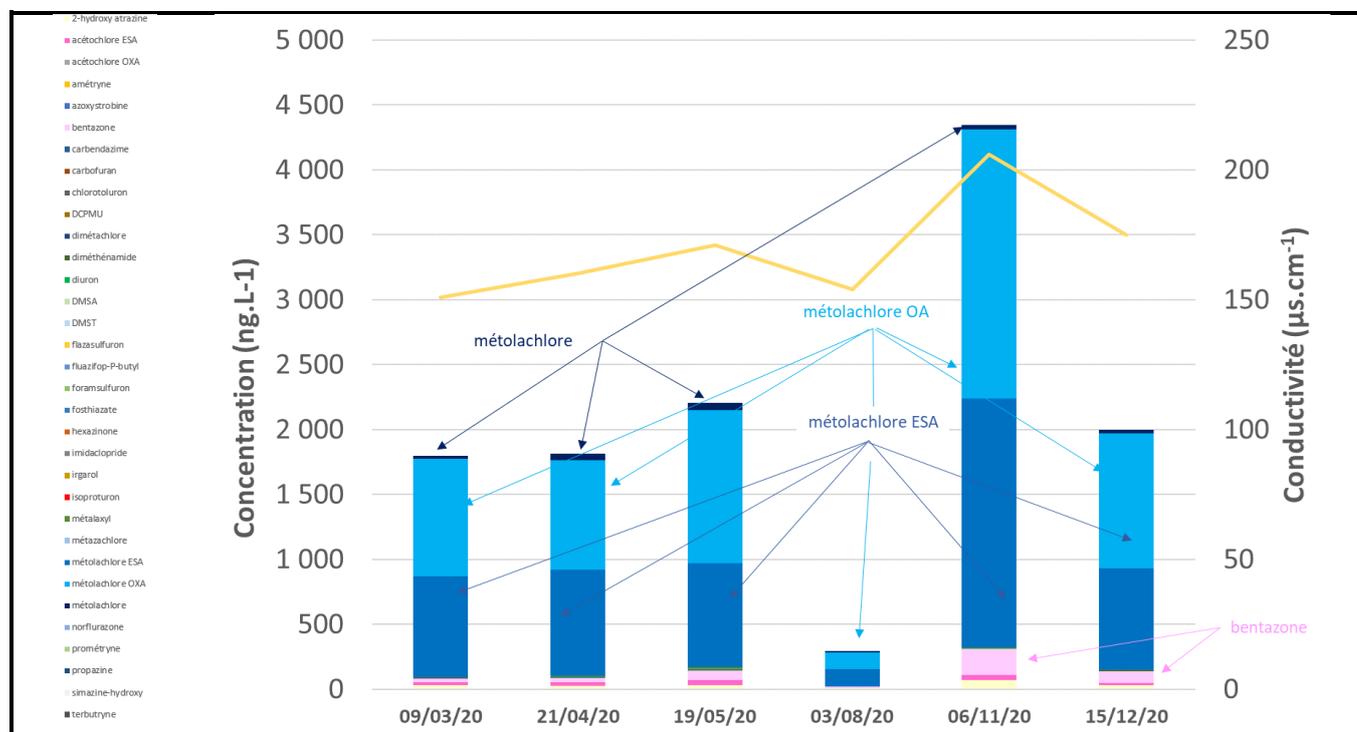


Figure 13 : Empreinte et niveau de contamination sur le site du Cirès (CIR)

3.4. Le Betye

Le site du Betye est lui aussi marqué par les métabolites du métolachlore mais dans une moindre mesure. Le pesticide dominant sur ce site est l'atrazine 2 hydroxy qui peut représenter jusqu'à presque 50 % de la somme des pesticides analysés, puis par l'hydroxysimazine (2 à 12%). Comme en 2019, le diuron est également détecté sur ce site de façon systématique (1 à 7 % du total des pesticides détectés en fonction des prélèvements). Cependant la somme des concentrations observées dans le Betye reste équivalente aux autres années et relativement faible en comparaison des autres tributaires ($99 \pm 30 \text{ ng.L}^{-1}$).

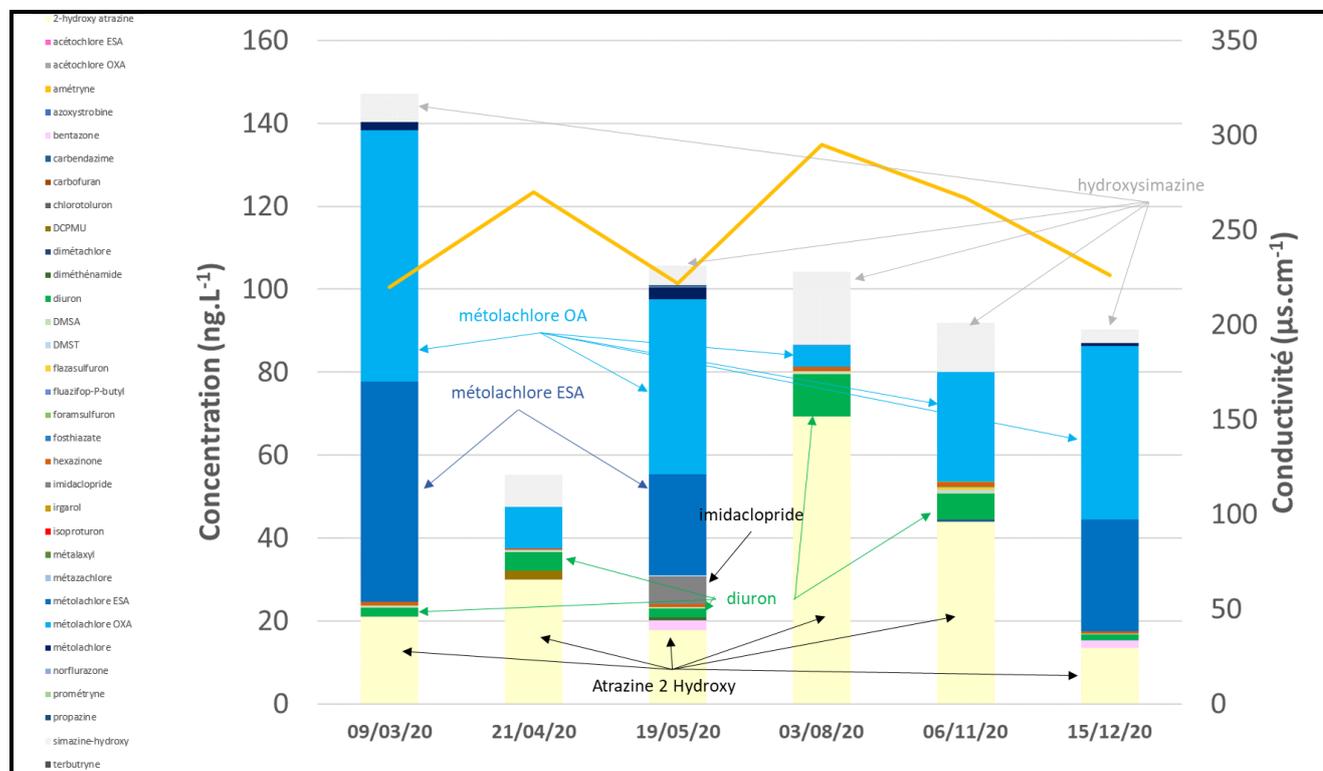


Figure 14 : Empreinte et niveau de contamination sur le site du Betye (BET)

3.5. Le Pontails

Historiquement, le Pontails est marqué par une empreinte de contamination particulière dominé par l'isoproturon. La tendance se confirme cette année par une proportion d'isoproturon variant de 23 à 43 % de la somme totale des pesticides. D'autres molécules comme le DMSA (12 à 21 % de la somme total), le DMST (1 à 2% de la somme totale) mais aussi l'atrazine 2 hydroxy (12 à 17 %). Cette empreinte est constante au fil des années.

La concentration moyenne observée sur 2020 est $200 \pm 251 \text{ ng.L}^{-1}$, ce qui est dans le même ordre de grandeur que les années précédentes. Il faut cependant noter que la somme des concentrations retrouvées sur le site est très variable au cours de l'année de la dizaine à la centenaire de ng.L^{-1} avec un pic important en aout, associé à une augmentation de la conductivité.

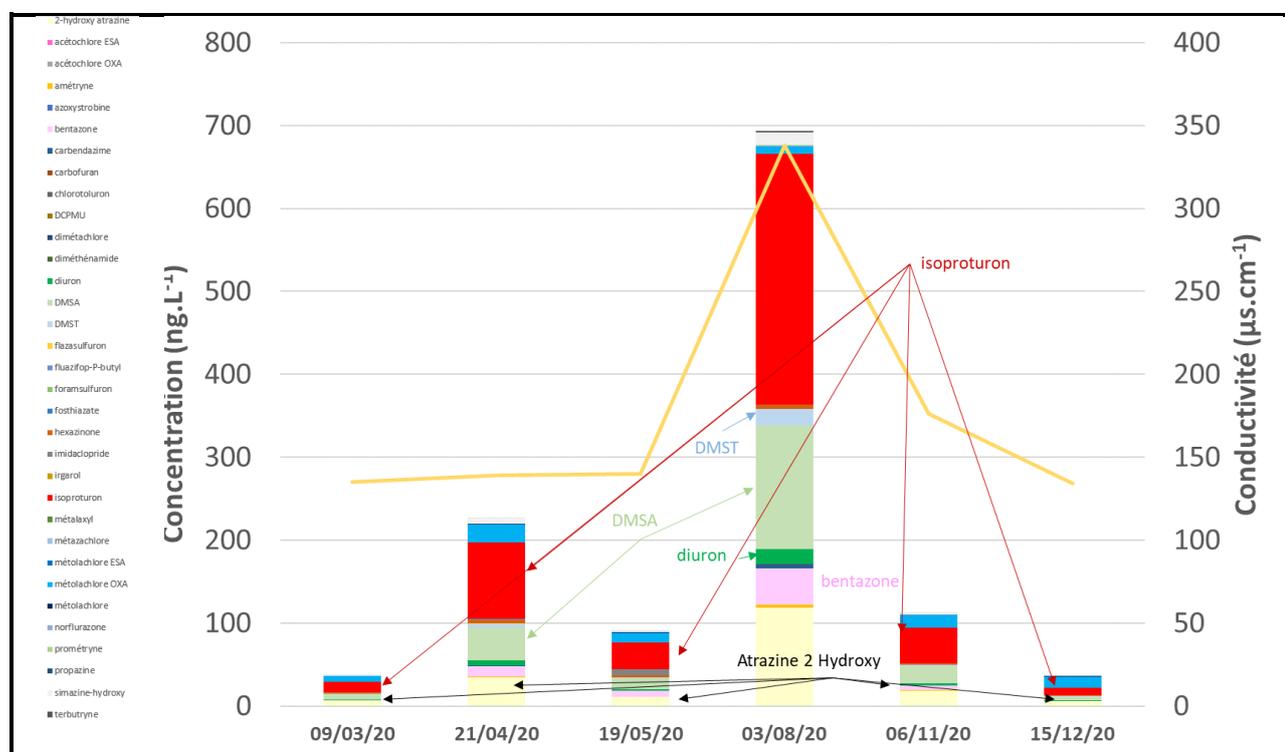


Figure 15 : Empreinte et niveau de contamination sur le site de Pontails (PONT)

IV. Conclusion

Les données acquises sur le suivi 2020 dans le cadre de l'action « Quantifier la présence dans les eaux » de REPAR sont cohérentes avec ce qui a pu être observé lors des années précédentes à l'exception de l'événement pluvieux exceptionnel observé en mai 2020. Cet événement pluvieux particulier a en effet conduit à l'exportation de fortes quantités de pesticides dans le Bassin, qui sont venus rajouter en plus de la forte dessalure une forte pression chimique sur l'écosystème du Bassin.

La connaissance acquise par les 10 années de suivis du réseau REPAR/REMPAR et les chroniques des données des concentrations en pesticides sur l'intrabassin sur 2 sites modèles : Grand Banc et Comprian, sur le tributaire principal qu'est la Leyre, ont permis d'interpréter ce phénomène particulier, et de le rapprocher d'un phénomène équivalent au printemps 2013.

Ces données et leur bancarisation ont prouvées leur importance pour mieux comprendre la dynamique des contaminations et d'alimenter la connaissance des pressions exercées sur milieu et d'évaluer à long terme les effets potentiels sur l'écosystème du Bassin d'Arcachon.

V. Bibliographie

Antajan E., Ganthy F., Auby I., 2020. Conditions météorologiques et hydrologiques dans le bassin d'Arcachon au mois de mai 2020. ODE/LITTORAL/LERAR/20.018

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 2018 : Tapie N., Budzinski H., REPAR : Quantification de la présence dans les eaux bilan des années 2010 à 2016. Rapport du Réseau Pesticides du Bassin d'Arcachon (REPAR) janvier 2018, 27p.

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 I., 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.