



Syndicat Mixte
du Grand Bassin
de l'Oust



Creseb
Centre de Ressources et d'Expertise Scientifique
sur l'Eau de Bretagne



Rapport de stage

Contamination des eaux de surface bretonnes par les pesticides

*Une analyse des dynamiques à l'échelle de l'Oust et de ses
affluents en lien avec les conditions de pression et de transfert*



Ginguené Alexandre

Organisme d'accueil : Agrocampus ouest

Encadrant : Gérard Gruau / Josette Launay / Patrick Durand

Année scolaire 2019/2020

2ème année de master H3 (Hydrogéologie, Hydro-biogéochimie et Hydropédologie)

Sommaire

I. Introduction.....	3
II. Matériel et méthodes.....	5
1. Site d'étude.....	5
2. Méthode de travail.....	6
3. Données de ventes de pesticides.....	6
4. Moteur SIRIS.....	7
5. Modèle ARPEGES.....	7
6. Traitement des données de qualité d'eau.....	8
1. Variabilité intra-annuelle.....	8
2. Variabilité pluriannuelle.....	9
III. Résultats.....	9
1. Ventes de pesticides.....	9
2. Modélisation du potentiel de contamination des eaux par les pesticides.....	11
1. Résultats fournis par le moteur SIRIS.....	11
2. Résultats fournis par le modèle ARPEGES.....	12
3. Analyse des données de concentrations en pesticides mesurées dans les eaux.....	14
1. Variabilité intra-annuelle.....	14
2. Variabilité pluriannuelle.....	17
IV. Discussion.....	19
V. Conclusion.....	22
VI. Bibliographie.....	22
VII. Annexes.....	24
Abstract.....	40

I – Introduction

Les pesticides utilisés en agriculture rassemblent les insecticides, les fongicides et les herbicides et sont conçus pour s'attaquer respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, et aux adventices. Ils ont été de plus en plus utilisés au fil des années (augmentation de 750% entre 1955 et 2000) et représentent aujourd'hui un marché mondial de plus de 50 milliards de dollars, tous usages confondus (**Stehle *et al.*, 2015**). Cependant, leur utilisation par l'agriculture fait l'objet de polémiques croissantes du fait des impacts avérés et potentiels des pesticides sur la santé humaine et des écosystèmes. En effet, les recherches mettent en lumière que les expositions importantes aux pesticides (agriculteurs, jardiniers), notamment au glyphosate, pourraient augmenter les risques de contracter certaines maladies, dont la maladie de Parkinson (**Cabellero *et al.*, 2018**). Pour ce qui est du reste de la population, donc aux doses retrouvées dans l'alimentation, l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) et la FAO (Food and Agriculture Organization) concluent à une improbabilité pour le glyphosate d'avoir un effet génotoxique, ou cancérigène (**JMPR., 2016**), alors que l'expertise collective conduite en France par l'Inserm conclut, elle, à la nécessité de mieux évaluer les effets liés à l'exposition sur le long-terme des populations aux mélanges de pesticides trouvés dans l'alimentation, même à des niveaux de concentration très faibles (**Inserm., 2013**)

Pour l'environnement, plusieurs groupes d'êtres vivants sont particulièrement à risques. Les abeilles, en sont un très bon exemple. Les néonicotinoïdes, présents dans beaucoup d'insecticides, sont persistants dans les sols (40 à 997 jours pour l'imidaclopride, substance très utilisée dans la préparation d'insecticides) et peuvent avoir des effets sur le système nerveux des abeilles. Cela peut avoir des effets sublétaux ou létaux chez les abeilles, participer à la réduction des populations et par extension, affecter les services écosystémiques associés (**Van der Sluijs *et al.*, 2013**). Les milieux aquatiques sont aussi touchés. Au-delà des effets létaux dus à une contamination aiguë, des effets sublétaux, à des concentrations plus faibles, apparaissent aussi pour différents taxons, notamment les invertébrés (**Beketov *et al.*, 2008**) et les poissons, ce qui dérègle la chaîne alimentaire (moins de proies donc moins de prédateurs) (**Scholtz *et al.*, 2012**).

Ces effets connus et pour certains, peut-être, encore inconnus, engendrent des pressions sociales et politiques croissantes visant une réduction de l'utilisation des produits phytosanitaires et prônant la mise en place d'une législation de plus en plus restrictive sur leur usage. Cette législation a évolué au fil des années et des découvertes scientifiques amenant parfois à l'interdiction de certaines molécules actives. On peut citer par exemple l'atrazine, herbicide interdit depuis 2003 mais que l'on retrouve encore dans certaines eaux de surface car très persistante dans l'environnement (**Belles *et al.*, 2019**). En matière de concentration dans les eaux brutes destinées à la production d'eau potable, les limites de qualité sont souvent les mêmes que les seuils de potabilité pour l'Homme, à savoir 0,5 µg/l de pesticides

totaux et 0,1 µg/l pour chaque molécule prise indépendamment les unes des autres, alors que la limite fixée par la DCE pour le bon état écologique est de 2µg/l pour chaque molécule et de 5µg/l pour le total des pesticides.

La Bretagne, en tant que région très agricole, est particulièrement sujette à ces problématiques puisque la mobilisation ou l'immobilisation des pesticides apportés aux cultures est régie par des processus incluant la solubilisation des molécules, leur absorption par les plantes et les particules du sol, ainsi que leur biotransformation par les microorganismes du sol, eux même dépendant des pratiques agricoles (tassement des sols, maintien des sols à nu, perte de matière organique, irrigation etc...) (**Colleu et al., 2000**). S'ajoute à cela les effets attendus du réchauffement climatique, notamment une augmentation de la fréquence des évènements pluvieux intenses favorisant les ruissellements et une multiplication des hivers doux favorisant le développement de champignons et d'insectes nuisibles et donc l'usage de pesticides (**Delcour et al., 2014**).

De plus, les plans d'actions nationaux et régionaux visant la réduction de l'usage des pesticides et la préservation de la ressource en eau créent un enjeu politique et sociétal fort en Bretagne, que ce soit le plan Ecophyto 2 prévoyant une réduction de 25% d'ici 2020 et de 50% d'ici 2050 ou bien l'objectif "tendre vers le zéro phyto en Bretagne en 2040" inscrit comme objectif régional dans la Breizh Cop. Cette volonté de mieux faire conduit aussi, à une échelle plus locale, à des mesures ayant pour objectif la limitation des usages de pesticides par l'agriculture et à la limitation des transferts de pesticides dans l'environnement, notamment en direction des cours d'eau. En Bretagne, cela peut se traduire par exemple par le plan Breizh Bocage visant à favoriser l'implantation de haies anti-érosives sur le territoire. Pour limiter les usages, la mise en place de systèmes de cultures intégrés est aussi possible en favorisant le remplacement des techniques de lutte chimique par une lutte biologique ou bien encore une modification des rotations culturales et des modes de semis (**Colleu et al., 2000**).

Malgré cette volonté et les moyens mis en places pour lutter contre la pollution en pesticides en Bretagne, les données disponibles sur la qualité des cours d'eau breton, notamment ceux s'écoulant dans le périmètre du SAGE Vilaine montrent des concentrations en pesticides élevées et supérieures pour bon nombre de molécules à la valeur seuil de 0,1 µg/l utilisé comme limite par le SAGE Vilaine. S'ajoute à cela une pression agricole grandissante (**Morvan et al., 2018**) montrant ainsi une qualité d'eau de surface relativement faible voir médiocre et l'urgence de comprendre plus précisément l'état réel de la contamination des eaux superficielles bretonnes par les pesticides qui sont en parties utilisées pour la consommation humaine sur le territoire.

Cela pose tout d'abord la question des liens qui peuvent exister entre les facteurs de pressions agricoles et les facteurs de transferts des pesticides et l'état observé de la qualité des eaux en produits phytosanitaires et sa variabilité spatiale et temporelle. Ce qui amène aussi à avoir un regard critique sur les stratégies de suivis, en terme de fréquence et de localisation, actuellement utilisées sur le territoire dans le but de connaître leur pertinence et leur efficacité. De plus, des outils prédictifs de l'état de la qualité des eaux en pesticides existent, ce qui pose la question de la possibilité de remplacer les relevés

de qualité d'eau et les analyses en laboratoire qui sont coûteuses et ne sont pas exemptes de lacunes méthodologiques par ceux-ci.

Le Syndicat Mixte du Grand Bassin de l'Oust (SMGBO) s'occupe de la gestion d'un bassin versant pour lequel une base de données conséquente, sur plusieurs années, de mesures des pesticides à différents exutoires d'un découpage du territoire en sous-bassin versant existe. Cette source importante d'informations fait de ce bassin versant un territoire particulièrement intéressant pour mener une stratégie de recherche visant à répondre aux interrogations précédemment posées.

II. Matériel et méthode

1. Site d'étude

Le bassin versant de l'Oust, objet de cette étude s'étale sur les départements de l'Ille-et-Vilaine, des Côtes d'Armor et du Morbihan (Fig. I). L'Oust prend sa source dans les Côtes d'Armor, en limite du massif granitique de Quintin et se jette dans la Vilaine au niveau des marais de Redon. Le SMGBO (Syndicat Mixte du Grand Bassin de l'Oust) utilise pour son analyse et sa gestion de la qualité de l'eau un découpage du bassin versant de l'Oust en 7 sous-bassins versants dont les caractéristiques sont présentées en Annexe I. Un 8^{ème} sous-bassin au nord, l'Oust amont, est aussi concerné, mais sa gestion ne dépend pas de ce syndicat, ce qui nous a empêché d'avoir accès aux données qualité d'eau disponibles sur ce sous-bassin versant.

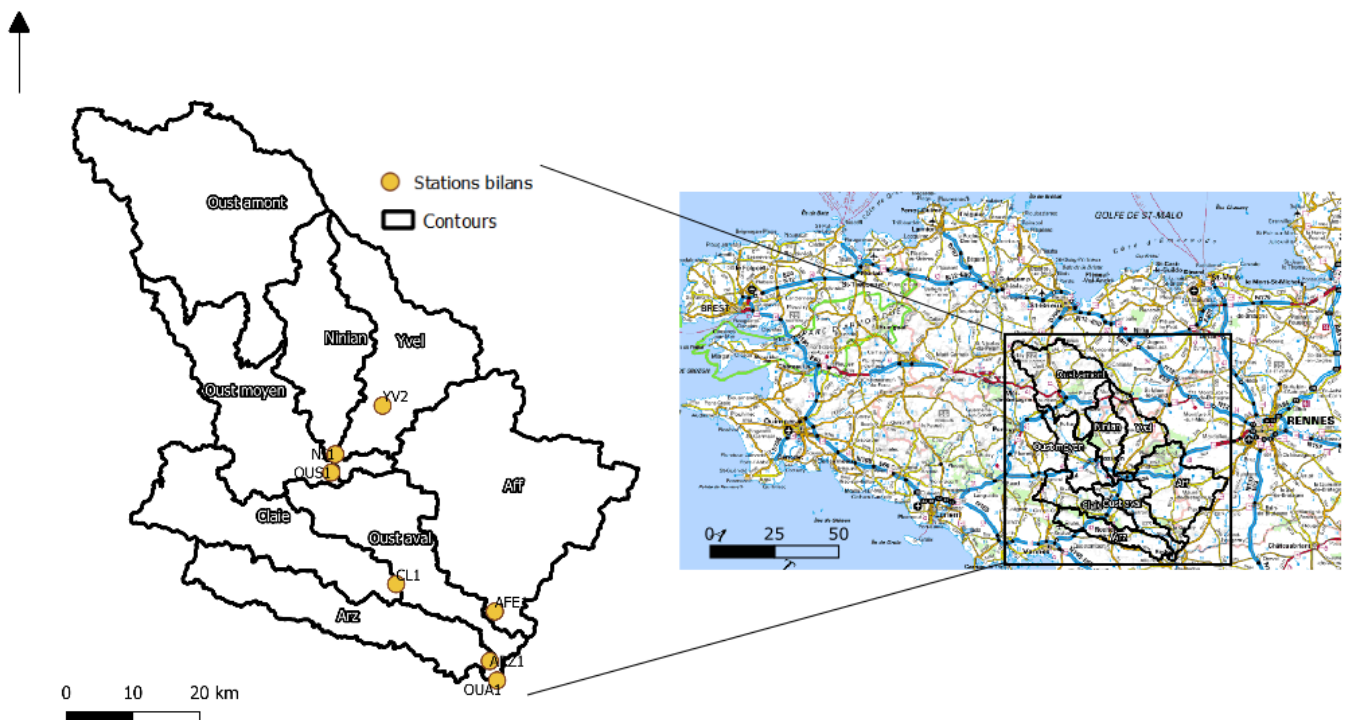


Fig. I : Localisation et découpage du bassin versant de l'Oust et emplacement des stations qualité d'eau

Le réseau de suivi de la qualité des eaux comprend un point à chaque exutoire de chaque sous-bassin versant appelé station bilan. Les données utilisées dans cette étude ont été collectées entre 2011 et 2019 (date à laquelle commence les enregistrements des ventes de pesticides). Entre 2011 et 2015, la méthodologie des relevés des données s'exprime à travers la superposition d'un suivi calendaire (dates fixes) et d'un suivi « pluie » (lorsque les précipitations dépassent 10mm en 24h). Sur cette période, un total d'environ 85 molécules étaient recherchées. Depuis 2015, les suivis combinent toujours suivi « calendaire » et « pluie » avec un maximum de 18 relevés par an dans ce dernier cas. De plus, le nombre de pesticides recherchés a augmenté progressivement pour atteindre 500 molécules, avec notamment l'apparition de certains métabolites.

2. Méthode de travail

Dans ce travail, la stratégie a été de coupler une approche de modélisation visant à simuler, à partir des données de ventes de pesticides et des outils de modélisation disponibles dans la littérature relativement au comportement des molécules (moteur SIRIS) et à leur transfert dans les bassins versants (modèle ARPEGES), le risque qu'une molécule utilisée dans le cadre des pratiques agricoles se retrouve dans les eaux de l'Oust et de ses affluents (risque potentiel de contamination) à une approche d'analyse des chroniques de concentrations en pesticides dans les eaux de l'Oust et de ses affluents alimentées par le SMGBO (contamination réelle) (voir Fig. II). Cela dans le but d'essayer de répondre aux questions posées préalablement en introduction.

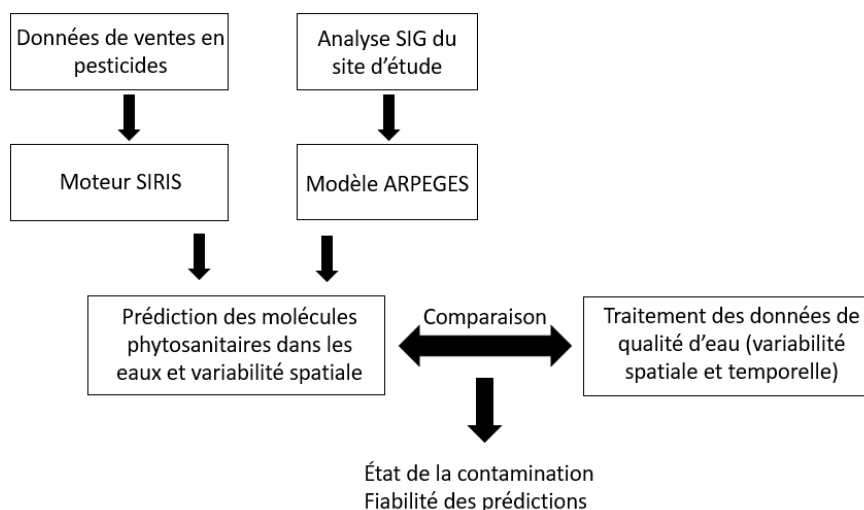


Fig. II : Schéma illustrant la démarche de recherche suivie

3. Données de ventes de pesticides

Les données de ventes en pesticides de la période 2011-2019 proviennent de la BNVD (Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques) et sont rattachées au code postal de l'acheteur. Pour rapporter ces données à chaque sous-bassin versant, le pourcentage de présence de chaque commune sur chacun de ceux-ci a été calculé. Il est ensuite supposé que les pesticides sont appliqués de manière uniforme sur le territoire et que donc ce pourcentage correspond aussi au pourcentage de pesticides appliqué. Ce travail a été fait à l'échelle des sous bassins versant correspondant aux stations bilans mais aussi à l'échelle des bassins versants de masse d'eau DCE pour le fonctionnement du modèle ARPEGES. Le contour de ces derniers est détaillé en Annexe II. L'évolution dans le temps des ventes des trois molécules les plus achetées (glyphosate, prosulfocarbe et s-métolachlore), qui représentent environ 50% des ventes, a de la même façon été analysée pour rendre compte de l'évolution pluriannuelle de la pression en pesticides sur le bassin versant et de la variabilité interannuelle de cette pression (voir plus loin dans ce rapport). Certaines caractéristiques chimiques de ces molécules et de leurs métabolites sont détaillées en Annexe III. Toutes ces données sont ensuite rapportées à l'hectare de bassin versant.

4. Moteur SIRIS (Système d'Intégration des Risques par Interaction des Scores)

Le moteur SIRIS pesticides développé par l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques) en 2012, est un moteur permettant de classer les molécules selon leur risque de transfert vers les eaux de surface. Pour cela, 5 paramètres sont pris en compte pour chaque molécule : le Koc (coefficient de partage carbone organique / eau) traduisant la mobilité des substances actives entre le sol et l'eau ; la solubilité traduisant l'affinité pour l'eau ; la DT50 traduisant la persistance dans le sol ; l'hydrolyse traduisant la persistance dans l'eau ; la pression d'utilisation (quantité de pesticides). Une modalité est attribuée selon la valeur de chaque paramètre et le croisement de ces modalités permet d'obtenir un rang. Plus le rang est élevé plus le risque que la molécule soit dispersée dans l'environnement est important et inversement. Dans ce travail, des classements SIRIS ont été effectués à l'échelle des 8 sous-bassins versants (Oust amont inclus car les données de ventes sont disponibles) en prenant en compte les 20 molécules les plus vendues sur chaque sous-bassin versant, dont la répartition de leurs utilisations et leurs caractéristiques en terme d'usage sont présentées respectivement en Annexe IV et V. L'année 2018 est choisie comme année de référence, car correspondant à une année où un maximum de données à la fois sur l'eau et sur les ventes est disponible. La limitation de l'étude à 20 molécules est arbitraire mais est représentative car correspondant en moyenne à 70% du total des ventes de pesticides. Les données ont été mises en forme sous tableur excel (version 2016) et le traitement des données par croisement des paramètres a été fait via le site internet du moteur SIRIS

(<https://siris-pesticides.ineris.fr/accueil>) après importation des données de ventes de la zone d'étude. Les données brutes sont disponibles en Annexe VI.

5. Modèle ARPEGES (Analyse de Risque Pesticides pour la Gestion des Eaux de Surface)

Le modèle ARPEGES a été développé en 2018 par l'IRSTEA avec l'objectif de déterminer le potentiel de contamination en pesticides d'un territoire. Ce potentiel est calculé à l'échelle des bassins versants des masses d'eau DCE et prend en compte à la fois les caractéristiques physiques du milieu (climat, sols etc.), les caractéristiques des molécules, la quantité de molécule appliquée et à quelle période. Plus précisément, les paramètres pris en compte par le modèle sont la présence de ripisylve, d'une bande enherbée, l'intensité des précipitations, la saison, la zone climatique, l'IDPR (Indice de Développement et de Persistance des Réseaux), le drainage agricole, la réserve utile du sol, le pourcentage de sols hydromorphes, la croûte de battance, le taux de carbone organique dans les sols, la pression de vente à l'hectare, la DT50 et le Koc de chaque molécule. La signification de chaque paramètre utilisé par le modèle est développée dans le tableau en Annexe VII. La valeur de chaque paramètre, renseignée à l'échelle de chaque bassin versant (travail fait en amont de cette étude), correspond à une modalité (faible, moyen, fort). Selon le paramètre considéré, la discrétisation par le modèle peut correspondre à 100% d'une modalité (100% faible par exemple) ou à une probabilité dépendant de la variabilité de ce paramètre sur le territoire (50% faible et 50% moyen par exemple). Ces pourcentages sont ensuite croisés grâce à un système de probabilités bayésiennes via l'interface ARPEGES développé sous R pour obtenir une probabilité de chaque bassin versant de prendre la modalité, faible, très faible, moyen, fort ou très fort pour le potentiel de contamination. On considère ce potentiel égal à la modalité ayant la probabilité la plus élevée. L'arbre de croisement est détaillé en Annexe VIII. Deux périodes sont analysées par le modèle, la période de nappe basse (avril-octobre) et de nappe haute (novembre à mars).

Dans le cas de cette étude, la modélisation a porté sur le glyphosate (utilisé autant sur les deux périodes considérés 50/50), le prosulfocarbe (utilisé principalement en période de nappe haute 95%) et le s-métolachlore (utilisé exclusivement en période de nappe basse 100%) afin de pouvoir la comparer à l'état réel de la contamination et, déterminer la fiabilité du modèle. Ce choix est aussi appuyé par les données de ventes et les résultats du modèle SIRIS. Les données de ventes utilisées proviennent de l'année 2018 et sont rapportées à leur pourcentage d'utilisation sur chacune des deux périodes.

6. Traitement des données qualité d'eau

- **Variabilité intra-annuelle**

La variabilité intra-annuelle a été réalisée sur l'année 2018 car il s'agit d'une année pour lesquelles le plus grand nombre de molécules sont dosées (près de 500) mais aussi la dernière année pour laquelle les données de ventes de pesticides sont disponibles. Cette année-là, 17 dates ont été échantillonnées pour des dosages pesticides, 10 correspondant au suivi calendaire et 7 au suivi pluie. Il est à noter que pour des raisons de distance entre les différents points de suivi, certains relevés peuvent être décalés d'une journée, selon le sous-bassin versant considéré. L'évolution des concentrations a été analysée en sommant pour chaque date, à chaque station bilan, les concentrations en pesticides totaux (molécules mères + métabolites). Pour étudier plus précisément la dynamique saisonnière de la contamination, 3 moments clés ont été choisis au sein desquels le cortège des molécules présentes a été analysé en détail. Le premier (24/04/18) correspond à la période de sortie d'hiver, période éloignée des principaux apports annuels. Elle peut donc être vue comme traduisant le bruit de fond de la contamination. Le deuxième moment correspond à un suivi calendaire effectué fin avril et suit les traitements de printemps. Un pic important de concentration est observé lors de ce deuxième moment. Le troisième moment correspond à un suivi en pluie effectué fin juillet (30/07/18) à une période à laquelle certains traitements fongicides sont réalisés. Un deuxième pic de concentration est observé lors de celui-ci. Après avoir déterminé les molécules représentant le bruit de fond, les concentrations moyennes, toutes stations confondues, des molécules apparaissant dans les pics ont été calculées afin de connaître la part que représente chaque molécule dans la contamination en pesticides. Le même travail a ensuite été effectué sur les 3 molécules les plus vendues et donc les plus utilisées par l'agriculture (glyphosate, s-métolachlore et prosulfocarbe) avec et sans leurs métabolites.

- **Variabilité pluriannuelle**

La variabilité interannuelle a été analysée sur la période 2011 (date des premières données de ventes) – 2019 (dernières données de qualité d'eaux disponibles). Dans un premier temps, les moyennes en pesticides totaux à l'année ont été calculées, en moyennant la somme en pesticides totaux date de prélèvement par date de prélèvement, afin d'obtenir une vision grossière des tendances. Ce travail a ensuite été affiné grâce à un focus sur les 3 molécules les plus vendues sur le bassin versant : le glyphosate, le prosulfocarbe et le s-métolachlore. Les moyennes de ces molécules sur l'année ont été calculées de la même manière que précédemment, en prenant en compte en premier lieu, uniquement les molécules mères puis ensuite en prenant en compte les métabolites correspondant, que sont l'AMPA pour le glyphosate, et les métolachlore OXA et ESA pour le s-métolachlore. Aucun métabolite du

prosulfocarbe n'a été relevé dans les eaux du bassin de l'Oust sur la période investiguée. Les moyennes ont été comparées par le test TukeyHSD avec une p-value de 0.05 (95%).

III. Résultats

1. Ventes de pesticides

Les données de ventes sont présentées sous la forme des ventes totales annuelles, sous-bassins versants par sous-bassins versants, dans la Fig III, et détaillées pour les 3 molécules les plus vendues (glyphosate, prosulfocarbe et s-métolachlore qui sont toutes trois des herbicides) sous la forme du total des ventes annuelles par sous-bassins versants dans la Fig. IV. La répartition des quantités vendues pour les 20 substances actives les plus vendues sur le bassin versant de l'Oust dans sa globalité est par ailleurs présentées en Annexe IV.

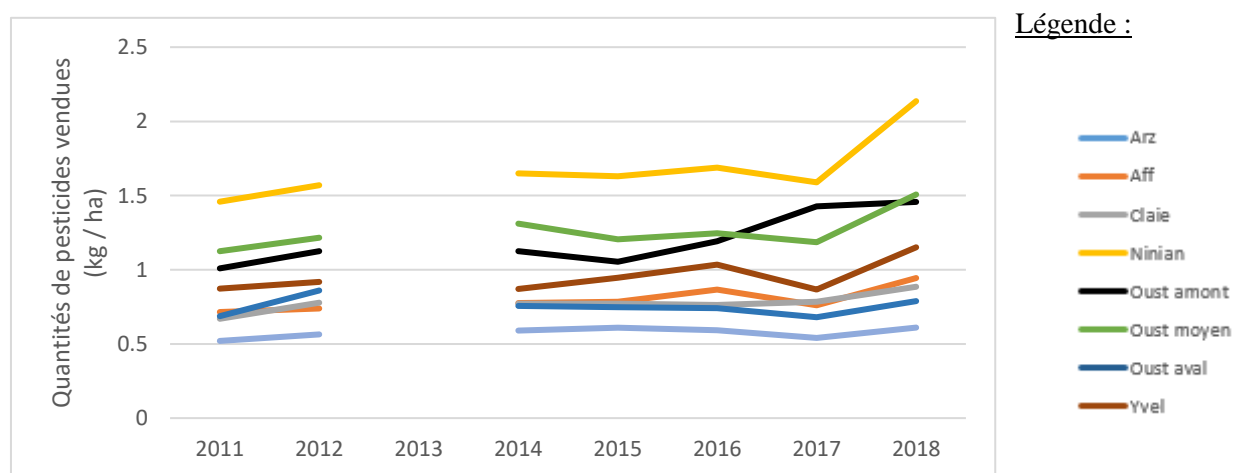


Fig. III : Évolution des ventes totales de pesticides entre 2011 et 2018 sur chacun des sous-bassins versants constitutifs du grand bassin de l'Oust.

Malgré une légère baisse sur l'ensemble des sous-bassins versants (exception faite des bassins versants de l'Oust amont et de la Claie) en 2017, la tendance des ventes de pesticides sur la zone d'étude s'affiche à la hausse depuis 2011 avec un pic marqué en 2018. Les ventes rattachées au sous-bassin versant du Ninian sont les plus importantes, avec des niveaux 2.5 fois plus élevés que sur le bassin versant de l'Arz qui, lui, présentent les ventes les plus faibles (respectivement 1.7 et 0.6 kg/ha en 2016).

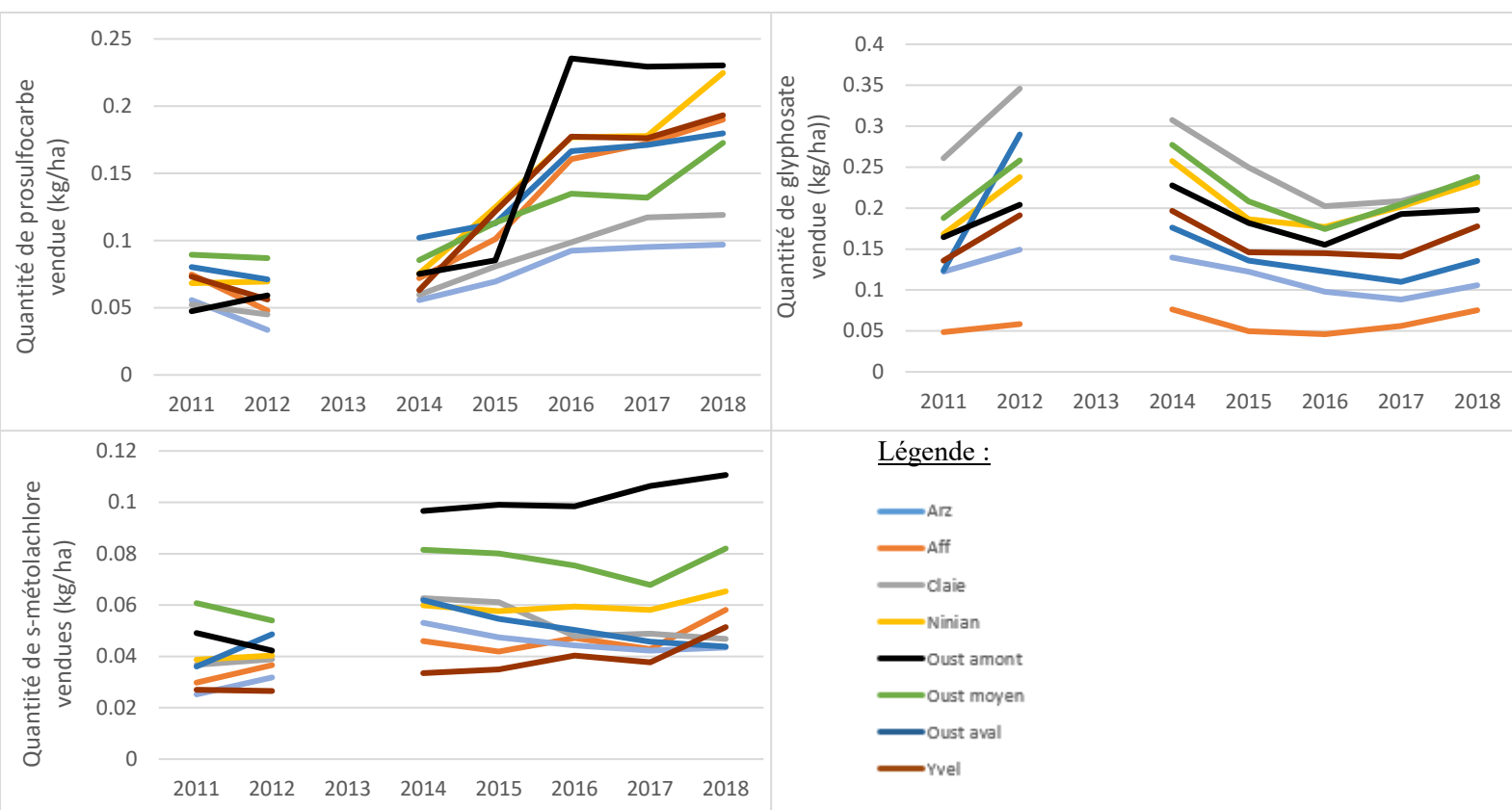


Fig IV : Évolution des ventes de s-métolachlore (haut gauche), glyphosate (haut droite) et prosulfocarbe (bas gauche) entre 2011 et 2018 sur chacun des sous-bassins versants constitutifs du grand bassin de l'Oust

La figure IV montre que les ventes de s-métolachlore n'ont pas subi la même évolution selon les sous-bassins versants considérés. En effet, alors que les ventes montrent une augmentation régulière entre 2014 et 2018 pour les sous-bassins versants de l'Oust amont, de l'Yvel, du Ninian et de l'Aff, les quantités vendues diminuent à l'inverse sur la même période sur les sous-bassins versants de l'Arz, de la Claie et de l'Oust aval. Le sous-bassin versant de l'Oust amont subit la plus grande pression en s-métolachlore (0.11 kg/ha en 2018) là où celui de l'Arz subit celle la plus basse (0.043 kg/ha en 2018). Pour le glyphosate, les tendances sont les mêmes au sein des différents sous-bassins versants avec une augmentation entre 2011 et 2012, une diminution jusqu'en 2016 puis une ré augmentation jusqu'en 2018. Le bassin versant de la Claie présente la pression la plus forte (0.43 kg/ha en 2018) et celui de l'Aff, la plus basse (environ 0.07 kg/ha). Les ventes en prosulfocarbe sont en hausses depuis 2014 sur tous les sous-bassins versants.

L'analyse des cas du glyphosate, du prosulfocarbe et du s-métolachlore montre que l'évolution des ventes peut être, dans le détail, différente d'une molécule à l'autre. En effet, les ventes de glyphosate ont globalement diminué entre 2014 et 2017 tandis que les ventes de prosulfocarbe ont augmenté et que celles de s-métolachlore sont restées stables sur cette même période. Cependant, ces trois molécules montrent une augmentation significative des ventes en 2018, démontrant que l'augmentation générale

des ventes de pesticides enregistrée cette année-là est un phénomène global qui concerne les trois molécules les plus vendues sur la zone d'étude (particulièrement le glyphosate).

2. Modélisation du potentiel de contamination des eaux de l'Oust par les pesticides

2.1. Résultats fournis par le moteur SIRIS

L'utilisation du moteur SIRIS à l'échelle des bassins versants amonts des stations bilans, montre que sur les 8 sous-bassins versants étudiés, du point de vue des ventes, un groupe de seulement 7 molécules se retrouvent systématiquement dans le « top » 5 des molécules les plus susceptibles d'être retrouvées dans les eaux de surface (Fig. V ; voir aussi Tableau A-VI en Annexe VI), les 13 autres molécules n'apparaissant que très occasionnellement et à des niveaux de rang en général faible. Parmi ces 7 molécules, 3 (2,4-d, glyphosate et s-métolachlore) sont retrouvées systématiquement dans le « top » 5 des 8 sous-bassins versants, dont 2 (glyphosate et s-métolachlore) font parties des substances actives les plus vendues (50% des ventes). Sur la base des caractéristiques intégrées par le moteur SIRIS (Koc, DT50, solubilité et quantités vendues), ces 3 molécules devraient donc être parmi celles les plus fréquemment retrouvées dans les eaux de surface des sous-bassins versants de l'Oust, et pour 2 d'entre elles à des concentrations sans doute importantes.

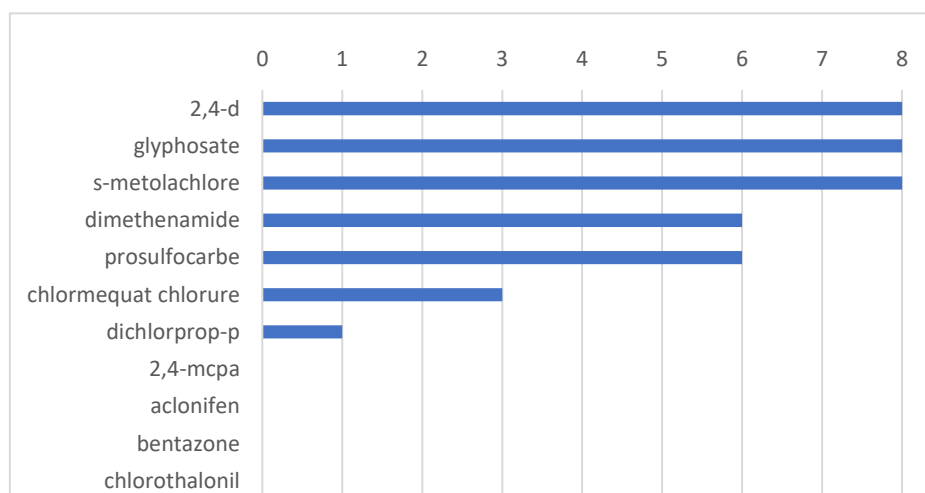


Fig V : Fréquence d'apparition dans le TOP 5 des molécules les plus susceptibles d'être retrouvées dans les eaux de l'Oust et de ses affluents selon SIRIS

2.2. Résultats fournis par le moteur ARPEGES

Le modèle ARPEGES a été utilisé sur les 3 molécules choisis précédemment, à savoir, le glyphosate, le s-métolachlore et le prosulfocarbe. D'une part car ces molécules représentent environ la moitié des pesticides vendues (sur l'année 2018), mais aussi car le moteur SIRIS les classe comme les

molécules les plus susceptibles d'être retrouvées dans les eaux de surface (particulièrement le glyphosate et le s-métolachlore).

L'étude du potentiel de contamination du glyphosate (Fig. VI) sur le bassin versant de l'Oust montre que des variations existent selon les conditions hydrologiques considérées. En période de nappe basse (avril-octobre), le potentiel de contamination par les transferts rapides est globalement faible avec seuls certains bassins versants ou partie de sous-bassins versants présentant un risque fort tel que sur le bassin versant de l'Oust moyen, de l'Oust aval et de l'Aff. En période de nappe haute, le potentiel de contamination augmente sur tout le territoire sauf sur le sous-bassin versant de l'Arz.

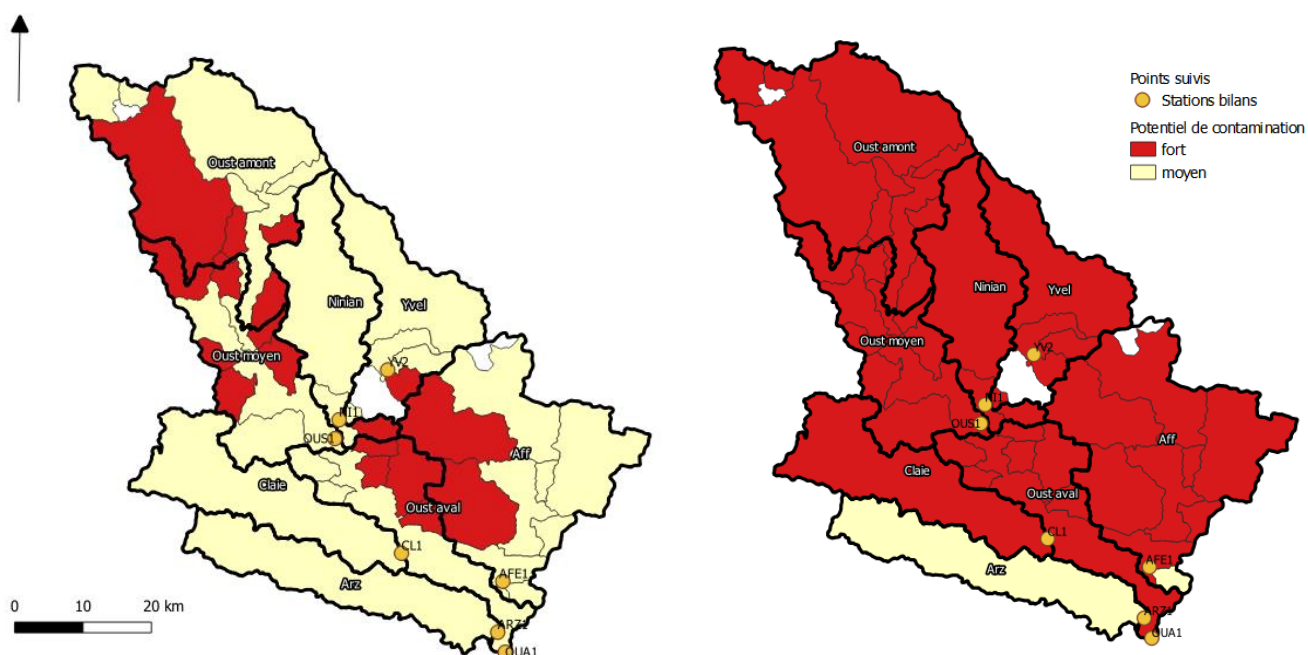


Fig. VI : Cartes du potentiel de contamination en glyphosate des sous-bassins versants constitutifs du bassin de l'Oust via les transferts rapides en période de nappe basse (gauche) et de nappe haute (droite)

D'après la figure VII, en période de nappe basse, le potentiel de contamination en prosulfocarbe est moyen sur tout le territoire pour ce qui est des transferts rapides. En période de nappe haute, le potentiel de contamination augmente là aussi jusqu'à atteindre une modalité forte sur une grande partie des sous-bassins versants du nord et de l'est. Ceux de la Claie et de l'Arz gardent le même potentiel

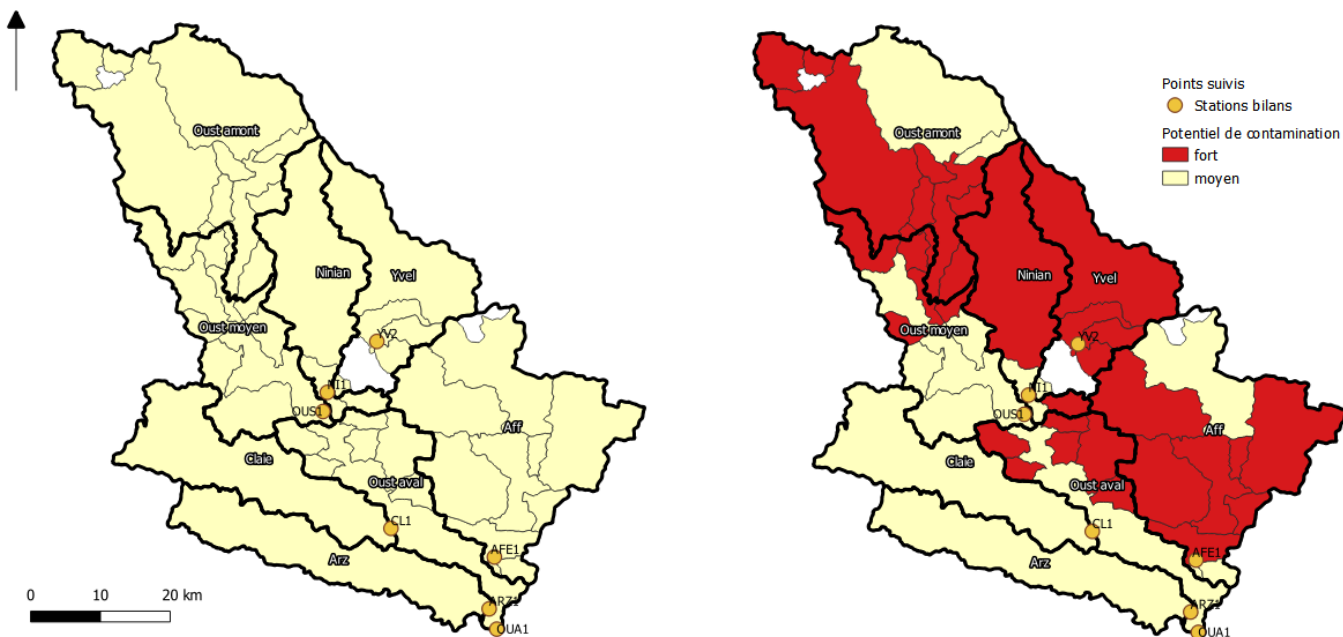


Fig. VII : Cartes du potentiel de contamination en prosulfocarbe des sous-bassins versants constitutifs du bassin de l'Oust via les transferts rapides en période de nappe basse (gauche) et de nappe haute (droite)

En période de nappe basse, le potentiel de contamination par les transferts rapides en s-métolachlore (Fig. VIII) est sensiblement le même que celui du glyphosate avec là encore un risque accru sur les bassins versants de l'Oust aval, de l'Oust moyen, de l'Aff et de l'Oust amont. Le s-métolachlore n'a pas été considéré en période de nappe haute, l'usage de cette molécule herbicide étant restreint à la culture du maïs qui est implantée uniquement en période de nappe basse.

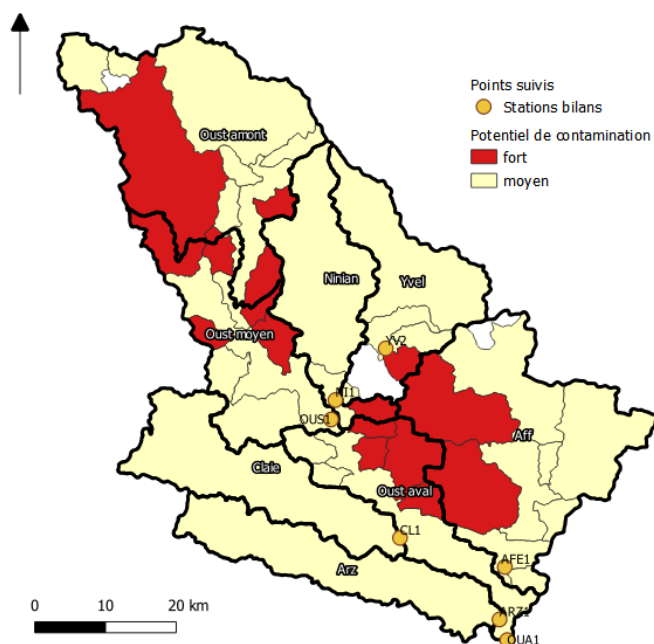


Fig VIII : Cartes du potentiel de contamination en s-métolachlore des sous-bassins versants constitutifs du bassin de l'Oust via les transferts rapides en période de nappe basse

3. Analyse des données de concentrations en pesticides mesurées dans les eaux

3.1 Variabilité intra-annuelle

L'évolution des concentrations en pesticides totaux en 2018 (Fig. IX) montre des tendances, à première vue, homogène entre les bassins versants, un premier signal constant en période de basses eaux assimilable à un bruit de fond et deux autres correspondant à des pics, le premier fin mai et le deuxième début août, correspondant respectivement à un suivi en pluie et à un suivi calendaire. Un examen plus fin montre que le bassin versant de l'Aff ne montre pas le pic 1. Les signaux basses fréquences annuels ne sont pas non plus uniformes entre les bassins versants. En effet, certains bassins montrent une remontée forte des concentrations en début d'hiver suivi d'une diminution lente et progressive le reste de l'hiver et au printemps (cas de l'Aff, de l'Yvel et du Ninian), alors que des bassins versants comme l'Arz et la Claie montrent un signal beaucoup plus plat.

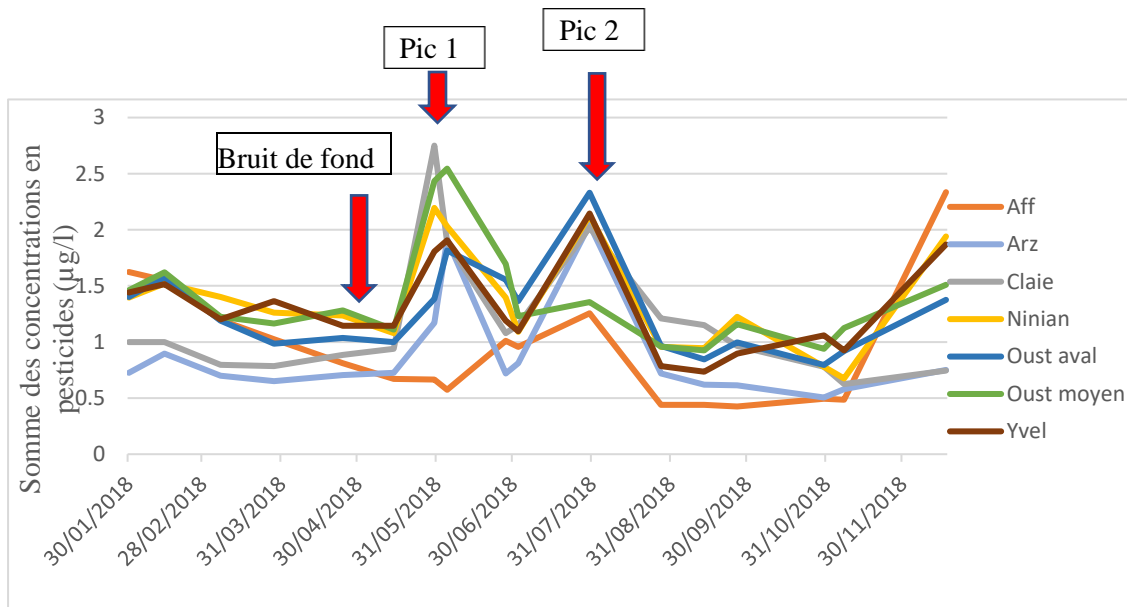


Fig. IX : Variations intra-annuelles des concentrations en pesticides totaux sur chacun des sous-bassins versants constitutif du bassin de l'Oust : cas de l'année 2018

Une analyse détaillée des molécules constituant le bruit de fond et les pics 1 et 2 a été effectuée (voir Fig. X et voir Fig. A-IX-1 en Annexe IX). Le bruit de fond est composé exclusivement de quelques métabolites, notamment du métolachlore et du métazachlore quel que soit le sous-bassin versant considéré. Les concentrations des molécules composant ce bruit de fond sont relativement stables même lors des deux autres événements étudiés (voir Fig.A-IX-2 en Annexe IX), d'autres molécules sont donc responsables des pics. Le pic 1 est composé de 26 molécules au total (les 12 les plus retrouvés sont présentées en figure X), majoritairement de s-métolachlore (0,37µg/l en moyenne) et de diméthénamide (0.24µg/l en moyenne). Une différence majeure par rapport au bruit de fond est donc l'apparition au sein

des pics de molécules mères. Les métabolites trouvés dans le bruit de fond sont les produits de dégradation de molécules utilisées dans le traitement du maïs et des céréales. Le pic 2 présente seulement 7 molécules nouvelles et parmi celles-ci, les métabolites des dithiocarbamates sont présentes en très fortes concentrations avec près de 0.8µg/l.

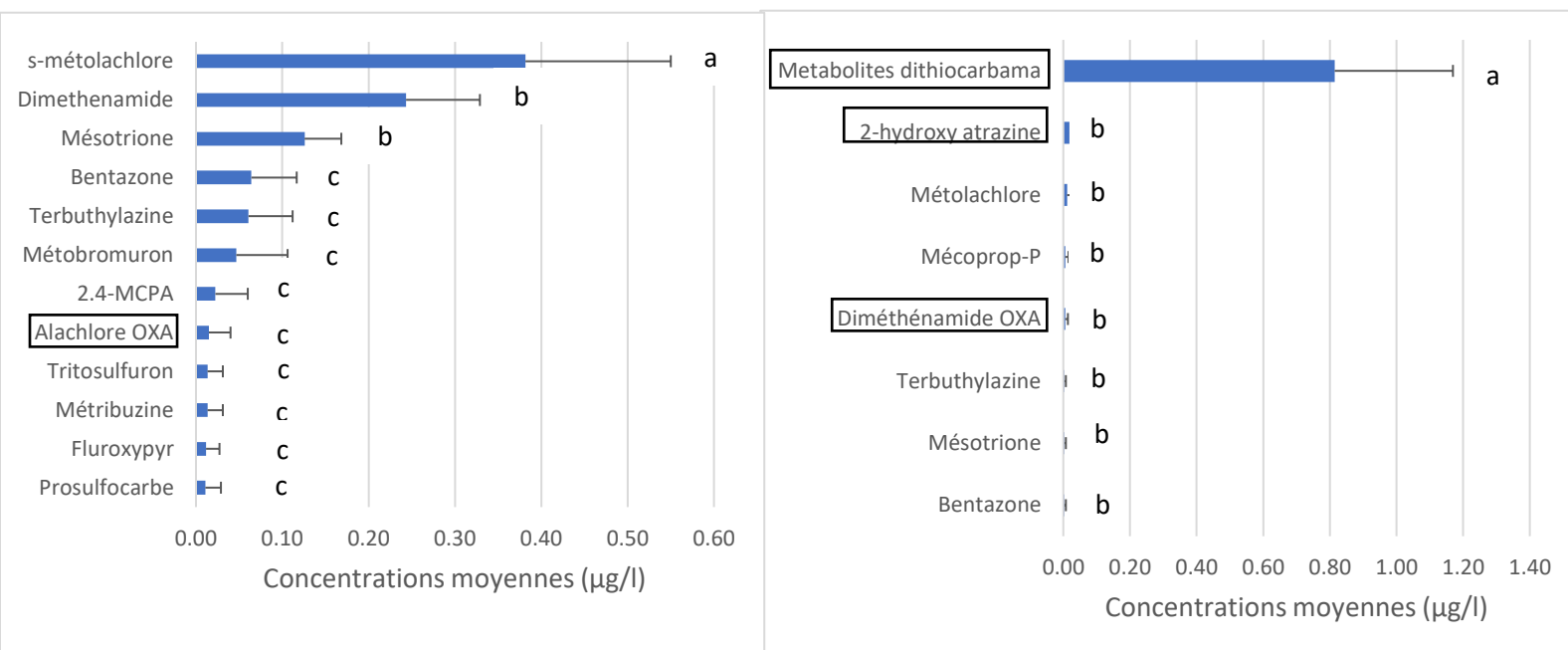


Fig. X : Moyennes des concentrations des pesticides constitutifs des pics 1(gauche) et 2 (droite) en 2018. Les pesticides sont rangés de haut en bas par ordre décroissant de concentration et les lettres correspondent à la significativité entre les moyennes. Les molécules encadrées correspondent aux métabolites

Dans la figure XI, sont évaluées plus en détail les variations intra-annuelles des trois molécules les plus vendues (prosulfocarbe, glyphosate et s-métolachlore) en combinant les données des molécules mères avec celles de leurs métabolites, AMPA pour le glyphosate et métolachlore ESA et OXA pour le s-métolachlore. Les concentrations en glyphosate + AMPA montrent des concentrations faibles à très faibles en hiver et en début de printemps, leur concentration augmentant très fortement au printemps et en été, avec des maximums atteints en août/septembre. Cette augmentation, quoique commune à tous les sous-bassins versants varie en intensité d'un sous-bassin versant à l'autre, étant maximale pour celui de la Claie et minimale pour celui de l'Arz. A noter que l'augmentation des teneurs, mêmes si elle commence au pic 1 se prolonge en dehors de ce pic et du pic 2. Pour le s-métolachlore et ses métabolites (métolachlore ESA et OXA), on note une forte dualité entre bruit de fond annuel, lequel est constitué en grande partie des métabolites OXA et ESA et le pic 1 qui voit apparaître dans l'eau la molécule mère s-

métolachlore. Les concentrations en prosulfocarbe sont faibles voire nulles la plupart du temps. On note cependant l'apparition d'un pic de concentration sur certains sous-bassins en automne.

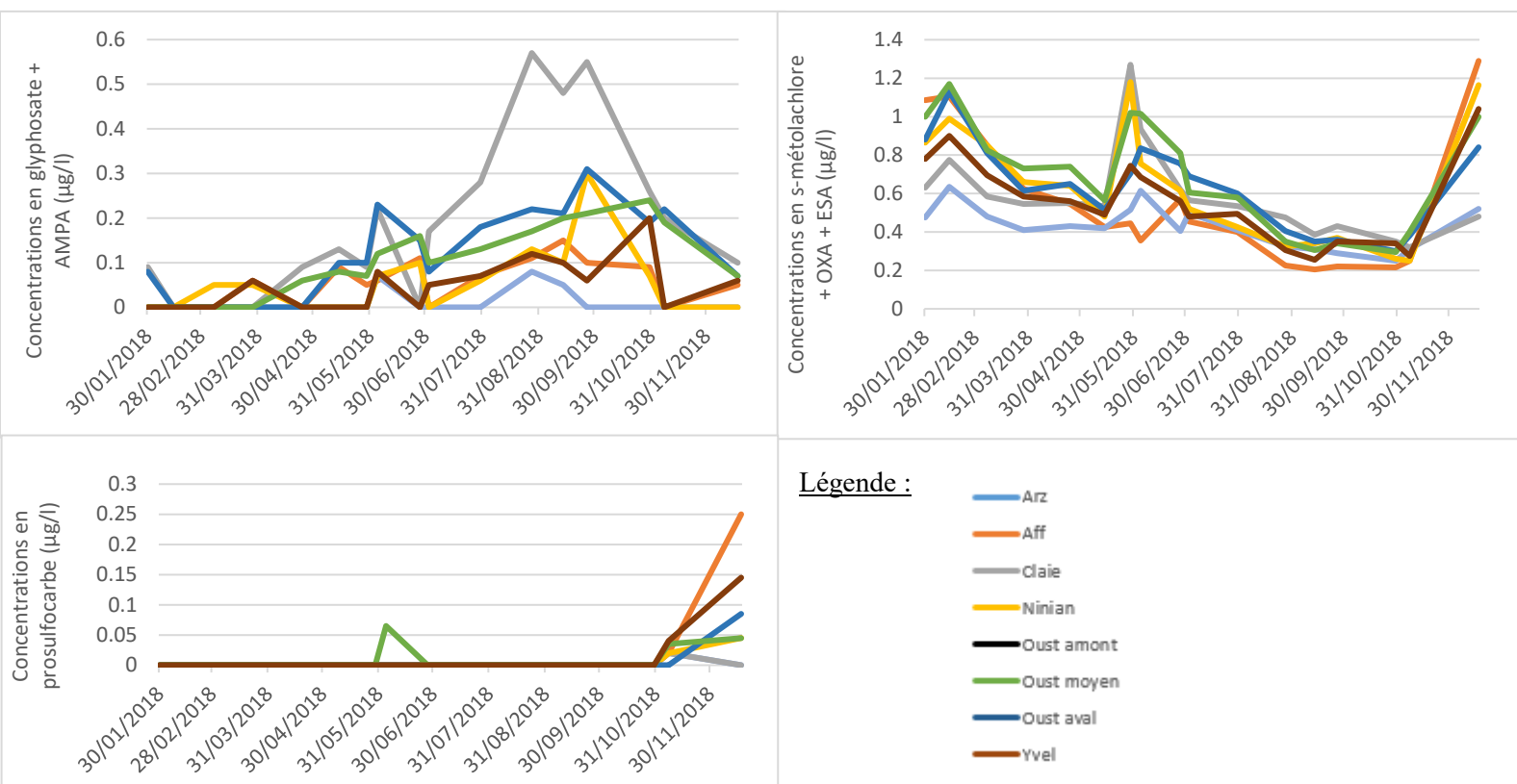


Fig. XI : Évolution des concentrations en glyphosate (en haut à gauche), s-métolachlore (en haut à droite) et prosulfocarbe (en bas à droite) avec leurs métabolites sur l'année 2018.

3.2 Variabilité pluriannuelle

Les concentrations en glyphosate (Fig. XII) montrent des évolutions relativement anarchiques et disparates entre 2011 et 2019 avec des augmentations et des diminutions sur certains sous-bassins versants et pas sur d'autres mais les différences ne sont pas significatives. Quelques p-value sont présentées en Annexe X. La prise en compte de l'AMPA (métabolite du glyphosate) rend les tendances un peu plus marquées. Les sous-bassins versants de l'Aff et de l'Arz continuent d'être ceux présentant les concentrations les plus faibles (<0.05 µg/l), à l'inverse des bassins versants de l'Oust aval (sous-bassin versant recevant tous les flux amonts) et de l'Oust moyen qui montrent les concentrations les plus fortes (jusqu'à 0.35 µg/l).

Les tendances définies par l'évolution des concentrations en s-métolachlore sont aussi très variables selon les sous-bassins versants et les années, avec des concentrations plus fortes et plus variables à partir de 2014. Les concentrations moyennes sont plus élevées que pour le glyphosate et

atteignent les 0.14 µg/l et ainsi dépasser l'objectif fixé par le SAGE Vilaine. Les différences entre bassins versants ne sont pas significatives. Pour le s-métolachlore, les métabolites ESA et OXA n'ont commencé à être dosés qu'à partir de 2018 avec le changement de laboratoire prestataire effectué par le SMGBO. Lorsque ceux-ci sont pris en compte dans les mesures, donc en 2018 et 2019, les concentrations totales sont beaucoup plus importantes et peuvent atteindre 0.7 µg/l.

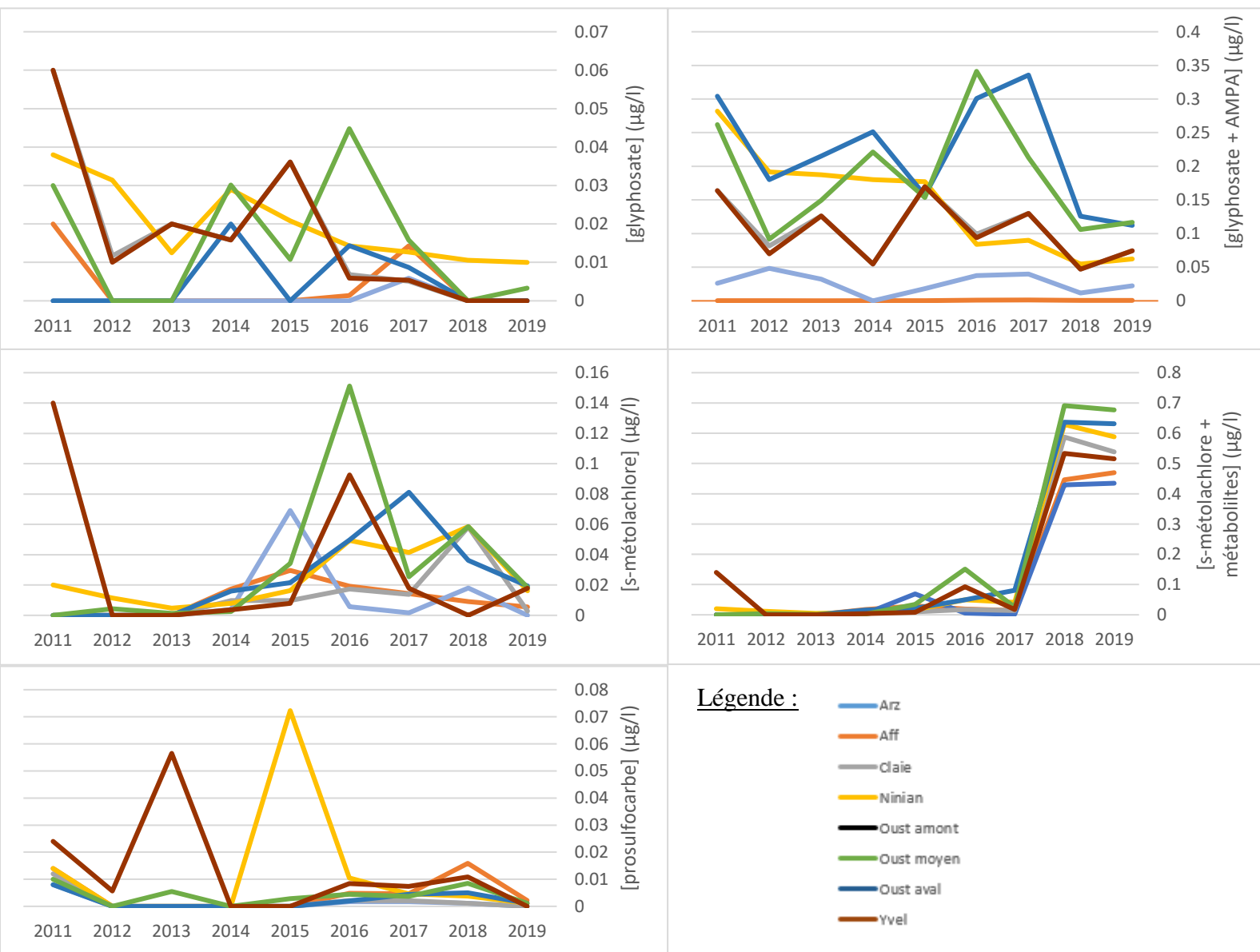


Fig. XII : Évolution des concentrations en glyphosate (en haut), s-métolachlore (au milieu) et prosulfocarbe (en bas) sans leurs métabolites (colonne de gauche) et avec (colonne de droite) sur l'année 2018 (écarts-types non représentés pour cause de lisibilité)

NOTE : Les échelles changent lorsque les métabolites sont pris en compte.

De plus, une ségrégation statistiquement significative et une régularité entre les sous-bassins versants devient visible : concentrations fortes dans les sous-bassins versants de l'Oust moyen, de l'Oust aval, et du Ninian ; concentrations faibles dans ceux de l'Aff et de l'Arz.

Le prosulfocarbe possède quelques métabolites mais aucun d'entre eux n'a été détecté dans les eaux de l'Oust et de ses affluents. La molécule mère est donc la seule molécule présentée ici. Les concentrations sont relativement stables et faibles au cours des années. Seules 2 pics majeurs apparaissent, le premier sur le bassin versant de l'Yvel en 2013 et le deuxième sur le bassin versant du Ninian en 2015. Il est aussi à noter que là encore une légère ré augmentation des concentrations en 2018 est visible. A l'échelle des pesticides totaux, les différences entre les bassins versants détaillés sont retrouvées et sont significatives (Annexe XI).

IV. Discussion

L'objectif de cette étude était d'analyser l'état de la contamination en pesticides des eaux de surface de l'Oust et de ses affluents, d'en déterminer les variations spatiales et temporelles, mais aussi de déterminer la capacité des outils de modélisation SIRIS et ARPEGES, couplés aux données de ventes, à prédire cette contamination. De manière plus large le but était aussi d'avoir un regard critique sur les stratégies de suivis et de valorisation des données de qualité d'eau.

Les données de ventes montrent une homogénéité des molécules utilisées au sein des sous bassins-versants de l'Oust, avec cependant des variabilités de la pression pesticide au sol d'un facteur deux environ entre le Ninian et l'Arz. Comme ailleurs en Bretagne, la période investiguée (2011-2018) a vu une hausse des ventes de pesticides, notamment en 2018 où un pic est observé. A priori, la partie nord du bassin de l'Oust (Ninian, Oust moyen) subit une pression en pesticides d'origine agricole plus importante que le reste du territoire. Cependant, un examen plus fin montre que la hausse des ventes ne concerne pas toutes les molécules. Ainsi, les ventes de glyphosate sont plutôt à la baisse entre 2014 et 2016. En revanche, le pic de 2018 se retrouve globalement sur les 3 molécules les plus vendues (glyphosate, s-métolachlore et prosulfocarbe). Cela signifie que même si ce pic est au moins en partie due à une volonté des agriculteurs de faire des stocks cette année-là, ce qui est confirmé par la DRAAF, la pression agricole a aussi tout de même augmentée.

L'utilisation du moteur SIRIS montrent une homogénéité spatiale dans les risques de transfert des molécules vendues, les rangs les plus élevés correspondant principalement au glyphosate (herbicide général), au 2,4-d (herbicide général) et au s-métolachlore (herbicide du maïs). On retrouve aussi le prosulfocarbe ou encore le dimethenamide, le prosulfocarbe apparaissant toutefois à un rang très inférieur, entre 3 et 6 (Annexe VI), à celui des ventes où cette molécule est classé numéro 1. Cela est très probablement dû, malgré un Koc moyen, à une solubilité faible et à une demi-vie très courte (9.5

jours). Les propriétés même de la molécule compensent donc son utilisation abondante. Mis à part le cas du prosulfocarbe, le moteur SIRIS traduit une prépondérance de la quantité vendue (utilisée) vis-à-vis du risque de retrouver une molécule dans l'eau (prépondérance du facteur pression) pour les molécules utilisées sur le GBO.

Le modèle ARPEGES a un fonctionnement différent du moteur SIRIS puisqu'il prend en compte à la fois les données de ventes, les propriétés des molécules, les facteurs du sol et du paysage susceptible d'accélérer ou au contraire ralentir les transferts, mais aussi les conditions hydrologiques au moment des épandages. Il cherche donc à se rapprocher davantage de la réalité que le moteur SIRIS. La modélisation du potentiel de contamination montre un territoire avec des modalités moyennes à fortes traduisant un risque non-négligeable de contamination sur le GBO et en accord avec l'intensité de l'activité agricole en Bretagne. Dans le cas des transferts rapides, voie prédominante au transfert de pesticide, le modèle met en avant une différenciation entre la partie nord-ouest et centrale du bassin (potentiel de contamination fort) et les parties nord-est et sud-ouest (potentiel de contamination plus faible), principalement pour le glyphosate et le s-métolachlore. Une différence qui revient souvent entre les bassins versants présentant des potentiels de contamination moyen et fort est le pourcentage de parcelle drainée et plus ponctuellement d'autres paramètres comme la végétation ou la teneur matière organique. Une étude plus approfondie permettrait connaître les causes de ces variations de manière plus précise. En période de nappe haute, tous les potentiels de contamination sont accrus pour des raisons purement hydrologiques. Les précipitations sont plus abondantes, favorisant ainsi le ruissellement et les écoulements sur sols saturés ou par dépassement de la capacité d'infiltration qui sont alors accentués.

Les analyses des données de qualité d'eau collectées au niveau des stations bilans montrent, à l'échelle annuelle, la présence d'un bruit de fond en pesticides auquel se superpose des pics ponctuels. Deux pics sont observés : un fin avril (pic 1) correspondant à un suivi en pluie, un autre (pic 2) fin juillet correspondant à un suivi calendaire mais fait après des précipitations importantes. L'analyse des cortèges de molécules constituant le bruit de fond et les pics 1 et 2 montrent que le bruit de fond est constitué principalement de métabolites avec une prédominance des métabolites du s-métolachlore, alors que les pics rassemblent plutôt des molécules mères. De plus, les concentrations composant ce bruit de fond dépassent presque systématiquement, pour tous les sous-bassins, la limite des 0,5µg/l montrant ainsi la présence réelle d'une contamination permanente en pesticides dans les eaux de surface. Le fait que des métabolites soient présents en permanence, y compris or période de crue et d'épandage, démontrent la présence de transferts lents par écoulement de subsurface, et donc d'une contamination probablement généralisée des nappes du bassin de l'Oust par les pesticides. Le pic 1 contient des molécules mères comme le s-métolachlore et le diméthénamide-p, deux herbicides utilisés principalement sur le maïs, aux alentours du mois d'avril. Ainsi, les retrouver dans ce premier pic, témoigne d'un transfert rapide du sol vers les eaux de surface très probablement par des processus de ruissellement. Le pic 2, de son côté, est constitué majoritairement de métabolites de dithiocarbamates, famille de molécule ayant un effet fongicide, ne pénétrant pas les plantes et qui sont principalement

utilisés sur les céréales et les cultures maraîchères (notamment les pommes de terre). Cela situe donc leur usage majoritairement entre mai et juin. Les molécules ont donc eu quelques semaines pour se dégrader (suffisant pour cette famille se dégradant rapidement) et se retrouver dans ce deuxième pic.

Les évolutions pluriannuelles des concentrations en glyphosate, prosulfocarbe et s-métolachlore ne reflètent pas directement l'évolution des achats de ces pesticides puisqu'elles ont alterné hausses et baisses depuis 2011, alors que les données d'achats montrent une légère augmentation régulière et continue durant la même période. Une des explications possibles de ce découplage entre la pression vue à partir des données d'achat et qualité de l'eau est que les pesticides vendus une certaine année ne sont pas nécessairement utilisés la même année (volonté de faire des stocks). Un autre élément perturbateur est la variabilité interannuelle du climat qui, pour des raisons de temps, n'ont pas été analysé dans cette étude, les années présentant des précipitations plus importantes favorisant le transfert des pesticides, la corrélation entre précipitations et transferts ayant déjà été montré sur l'année 2018. Un troisième élément explicatif est la dégradation des molécules mères pendant leur transfert. Le rôle de cet élément est démontré par le fait que la contamination des eaux par le s-métolachlore apparaît très forte quand les métabolites de cette molécule sont pris en compte, ramenant le niveau de cette contamination plus cohérent avec les données de ventes que quand seule la molécule mère est considérée. Cela montre l'importance de rechercher et quantifier les métabolites pour une meilleure appréciation de la contamination des eaux par les pesticides et soutient la demande faite par certaines associations de prendre en compte ces composés dans la surveillance de la qualité des eaux distribuées.

On constate une variation spatiale importante de la contamination des eaux des sous-bassins versant de l'Oust par les pesticides, les sous-bassins versants de l'Aff et de l'Arz présentant par exemple des concentrations en prosulfocarbe et en glyphosate plus faibles que les autres sous-bassins versants. Sur l'année 2018, le bassin versant de l'Arz est celui présentant les concentrations les plus faibles en glyphosate et en s-métolachlore, que ce soit lors de pics dues aux pluies où à l'échelle annuelle. Selon ARPEGES, ce sous-bassin versant est aussi un de ceux dont le potentiel de contamination en glyphosate est le plus faible, notamment en période de nappe basse, période correspondant aux pics observés témoignant de transferts rapides. La cohérence entre prédiction ARPEGES et contamination observée n'est pas aussi bonne pour les autres sous-bassins versants. Ainsi, l'Aff, qui d'après les données qualité d'eau présente des concentrations en glyphosate parmi les plus faibles tant sur l'année 2018 que sur la période 2011-2019, montre des zones où le potentiel de contamination ARPEGES est fort. Inversement d'autres sous-bassins versants montrent des concentrations en glyphosate plus élevées que celles trouvées dans les eaux de l'Aff, alors que ces sous-bassins versants montrent un potentiel de contamination ARPEGES entièrement 'moyen'. C'est par exemple le cas du sous-bassin versant de la Claie pour lequel les tendances suivent fortement celles du sous bassin versant de l'Yvel. Pour le s-métolachlore, la variabilité spatiale du potentiel de contamination ARPEGES en période de nappe basse est sensiblement la même que pour le glyphosate. L'évolution des concentrations en s-métolachlore entre 2011 et 2017 ne permet pas de distinguer de différences particulières entre les sous-bassins versant

mais l'année 2018 montre des différences analogues à celles observées précédemment pour le glyphosate, différences qui apparaissent à partir de la prise en compte des métabolites et qui confirment une contamination plus faible pour les bassins versants de l'Aff et de l'Arz. Les mêmes conclusions concernant la fiabilité du modèle ARPEGES s'imposent donc. Pour ce qui est du prosulfocarbe, il est retrouvé à des concentrations très faibles malgré quelques pics qui comparativement aux autres molécules restent très légers, probablement à cause de la vitesse de dégradation et de la faible solubilité de la molécule compensant la quantité utilisée. Cette faible contamination en prosulfocarbe est cohérente avec les résultats fournis par le moteur SIRIS qui décline cette molécule du point de vue des risques de transfert du fait de ces propriétés physico-chimiques défavorables. La modélisation présente l'ensemble du territoire avec une modalité "moyenne", en accord avec la qualité de l'eau homogène vis-à-vis de cette molécule.

Plusieurs limites à ARPEGES peuvent expliquer ces discordances dans les résultats entre qualité des eaux et prédiction du potentiel de contamination. Dans un premier temps, les valeurs obtenues pour chaque paramètre du modèle ne sont pas brutes dans le modèle mais sont lissées ce qui peut leur faire perdre leur importance. Une autre explication possible est que des paramètres importants dans les transferts des pesticides vers le réseau hydrographique ne sont pas pris en compte par le modèle, comme par exemple le bocage ou les fossés. Une autre limite à ce modèle est le fait qu'il ne prend en compte que la quantité de pesticides appliquée à chaque période de l'année simulée, sans prendre en compte le stock déjà présent dans les sols à cause des précédentes utilisations. De plus, les métabolites ne sont pas pris en compte dans ARPEGES alors que cette étude montre bien que l'essentiel du cortège de molécules formant le bruit de fond est composé de métabolites, notamment du s-métolachlore.

V. Conclusion

L'analyse des concentrations en pesticides totaux et en certaines molécules (notamment s-métolachlore) confirme la contamination des eaux de surface Bretonnes qui était attendu par l'analyse de l'évolution des ventes de pesticides. Sur l'année 2018, les molécules présentes et composant un bruit de fond dépassant presque systématiquement la limite des $0,5\mu\text{g/l}$, sont exclusivement des métabolites. La prise en compte des métabolites du s-métolachlore à partir de cette année fait aussi augmenter fortement les concentrations moyennes comparativement aux années antérieures. La prise en compte des produits de dégradation des produits phytosanitaires est donc indispensable à l'évaluation de la qualité des eaux brutes et potentiellement des eaux distribuées. Les pics de concentration observés en 2018, constitués eux majoritairement de molécules mères, témoignent de l'effet important des précipitations sur les transferts rapides de pesticides vers les eaux de surface. Cette différence flagrante de composition entre le bruit de fond et les pics montrent le lien direct entre usage et contamination ainsi que l'intérêt de s'intéresser à des événements particuliers dans l'année et pas nécessairement à des périodes hydrologiques distinctes.

Les prédictions du moteur SIRIS montrent une homogénéité dans les molécules attendues dans les eaux de surface et permettent de cibler les molécules à étudier en priorité pour modéliser le potentiel de contamination du territoire via ARPEGES. Ce dernier montre un potentiel de contamination globalement plus important au nord-ouest et au centre qu'au sud-ouest et au nord-ouest du GBO, ce qui est en partie en accord avec les différences de pressions agricoles entre les sous-bassins versants considérés. Ces résultats sont aussi partiellement en accord avec les différences de concentrations des trois molécules étudiées ici. Cependant, il existe des variations pour certains sous-bassins versants comme l'Aff, présentant un potentiel de contamination élevé mais des concentrations en pesticides dans les eaux relativement basses. L'utilisation d'ARPEGES semble donc plutôt fiable mais les limites de ce modèle, comme la non-utilisation de certains paramètres pourtant importants dans les transferts ou le lissage de certaines données par le système de modalités « faible, moyen et fort » utilisé ne sont pas à négliger et empêchent de remplacer complètement l'analyse chimique de la qualité des eaux de surface.

VI – Bibliographie

Beketov, M. A., & Liess, M. (2008). Potential of 11 pesticides to initiate downstream drift of stream macroinvertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(2), 247–253.

Belles, A., Alary, C., Rivière, A., Guillon, S., Patault, E., Flipo, N., & Franke, C. (2019). Transfer pathways and fluxes of water-soluble pesticides in various compartments of the agricultural catchment of the Canche River (Northern France). *Water (Switzerland)*, 11(7).

Caballero, M., Amiri, S., Denney, J. T., Monsivais, P., Hystad, P., & Amram, O. (2018). Estimated residential exposure to agricultural chemicals and premature mortality by Parkinson's disease in Washington State. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(12), 1–11.

Colleu, S., Mignard, E. (2000). La lutte contre la pollution des eaux par les pesticides - Limiter les apports, réduire les fuites. *Rapport de l'Institut National de Recherche Agronomique*, 5.

Delcour, I., Spanoghe, P., & Uyttendaele, M. (2015). Literature review: Impact of climate change on pesticide use. *Food Research International*, 68(January 2019), 7–15.

Inserm. (2013). Expertise Collective, Pesticides, Effets sur la Santé. *Synthèse et recommandations Inserm*, 161.

JMPR. (2016). Summary Report from the May 2016 Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. *Meeting on Pesticide Residues. Summary Report*, (May), 9–13.

Morvan. (2018). Bilan de l'utilisation des pesticides sur le bassin de la Vilaine. *Mémoire de stage, Université de Rennes 1*, 46.

Scholz, N. L., Fleishman, E., Brown, L., Werner, I., Johnson, M. L., Brooks, M. L., ... Schlenk, D. (2012). A Perspective on Modern Pesticides, Pelagic Fish Declines, and Unknown Ecological Resilience in Highly Managed Ecosystems. *BioScience*, 62(4), 428–434.

Stehle, S., & Schulz, R. (2015). Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(18), 5750–5755.

Van der Sluijs, J. P., Simon-Delso, N., Goulson, D., Maxim, L., Bonmatin, J. M., & Belzunces, L. P. (2013). Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 5(3–4), 293–305.

VII – Annexes

ANNEXE I

	Surface totale (ha)	SAU 2018 (ha)	SAU 2018 HPP (ha)	SAU (%)
Aff	74627	40034	33426	45
Arz	31844	16624	12639	40
Claie	35546	18626	14766	42
Ninian	34285	22526	19568	57
Oust aval	32222	19547	15934	49
Oust moyen	38937	26158	22816	59
Oust amont - Lié	75692	52955	43658	58
Yvel	37318	23215	20111	54
Total	360472	219683	182917	51

Tableau A-I : Superficie et part de la surface agricole utile (SAU) au sein de chacun des sous-bassins versants en amont des stations « bilans » du bassin versant de l'Oust

HPP = Hors Prairies Permanentes

ANNEXE II

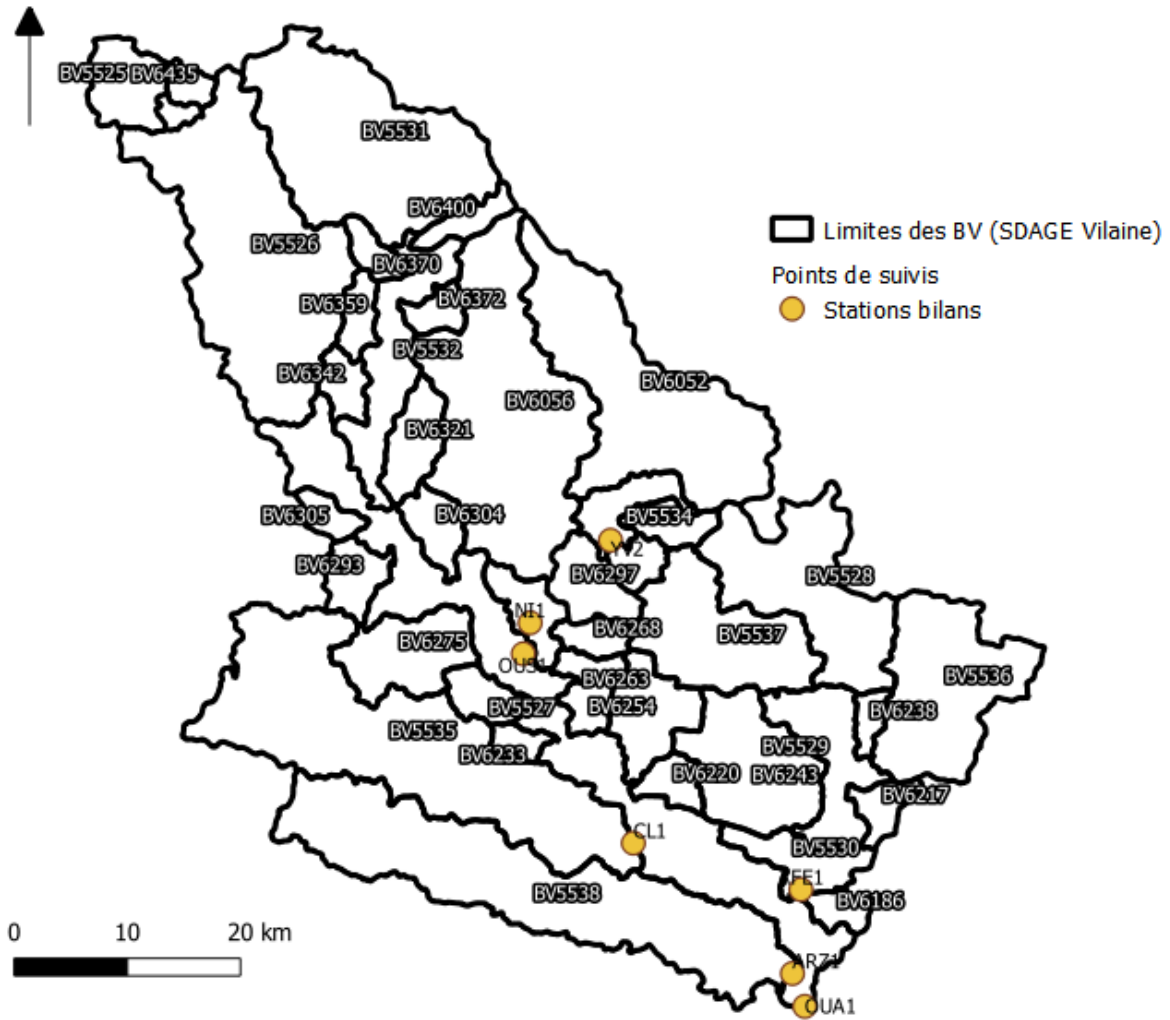


Figure A-VII : Découpage du territoire en bassin versant de masse d'eau (SDAGE Vilaine)

ANNEXE III

	Molécule	Koc (L/kg)	Solubilité (mg/L)	DT50 champs (jours)
Molécules mères	glyphosate	21699,44	10500	31,5
	prosulfocarbe	1693	13	9,8
	s-métolachlore	226	480	21
Métabolites	AMPA	8027	-	-
	métolachlore OXA	-	-	-
	métolachlore ESA	-	-	-

Tableau A-III : Caractéristiques chimiques des trois molécules étudiées (glyphosate, s-métolachlore et prosulfocarbe) et de leurs métabolites (source : INERIS et SIRIS)

- = pas de données disponibles

ANNEXE IV

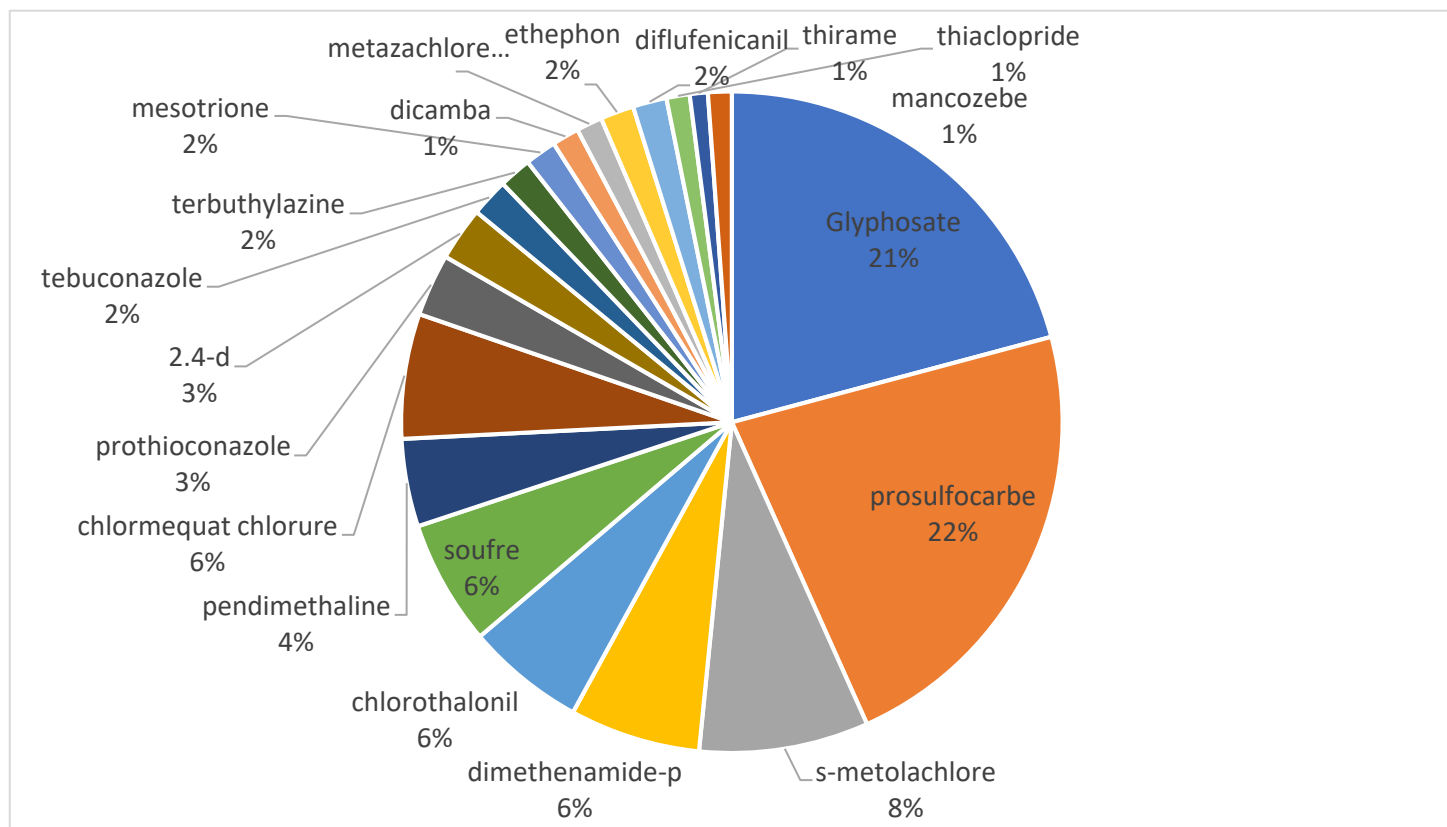


Figure A-IV : Répartition en pourcentages des ventes des 20 substances actives les plus vendues sur l'ensemble du bassin de l'Oust en 2018

NOTE : le glyphosate, le prosulfocarbe et le s-métolachlore représente 51% des ventes parmi les 20 molécules les plus vendues sur le GBO en 2018 qui elles-mêmes représentent 70 % des ventes totales.

ANNEXE V

Molécule	Usages	Cultures	Calendrier
glyphosate	herbicide	Traitements généraux	Toute l'année avec des pics en mars/Avril et Août/Septembre
prosulfocarbe	herbicide	céréales	Octobre à février
		Pomme de terre	Mars à Mai
s-metolachlore	herbicide	maïs	Avril à Mai
dimethenamide-p	herbicide	maïs	Avril à Mai
		colza	Août à Septembre
		betterave	Avril à Mai
chlorothalonil	fongicide	céréales	Avril à Juin
		colza	Mars Avril
		légumes	Mars à Juillet
soufre	fongicide	céréales	Avril à Juin
		colza	Mars Avril
		légumes	Mars à Juillet
pendimethaline	herbicide	céréales	Octobre à Décembre
		maïs	Avril à Mai
		légumineuses	Février à Avril
		légumes	Toute l'année
chlormequat chlorure	régulateur de croissance	céréales	Mars
prothioconazole	fongicide	céréales	Avril à Juin
		colza	Mars Avril
2,4-d	herbicide	céréales	Mars à Mai
		prairies	Mars à Septembre
		vergers	Mars à Septembre
		forêt	Mars à Septembre
		Traitements généraux	Juillet à Septembre
tebuconazole	fongicide	céréales	Avril à Juin
		colza	Mars Avril
		protéagineux	Avril à Juin
terbuthylazine	herbicide	maïs	Avril à Juin
mesotrione	herbicide	maïs	Avril à Juin
		colza	Octobre à février

Tableau A-V : Usages des 20 molécules les plus vendues sur le bassin versant de l'Oust en 2018 (source : chambre d'agriculture de Bretagne)

ANNEXE V (suite)

Molécule	Usages	Cultures	Calendrier
dicamba	herbicide	maïs	Avril à Juin
		prairies	Février à Juillet
		traitements généraux	Juillet à Septembre
metazachlore	herbicide	colza	Août Septembre
		choux	Toute l'année
ethephon	Régulateur de croissance	céréales	Avril à Mai
diflufenicanil	herbicide	céréales	Novembre à Février
thiaclopride	insecticide	maïs	Avril à Mai
thirame	fongicide	Nombreuses cultures	Mars à Juin
mancozebe	fongicide	céréales	Avril à Juin
		Pomme de terre	Avril à Juin
		arboriculture	Avril à Juillet
		légumes	Avril à Août

Tableau A-V (suite) : Usages des 20 molécules les plus vendues sur le bassin versant de l'Oust en 2018 (source : chambre d'agriculture de Bretagne)

ANNEXE VI

Aff	Rang SIRIS	Arz	Rang SIRIS	Claie	Rang SIRIS	Ninian	Rang SIRIS
glyphosate	71,77	glyphosate	71,77	glyphosate	71,77	glyphosate	71,77
s-metolachlore	70,16	dimethenamide	50,81	s-metolachlore	59,68	s-metolachlore	59,68
dimethenamide	60,48	s-metolachlore	49,19	dimethenamide	50,81	prosulfocarbe	50,81
prosulfocarbe	59,68	2,4-d	43,55	prosulfocarbe	50,81	2,4-d	43,55
2,4-d	54,84	prosulfocarbe	41,94	2,4-d	43,55	dichlorprop-p	43,55
chlormequat chlorure	50,81	bentazone	35,48	chlormequat chlorure	41,13	chlormequat chlorure	41,13
dicamba	45,97	dicamba	35,48	bentazone	35,48	dimethenamide	41,13
chlorothalonil	36,29	chlormequat chlorure	31,45	dicamba	35,48	dicamba	35,48
soufre	35,48	thiaclopride	28,23	soufre	35,48	soufre	35,48
flufenacet	34,68	metazachlore	24,19	thiaclopride	28,23	metazachlore	24,19
tebuconazole	33,06	tebuconazole	24,19	tebuconazole	24,19	tebuconazole	24,19
mesotrione	30,65	mesotrione	21,77	thiophanate-methyl	23,39	pendimethaline	22,58
pendimethaline	30,65	ethephon	20,97	pendimethaline	22,58	mesotrione	21,77
ethephon	29,03	prothioconazole	20,97	mesotrione	21,77	ethephon	20,97
prothioconazole	29,03	chlorothalonil	20,16	ethephon	20,97	prothioconazole	20,97
terbuthylazine	26,61	soufre	17,74	prothioconazole	20,97	chlorothalonil	20,16
metazachlore	24,19	terbuthylazine	17,74	chlorothalonil	20,16	terbuthylazine	17,74
diflufenicanil	22,58	thiophanate-methyl	15,32	terbuthylazine	17,74	thiophanate-methyl	15,32
thirame	14,52	diflufenicanil	14,52	diflufenicanil	14,52	diflufenicanil	14,52
chlorure de choline	NA	pendimethaline	14,52	thirame	12,90	chlorure de choline	NA

Oust amont Lié	Rang SIRIS	Oust aval	Rang SIRIS	Oust moyen	Rang SIRIS	Yvel	Rang SIRIS
glyphosate	82,26	glyphosate	71,77	glyphosate	71,77	glyphosate	71,77
s-metolachlore	70,16	s-metolachlore	59,68	s-metolachlore	59,68	s-metolachlore	59,68
2,4-d	66,13	dimethenamide	50,81	chlormequat chlorure	50,81	2,4-d	54,84
chlormequat chlorure	60,48	prosulfocarbe	50,81	prosulfocarbe	50,81	chlormequat chlorure	50,81
dimethenamide	60,48	2,4-d	43,55	2,4-d	43,55	dimethenamide	50,81
prosulfocarbe	59,68	chlormequat chlorure	41,13	dimethenamide	41,13	prosulfocarbe	50,81
2,4-mcpa	45,97	bentazone	35,48	bentazone	35,48	dichlorprop-p	43,55
soufre	44,35	dicamba	35,48	soufre	35,48	dicamba	35,48
mancozebe	39,52	thiaclopride	28,23	mancozebe	30,65	prothioconazole	29,03
pendimethaline	38,71	metazachlore	24,19	pendimethaline	30,65	chlorothalonil	28,23
prothioconazole	37,10	tebuconazole	24,19	chlorothalonil	28,23	soufre	26,61
chlorothalonil	36,29	pendimethaline	22,58	thiaclopride	28,23	metazachlore	24,19
bentazone	35,48	mesotrione	21,77	tebuconazole	24,19	tebuconazole	24,19
metazachlore	33,06	ethephon	20,97	ethephon	20,97	pendimethaline	22,58
tebuconazole	33,06	prothioconazole	20,97	prothioconazole	20,97	mesotrione	21,77
mesotrione	30,65	chlorothalonil	20,16	aclonifen	19,35	ethephon	20,97
ethephon	29,03	soufre	17,74	terbuthylazine	17,74	terbuthylazine	17,74
terbuthylazine	26,61	terbuthylazine	17,74	thiophanate-methyl	15,32	thiophanate-methyl	15,32
diflufenicanil	22,58	thiophanate-methyl	15,32	diflufenicanil	14,52	diflufenicanil	14,52
aclonifen	19,35	diflufenicanil	14,52	thirame	12,90	chlorure de choline	NA

Tableau A-VI : Rang SIRIS des 20 molécules les plus vendues sur chacun des sous-bassins versants constitutifs du bassin versant de l'Oust

NOTE : Les rangs modélisés par SIRIS sont propres à chaque modélisation. Les rangs ne peuvent donc pas être comparés entre les bassins versants mais seulement aux seins de chacun d'entre eux.

ANNEXE VII

Paramètres	Etats	Seuils	Probabilité de l'état	Définition	Commentaire
IDPR	faible moyen fort	<800 800<x<1200 >1200	100% pour l'état résultant de la discrétisation	Indice de Développement et de Persistance des Réseaux = différence entre réseau hydrographique théorique et réel	risque d'écoulement important et risque de transferts de pesticides important
Battance	faible moyen fort		% de la surface du BV en faible % de la surface du BV en faible % de la surface du BV en faible	Sensibilité à la croûte de battance = risque d'un sol à s'imperméabilisé sous l'effet de la pluie et de l'activité agricole	favorise les ruissellements et donc les transferts de pesticides
Hydromorphie	faible moyen fort		100% pour l'état résultant de la discrétisation	% de sols hydromorphes	traduit l'étendue de la remontée de la nappe
Réserve utile	faible moyen fort		% de la surface du BV en faible % de la surface du BV en faible % de la surface du BV en faible	quantité d'eau maximale dans le sol, utilisable par les végétaux	traduit le potentiel de ruissellement sur sol saturé
Matière organique	faible moyen fort	<10 g/kg 10<x<20 g/kg >20 g/kg	100% pour l'état résultant de la discrétisation	traduit la stabilité structurale des sols (complexes agrilo-humiques)	
Drainage agricole	faible moyen fort	<5% de la SAU 5<x<20% >20%	100% pour l'état résultant de la discrétisation	Technique agricole visant la réduction de l'hydromorphie des sols	favorise les transferts vers les fossés et les cours d'eau
Ripisylve (10 et 30m)	faible moyen fort	<20% de la surface autour des cours d'eau 20<x<60% >60%	100% pour l'état résultant de la discrétisation	Végétation aux abords des rivières	
Bande enherbée	présence absence		% de cours d'eau avec un nom sur les cartes IGN au 1/50000 % de cours d'eau sans nom sur les cartes IGN au 1/50000	Zones tampons réglementaires en bordure des surfaces agricoles	
Zone climatique	Océanique		100% pour la zone climatique du BV		

Tableau A-VII : Valeurs prises par les différents paramètres dans le modèle ARPEGES et leur signification du point de vue des écoulements hydrologiques en 2018

ANNEXE VII (suite)

Paramètres	Etats	Seuils	Probabilité de l'état	Définition	Commentaire
Cumul de pluie	faible		100-(cumul mensuel*100/300)	Importance des précipitations dans la région	
	fort		cumul mensuel*100/300		
Saison	nappe basse nappe haute		100% pour la saison étudiée		
Koc	faible	<100 L/kg	100% pour l'état résultant de la discrétisation	Coefficient de partage carbone organique - eau	traduit le potentiel de rétention sur la matière organique
	moyen	100<x<1000 L/kg			
	fort	>1000 L/kg			
DT50	courte	<8 jours	100% pour l'état résultant de la discrétisation	Temps nécessaire à la dégradation de 50% de la molécule	
	moyenne	8<x<30 jours			
	longue	>30 jours			
Pression d'usage	très faible	<0.1 g/ha de BV	100% pour l'état résultant de la discrétisation	Quantité de pesticide appliquée	
	faible	0.1<x<1 g/ha de BV			
	moyen	1<x<5 g/ha de BV			
	fort	5<x<10 g/ha de BV			
	très fort	>10 g/ha de BV			

Tableau A-VII (suite) : Valeurs prises par les différents paramètres dans le modèle ARPEGES et leur signification du point de vue des écoulements hydrologiques

NOTE : Le surlignage en rouge de certains paramètres correspond à une augmentation du risque des transferts de pesticides lorsque la valeur de ce paramètre augmente. A l'inverse, les paramètres surlignés en bleu, sont des freins aux transferts et donc plus leur valeur est importante, plus les transferts de pesticides sont limités.

ANNEXE VIII

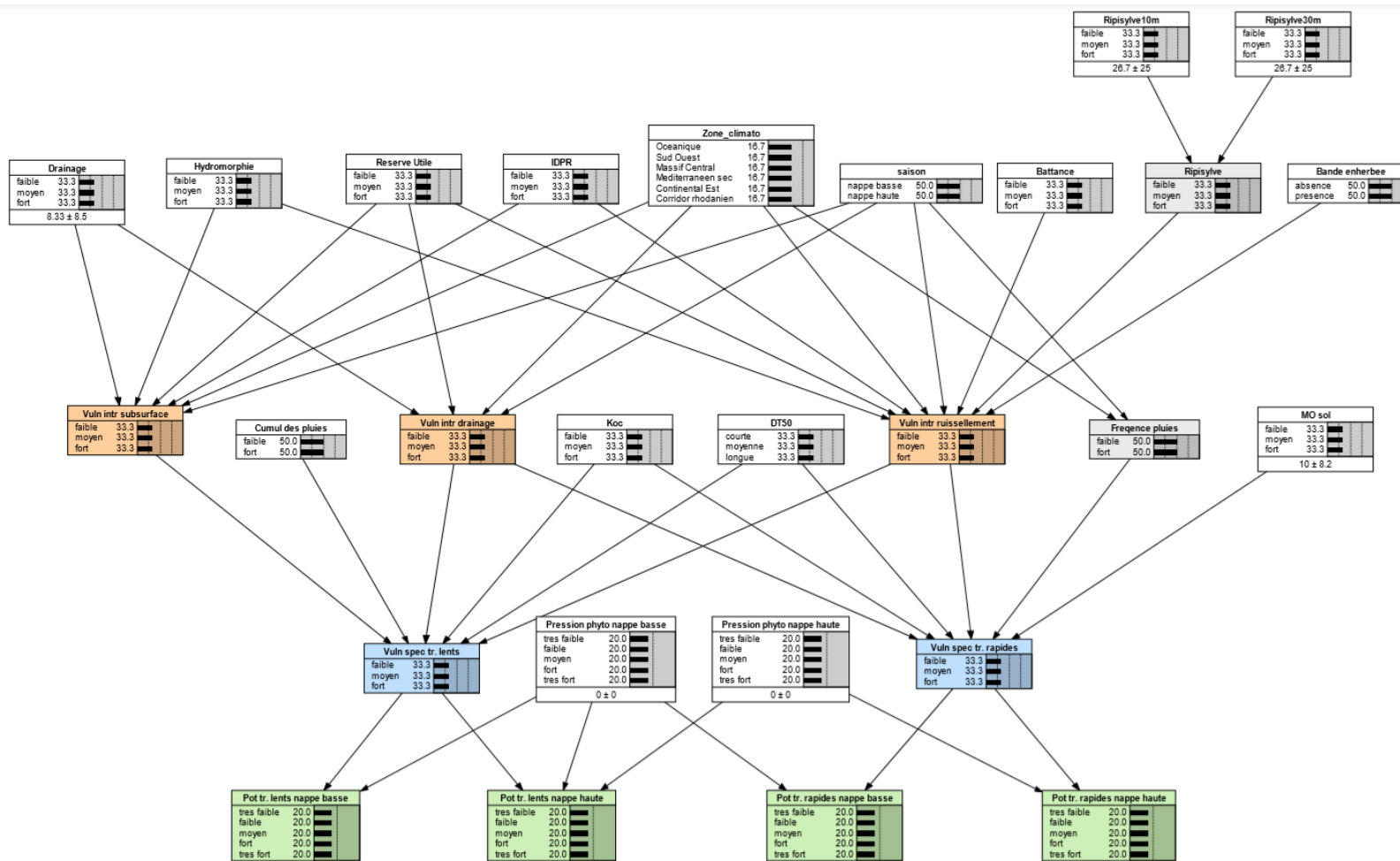


Figure A-VIII : Arbre de croisement des paramètres utilisé par le modèle ARPEGES pour calculer le potentiel de contamination de chaque sous-bassin versant.

ANNEXE IX

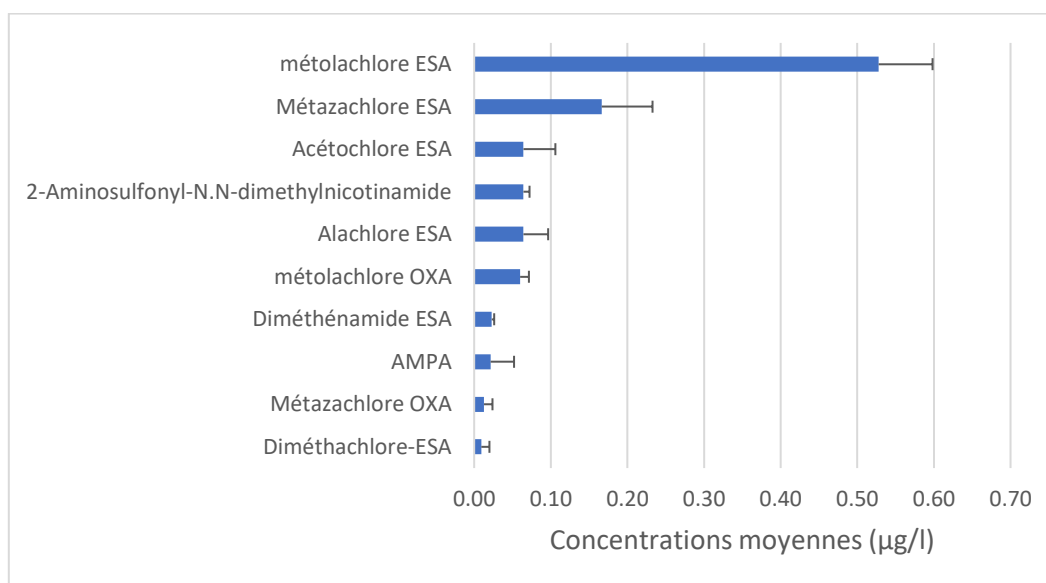


Figure A-IX-1 : Concentrations moyennes des molécules composant le bruit de fond sur le grand bassin de l'Oust en 2018

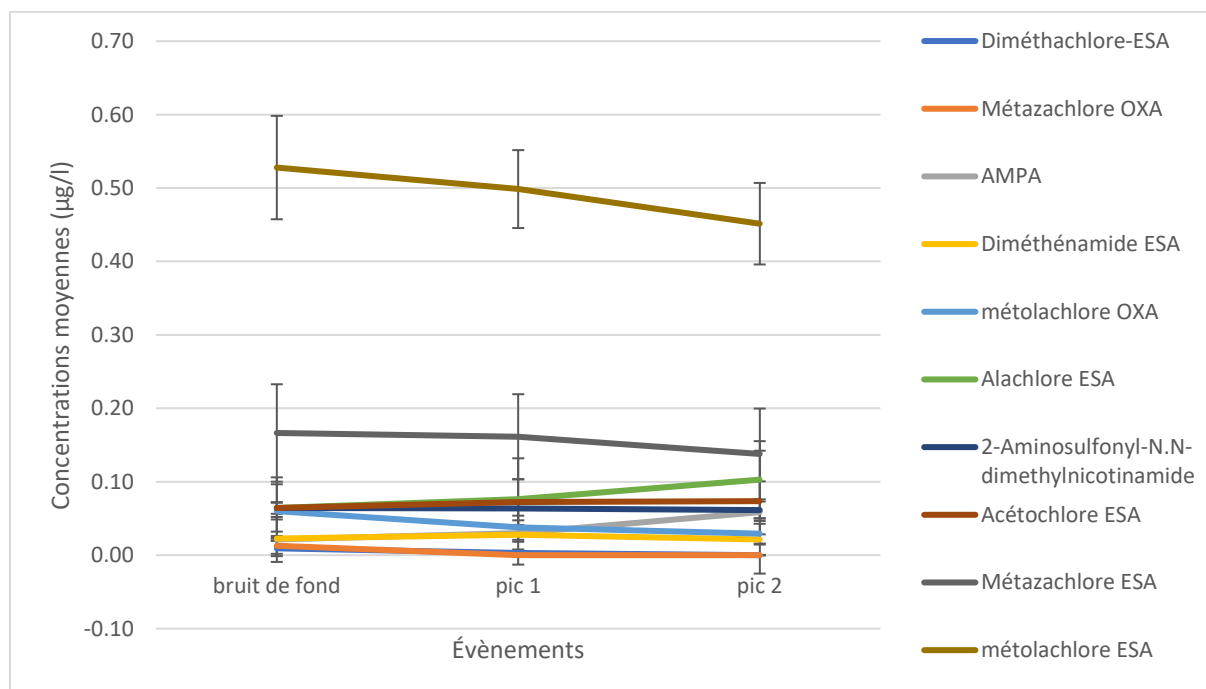


Tableau A-IX-2 : Différences de concentrations des molécules composant le bruit fond entre les différents évènements étudiés sur l'année 2018

ANNEXE X

Bassins versants	p-value
Arz - Aff	1
Oust aval - Aff	0.970493
Claie - Aff	0.2137369
Oust moyen - Aff	0.0707301
Ninian - Aff	1
Yvel - Aff	0.9992962
Oust aval - Arz	0.9725447
Claie - Arz	0.2291949
Oust moyen- Arz	0.0787921
Ninian- Arz	1

Bassins versants	p-value
Arz - Aff	0.9779633
Oust aval - Aff	0.0004528
Oust moyen - Aff	0.0000557
Oust aval - Arz	0.000017
Claie - Arz	0.0007067
Oust moyen - Arz	0.0000017
Claie - Oust aval	0.9548054
Oust moyen - Oust aval	0.9992797
Ninian - Oust aval	0.000231
Yvel - Oust aval	0.0009237
Ninian - Claie	0.007076
Yvel - Claie	0.0221964
Ninian - Oust moyen	0.0000267
Yvel - Oust moyen	0.0001219

Fig A-X : Exemples de significativité des comparaisons des moyennes de concentrations en glyphosate (gauche) et en glyphosate + AMPA (droite) sur l'année 2016

NOTE : Une p-value inférieure à 0.05 témoigne d'une différence non significative entre les résultats. Les moyennes ne sont donc pas significativement différentes lorsque seul le glyphosate est pris en compte mais certaines le deviennent lorsque l'AMPA est inclus montrant ainsi les différences de concentrations entre les bassins versants de l'Aff et de l'Arz présentant des valeurs faibles et les bassins versants de l'Oust aval et de l'Oust moyen présentant des valeurs fortes.

ANNEXE XI

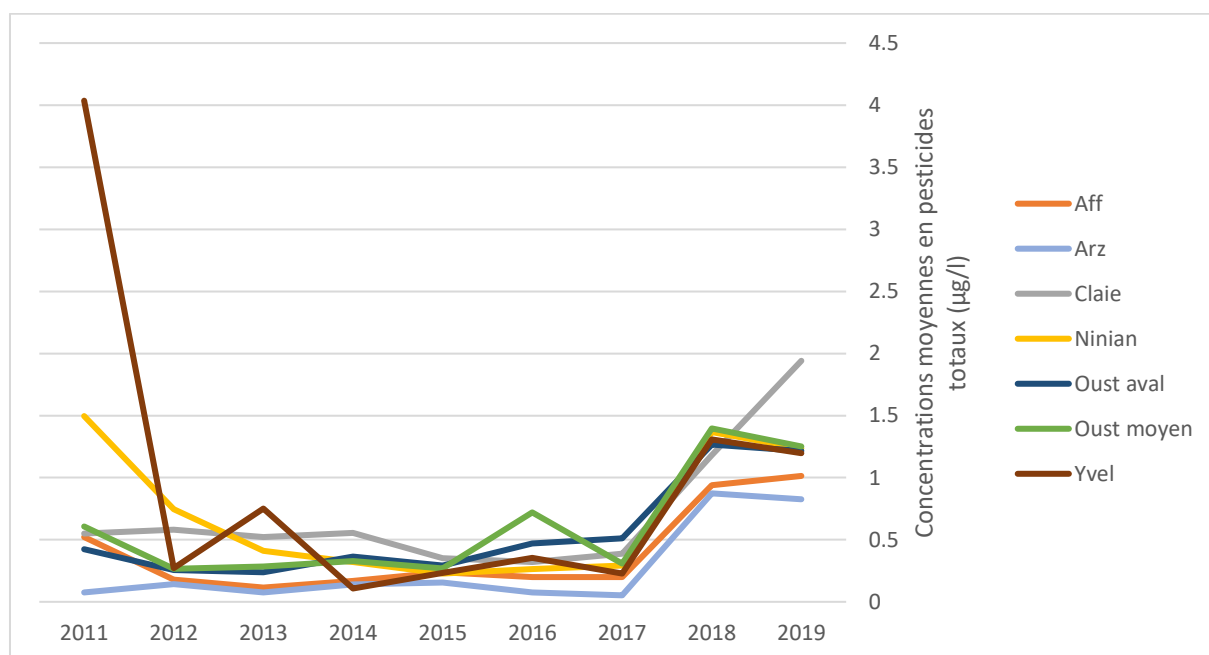


Fig. A-XI : Évolution des concentrations moyennes en pesticides totaux entre 2011 et 2019 sur chaque sous-bassin versant constitutif du bassin versant de l'Oust

Déroulé du stage

→ Ventes de pesticides

Pour avoir une première idée de la contamination des eaux de surface et de la pression agricole exercé sur le territoire, j'ai pris contact avec l'EPTB Vilaine et l'OEB pour obtenir les tableaux bruts des ventes de pesticides par code postal (la BNVD requérant une autorisation). En parallèle j'ai effectué des traitements SIG pour connaître la SAU de chaque sous-bassin versant et pour voir la répartition des cultures sur ceux-ci. Une fois les données obtenues j'ai, par SIG, calculer les ventes sur chaque sous-bassin versant en rapportant les ventes par code postal au pourcentage de territoire de chaque commune sur chacun d'entre eux.

→ Modélisation par SIRIS

Les données de ventes étant maintenant connues sur le découpage du territoire étudié, les données ont été entrées sur le site de l'INERIS qui calcule directement le risque d'une molécule de se retrouver dans les eaux de surface. Pour des raisons de praticité, je me suis concentré sur les 20 molécules les plus vendues en 2018, représentant 70% des ventes totales. Les rangs SIRIS étant indépendant les uns des autres entre sous-bassins versants, j'ai regardé combien de fois chaque molécule apparaissait dans les 5 premiers rangs les plus élevés pour avoir une idée des molécules les plus à risque sur le territoire. En combinant ce résultat aux données, j'ai choisi 3 molécules que j'allais étudier plus en détail : le glyphosate, le prosulfocarbe et le s-métolachlore.

→ Modélisation ARPEGES

Le modèle ARPEGES a été difficile à prendre en main car prenant en compte beaucoup de paramètre et personne de l'équipe ne s'était jamais vraiment penché dessus. De plus, j'ai obtenu certaines informations comme l'existence d'une interface permettant de la faire fonctionner sous R très tardivement. Avant cela, je m'étais penché sur le fonctionnement de NETICA, un logiciel permettant de créer un réseau bayésien. Dans un premier temps, j'avais choisi de regarder le potentiel de contamination donnée par ce modèle à l'échelle des sous-bassins versants bien qu'il ait été conçu pour fonctionner à l'échelle des bassins versants de masse d'eau DCE, donc à une échelle plus fine. Cela dans le but de pouvoir comparer les données de concentrations aux exutoires avec un potentiel moyen de chaque sous-bassin versant. J'ai passé plusieurs semaines à faire du traitement SIG pour obtenir chaque paramètre du modèle à cette échelle et donc aussi à prendre contact avec des personnes (principalement de l'INRA), disposant de données déjà spatialisées. J'ai appris plus tard que les données existaient déjà au sein de l'interface à l'échelle pour lequel il était conçu et au vu des résultats obtenus avec mes données et de la

disparition de beaucoup de différence à une plus grande échelle, j'ai choisi d'utiliser les données déjà présentes dans l'interface.

→ Evolution des concentrations sur l'année 2018

L'année 2018 semble une année intéressante à étudier car les données de ventes sont disponibles et les données de qualités d'eau sont conséquentes. J'ai donc effectué les manipulations détaillées dans la partie matériel et méthode sur cette année à la fois en sommant les pesticides (pesticides totaux) et aussi en m'intéressant aux 3 molécules étudiées précédemment. Initialement, le cortège de molécule sur cette année a été étudié en séparant période de nappe basse et période de nappe haute, mais au vu des tendances il semblait plus pertinent de regarder certains points d'intérêt en prenant un point éloigné des périodes d'utilisation des produits phytosanitaires et des variations saisonnières, cela dans le but de faire une comparaison avec les deux pics observés au printemps-été. Les différences de composition en molécule des différents signaux se sont avérées flagrantes.

→ Evolution des concentrations entre 2011 et 2019

Le même type de travail a ensuite été effectué sur plusieurs années pour regarder l'évolution des concentrations vis-à-vis de celle des ventes. Le reste du travail a consisté à comparer les données réelles avec les prédictions du modèle ARPEGES.

Il est à noter que tout ce travail a aussi été réalisé à l'échelle de certains bassins de masse d'eau DCE puisque d'autres stations appelées stations évaluations existent et correspondent à leurs exutoires. Cependant, au vu de la qualité des résultats et du peu d'informations que cela apportait en plus des stations bilans, je me suis consacré dans ce mémoire à ces dernières.

Globalement, même si une partie du travail n'a pas pu être présenté ici, j'ai beaucoup appris techniquement sur la manipulation des outils SIG, leurs limites mais aussi sur le traitement d'une base de données conséquente et l'automatisation de certaines manipulations via des commandes (notamment sous excel). Ce travail a aussi demandé beaucoup de recherche sur les pratiques agricoles et notamment sur les différences entre les différentes molécules utilisées par l'agriculture qui sont très nombreuses et ayant des propriétés différentes. Enfin, ce travail visait surtout à entamer un programme de recherche sur la problématique des pesticides et de faire ressortir les premières grandes tendances. Ainsi, il est amené à être poursuivi pour approfondir ces variations, potentiellement modifier les modèles pour qu'ils soient plus proches de la réalité du territoire étudié et avoir une analyse plus fine de la contamination et de ce qui la cause, notamment à l'échelle des stations évaluations évoquées précédemment.

	17- févr																										24-juil
	Février		Mars				Avril				Mai					Juin				Juillet							
Semaine	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22					
Bibliographie																											
Étude des ventes de pesticides																											
Fonctionnement du modèle SIRIS																											
Fonctionnement du modèle ARPEGES																											
Étude de la variabilité sur l'année 2018																											
Étude la variabilité pluriannuelle																											
Comparaison données réelles - modélisation																											
Rédaction du mémoire																											

Figure : Chronogramme représentant le temps alloué à chaque étape de l'étude

Résumé

L'utilisation de produits phytosanitaires est un sujet subissant une pression sociale et politique de plus en plus forte, notamment à cause des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement de certaines molécules. Cette pression soulève la question de l'état réel de la contamination en pesticide ainsi que de sa variabilité aussi bien spatiale et temporelle mais aussi de la pertinence des outils de prédictions de la contamination. Cette étude, faite à l'échelle de sous-bassins versants du Grand Bassin de l'Oust en Bretagne, montre que les concentrations en pesticides totaux sur l'année 2018 témoignent d'une contamination dépassant les valeurs seuils ($0,5\mu\text{g/l}$) et dont le bruit de fond est composé exclusivement de métabolites. De plus, les précipitations entraînent la mobilisation par des transferts rapides des molécules utilisées à cette période mettant en avant l'importance de cette voie de transfert. La comparaison des concentrations en pesticides entre sous-bassins versants entre 2011 et 2019 et plus spécifiquement sur l'année 2018 montrent une différenciation entre les bassins versants au nord (Oust moyen) et au centre (Oust aval) présentant des valeurs plus importantes et le sud (Aff et Arz) et ce pour les 3 molécules les plus vendues et très susceptibles d'être retrouvées dans les eaux de surface d'après le modèle SIRIS. Cette différence de qualité d'eau entre les sous-bassins versants est partiellement corrélée au potentiel de contamination modélisé par ARPEGES même si ponctuellement, notamment dans le cas de l'Aff, une contamination parmi les plus faibles du territoire est mise en parallèle d'un potentiel relativement important. Le modèle peut donc potentiellement être amélioré en prenant en compte d'autres paramètres actuellement non-utilisés ainsi que les propriétés des métabolites composant en grande partie la contamination en pesticides des eaux de surface.

Mots clés : pesticides, modélisation, variabilité spatiale, variabilité temporelle, métabolites

Abstract

The use of phytosanitary products is a subject under increasing social and political pressure, particularly because of the harmful effects of certain molecules on human health and the environment. This pressure raises the question of the actual state of pesticide contamination as well as its spatial and temporal variability, but also the relevance of tools for predicting contamination. This study, carried out on the scale of sub-watersheds of the Grand Bassin de l'Oust in Brittany, shows that total pesticide concentrations over the year 2018 are continuously exceeding threshold values ($0.5\mu\text{g/l}$) and have a background noise that is composed exclusively of metabolites. In addition, precipitation leads to the mobilization by rapid transfers of molecules used in this period highlighting the importance of this transfer pathway. The comparison of pesticide concentrations between sub-watersheds between 2011 and 2019 and more specifically over the year 2018 show a differentiation between the watersheds in the north (Oust moyen) and the center (Oust aval) with higher values and the south (Aff and Arz) for the 3 most sold molecules and very likely to be found in surface waters according to the SIRIS model. This difference in water quality between the sub-watersheds is partially correlated to the potential of contamination modelled by ARPEGES even if punctually, for instance in the case of the Aff, a contamination among the weakest is put in parallel with a relatively important potential. Therefore, the model can potentially be improved by taking into account other parameters currently not used as well as the properties of the metabolites that represent a large part of the pesticide contamination of surface waters.

Keywords : pesticides, modeling, spatial variability, temporal variability, metabolites