

Pollution diffuse par les produits phytosanitaires à l'échelle d'un aquifère : comprendre pour mieux agir. Exemple de la nappe alluviale de l'Ariège

Nicole Baran¹, Maritxu Saplaïroles², Laurence Gourcy.

Contexte de l'étude

L'aquifère alluvial de la vallée de l'Ariège et de l'Hers Vif constitue une ressource en eau importante. En effet, l'abondance, la facilité et le faible coût de mobilisation le rendent économiquement intéressant, notamment pour l'activité agricole, fortement développée dans ces secteurs. Toutefois, depuis de nombreuses années, des constats alarmants sur la qualité des eaux de la nappe alluviale de l'Ariège et de ses affluents sont établis et un abandon progressif des ouvrages captant cette ressource pour un usage d'alimentation en eau potable est observé. De ce fait, des solutions de substitution par une exploitation quasi-exclusive de la ressource en eaux de surface sont mises en œuvre en remplacement de ces puits.

Les résultats de l'état des lieux de la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE), rédigé en mars 2004, identifient cette entité comme sensible au regard des pollutions par les phytosanitaires et présentant un risque fort de non atteinte du bon état des eaux pour 2015. La plaine est également classée zone vulnérable par rapport aux nitrates.

Face à ces constats, sous l'impulsion de l'Agence de l'eau Adour-Garonne, soutenue par la détermination des acteurs locaux, le BRGM a mis en place un projet d'étude – TRANSPOLAR – sur les transferts des solutés (nitrates et produits phytosanitaires) dans la plaine alluviale de l'Ariège. Cette action est financée par l'Agence de l'eau Adour-Garonne, la Région Midi-Pyrénées, les fonds européens (FEDER) et par le BRGM. Le projet est ancré dans le nouveau programme d'actions du Plan d'Action Territorial (PAT) défini en basse Ariège et basse vallée de l'Hers. Les résultats détaillés sont portés dans le rapport BRGM RP/56597-FR.

Cadre géologique et hydrogéologique

Le secteur d'étude est limité au domaine alluvial des rivières de l'Ariège, de la commune de Saint-Jean-de-Verges, jusqu'à la confluence avec la Garonne, et de l'Hers Vif, de Mirepoix à la confluence avec l'Ariège, soit une superficie totale d'environ 538 km². La plaine de l'Ariège compte 2 bassins versants respectivement tributaires de l'Ariège et de l'Hers Vif, séparés par une ligne de partage des eaux de direction générale Nord-Sud.

Le substratum de la plaine alluviale de l'Ariège et de l'Hers Vif est constitué par des formations molassiques d'âge Aquitainien (Miocène) et Stampien (Oligocène). Ces terrains forment les coteaux de la vallée, ils affleurent également dans le lit de ces deux rivières, comme à la base de la butte de Montaut, ainsi qu'au niveau des communes du Carlaret et de Ludies. Ces molasses sont issues du démantèlement de la chaîne pyrénéenne, en milieu continental dans un environnement torrentiel et fluvio-lacustre.

Les alluvions transportées par l'Ariège se sont déposées suivant un système en terrasses sur les terrains molassiques tertiaires (oligo-miocènes) selon une séquence relativement répétitive à deux niveaux :

- un niveau grossier, à la base, constitué par des graviers et des galets entremêlés de sable plus ou moins argileux ;
- un niveau de granulométrie plus fine, qui vient recouvrir le précédent et qui est caractérisé par des argiles et des limons.

L'origine des éléments constitutifs des terrasses est essentiellement pyrénéenne (Garonne et Ariège) mais des apports en provenance de la Montagne Noire ont été délivrés par l'Hers et ses affluents : les galets rencontrés sont le plus souvent composés de quartz, quartzites, granites et micas. Bien que cinq niveaux de terrasses différents soient identifiés dans la vallée de l'Ariège et de l'Hers Vif, leur composition n'en est pas moins très proche. Ces niveaux ne sont généralement distingués que d'après le degré d'évolution de l'altération des galets et l'évolution pédologique des limons.

Les alluvions sablo-graveleuses de la basse terrasse et de la basse plaine contiennent une nappe libre continue en relation hydraulique directe avec l'Ariège et l'Hers Vif. Cette nappe soutient le débit de l'Ariège et de l'Hers Vif en l'alimentant durant une grande partie de l'année, notamment en période estivale. L'alimentation de la nappe est assujettie aux apports pluviométriques et dans une moindre mesure au déversement des nappes des terrasses sus-jacentes. Ce phénomène est bien visible par exemple dans le secteur des Pujols où de nombreuses sources issues des moyennes terrasses se déversent au niveau de la basse plaine de l'Hers.

1. BRGM, Service EAU : 3 avenue C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans. Courriel : n.baran@brgm.fr Idem pour Laurence Gourcy.

2. BRGM, Service géologique régional : 3, rue Marie Curie, Bâtiment Aruba, BP 49, 31527 Ramonville-Saint-Agne Cedex.

État des lieux de la contamination vis-à-vis des produits phytosanitaires

Au début de l'étude, vu le faible nombre de chroniques de qualité d'eau disponibles sur le secteur ainsi que leurs durées courtes, il apparaissait difficile de caractériser spatialement la contamination par les produits phytosanitaires. C'est pourquoi une campagne portant sur 30 points d'eau répartis sur la plaine alluviale a été réalisée à l'aide d'analyses classiques. Parallèlement, une méthode de *screening* (test immuno-enzymatique dit test ELISA³), moins précise et moins discriminante (interactions possibles entre molécules chimiques de la même famille), mais nettement moins onéreuse, offrant la possibilité de travailler sur environ 150 points d'eau, a été mise en œuvre afin de décrire la contamination de la nappe par l'atrazine et le métolachlore, herbicides du maïs.

Les résultats obtenus lors de la campagne d'avril 2008 montrent que 29 des 30 points échantillonnés révèlent la présence d'au moins une molécule ; 121 molécules ont été recherchées sans *a priori*. Onze points sont contaminés par une seule molécule alors qu'un des points est affecté par 8 molécules et un autre par 6 molécules. En terme de fréquence de détection, les 3 molécules les plus détectées sont l'acide éthane sulfonique du métolachlore (métolachlore ESA -19/30), la dééthylatrazine (13/30) et l'acide oxanilique du métolachlore (métolachlore

OA -9/30). Viennent ensuite le métoxuron (5/30), le métolachlore et l'endosulfan I (4/30) puis l'atrazine et le tébuconazole (3/30). Enfin, la désisopropylatrazine, la bentazone (2/30) et le chlortoluron, le flusilazole, le tétraconazole, l'hexazinone et l'oxamyl (1/30) ont été détectés ponctuellement. La contamination correspond donc essentiellement à des produits de dégradation issus de dés herbants utilisés sur maïs et non pas de molécules mères. Les cartes de répartition des concentrations en métolachlore, en atrazine et en leurs produits de dégradation sont présentées dans les figures 1 et 2.

En ce qui concerne le métolachlore, une interdiction d'usage existe depuis le 30/12/2003 (JO du 18/08/02). Le S-métolachlore a été inscrit dans l'annexe I de la Directive 91/414/EEC avec une inclusion possible jusqu'au 31/03/2015. Le passage d'une substance à une autre a été motivé par une grande efficacité du S-métolachlore comparée à celle du métolachlore. Il s'agit en fait d'une modification des proportions des différents isomères, au nombre de 4, dans le produit commercialisé. Le S-métolachlore correspond ainsi à un mélange des isomères S dans une proportion de 80 à 100% et des isomères R dans une proportion de 20 à 0 %. Il convient de noter que lorsque des analyses classiques sont réalisées, tous les isomères sont dosés en même temps sans distinction.

Afin de mieux apprécier la contamination spatiale de la nappe en atrazine et métolachlore, 148 points ont été

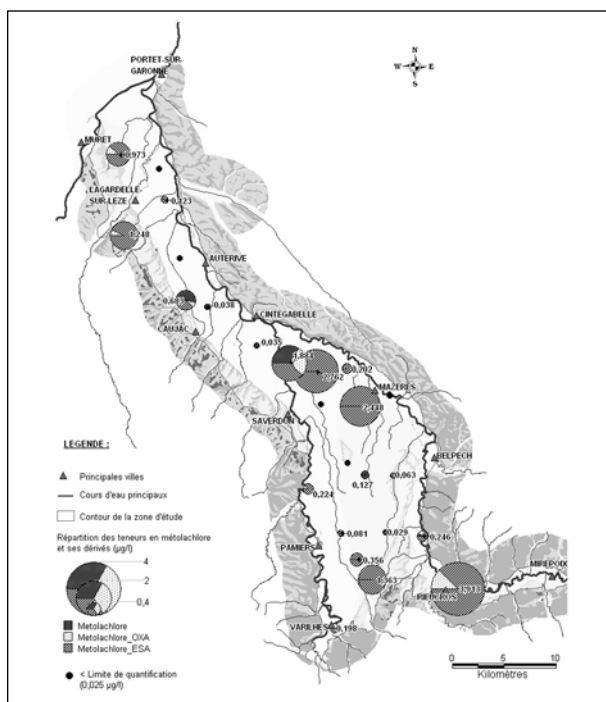


Figure 1. Teneurs en métolachlore et produits de dégradation mesurés par analyse classique (campagne d'avril 2008).

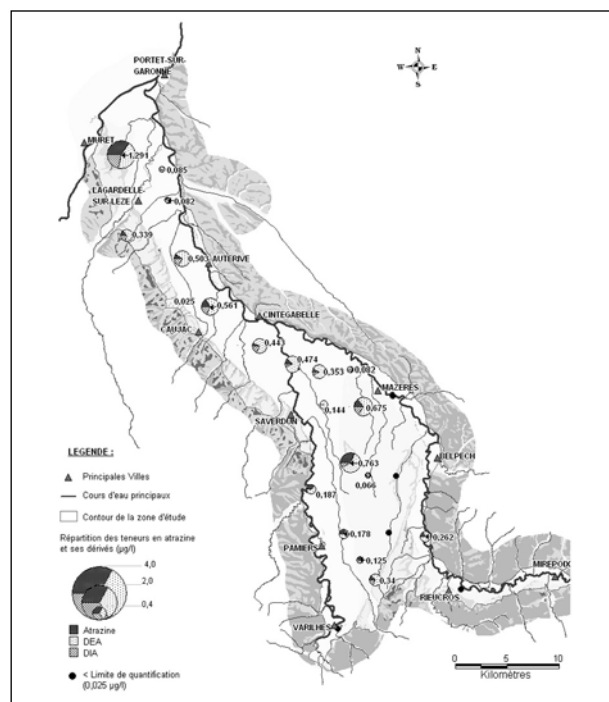


Figure 2. Teneurs en atrazine et produits de dégradation mesurés par analyse classique (campagne d'avril 2008).

3. Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay.

échantillonnés et analysés suivant la méthode du dosage immuno-enzymatique, dit test ELISA. Sur 148 points, 34 points ont révélé des teneurs allant de 0,1 à 9,55 µg/l pour le métolachlore, dont 7 avec des teneurs supérieures à 1 µg/l (Fig. 3), et 38 points, des teneurs allant de 0,1 à 1,29 µg/l pour l'atrazine (Fig. 4).

D'un point de vue spatial, bien que la limite de quantification de l'atrazine par test ELISA soit relativement élevée (0,1 µg/l), la carte de répartition des teneurs en atrazine sur la zone d'étude montre que la contamination est assez généralisée à l'exception de l'amont de la zone, soit au sud de Pamiers dans la plaine de l'Ariège et au sud de Belpech dans la partie amont de l'Hers Vif (Fig. 3). Un secteur plus fortement contaminé se dessine au niveau des alluvions de basse terrasse entre Pamiers et une ligne située entre Saverdun et Mazères.

Pour le métolachlore (Fig. 4), la limite de quantification est également de 0,1 µg/l. Les points contaminés se trouvent préférentiellement dans la moitié amont de la plaine jusqu'au nord de Saverdun. Contrairement à l'atrazine, la contamination est observée plus en amont du bassin, le long de l'Hers vif, en amont de Rieucros. De la même façon, des points contaminés en métolachlore sont observés dès le nord de Varilhes. L'extrême nord de la zone, à l'aval d'Auterive, ne montre que de rares points contaminés avec des teneurs relativement basses com-

parées aux autres points.

Recherche de facteurs explicatifs à la variabilité spatiale de la contamination

La contamination des eaux souterraines par l'atrazine et le métolachlore, mais aussi par leurs produits de dégradation, semble variable à l'échelle de la nappe. Outre les propriétés physico-chimiques des substances, d'autres facteurs sont suspectés pour expliquer cette variabilité et leur impact potentiel est en cours d'évaluation. En premier lieu, la pression polluante est considérée car elle est variable à l'échelle de la zone d'étude, la partie amont étant plus agricole que la partie aval. Un partenariat technique a donc été mis en place avec l'École d'Ingénieurs de Purpan (EIP) afin d'évaluer la pression polluante (agricole et non agricole) et de caractériser pédologiquement la zone d'étude. En plus d'enquêtes de terrain, le traitement des images satellites devrait permettre de reconstituer les historiques cultureux sur plusieurs années.

La nécessité de travailler sur une période assez longue s'est imposée au vu des premiers résultats de datation des eaux souterraines par l'utilisation des CFC et des SF6 (Gourcy *et al.*, 2008). Plusieurs groupes d'eau, classés selon leur âge relatif, ont pu être mis en évidence :

- les eaux récentes (de 1 à 4 ans de temps moyen de rési-

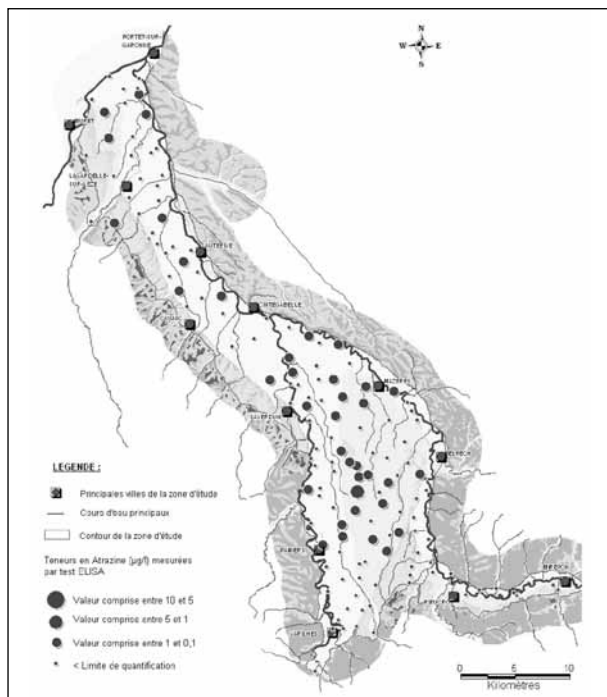


Figure 3. Carte de répartition des concentrations en « métolachlore » estimées par test ELISA (campagne de avril 2008 ; la limite de quantification est égale à 0,1 µg/l).

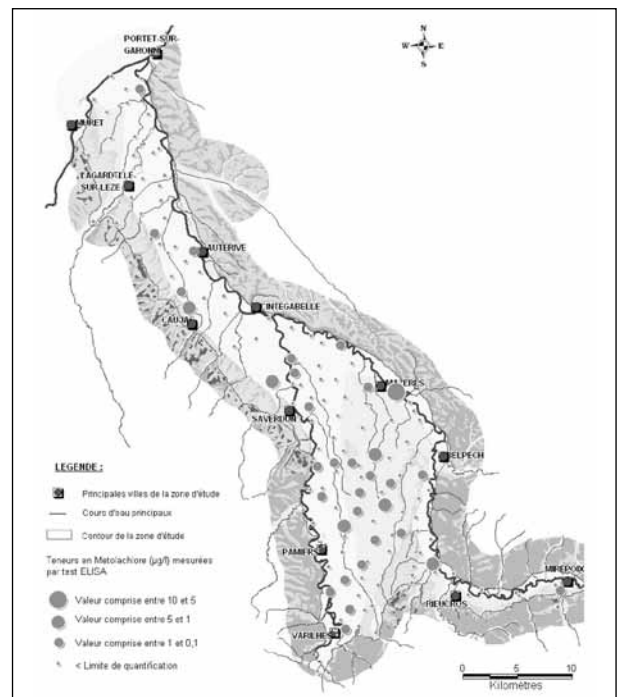


Figure 4. Carte de répartition des concentrations en « atrazine » estimées par test ELISA (campagne de avril 2008 ; la limite de quantification est égale à 0,1 µg/l).

- dence, soit entre 2007 et 2003), présentes dans 4 puits ;
- les eaux relativement anciennes (1984 ou plus de 70% d'eau inférieure à 1950), échantillonnées dans 2 ouvrages ;
 - les eaux ayant une date moyenne de recharge estimée à une vingtaine d'année (1988-1990) représentent la majorité des cas (9 puits) ;
 - les eaux de 4 puits présentant des mélanges à proportion variable d'eaux anciennes (inférieur à 1950) et d'eaux relativement récentes (supérieur à 2002).

En plus de ces facteurs, les types de sols et de matériaux géologiques sont considérés. En effet, le devenir et le transfert des phytosanitaires est largement tributaire de paramètres tels que la teneur en matière organique ou en argiles, la structure du sol, etc. Ainsi, une quarantaine de fosses pédologiques ont été réalisées au printemps 2009 afin d'obtenir une vision plus précise des sols et de la zone non saturée à l'échelle de la plaine.

Conclusions préliminaires

Les premières mesures de produits phytosanitaires et produits de dégradation effectuées à l'échelle de la plaine illustrent clairement le problème posé par les produits de dégradation dans la contamination des eaux souterraines. Dans le cas présent, il s'avère plus important que celui des molécules mères, à la fois pour l'atrazine et le métolachlore, un de ses produits de substitution possible à l'atrazine depuis son interdiction d'usage en 2003. Les teneurs les plus importantes, en moyenne, rencontrées sur le secteur sont liées à l'usage du métolachlore. L'interdiction d'usage depuis fin 2003 de l'atrazine peut expliquer cette contamination moins importante, comparée à celle liée au métolachlore. Il convient toutefois de noter que l'atrazine et ses dérivés sont toujours détectés 4 années après la dernière application. Ce résultat a été observé par ailleurs (Baran *et al.*, 2007 ; 2008). Il suggère un temps de renouvellement de la nappe (au moins localement) plus important que 4 années, ce qui semble cohérent avec les premières datations effectuées sur la zone, l'existence d'un stock d'atrazine et/ou de dérivés dans le sol et/ou la zone non saturée et qui est remobilisé.

La présence des chloroacétanilides (métolachlore, alachlore, acétochlore) dans les eaux souterraines et notamment de leurs produits de dégradation est avérée dans les aquifères en Amérique du Nord où ces molécules sont largement utilisées depuis de nombreuses années (Barbash *et al.*, 2001, Kolpin *et al.*, 1998, 2004). Toutefois en France, ces produits de dégradation ne sont pas recherchés systématiquement.

Les tests ELISA, bien que non totalement spéci-

fiques, permettent de souligner l'importance de la contamination par « l'atrazine » qui n'est plus utilisée et par le « métolachlore » (actuellement remplacé par le S-métolachlore) puisque 22 à 25 % des points d'eau analysés sont contaminés à des teneurs supérieures à 0,1 µg/l (limite de quantification des tests Elisa atrazine et métolachlore). La répartition spatiale de la contamination semble un peu différente entre atrazine et métolachlore. Ainsi la partie amont du bassin n'apparaît pas contaminée par l'atrazine alors qu'elle l'est pour le métolachlore. À l'inverse la partie plus aval du bassin est impactée par l'atrazine alors qu'elle semble l'être dans une moindre mesure par le métolachlore. Pour les 2 molécules, les alluvions de basses terrasses apparaissent comme un secteur de contamination assez généralisée.

Seule une approche pluridisciplinaire (pédologie, agronomie, hydrogéologie, études spécifiques des processus gouvernant le devenir des phytosanitaires, chimie, géochimie...) permettra de comprendre la variabilité spatiale de la contamination et d'en identifier les facteurs clés. Cette identification est une étape préalable à la mise en œuvre de solutions correctrices destinées à réduire la contamination de la nappe par les produits phytosanitaires.

Bibliographie

- Baran N., Lepiller M., Mouvet C., 2008 : Agricultural diffuse pollution in a chalk aquifer (Trois Fontaines, France): influence of pesticide properties and hydrodynamic constraints. *Journal of Hydrology*, 358, 56-69.
- Baran N., Mouvet C., Négrel P., 2007 : Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brévilles, France). *Environmental Pollution*, 148, 729-738.
- Barbash, J.E., G.P. Thelin, D.W. Kolpin, R.J. Gilliom, 2001 : Major herbicides in ground water: Results from the national water-quality assessment. *Journal of Environmental Quality* 30, 831-845.
- Gourcy L., Baran N., Vittecoq B., Salquebre D., 2008 : Utilisation des outils CFC et SF6 pour la datation des eaux souterraines dans divers contextes hydrogéologiques français, "Géologues" 159, 30-39.
- Kolpin, D. W., Thurman, E. M., Linhart, S. M., 1998 : The environmental occurrence of herbicides: the importance of degradation in ground water. *Arch. Environ. Con. Tox.* 35, 385-390.
- Kolpin, D.W., Schnoebelen D.J., Thurman E.M., 2004 : Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. *Ground Water* 4, 601-608.
- Saplairoles M., Baran N., Gourcy L., Roques C., 2009 : Étude des transferts de solutés (nitrates et produits phytosanitaires) dans la plaine alluviale de l'Ariège et de l'Hers Vif - Année 1. BRGM/RP-56597-FR. Rapport d'avancement.