



Manuel du pôle RISQUE & ÉVALUATION DES RISQUES



Fonds européen de développement régional (FEDER)
Europäischer Fonds für regionale Entwicklung (EFRE)
Dépasser les frontières, projet après projet.
Der Oberrhein wächst zusammen: mit jedem Projekt.



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra



Kanton Basel-Stadt

3 Diagnostiquer et prédire les risques de pollution à l'échelle du bassin versant

SYLVAIN PAYRADEAU, GERHARD SCHÄFER, GWENAËL IMFELD, JÉRÉMY MASBOU

Abstract

In this chapter different methods for the characterization and prediction of risks from chemical pollutants at the catchment scale are described. For the special case of the pesticide pollutants, this approach focusses on the first steps of pesticides fate from the application on soils to the outlet of the system. Special attention is paid to evaluate and predict the amount of pesticides exported from this system, which could potentially threaten ecosystems and human water supplies.

3.1 Introduction – Risques associés à l'eau (sécheresse, inondation, pollution)

L'objectif de ce chapitre est de donner les principales étapes nécessaires au diagnostic et à la prédiction du risque de pollution chimique à l'échelle du bassin versant.

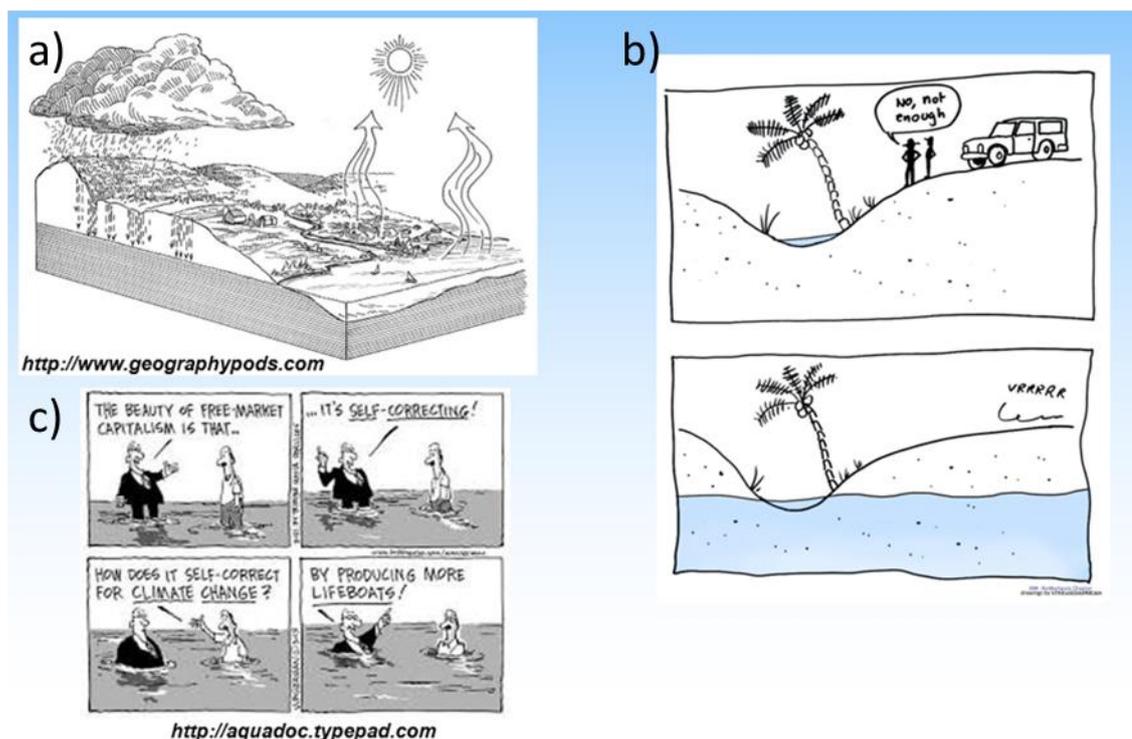


Figure 3-1 : Importance de la compréhension globale du cycle de l'eau, de ces extrêmes (sécheresse et crue)

3 Diagnostiquer et prédire les risques de pollution à l'échelle du bassin versant

Au-delà de cette thématique spécifique, les questions clés décrites dans ce chapitre sont généralisables à d'autres types de risques naturels : quelles échelles d'observations spatiales et temporelles ? , quels processus en jeu ? , quels outils de diagnostic pour quels types d'acteurs ?

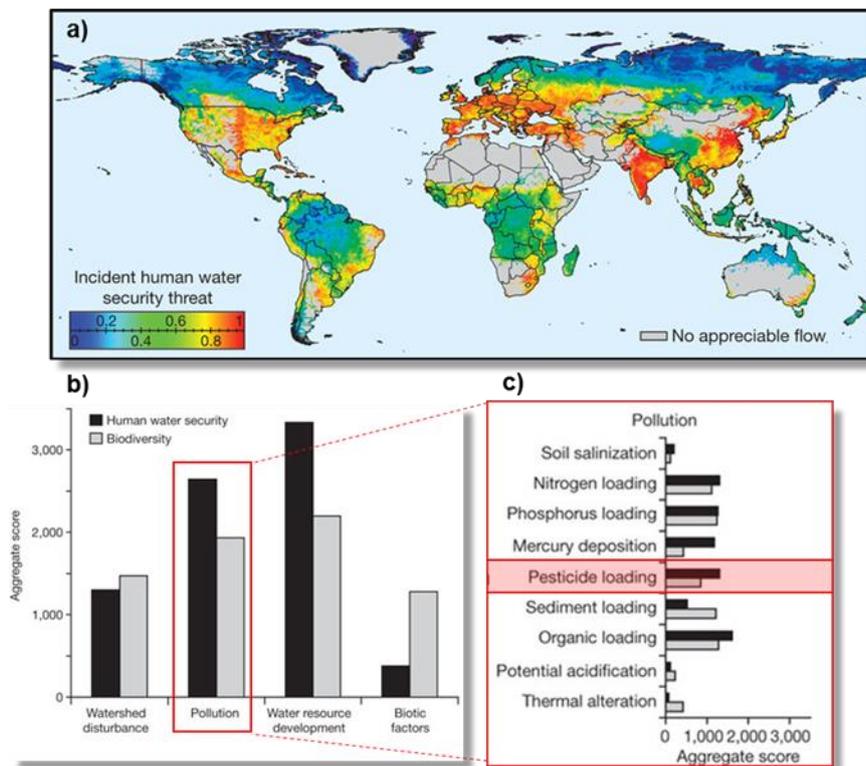


Figure 3-2 : Variabilité à l'échelle mondiale de la menace concernant l'accès à l'eau du point de vue consommation humaine évaluée au travers d'un indicateur de risque (a), facteurs déclassant cet indicateur (b) et hiérarchisation des polluants (c) (d'après (Vörösmarty et al., 2010))

En premier lieu, la compréhension du cycle de l'eau (figure 3-1a and 3-1b) et l'estimation de ses différents termes (i.e. précipitation sous forme de pluie et de neige, transpiration de la végétation, évaporation depuis les sols et les surfaces en eau, restitution au cours d'eau par ruissellement ou par écoulements de sub-surface ou souterrain) constitue un prérequis pour l'analyse des risques liés aux pénuries, aux excès d'eau (Gouldby et al., 2008), aux transferts de pollution (Flury, 1996) ou aux maladies associées à l'eau (Fewtrell et al., 2005).

De nombreux travaux permettent actuellement d'appréhender l'impact des changements globaux sur le cycle de l'eau qu'ils soient climatiques (Milly et al., 2002), comme illustrés sur la figure 1c, liés à l'urbanisation des sols (Nirupama and Simonovic, 2007), ou par exemple à la déforestation (Bradshaw et al., 2007).

Par exemple, l'étude de Vörösmarty et al. (2010) permet d'apprécier la forte variabilité à l'échelle mondiale du risque d'altération de la qualité de l'eau utilisée pour la consommation humaine (figure 3-2a) et les facteurs explicatifs de ce risque (Figure 3-2b et 3-2c) (Vörösmarty et al., 2010). Ces facteurs sont respectivement (1) l'altération des zones situées en amont dénommées bassins versants par les hydrologues (traduis par watershed (US) ou catchment (UK)), notion qui sera précisée dans la section suivante, (2) la pollution, (3) l'augmentation des besoins en eau et (4) les facteurs biotiques (e.g. production de toxine par des algues). Plusieurs substances (azote, phosphore, métaux et pesticides) ou processus (salinisation, acidification) peuvent altérer la qualité de l'eau utilisée pour la consommation humaine (Figure 3-2c).

Parmi les risques associés à l'eau, ce chapitre va illustrer l'évaluation d'un risque en géoscience au travers de l'exemple du risque de pollution chimique à l'échelle du bassin versant en associant de façon inédite des étapes de caractérisation du risque et les outils et modèle d'évaluation de ce risque.

3.2 Etapes pour la caractérisation du risque de pollution chimique des cours d'eaux et la conceptualisation

3.2.1 Appréhender le risque de transport de contaminants vers l'écosystème aquatique

Comme illustrée dans la figure 3-3 adaptée de l'ouvrage édité à l'occasion de l'EGU (European Geosciences Union) 2015 et le l'article de Blösch et Sivapalan (1995), la perception d'un phénomène peut se faire depuis l'échelle du microorganisme jusqu'à l'échelle d'observation de la terre (Blöschl and Sivapalan, 1995). L'analyse du risque de transport d'un contaminant (illustré par le glyphosate et le DDT sur la figure 3-3) peut ainsi se faire depuis quelques mg de sol (de Jonge and de Jonge, 1999) jusqu'à une cartographie mondiale (Stephenson and Harris, 2016).

Toutes analyses du risque impliquent d'en définir le périmètre spatial. En géoscience et dans le cas des contaminants, ce périmètre dépend des processus de transport. Pour un contaminant volatil qui est entraîné dans l'atmosphère, il sera

3 Diagnostiquer et prédire les risques de pollution à l'échelle du bassin versant

nécessaire d'étudier la rose des vents pour déterminer les zones de déposition (Filipy et al., 2006). Pour un contaminant soluble, il faudra s'intéresser aux limites des bassins versants, notion qui sera illustrée dans la section suivante. La figure 3-4 illustre trois échelles d'analyse du risque de contamination des rivières par les pesticides (depuis les grands fleuves européens à gauche, les fleuves et rivières française, au milieu et les rivières de l'Agence de l'Eau Rhin Meuse dans l'Est de la France, à droite).

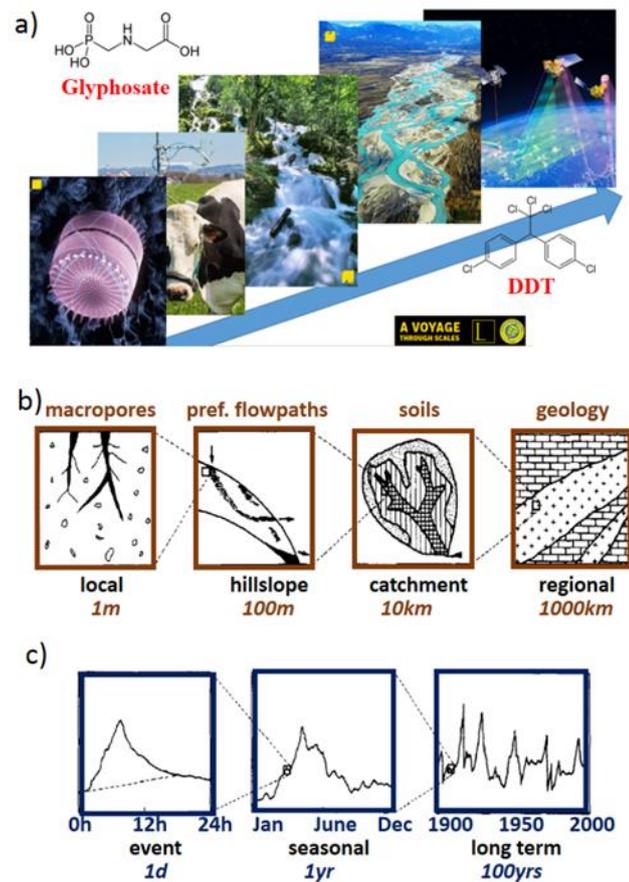


Figure 3-3 : Les différentes échelles d'espace (a, b) et de temps (c) de la perception de la réactivité des pesticides et de leur export vers les eaux de surface et souterraines (Adaptée de (Blöschl and Sivapalan, 1995; Blöschl et al., 2015))

L'analyse des risques de transport de contaminants et la conception d'outil de diagnostic impliquent souvent d'étudier les processus à l'origine du transport de ces contaminants. La figure 3-5 illustre les dispositifs de mesure que l'on peut déployer pour quantifier les masses de contaminants qui vont atteindre une nappe

3 Diagnostiquer et prédire les risques de pollution à l'échelle du bassin versant

souterraine par exemple. De véritables laboratoires de terrain (ou lysimètre) peuvent être installés pendant plusieurs années pour mesurer les masses de contaminants qui quittent une parcelle agricole, ou une zone industrielle (figure 3-5, à gauche). Des dispositifs plus légers comme des plaques lysimétriques (figure 3-5, à droite) peuvent être mises en place pour intercepter l'eau d'infiltration et avoir une évaluation des concentrations sous une culture par exemple.

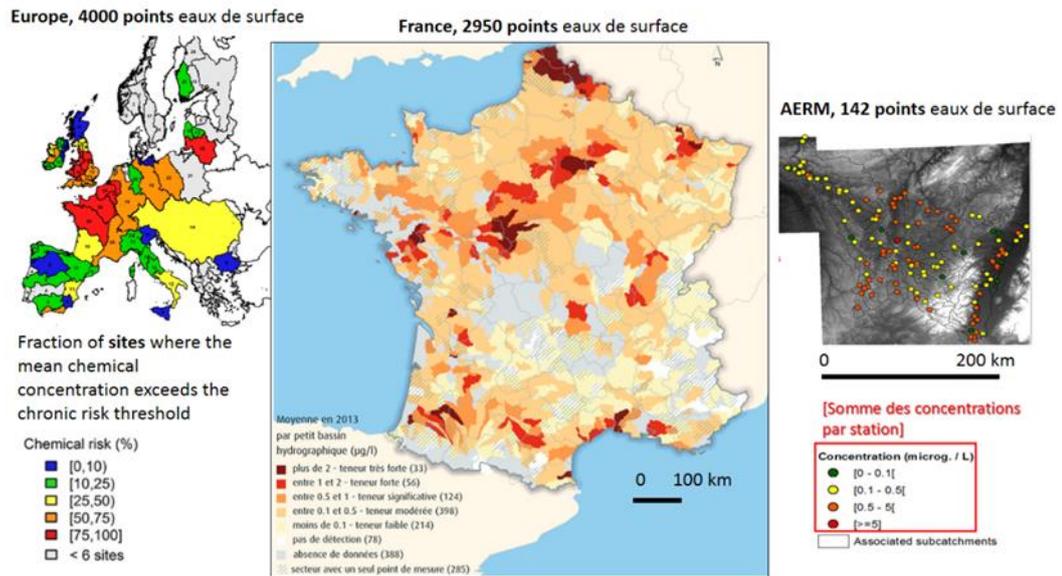


Figure 3-4 : Illustrations des différentes échelles de perceptions de la contamination des eaux de surface par les pesticides : échelle européenne (d'après (Malaj et al., 2014) à gauche), échelle des masses d'eau françaises ((CGDD, 2015), au milieu), et échelle du réseau hydrographique de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (d'après (Massara, 2014) à droite).

Si l'on s'intéresse non pas aux écoulements souterrains mais au transport de contaminants en rivière, l'information clé sera la mesure des débits (volume par unité de temps, classiquement $m^3 s^{-1}$ ou $L s^{-1}$). Là encore selon l'échelle spatiale de la

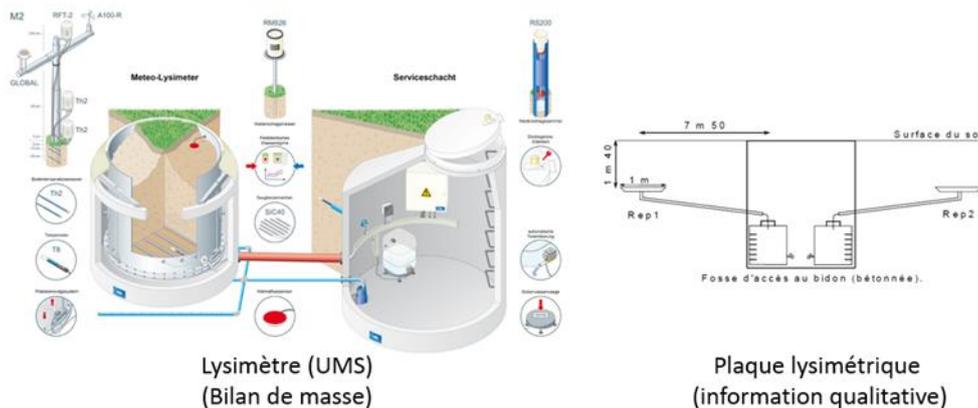


Figure 3-5 : Echelle lysimétrique (Lysimètre et plaque lysimétrique) pour quantifier les flux verticaux d'eau et les flux associés de pesticides (d'après (Dairon, 2015))

contamination (figure 3-6 de gauche à droite de la parcelle, aux petits bassins versants de quelques hectares à quelques centaines de km²), des appareils de mesure peuvent être déployés.

Les risques de transport de contaminants peuvent également être étudiés à plusieurs échelles temporelles, de quelques minutes durant une averse jusqu'à des échelles pluri-annuelles, afin de mesurer une diminution ou augmentation des flux de polluants (voir Partie 3.2.5).

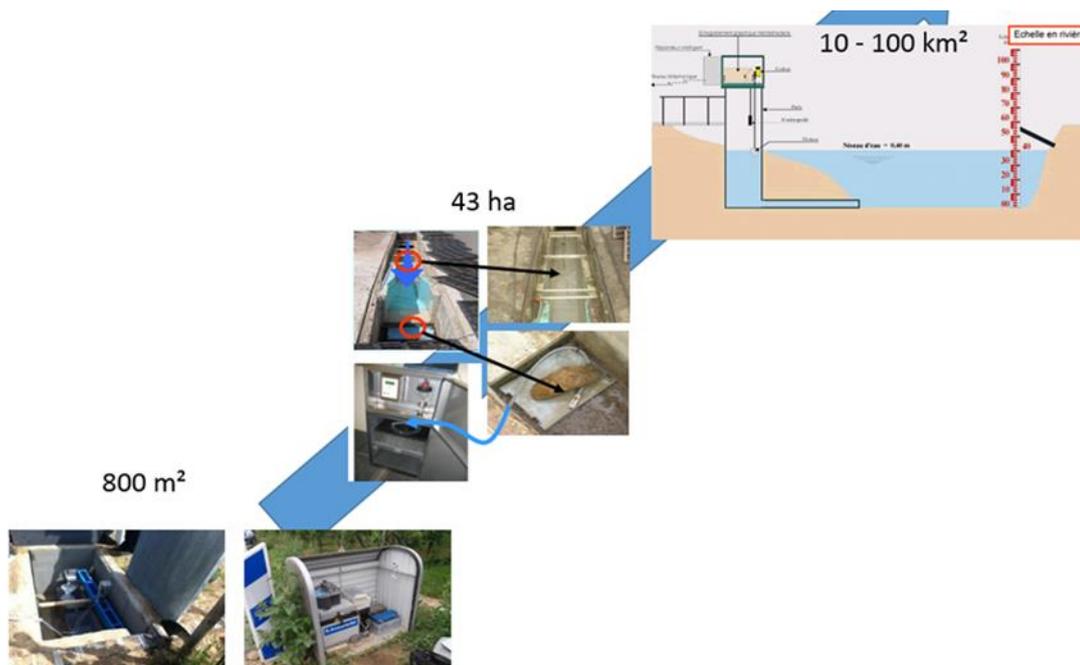


Figure 3-6 : Illustration des échelles de mesure du ruissellement et des flux associés de pesticides depuis a) la parcelle expérimentale (avec des canaux venturi adaptés à la mesure de débits de 0.12 à 12 l/s, couplés à des préleveurs automatiques), à b) l'exutoire de bassins expérimentaux (qq ha à qq km² (canal venturi de quelques centaines de m³ h⁻¹, couplé à un débitmètre et un préleveur automatique), c) jusqu'aux bassins versants de quelques à 100 aines de km² (échelle de gestion de la ressource en eau via les SAGE et SDAGE en contexte français) (avec une mesure de la hauteur d'eau (de type flotteur, capteur de pression, ultrason ou radar) associée à une courbe de tarage permettant de relier la hauteur d'eau à un débit).

3.2.2 Le bassin versant comme échelle privilégiée de diagnostic de l'exposition des masses d'eau aux pesticides

Le bassin versant est l'objet incontournable pour percevoir, diagnostiquer et gérer le risque de transport de contaminants lorsque celui-ci est soluble et peut être entraîné par infiltration vers les eaux souterraines ou par ruissellement vers les rivières et fleuves. En effet, les écoulements de surface ou souterrains générés sur un

bassin versant vont se concentrer d'amont en aval et modifier la qualité de l'eau que l'on peut mesurer à son exutoire. La figure 3-7 représente en rouge les limites de partage des eaux (ou limite de bassin versant) à l'intérieur desquelles les précipitations rejoindront le réseau de rivière en bleu. Un bassin versant est toujours défini par rapport à son exutoire (le triangle jaune sur la figure 3-

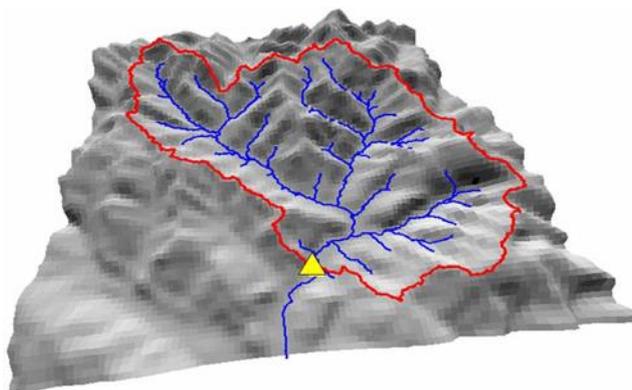


Figure 3-7: Limites topographiques (en rouge) d'un bassin versant en amont d'un exutoire donné (triangle jaune) avec son réseau hydrographique associé (en bleu).

7) qui définit l'endroit sur une rivière où l'on souhaite réaliser un diagnostic de l'exposition à une pollution. Ainsi, il y a autant de bassins versants du Rhin, qu'il y a d'exutoires que l'on souhaite étudier (le bassin versant du Rhin à Bâle, à Strasbourg, à Köln, etc.). L'analyse des risques de contamination devra se faire sur ce territoire délimité par les écoulements, si l'eau est le vecteur de la contamination. Les outils de diagnostic chercheront alors à caractériser les activités humaines à risque, les émissions associées, leurs devenir et potentiellement leurs impacts à l'échelle du bassin versant pour orienter les mesures de protection ou la gouvernance.

A retenir :

Un bassin versant est l'espace drainé par un cours d'eau et ses affluents. L'ensemble des eaux qui tombent dans cet espace convergent vers un même point de sortie appelé exutoire : cours d'eau, lac, mer, océan, etc...

Le tracé des limites de bassin versant (en rouge sur la figure 3-7) se fait à partir de la topographie de la zone d'étude. La topographie contrôle en effet les écoulements qui se font gravitairement du haut vers le bas ou, en utilisant le vocabulaire de l'hydrologue, de l'amont vers l'aval. Les données topographiques sont donc une des premières données à collecter pour entamer un diagnostic du risque de contamination des eaux mais plus largement pour les risques naturelles (avalanches, glissement de terrain, érosion, inondation, recul du trait de côte). Ces données peuvent être obtenues auprès des services cartographiques de chaque pays, ou gratuitement sur internet auprès de plusieurs fournisseurs comme la NASA. Il convient

Activité :

Extrayez manuellement les limites du bassin versant du Réal Collobrier (France), au niveau de l'exutoire correspondant aux coordonnées $X = 915.8$ km et $Y = 1811.5$ km à l'aide du tracé de la figure 3-8

d'être particulièrement vigilant à la qualité de ces données notamment en précision altitudinale. La donnée est-elle précise à 10 m près, au mètre ou à la dizaine de cm en altitude ? L'activité suivante vous permet de vérifier votre capacité à valoriser manuellement les informations topographiques pour définir votre zone d'étude des risques de transport de contaminants vers les eaux de surface ou souterraines.

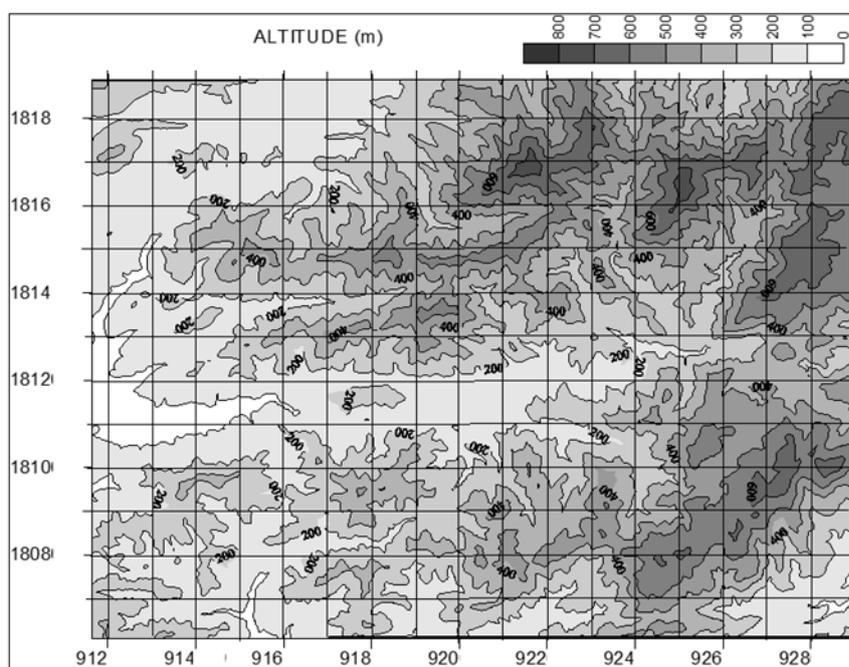


Figure 3-8 : Lignes de niveau de la zone géographique du Réal Collobrier (France).

Le tracé que vous venez de réaliser (correction disponible en annexe) donne une information en 2 dimensions (x et y) sur les limites du bassin versant. Cette délimitation permet de restreindre la zone d'étude et de quantifier précisément les apports (pluies) et exports (ruissellement, infiltration, évapotranspiration...) afin de faire des bilans de masses. Vis-à-vis du risque de transport de contaminants, le bassin versant doit être étudié en 3 dimensions pour considérer le rôle des différents horizons de sols sur la persistance et la mobilité de ces contaminants jusqu'aux eaux souterraines.

A savoir :

La Zone Critique désigne la pellicule la plus externe de la planète Terre, celle qui est le siège d'interactions chimiques entre l'air, l'eau et les roches. C'est un milieu poreux issu de la transformation des minéraux au contact de l'oxygène, du CO₂ et de l'eau à la surface de la Terre. Elle est le siège de la vie et l'habitat de l'espèce humaine. Elle est donc critique au sens physique du terme car c'est là que nous cultivons, c'est là que se forme et évolue la ressource en eau et en sol, et c'est là que nous stockons nos déchets.

La figure 3-9 illustre ainsi le concept de zone critique qui intègre cette vision en 3 dimensions depuis le sommet de la végétation jusqu'à la limite basse des eaux souterraines.

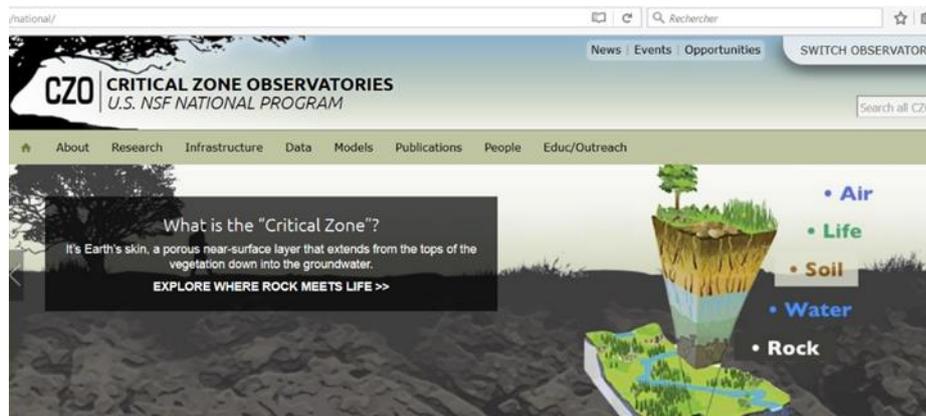


Figure 3-9 : Notion de zone critique (de la base des aquifères au sommet de la canopée) et réseau d'observation mondiale associé (à retrouver par exemple sur <http://criticalzone.org/boulder/>)

Si l'extraction manuelle d'un bassin versant est toujours possible, comme vous venez de le faire, la pratique actuelle dans les bureaux d'étude, collectivités et organismes de recherche consiste à utiliser des outils de type Systèmes d'Information Géographique (SIG) pour réaliser automatiquement cette extraction. La figure 3-10 illustre le concept (à gauche) et le résultat (à droite) d'une extraction automatique des limites de bassins versants. L'extraction automatique nécessite une représentation des altitudes sous forme de matrice (ou Modèle Numérique de Terrain ou MNT) qui couvre une portion du territoire avec plusieurs colonnes et lignes avec pour chaque pixel (le plus petit objet) une valeur moyenne de l'altitude. Ce pixel peut aller de quelques centaines de mètres de côté à quelques dizaines de centi-

mètres pour les MNT obtenus par technologie aéroportée LIDAR (laser detection and ranging).

Pour aller plus loin

Retrouver les vidéos complètes (en français) des techniques d'extraction manuelle et automatique des bassins versants sur le lien suivant et de l'importance du contexte géologique (karst) :

http://www.unit.eu/cours/engees/GEMeue2module1partie1/co/Publications_web.html

Les limites de bassin versant ainsi extraites correspondent au bassin dit « topographique ». Dans certains contextes géologiques, l'utilisation des reliefs ne suffit pas à déterminer la zone collectant les écoulements que l'on peut observer à l'exutoire d'une rivière. C'est par exemple le cas des zones karstiques typiques des massifs calcaires pour lesquels l'eau observée en un point d'une rivière peut provenir de zones éloignées en dehors des limites topographiques mais transitant dans le massif calcaire fracturé. On parle de bassin versant fonctionnel ou hydrogéologique. L'exercice suivant permet de diagnostiquer clairement une contribution additionnelle de zones karstiques connaissant la pluviométrie annuelle d'une part et la lame écoulée mesurée en rivière.

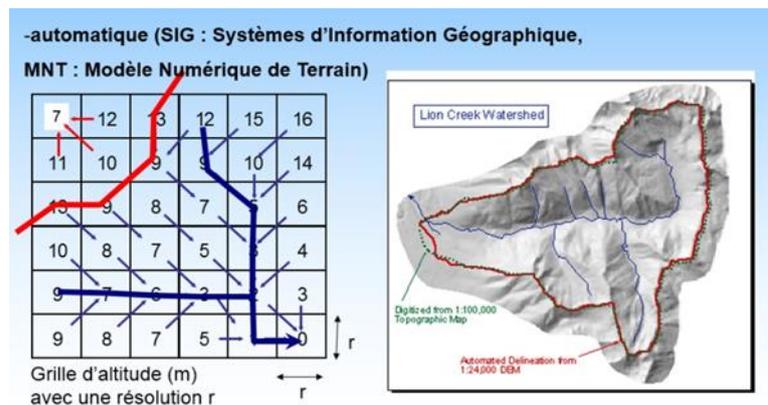


Figure 3-10 : Illustration du traitement automatique d'extraction des limites de bassins versants à l'aide d'algorithmes de calcul de directions d'écoulement sur la base de Modèle Numérique de Terrain (MNT) (à gauche, la ligne rouge correspond à la ligne de partage des écoulements délimitant deux bassins versants : un vers le nord ouest et un vers le sud est, à droite illustration de l'extraction des contours d'un bassin versant (Lefrancq et al., 2017b).

Exercice

Sur le bassin versant de la Sorgue (Vaucluse, France), calculez l'infiltration en mm nécessaire à produire le débit moyen annuel de la source ($18.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) si seul le bassin topographique (15 km^2) contribue. Le résultat de ce calcul aboutit à une lame d'eau annuelle de plusieurs milliers de mm, dépassant fortement la pluviométrie annuelle (estimée à 675 mm sur cette zone). Ce résultat démontre clairement que le bassin versant dans ce contexte karstique ne peut se résumer au bassin topographique.

Refaites le calcul avec le bassin versant hydrogéologique (2500 km^2 estimé grâce à une exploration du karst)

3.2.3 Présentation des micropolluants

3.2.3.1 Qu'est-ce qu'un micropolluant ?

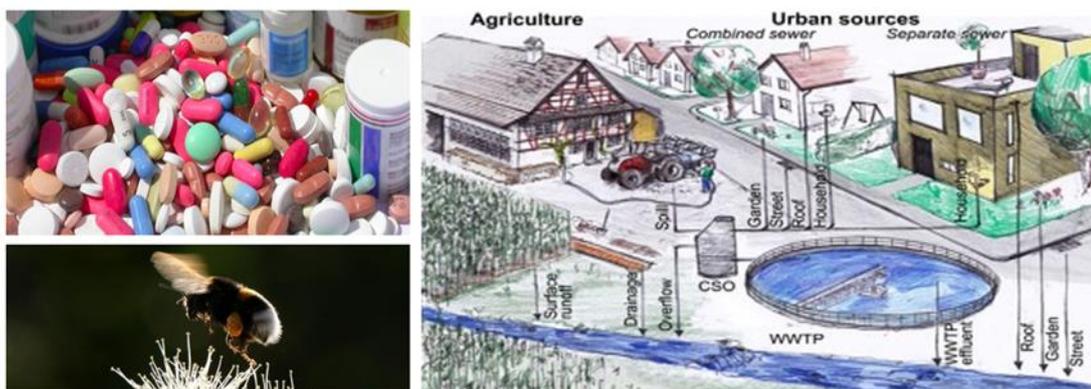
Un polluant est défini comme « une substance qui se trouve dans l'environnement au moins en partie à cause des activités de l'homme et qui a un effet délétère sur les organismes vivants » (Newman and Unger, 2003). Les micro-polluants (MP) sont des composés présents en traces (ng L^{-1} au $\mu\text{g L}^{-1}$) et qui se trouvent dans de petites quantités dans l'environnement. Il est avéré que des concentrations aussi faibles que quelques ng L^{-1} peuvent déjà avoir des effets sur la santé des organismes (Schwarzenbach et al., 2006). En dehors des MP artificielles, de très petites quantités de substances toxiques d'origine naturelle, telles que les phycotoxines (par exemple la nicotine), les mycotoxines et les pyréthrinés, sont présentes et peuvent aussi affecter les organismes.

A retenir :

« Un micropolluant est une substance (minérale, biologique, organique, radioactive...) polluante (et donc altéragène biologique, physique ou chimique) présente dans des concentrations très faibles dans l'eau (μg ou ng/L), dans l'air ou le sol, et qui peut avoir une action toxique ou écotoxique pour tout ou partie des organismes ou l'écosystème. »

3.2.3.2 Quels sont les principaux micropolluants détectés dans les eaux ?

Les principaux MP sont des composés synthétiques produits en très grand nombre via l'activité humaine (Figure 3-11). Environ 20 millions de produits chimiques synthétiques sont connus ; leur nombre augmente d'un million chaque année. Le nombre de produits chimiques de synthèse disponibles dans le commerce est estimé entre 50 000 et 100 000, il augmente d'environ 1 000 par an. En raison des sous-produits de fabrication (par exemple, les dioxines) et de la décomposition des produits et des métabolites, le nombre total de composés synthétiques dans l'environnement est beaucoup plus important (Nierenberg et al., 2011). La production annuelle mondiale de composés synthétiques s'élève à plus de 300 millions de tonnes (Schwarzenbach et al., 2003). Cependant, il manque une liste exhaustive des quantités de production, de l'utilisation, des émissions, des propriétés toxicologiques et des effets environnementaux de tous ces composés. Après leur libération « dans les égouts » et dans les rivières, beaucoup d'entre eux continuent d'exister en tant que MP. Même les MP qui ne sont pas persistants peuvent avoir des effets négatifs prolongés en raison de leur introduction continue dans l'environnement (Ellis and Hvitved-Jacobsen, 1996).



Source: EAWAG

Figure 3-11 : Illustration de la diversité des micropolluants utilisés quotidiennement, des cibles indirectement impactés (comme les insectes pollinisateurs, et la diversité des usages et types de rejets).

Les principaux produits chimiques synthétiques sont les composants de produits pharmaceutiques et les produits de soins personnels (produits de bain et de douche, désinfectants et insectifuges). Jusqu'à présent, environ 200 substances pharmaceutiques différentes ont été détectées dans les eaux de surface (Molander

et al., 2009). Dans une étude portant sur 20 services d'eau potable aux États-Unis, la moitié des eaux potables contenaient les antiépileptiques carbamazépine et dilantine, et le médicament anti-anxiolytique méprobamate (pg au ng) (Benotti et al., 2008). La présence de produits pharmaceutiques dans des échantillons d'eau potable a aussi été détectée en Europe (par exemple, (Adler et al., 2001)). Deux des MP les plus fréquemment détectés dans les eaux de surface appartiennent aux produits pharmaceutiques et de soins personnels - communément appelés PPSP : (1) ibuprofène - un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien qui est aussi la troisième drogue la plus populaire au monde en ce qui concerne les ventes et l'utilisation - (2) le triclosan - un désinfectant antimicrobien utilisé dans une vaste gamme de produits de soins personnels, de produits d'entretien ménager et de plastique (Carr et al., 2011).

Issus de l'agriculture, les pesticides ou produits phytosanitaires représentent une part importante des micropolluants. Plus de deux millions de tonnes de pesticides par an sont utilisées dans le monde (Grube et al., 2011) ; ils comprennent 900 ingrédients actifs dans 40 000 préparations commerciales. L'Environmental Protection Agency (EPA) estime que l'utilisation des pesticides a doublé entre 1960 et 1980 (<http://www.answers.com/topic/pesticide>). Les molécules commercialisées évoluent, pour contourner les résistances (des insectes, champignons ou végétaux) ou pour remplacer des produits interdits en raison de leur toxicité. Les pesticides pénètrent dans les cours d'eau principalement par des écoulements diffus, mais des pics de concentration dans les cours d'eau dus au nettoyage du matériel d'application dans les fermes ont également été signalés. Les pesticides dans les eaux de surface présentent généralement des concentrations $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$. Les pesticides courants sont les herbicides glyphosate, alachlor et atrazine, le fongicide vinclozoline, l'insecticide DDT et le biocide TBT. La plupart des pays (y compris l'Inde, la Chine, la Malaisie, etc.) ont une législation interdisant certains pesticides ; d'autres pesticides sont limités, par exemple le DDT ne peut être appliqué que pour lutter contre le paludisme en Inde.

Un certain nombre de MP sont des produits chimiques industriels, par exemple des ignifugeants (bromodiphényléthers), des surfactants (nonylphénol), des tensioactifs fluorés dans des revêtements (PFOS), des antioxydants (butylhydroxyanisol),

des plastifiants (phtalates), des inhibiteurs de corrosion (benzotriazole), ou des produits d'incinération (dioxine). On les trouve encore presque partout dans l'environnement. Les concentrations typiques de MP industriels dans les eaux de surface sont inférieures à $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Les métaux lourds sont aussi parfois classés en tant que PM, bien qu'ils puissent être présents en très grande quantité sur des sites, tels que les zones minières. On les trouve dans les eaux de surface dans la plage du $\mu\text{g L}^{-1}$.

Enfin, les accidents contribuent également de façon importante à la présence de MP ainsi que de macropolluants dans les eaux de surface. L'explosion de la plateforme Deepwater Horizon en 2010 présente un exemple des risques et des effets potentiels des accidents. On estime que 500 000 tonnes de pétrole brut ont été rejetées dans le golfe du Mexique à la suite de cet accident (<http://www.zeit.de/news-nt/2010/7/16/iptc-bdt-20100716-42825600522xml>). La combustion du pétrole brut a entraîné une contamination par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau. De plus, les surfactants utilisés pour atténuer les effets de la marée noire ont été classés comme toxiques. Les événements récents - à savoir le séisme et le tsunami au Japon - constituent un autre exemple du risque et des effets potentiels des accidents. Au cours des six premiers jours de l'accident à la centrale nucléaire de Fukushima, en même temps qu'une grande quantité d'eau radioactive, un cocktail de produits chimiques toxiques de composition et de quantité inconnues a été libéré dans l'environnement.

Les informations sur l'utilisation et la présence de MPs émergents dans les systèmes aquatiques tels que les nanoparticules, les médicaments biosimilaires (par exemple l'insuline humaine) ou les nutraceutiques (par exemple huperzine - un complément alimentaire bioactif) manquent dans une large mesure. Bien que les émissions de certains produits toxiques soient en déclin en raison des réglementations, des interdictions et des substituts, une population mondiale croissante crée une demande croissante de produits de soins personnels, de produits industriels et d'aliments issus de l'agriculture intensive.

3.2.3.3 Focus sur les pesticides

Selon la FAO (1989), un pesticide est une substance ou un mélange de substances destinées à prévenir, détruire ou contrôler tout organisme nuisible, y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales, les espèces non désirées de plantes ou d'animaux nuisibles ou gênants pour la production, la transformation, le stockage ou la commercialisation d'aliments, de produits agricoles, de bois et de produits ligneux ou d'aliments pour animaux, ou qui peuvent être administrés aux animaux pour lutter contre les insectes, arachnides ou autres organismes nuisibles dans ou sur leur corps. Le terme comprend les produits chimiques utilisés comme régulateurs de croissance, défoliants ou agents de prévention de la chute prématurée des fruits et substances appliquées aux cultures avant ou après la récolte pour éviter toute détérioration pendant le stockage ou le transport. La définition ci-dessus implique que les pesticides sont des agents chimiques toxiques qui sont délibérément rejetés dans l'environnement pour lutter contre les parasites des cultures et les vecteurs de maladies.

A savoir :

On distingue les pesticides de synthèse (molécules organiques contenant du carbone) et inorganiques (sans carbone autre que sous forme autre que carbonate ou cyanure). Parmi les molécules de pesticide, une distinction est faite entre pesticides de synthèse (développés en laboratoire et produits en usine), pesticides naturels (d'origine animale, végétale ou microbienne) et micro-organismes. Les pesticides inorganiques sont des dérivés d'éléments minéraux (exemple : sulfate de cuivre).

Le contexte historique de l'utilisation des pesticides dans l'agriculture remonte au début de l'agriculture elle-même (Figure 3-12) et s'est accentué avec le temps en raison de l'augmentation de la population de ravageurs parallèlement à la baisse de la fertilité des sols. Cependant, l'utilisation des pesticides modernes dans l'agriculture et la santé publique remonte au 19^{ème} siècle. La première génération de pesticides impliquait l'utilisation de composés hautement toxiques, de l'arsenic (arséniate de calcium et arséniate de plomb) et d'un cyanure d'hydrogène en 1860 pour lutter contre ces ravageurs tels que les champignons, les insectes et les bactéries. D'autres composés comprenaient la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre, chaux et eau) et du soufre. Leur utilisation a été très diminuée en raison de leur toxicité et de leur relative inefficacité. Une seconde génération de pesticides est

3 Diagnostiquer et prédire les risques de pollution à l'échelle du bassin versant

apparue ensuite avec l'utilisation de composés organiques synthétiques. Le premier pesticide organique synthétique important fut le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) synthétisé par un scientifique allemand Ziedler en 1873 et son effet insecticide découvert par un chimiste suisse Paul Muller en 1939. À ses débuts, le DDT fut salué comme un miracle parce que de son activité à large spectre, sa persistance, son insolubilité, son faible coût et sa facilité d'application. Depuis, de nombreuses nouvelles molécules sortent chaque année et les molécules commercialisées évoluent vers des formes de plus en plus complexes.

Essayer de répondre à ces questions est primordial pour une meilleure évaluation du risque associé à la présence de ces molécules dans l'environnement.



Figure 3-12 : Héritage historique de l'utilisation des pesticides (d'après Wiegert et Imfeld).

Questions :

Une fois appliqués et introduits dans l'environnement, quel est le devenir de ces molécules ? Quels sont les processus et mécanismes de transport qu'ils subissent ?

Comment sont-ils dégradés et quels sont les produits de dégradation ?

3.2.4 Les premières étapes dans l'évaluation du risque

L'évaluation du risque chimique lié à l'introduction d'un polluant dans à l'échelle du bassin versant nécessite plusieurs étapes d'investigation.

- Caractérisation de la source
- Evaluation de la mobilité des polluants
- Evaluation de la réactivité/dégradation des polluants

3.2.4.1 Caractérisation de la source

La première étape dans l'évaluation du risque associé à un polluant est la caractérisation de la source de pollution. L'entrée dans l'environnement de micropolluants peut se faire de façon ponctuelle et de façon diffuse (Figure 3-13). Les différences et implications liées à ces deux formes d'entrées sont discutées dans ce chapitre.

3.2.4.1.1 Sources ponctuelles

Les rejets des usines de traitement des eaux usées et de l'industrie (Figure 3-14) peuvent provoquer une pollution par les substances consommatrices d'oxygène, les nutriments et les micropolluants.

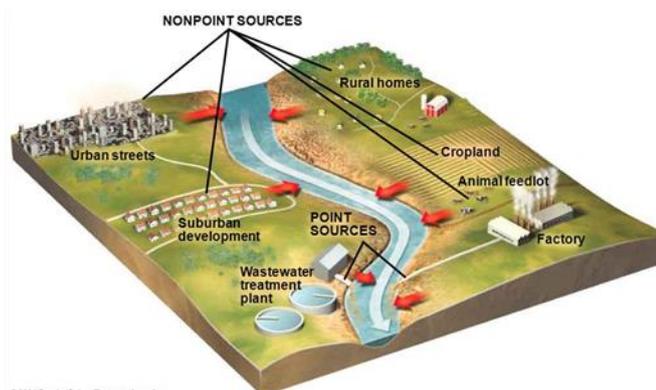


Figure 3-13 : Représentation des deux principales sources de pollutions.

Les impacts négatifs dépendent très fortement de la mesure dans laquelle (le cas échéant) de tels rejets sont traités avant d'atteindre les cours d'eau.

A savoir :

« Les sources ponctuelles, telles que les rejets provenant du traitement des eaux usées urbaines, de l'industrie et des piscicultures sont définies comme des emplacements fixes ou des installations fixes à partir desquelles les polluants sont rejetés. Elles incluent aussi les événements accidentels »



Figure 3-14 : Usine de traitement d'eau (d'après European Environment Agency).

En général, les rejets de polluants provenant de sources ponctuelles ont considérablement diminué au cours des 30 dernières années. Les changements sont principalement dus à l'amélioration de la purification des eaux usées urbaines et à la réduction des rejets industriels.

3.2.4.1.2 Sources diffuses

De par sa nature même, la gestion de la pollution diffuse est complexe et nécessite une analyse et une compréhension minutieuses de divers processus naturels et anthropiques. Les pratiques agricoles modernes mènent souvent à des niveaux élevés d'engrais et de fumier ; conduisant à des excédents de nutriments élevés (par exemple, azote et phosphore) qui sont transférés aux masses d'eau à travers divers processus diffus. Cependant, les concentrations excessives d'éléments nutritifs dans les plans d'eau provoquent des effets néfastes en favorisant l'eutrophisation, avec une perte associée d'espèces végétales et animales. Dans les eaux riches en nutriments et suffisamment ensoleillées, les algues vertes peuvent couvrir les des cours d'eau et un appauvrissement en oxygène et l'introduction de toxines ou d'autres composés produits par les plantes peuvent également en résulter.

Les pesticides utilisés en agriculture (Figure 3-15) sont transportés à la fois dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Non seulement ils menacent la santé de la faune et de la flore humaine, mais le ruissellement excessif des sédiments provenant des terres agricoles entraîne des eaux troubles et le colmatage des

A savoir :

« La pollution diffuse peut être causée par une variété d'activités qui n'ont pas de point de décharge spécifique. L'agriculture est une source clé de pollution diffuse, mais les terres urbaines, la foresterie, les dépôts atmosphériques et les habitations rurales peuvent également être des sources importantes. »

frayères. Cela entraîne la perte d'habitats aquatiques. Les pathogènes microbiens provenant des fèces d'animaux peuvent constituer un risque important pour la santé publique et animale, de même que les antibiotiques utilisés dans les traitements vétérinaires. Les impacts négatifs de



Figure 3-15 : Application de pesticides sur un champ : exemple typique d'une pollution diffuse.

tous ces polluants agricoles sont exacerbés par l'utilisation de l'eau pour l'agriculture (principalement l'irrigation) ; l'effet net est d'augmenter la concentration de polluants dans les masses d'eau. La présence de nutriments, de pesticides, de sédiments et de microbes fécaux dans les plans d'eau entraîne également des coûts de traitement de l'eau lorsque des prélèvements sont effectués pour l'approvisionnement en eau potable.

Dans les zones urbaines, où le ruissellement de surface n'est pas relié aux ouvrages de traitement, les polluants déposés sur des surfaces imperméables (par exemple les routes ou les trottoirs) sont entraînés dans les eaux de surface avoisinantes.

Pour aller plus loin :

Le registre européen des rejets et transferts de polluants (E-PRTR) est le registre européen qui fournit des données environnementales facilement accessibles provenant des installations industrielles des États membres de l'Union européenne ainsi qu'en Islande, au Liechtenstein, en Norvège, en Serbie et en Suisse. Il a remplacé et amélioré le précédent registre européen des émissions de polluants (EPER). Le nouveau registre contient des données rapportées chaque année par plus de 30 000 installations industrielles couvrant 65 activités économiques en Europe. Pour chaque installation, des informations sont fournies sur les quantités de rejets de polluants dans l'air, l'eau et le sol ainsi que sur les transferts de déchets et de polluants dans les eaux usées d'une liste de 91 polluants clés : métaux lourds, pesticides, gaz à effet de serre et dioxines pour les années 2007 et suivantes. Certaines informations sur les rejets provenant de sources diffuses sont également disponibles et

seront progressivement améliorées.

Le registre contribue à la transparence et à la participation du public à la prise de décision en matière d'environnement. Il met en œuvre pour la Communauté européenne le Protocole PRTR CEE-ONU (Commission économique des Nations Unies pour l'Europe) à la Convention d'Aarhus sur l'accès à l'information, la participation du public au processus décisionnel et l'accès à la justice en matière d'environnement.

<http://prtr.ec.europa.eu/#/home>

3.2.4.2 Evaluation de la mobilité des micropolluants

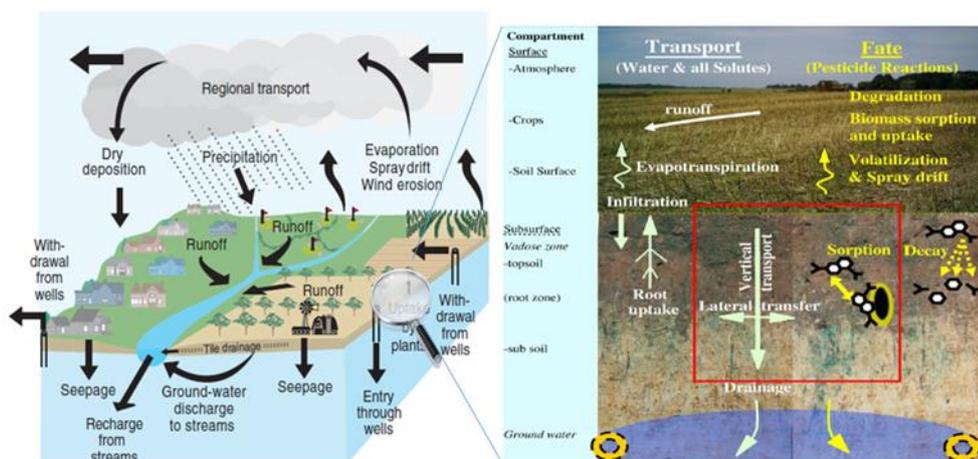


Figure 3-16 : Illustration des voies de transfert (à gauche, (Barbash, 2014)) et des processus affectant leur devenir dans la couche superficielle des sols agricoles (Köhne et al., 2009)

Evaluer la mobilité des micropolluants à partir de leur introduction dans l'environnement est primordial pour l'évaluation du risque associé.

Les propriétés physiques et chimiques peuvent être utilisées pour identifier *a priori* le comportement potentiel d'un produit chimique dans l'environnement et évaluer le risque associé (Figure 3-16). Les principales propriétés physico-chimiques à signaler dans une demande d'homologation et d'autres évaluations des risques pertinentes effectuées à la « Environmental Fate and Effects Division (EFED) » comprennent : la masse moléculaire, la densité, la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, coefficient de partage n-octanol-eau (K_{ow}), la constante de la loi de Henry, et la constante de dissociation dans l'eau (pK_a ou pK_b). D'autres propriétés sont pertinentes mais non indispensables incluent : le coefficient de partage air-eau

(K_{AW}), le coefficient de partage n-octanol-air (K_{OA}), et l'absorption de la lumière UV / visible (Figure 3-17).

3.2.4.2.1 Volatilisation

Plusieurs paramètres peuvent être utilisés où calculer afin d'estimer la volatilisation d'un micropolluant suite à son application.

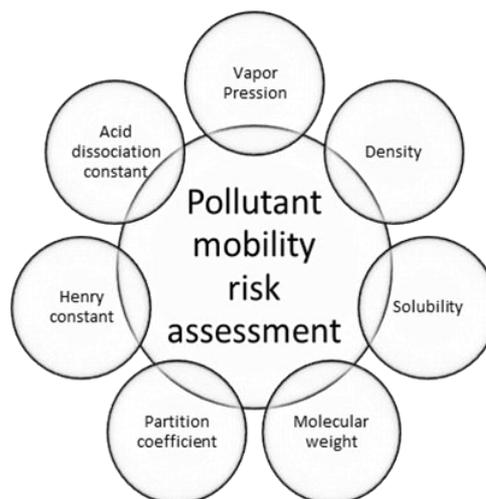


Figure 3-17 : Principaux paramètres pris en compte pour l'évaluation du risque lié à la mobilité des micropolluants. D'après (EPA, 2009).

Poids moléculaire et forme

Le poids moléculaire d'un pesticide est une propriété inhérente qui distingue un pesticide de l'autre à l'exception des pesticides stéréoisomères qui partagent des poids moléculaires similaires ne différant que par les orientations spatiales.

Les pesticides en présents en phases gazeuse ont par exemple souvent un poids moléculaire inférieur à 100 g mol^{-1} . Cependant, il devient très difficile de prédire l'état et la forme de molécules complexes ayant un poids moléculaire sensiblement supérieur à 500 g mol^{-1} .

Pression de vapeur (VP)

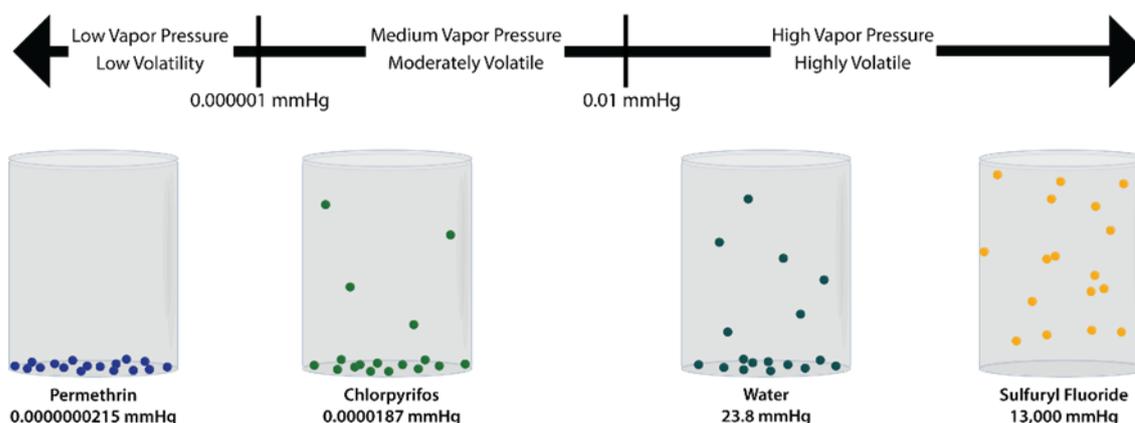


Figure 3-18 : Exemple de pressions de vapeur pour différents pesticides. Crédit : National Pesticide Information Center (<http://npic.orst.edu/>).

La pression de vapeur est la tendance d'un pesticide à « s'évaporer ». En d'autres termes, pour passer d'un solide ou d'un liquide à une vapeur. En général, les pesticides à faible pression de vapeur sont moins susceptibles de se transformer en va-

peur et de se répandre dans l'air. Vous verrez généralement la pression de vapeur mesurée en torr ou en millimètres de mercure (mmHg) à 25 ° C (77 ° F).

Pourquoi la pression de vapeur d'un pesticide est-elle importante ?

Ce paramètre peut nous aider à prédire :

- Le déplacement du pesticide après application
- En combien de temps le pesticide peut rester dans l'eau, sur les plantes et dans le sol
- La quantité de pesticide qui va être volatilisée
- Le risque de respirer le pesticide (les pesticides qui se volatilisent rapidement et facilement peuvent augmenter ce risque)

La constante de Henry

La constante de la loi de Henry est une mesure de la concentration d'un produit chimique dans l'air en fonction de sa concentration dans l'eau. Il exprime la tendance d'un matériau à se volatiliser d'une solution aqueuse à l'air. Il est parfois mesuré, mais plus généralement calculé à l'aide de l'équation :

$$\frac{C_{water}}{C_{air}} = \left(\frac{S \times T \times 82.08 \times 760}{P \times GMW \times 10^6} \right)$$

C_{water}= concentration du composé dans l'eau (µg mL⁻¹)
 C_{air}= concentration du composé dans l'air (µg mL⁻¹)
 S= solubilité du composé (µg mL⁻¹)
 T= Température absolue (°K=°C+273.15)
 82.08= Constante gaz, R, [mL x atm]/(°K x mol)]
 760= mm atm⁻¹
 P= pression de vapeur [Torr] du composé
 GMW= Masse molaire du composé (g mol⁻¹)

Une fois calculé, il est possible d'estimer la volatilité d'un micropolluant d'après la table de classification ci-dessous.

Table 3-1 : Classification de volatilisation à partir d'une surface d'eau basée sur C_{water}/C_{air}

C _{water} /C _{air}	Volatility Class
<10 ²	Rapidly lost from a water surface
10 ² -10 ³	Volatile from a water surface
10 ³ -10 ⁵	Slightly volatile from a water surface
>10 ⁵	Non-volatile

Volatilité à partir d'un sol humide

Enfin, une classification de la volatilité du sol humide est également disponible (OPPTS 835.6100) et est présentée dans le tableau 3-3 (US EPA, 2008). Cette classification tient compte de la sorption du composé dans le sol qui pourrait réduire

la volatilisation subséquente et repose sur un rapport de répartition entre le sol humide et l'air, tel qu'indiqué dans l'équation 5 (USEPA, 2008). Les classifications du tableau 3-3 supposent que le % de carbone organique, que le rapport en poids sol / eau (r) est de 6 et que le rapport eau du sol / volume d'air du sol est de 1.

$\frac{C_{water+soil}}{C_{air}} = \frac{C_{water}}{C_{air}} \left(\frac{1}{r} + K_d \right)$	<p>$C_{water+soil}$ est la concentration du composé dans un sol humide (w/w sur une base de poids sec)</p> <p>C_{water} est la concentration du composé dans l'eau (w/v)</p> <p>C_{air} est la concentration du composé dans l'air (w/v)</p> <p>r est le rapport (poids du sol)/(poids de l'eau),</p> <p>K_d est le coefficient de répartition sol-eau</p>
---	--

Sur la base de ce système de classification, la volatilisation des produits chimiques du sol en laboratoire ou sur le terrain est importante pour les produits chimiques ayant une valeur $C_{soil+eau} / C_{air} \leq 106$ (EPA, 2009). Pour ces produits chimiques, discutez de cette classification dans la discussion sur le devenir environnemental.

De nombreux produits chimiques qui sont prévus pour être non volatils (par exemple, ayant un très faible potentiel de volatilisation) sur la seule base de la pression de vapeur sont volatils ou semi-volatils sur le terrain ou subissent un transport à longue distance. Si les données de la littérature ouverte indiquent que la volatilisation ou le transport à longue distance est communément observé, incluez-le dans votre caractérisation du devenir dans l'environnement.

Table 3-2 : Classification de volatilisation à partir du sol basée sur $C_{water+soil}/C_{air}$.

$C_{water+soil}/C_{air}$	Volatility from moist soil^a
$< 1 \times 10^3$	Rapidly lost from a moist soil
$1 \times 10^3 - 1.5 \times 10^4$	Volatile from moist soil
$1.5 \times 10^4 - 1 \times 10^5$	Intermediately volatile from moist soil
$1 \times 10^5 - 2 \times 10^6$	Slightly volatile to non-volatile from moist soil
$> 2 \times 10^6$	Non-volatile from moist soil

^a 2% soil organic carbon, soil to soil water (w/w) = 6 and soil water to soil air (v/v) = 1

3.2.4.2.2 La sorption

La sorption est un processus majeur observé lorsqu'un polluant est mis en présence de deux phases solide et liquide. Limitant le déplacement et la disponibilité des polluants, le mécanisme de sorption est primordial dans l'évaluation de la mo-

bilité des polluants et donc du risque chimique. Plusieurs paramètres permettent d'estimer son influence.

Solubilité

La solubilité est une mesure de la facilité avec laquelle une substance donnée peut se dissoudre dans un solvant donné. Sauf indication contraire, l'unité de solubilité dans l'eau est donnée en ppm (parties par million), ce qui est le même que le milligramme par litre (mg L^{-1}). Les mesures de solubilité sont influencées par la température, le pH, la polarité de la substance, les liaisons hydrogènes, la taille moléculaire et la méthode utilisée. L'importance de la solubilité des pesticides dans l'environnement est telle qu'un pesticide très soluble dans l'eau aura tendance à ne pas s'accumuler dans le sol ou le biote en raison de sa forte nature polaire. Ceci suggère qu'il plutôt rester en phase aqueuse et potentiellement subir des processus d'hydrolyse qui est une réaction favorisée dans l'eau.

$$\text{Rappel : } 1 \text{ part per million} = 1 \text{ ppm} = \frac{1}{1 \text{ million}} = \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^6 \text{ mg}} = \frac{1 \text{ mg}}{1 \text{ kg}} = \frac{1 \text{ mg}}{1 \text{ L}}$$

Coefficient de partage

Le coefficient de partage est un rapport mesuré (à l'équilibre) de la masse dissoute d'une substance entre des phases égales de n-octanol et d'eau.

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentration in } n - \text{Octanol phase}}{\text{Concentration in Water phase}}$$

K_{ow} est un paramètre sans unité qui fournit un prédicteur utile des propriétés physiques pour la plupart des pesticides et autres substances organiques de poids moléculaire inférieur à 500. Les valeurs de K_{ow} pour les produits chimiques organiques peuvent être assez grandes, et par conséquent, elles sont souvent exprimées en $\text{Log } K_{ow}$. Pour les facteurs physiques généraux, K_{ow} augmentera lorsque les propriétés physiques suivantes augmenteront ; la surface spécifique moléculaire, le volume molaire, le poids moléculaire et la densité (Mailhot and Peters, 1988). Les pesticides polaires tendent à être plus solubles dans l'eau et vont donc présenter de faibles valeurs de K_{ow} .

Les substances ayant des valeurs élevées de $\log K_{ow}$ ont tendance à s'adsorber plus facilement à la matière organique dans les sols ou les sédiments en raison de leur faible affinité pour l'eau (voir K_d / K_{oc}). Les produits chimiques ayant des valeurs de $\log K_{ow}$ très élevées (c.-à-d. > 4,5) sont plus préoccupants, car ils peuvent avoir un potentiel de bio-concentration dans les organismes vivants.

Coefficients d'adsorptions du sol K_{oc} / K_d

L'adsorption des pesticides sur les sols et les sédiments est un facteur majeur qui détermine le devenir des pesticides dans l'environnement et leurs processus de dégradation éventuels. La plupart des pesticides sont non polaires et hydrophobes, ce qui signifie qu'ils ne sont pas très solubles dans l'eau. Les pesticides non polaires ont tendance à quitter l'eau pour les sols et les sédiments qui contiennent de la matière organique non polaires. Le K_d est appelé coefficient de sorption, il donne la quantité de pesticides adsorbés sur le sol par rapport à celle obtenue dans l'eau, sans tenir compte de la teneur en matière organique du sol. La valeur K_d est généralement un paramètre mesuré obtenu à partir d'expériences de laboratoire. Les valeurs de K_d varient énormément parce que la teneur en matière organique du sol n'est pas prise en compte dans l'équation. Le paramètre pertinent pour déterminer la capacité du sol à adsorber les pesticides est K_{oc} puisqu'il tient compte de la teneur en matière organique du sol. K_{oc} est le rapport (à l'équilibre) de la masse d'une substance, adsorbée sur une masse unitaire de sol, par rapport à la masse de la substance restant dans la solution aqueuse. K_{oc} est également un paramètre sans unité et sa valeur dépend de la teneur en matière organique du sol, de la polarité du produit chimique et du pH du sol.

$$K_d = \frac{\text{Concentration in soil}}{\text{Concentration in water}}$$
$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\% \text{ organic carbon}}$$

Une application des coefficients de distribution peut être effectuée afin d'estimer la vitesse d'un transport de contaminant dans un sol. L'estimation la plus prudente de la migration des contaminants dans le sol naturel consiste à supposer que le sol a peu ou pas de capacité à ralentir (retarder) le mouvement des contaminants. Ainsi pour une valeur de K_d de 0, le contaminant migrerait dans la direction et à la

même vitesse que l'eau. Une telle hypothèse peut en effet être appropriée pour certains contaminants comme le (K_d faibles), mais peut être trop conservatrice pour d'autres contaminants qui réagissent fortement avec les sols et peuvent migrer plusieurs centaines de fois plus lentement que l'eau. D'un autre côté, pour estimer les risques (et les coûts) associés aux différentes options lors de mise en place d'assainissement, la valeur K_d limite pour un contaminant sera une valeur maximale (c'est-à-dire maximisera le retard).

Table 3-3 : Classification de la mobilité à partir du K_{oc}

K_{oc}	Mobility class
0 – 50	Very High
50 – 150	High
150 – 500	Medium
500 – 2000	Low
2000 – 5000	Slight
> 5000	Immobile

Lixiviation

La lixiviation est un processus de mobilité de polluants très lié au mécanisme de sorption de polluants. Le potentiel de lixiviation peut être estimé par différentes caractéristiques physicochimiques, de transformation et de mobilité d'un produit chimique susceptible de lixivier dans des conditions de sol standard : solubilité dans l'eau > 30 mg / L ; K_d <5 et habituellement <1 ou 2 ; K_{oc} <300 à 500 ; Constante de la loi de Henry < 10^{-2} atm m³ mol⁻¹ ; chargé négativement (entièrement ou partiellement) au pH ambiant ; demi-vie d'hydrolyse > 25 semaines ; demi-vie de photolyse > 1 semaine ; et demi-vie dans le sol > 2 à 3 semaines. Notez que tous ces critères doivent être considérés ensemble, et non individuellement, dans l'évaluation du potentiel de lixiviation.

A savoir :

- 1) *La demi vie ($t_{1/2}$) indique la durée au bout de laquelle la quantité de molécules est diminuée de moitié*
- 2) *La lixiviation désigne dans le domaine de la chimie, de la pharmacie ou des sciences du sol, toutes les techniques d'extraction de produits solubles par un solvant, et notamment par l'eau circulant dans le sol (éventuellement polluée) ou dans un substrat contenant des produits toxiques*

$GUS = \log_{10} \left(t_{\frac{1}{2}soil} \right) \times (4 - \log_{10}(K_{oc}))$	<p>$t_{1/2}$ = le temps de demi vie du composé dans le sol dans les conditions environnementales</p> <p>K_{oc} = Coefficient d'adsorption du carbone organique du sol</p>
---	---

Gustafson a développé l'indice de potentiel de lixiviation suivant, basé sur la persistance dans le sol et l'adsorption :

Cet indice convient le mieux aux composés non ioniques. Plus important encore, il est préférable d'utiliser les valeurs de métabolisme / biotransformation du sol du laboratoire pour le temps de demi-vie dans le sol car les valeurs de terrain incluent le déclin par lixiviation (ce qui est évalué). Dans tous les cas, sur la base du score GUS calculé, le potentiel de lixiviation des composés peut être le suivant :

Table 3-4 : Classification du potentiel d'infiltration à partir du GUS

GUS	Leaching potential
> 2.8	Leacher
> 1.8 et <2.8	Borderline leacher
< 1.8	Non leacher

3.2.4.2.3 *Processus et transformation des pesticides*

Suite à la libération de pesticides dans l'environnement, ils subissent une série de processus complexes interdépendants. Ces processus auxquels un pesticide est soumis sont essentiellement déterminés par ses propriétés physico-chimiques et en partie par des paramètres environnementaux tels que le pH, la température, l'humidité, les précipitations, l'intensité lumineuse et la topographie.

Les principaux processus qui déterminent la persistance, la distribution et le devenir ultime des pesticides dans l'environnement comprennent le transport, la rétention, la dégradation et l'absorption par les organismes. Parmi tous ces processus, la dégradation est d'une grande importance pour cette section car elle implique les transformations chimiques des pesticides dans l'environnement, donc les propriétés chimiques des pesticides. La dégradation des pesticides est la décomposition ou la transformation chimique des molécules de pesticides en d'autres formes qui ne sont pas nécessairement plus simples et moins toxiques que la molécule mère.

3 Diagnostiquer et prédire les risques de pollution à l'échelle du bassin versant

Dans certains cas, les produits de dégradation sont également toxiques et ont également des effets pesticides. Un bon exemple en est la dégradation du DDT en DDD, qui est lui-même un pesticide. Le taux de dégradation des pesticides est habituellement évalué par le terme de demi-vie ($t_{1/2}$), qui est le temps requis pour la réduction de la moitié (ou 50 %) de la quantité de pesticide présente initialement. Les processus de dégradation qui entraînent la transformation des pesticides peuvent être classés en deux groupes principaux ; dégradation physico-chimique et dégradation biologique. La dégradation physico-chimique se produit généralement dans l'eau ou dans l'atmosphère et suit l'une des quatre réactions suivantes : oxydation, réduction, hydrolyse et photolyse.

Table 3-5 : Résumé des principaux facteurs environnementaux et leurs rôles dans la dégradation chimique/biotique des micropolluants.

Environmental Factors	Role in Chemical/Biotic Degradation
Sunlight	Radiation from the sun breaks certain chemical bonds, creating break down products.
Microbes	Bacteria and fungi can break down chemicals, creating biodegradation products.
Plant / Animal / Metabolism	Plants and animals can change chemicals into forms that dissolve better in water (metabolites). This makes removal from the body easier.
Water	Water breaks chemicals apart to make pieces that dissolve better in water (hydrolysis). This is typically a very slow process.
Dissociation	Chemicals can break apart into smaller pieces (dissociation products).
Sorption	Chemicals that stick tightly to particles can become inaccessible and/or move away with those particles.
Bioaccumulation	Some chemicals can be absorbed by plants/animals from the soil, water, food, and air. When the plant/animal is exposed again before it can remove the chemical(s), accumulation can occur.

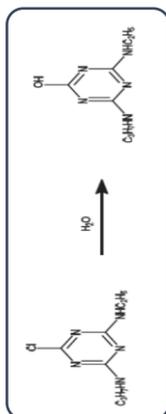
La dégradation biologique se produit généralement dans le sol et dans les organismes vivants et elle utilise l'une des quatre réactions ; oxydation, réduction, hydrolyse et conjugaison. Le type de réaction dans lequel un pesticide subit est en grande partie déterminé par les propriétés physico-chimiques inhérentes aux pesticides et le milieu de l'environnement (eau, sol, air, biote) dans lequel il est présent.

A savoir :

- *Pourquoi la demi-vie environnementale d'un pesticide est-elle importante ?
La demi-vie peut aider à estimer si un pesticide a tendance à s'accumuler dans l'environnement. Les demi-vies de pesticides peuvent être regroupées en trois groupes afin d'estimer la persistance. Ils sont faibles (demi-vie inférieure à 16 jours), modérés (16 à 59 jours) et élevés (plus de 60 jours). Les pesticides ayant des demi-vies longues sont plus susceptibles de s'accumuler après des applications répétées. Cela peut augmenter le risque de contamination des eaux de surface, des eaux souterraines, des plantes et des animaux avoisinants.*
- *Comment la demi-vie d'un pesticide est-elle déterminée ?
Les demi-vies de pesticides sont souvent déterminées en laboratoire. Ainsi, des paramètres comme la température peuvent être contrôlés et surveillés. Le sol, l'eau ou le matériel végétal est mélangé avec une quantité connue de pesticide. Le sol est ensuite échantillonné et sa concentration suivie dans le temps pour déterminer le temps nécessaire à dégrader la moitié du composé chimique.
Des études sur le terrain sont également effectuées pour certains produits chimiques. Une quantité connue du pesticide est mélangée avec de la terre, de l'eau ou du matériel végétal. Il est ensuite placé dans un environnement extérieur où il est exposé à diverses conditions environnementales et échantillonné au fil du temps. Les études sur le terrain fournissent aux chercheurs une idée plus réaliste de la façon dont la molécule se comporte dans l'environnement.*

Résumé des principaux processus de dégradation des micropolluants dans l'environnement

Dégradation physico-chimique



- Oxydation

- L'oxydation des pesticides est un processus de réaction par lequel l'oxygène dissous dans l'environnement réagit avec les pesticides. Ce processus d'oxydation peut également être réalisé par l'oxygène Singlet, l'ozone, l'hydrogène, le peroxyde ou d'autres radicaux hydroxy

- Réduction

- La réduction des pesticides est une réaction chimique dans laquelle le substrat (pesticide) subit une réduction de l'état d'oxydation. Les agents réducteurs dans l'environnement sont habituellement $+H$

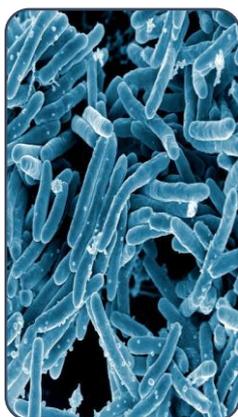
- Hydrolyse

- L'hydrolyse est une réaction dépendante du pH dans laquelle les pesticides réagissent avec l'eau (c'est-à-dire l'ion hydrogène et l'ion hydroxy). L'hydrolyse est l'une des réactions les plus courantes de la plupart des pesticides dans l'environnement.

- Photolyse

- La photodégradation ou photolyse est la dégradation ou la transformation des pesticides par la lumière du soleil qui provoque une rupture des liaisons chimiques. Les réactions de photolyse sont importantes pour la dégradation des molécules organiques dans la haute atmosphère, dans les milieux aquatiques peu profonds, sur le feuillage et à la surface des sols.

Dégradation biologique



La biodégradation est l'un des mécanismes majeurs d'atténuation naturelle puisqu'elle permet la perte en masse des contaminants de façon significative en conditions favorables. C'est pourquoi la compréhension du phénomène de biodégradation, qui amènera à l'identification des vitesses de dégradation, est importante dans l'étude du potentiel d'atténuation naturelle.

Néanmoins, ce phénomène met en jeu de nombreux mécanismes et est dépendant d'un grand nombre de paramètres, ce qui rend difficile la compréhension totale du processus et la quantification de sa contribution à l'atténuation naturelle. Des micro-organismes sont naturellement présents dans les sols et les eaux souterraines. Pendant la biodégradation, ils vont transformer les nutriments disponibles en composés utiles pour la production d'énergie et la croissance cellulaire, en facilitant le transfert d'électrons entre les donneurs (en général la matière organique et les pesticides) et les accepteurs (composés oxydés tels que l'oxygène, les nitrates, les sulfates ...). Certains facteurs influencent l'activité de biodégradation de la microflore, tels que le pH, la température, l'humidité, la concentration en substrats, les interactions entre substrats, la disponibilité en nutriments (phosphates, nitrates...), la disponibilité et l'utilité des accepteurs d'électrons, la croissance et le déclin des micro-organismes. Si les conditions permettent une vitesse de biodégradation des polluants supérieure à la vitesse d'écoulement des eaux souterraines, le panache de contamination est alors contenu, voire régressif.

A retenir :

Paramètres importants pour l'évaluation du risque chimique d'un polluant :

- *Caractérisation de la source (Ponctuelle vs Diffuse)*
- *Evaluation de la mobilité du polluant (Solubilité, K_{ow} , K_{oc} , GUS)*
- *Evaluation de la réactivité du polluant (Temps de demi-vie)*

3.2.5 Quels sont les pas de temps à adopter lors de l'évaluation du risque (période critique, forçage climatique) ?

L'évaluation du niveau de contaminants présents en rivière nécessite de collecter des échantillons dans le mode et la fréquence d'acquisition fait l'objet d'un grand nombre d'articles scientifiques parmi lesquels on peut citer (Alvarez-Zaldívar et al., 2018 ; Audet et al., 2014 ; Lefrancq et al., 2017a ; Novic et al., 2017 ; Raymond et al., 2013).

Quatre stratégies d'échantillonnage peuvent être distinguées avec des avantages et limites pour évaluer le risque de contamination :

- La première stratégie vise à *mesurer ponctuellement des mesures en rivière en prélevant un échantillon d'eau puis en analysant les polluants soit globalement, on parle d'eau brut, soit en distinguant la phase dite « dissoute » qui passe au travers des pores d'un filtre (45 ou 70 μm) et la phase particulaire retenue sur le filtre. Les Agences de l'Eau réalisent ainsi ce type de mesures en mesurant les concentrations en plusieurs contaminants sur des stations de mesures fixes facilitant les comparaisons inter-annuelles et le suivi des tendances. La fréquence est d'une mesure par mois mais dépendant de la disponibilité des équipes de prélèvements. Les points de mesures ne font pas, sauf exceptions, l'objet de mesure des débits. Il est donc difficile d'évaluer des flux de polluants (masse par unité de temps). C'est une des critiques qui est faite pour ce type de mesures ponctuelles réalisées indépendamment du régime hydrologique (crue, décrue, basses eaux, hautes eaux) (Raymond et al., 2013).*
- La deuxième stratégie est de réaliser des *mesures automatiques avec des prélèvements à pas de temps régulier* (hebdomadaire, journalier, horaire jusqu'à quelques minutes (Lefrancq et al., 2017a). La principale limite d'un suivi à pas de temps régulier est que les débits sont très rarement station-

naires entre les pas d'échantillonnage. Il est donc très délicat de réaliser un échantillon composite avec l'ensemble des échantillons à pas de temps régulier. L'approche par échantillon composite permet pourtant de réduire le nombre et le coût d'analyse, par exemple une mesure hebdomadaire composée de 7 prélèvements journaliers réalisés à 12 h. Ce suivi à pas de temps constant permet toutefois de caractériser des pics de concentration en contaminants et la variation de ces concentrations (appelée chemogramme) si le pas de temps est suffisamment court (Lefrancq et al., 2017a ; Novic et al., 2017).

- La troisième stratégie vise à *répondre aux limites de l'approche à pas de temps constant, en asservissant les prélèvements au débit*. Plus le débit augmente, plus la fréquence de prélèvement augmente. Le paramètre à caler est le volume entre chaque prélèvement. Si ce volume est trop faible, il y aura un grand nombre de prélèvements provoquant une saturation de la capacité de stockage du préleveur automatique avant le passage de l'équipe de maintenance. Si ce volume est trop élevé, un nombre trop faible d'échantillons voire aucun échantillon ne sera prélevé, notamment en été lorsque les débits sont faibles. Certaines mesures chimiques nécessitent en effet un volume minimal pour obtenir une mesure fiable (Alvarez-Zaldívar et al., 2018). L'intérêt majeur de cette stratégie consiste à pouvoir calculer des bilans de masses des contaminants robustes à un coût abordable.
- La dernière stratégie consiste à utiliser des *capteurs passifs qui vont « enregistrer » les flux de contaminants circulant entre le dépôt et la récupération du capteur passif* (Audet et al., 2014). Ils sont composés de résines permettant une sorption des contaminants in situ qui sont ensuite élués au laboratoire à l'aide de solvants adaptés. La difficulté majeure au cœur des développements actuels (Martin et al., 2017) est de pouvoir calibrer ces capteurs pour passer de la concentration extraite après récupération du capteur en rivière et la concentration en rivière que l'on cherche à déterminer comme pour les trois stratégies précédentes.

Ces 4 stratégies illustrent les compromis à faire pour chaque nouvelle campagne de mesure, entre fiabilité et représentativité et coût de la mesure. Ces mesures sont souvent indispensables pour développer et vérifier le caractère prédictif d'outils et modèles d'évaluation du risque présentés dans la section suivante.

3.3 Outils et modèles pour l'évaluation du risque

Dans ce guide, nous nous sommes concentrés sur les outils et modèles émanant de la recherche mais couvrant une diversité d'outils et d'objectifs. L'utilisation d'un outil ou modèle pour l'évaluation du transport d'un polluant vers les eaux de surface ou souterraines peut ainsi viser :

- *Les agriculteurs ou les conseillers agricoles*, en leur permettant de comprendre et de prédire l'impact de leurs choix de cultures, d'itinéraires techniques, de pesticides utilisés. Pour cet objectif, les outils doivent représenter de façon suffisamment réelle la prise de décision et les raisons de ces décisions.
- *Les gestionnaires de la ressource eau*, afin de les aider à orienter les programmes en cours et futurs de reconquête de la qualité de l'eau en fonction de leur faisabilité technique et agronomique, mais aussi de leur efficacité sur des concentrations ou des flux par rapport à des normes de qualité et de potabilité.
- *Les producteurs de pesticides* pour leur permettre de tester leur devenir dans des conditions extrêmes (worst case) lors de la procédure d'homologation. Les outils sont en général à bases physiques pour intégrer les processus connus impactant la persistance et la mobilité des pesticides. Les outils et approches utilisés lors de l'homologation ont fait et font l'objet de discussions vives dans la communauté scientifique (Stehle and Schulz, 2015).
- L'agrégation des connaissances scientifiques en vue de développer des outils à bases physiques d'aide à l'interprétation des observations lorsque les processus en jeu sont complexes comme sur la thématique du transport des pesticides.

La section suivante illustre la diversité des outils sur la thématique des pesticides à l'échelle du bassin versant.

3.3.1 Développement actuel des outils de prédiction du risque de pollution (exemple des pesticides à l'échelle des bassins versants)

Une étude bibliographique a été réalisée à partir de la base de données scientifique ISI Web of Science (entre 1975 et 2011) afin d'analyser la diversité et le nombre d'articles portant sur les approches de modélisation du transfert de pesticides sur

les eaux de surface à l'échelle du bassin versant (Payraudeau and Gregoire, 2012). Cette étude a été étendue à 2017 inclus pour ce guide (figure 3-19). Entre 1975 et 2017, 508 articles scientifiques ont ainsi été répertoriés dans la base de données ISI Web of Science. Les approches de modélisation aux bassins versants apparaissent en 1980 (figure 3-15), même si les premières évaluations du risque de transport de pesticides ont été menées dès 1960 à l'échelle de la parcelle agricole (Wauchope, 1978). Ce décalage temporel dans la conception d'outils d'évaluation s'explique par le fait que la compréhension et la modélisation du risque de transport de pesticides à l'échelle de la parcelle agricole sont une condition préalable à une vue d'échelle du bassin versant.

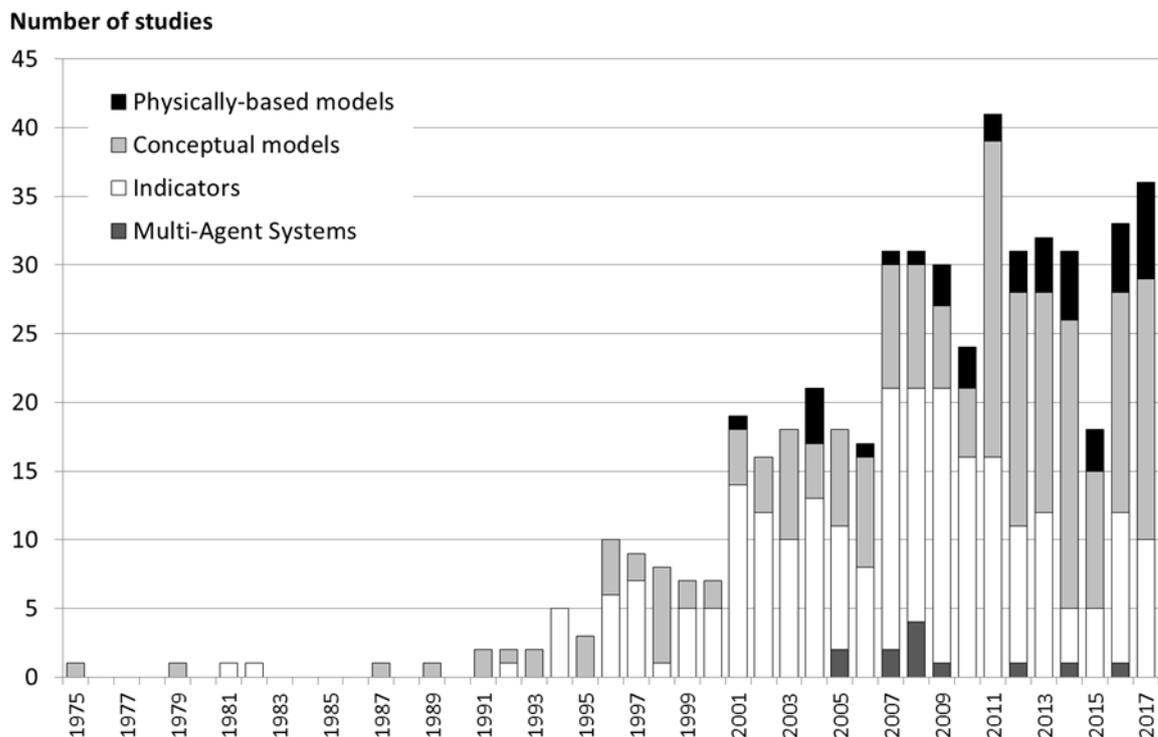


Figure 3-19 : Evolution temporelle des études (n = 508) évaluant le transfert des pesticides dans les eaux de surfaces à l'échelle du bassin versant avec des modèles physiques (n = 43) et conceptuels (n = 215), des indicateurs (n = 238) et des approches multi-agents (n = 12)

Sur la base de cette étude bibliographique, 4 grandes familles d'outils se distinguent pour aborder le risque de transport de contaminants. On distingue ainsi les modèles physiques et conceptuels, les indicateurs et les systèmes multi-agents. Les objectifs, avantages et limites de ces 4 familles sont détaillés dans les sections suivantes.

3.3.2 Les modèles à bases physiques

Parmi les 4 familles d'outils d'évaluation, les modèles à bases physiques représentent le niveau de complexité le plus élevé. Ils visent à reproduire, de manière mécaniste, les flux de matière et les bilans de matière et d'énergie. Ces modèles simulent le devenir des pesticides à chaque point et chaque pas de temps d'un maillage spatiotemporel fin. L'aspect distribué (ou spatialisé) signifie que le modèle prend explicitement en compte la variabilité spatiale des paramètres, des processus et des conditions aux limites du système. Un des objectifs de ces modèles est de représenter explicitement la connectivité hydrologique entre les parcelles agricoles et la nappe phréatique ou le réseau hydrologique pour moduler le risque de transport de pesticides. Seuls des modèles basés sur la physique des phénomènes peuvent être utilisés pour simuler l'impact de scénarii de changements des zones étudiées : changement de l'occupation du sol ou des pratiques. Au sein de cette famille, la figure 3-20 illustre la diversité des modèles selon la taille des bassins versants ciblés et le pas de temps des variables de forçage (e.g. pluie) considérés (Lefrancq, 2014).

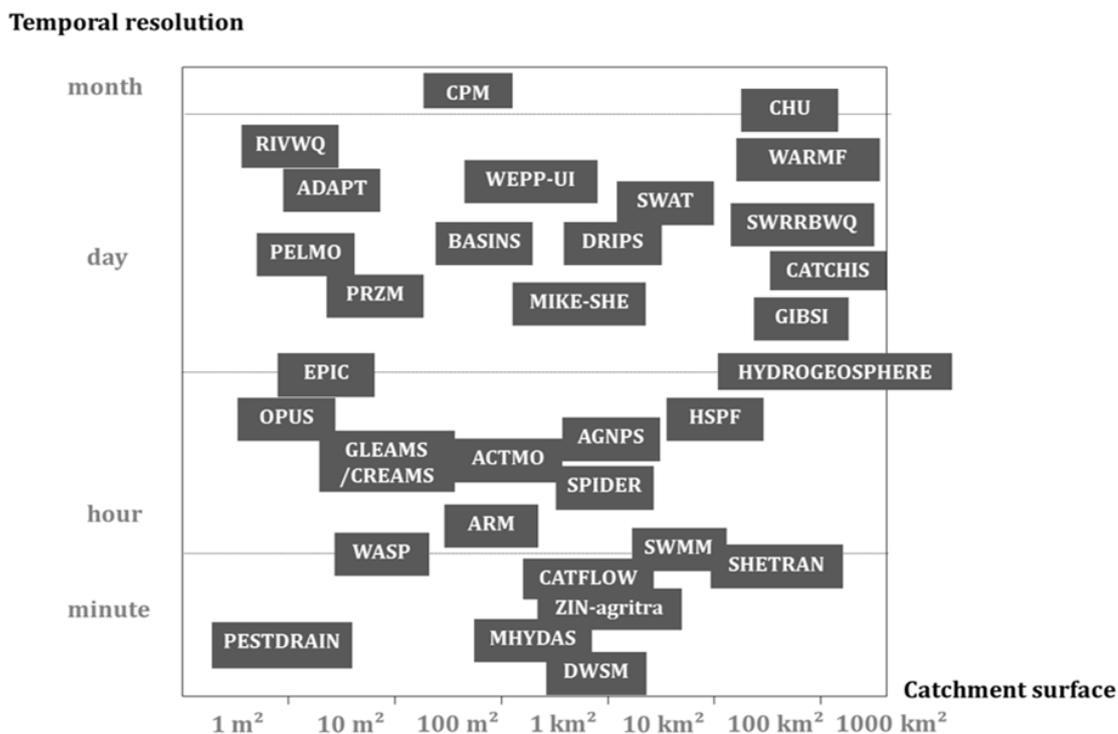


Figure 3-20 : Modèles à bases physiques existant répartis selon la taille des bassins versants ciblés et le pas de temps des variables de forçage considérés (Lefrancq, 2014).

Les principales limites des modèles de cette famille sont (i) la complexité des processus que l'on cherche à reproduire pour lesquels de nombreux paramètres ne sont pas quantifiables ou transposables nécessitant une étape de calage, (ii) le volume conséquent de données permettant de caractériser la physique des bassins versants qui limite le plus souvent leur application à des bassins versants expérimentaux, (iii) les temps de calculs prohibitifs qui peuvent aboutir à une durée de simulation plus longue que la durée réelle du phénomène étudiée.

Exercice

Prédire le transport et l'atténuation de différents solvants chlorés à l'aide du logiciel Biochlor développé par l'EPA. Voir détails en Annexe. (<https://www.epa.gov/water-research/biochlor-natural-attenuation-decision-support-system>)

3.3.3 Modèles conceptuels

Par rapport à la famille précédente, les modèles conceptuels de transport de pesticides reposent sur la simplification des processus concernant le cycle de l'eau et le devenir des pesticides. L'étude bibliographique souligne la diversité des modèles au sein de cette famille avec 215 articles présentant des approches différentes représentant 42 % des études entre 1975 et 2017 (figure 3-19). Le plus souvent, le fonctionnement hydrologique du bassin versant est représenté par une série de réservoirs interconnectés, avec des propriétés le plus souvent estimées homogènes par réservoir. Du point de vue spatial, ces modèles peuvent être globaux, c'est-à-dire représenter la totalité d'un bassin versant par un réservoir (ou plusieurs sur une verticale pour représenter le sol et sous-sol). Le bassin versant peut également être divisé en unités considérées comme « homogènes » par rapport à l'occupation du sol, aux caractéristiques physiques et / ou au fonctionnement hydrologique. On parle alors de modèle semi-distribué. Chaque unité est ainsi représentée par une série de réservoirs en parallèle à la fois horizontalement et aussi verticalement comme les modèles globaux. Selon la maturité d'un modèle, la frontière entre les modèles conceptuels et physiques peut être difficile à distinguer. Certains modèles conceptuels existants peuvent être améliorés en supprimant les

hypothèses simplificatrices et en ajoutant des processus hydrauliques physiques et des réactions chimiques (Joyce et al., 2010).

3.3.4 Indicateurs

La troisième famille d'outils d'évaluation des risques de transfert de pesticides repose sur un ou plusieurs indicateurs. Un « indicateur est une variable qui fournit des informations sur d'autres variables difficiles d'accès ou de mesure et peut servir de référence pour prendre des décisions » (Gras et al., 1989) et constitue une mesure alternative et un outil pour comprendre un système complexe afin de prendre des décisions de gestion efficaces qui mènent aux objectifs énoncés » (Mitchell et al., 1995). Les indicateurs constituent la base des différentes méthodes utilisées pour l'évaluation de l'impact environnemental des activités humaines. L'avantage clé des indicateurs est de surmonter les difficultés liées à l'obtention de mesures directes en raison de difficultés méthodologiques, pratiques, coûts ou durée de l'acquisition des données (Bockstaller and Girardin, 2003) ce qui explique en partie le grand nombre d'indicateurs développés depuis les années 1980 représentant 47 % des articles publiés entre 1975 et 2017 (figure 3-19). Les indicateurs peuvent être classés en considérant leur position dans la chaîne de cause à effet reliant les pratiques des agriculteurs aux impacts environnementaux (figure 3-21). Les indicateurs basés sur les moyens estiment les moyens techniques et les intrants introduits dans un système de production, tels que la quantité d'engrais ou de pesticides. Les données requises pour ce type d'indicateur sont généralement faciles d'accès. Deuxièmement, les indicateurs d'émission évaluent la contribution de l'agriculture en termes d'émissions polluantes en tant que flux de nitrates, de N_2O ou de CO_2 . Enfin, les indicateurs d'impact fournissent des informations directement sur l'effet des émissions de polluants. Les indicateurs d'impact peuvent être du type milieu ou point final, en fonction du point de la chaîne cause-effet auquel ils sont définis.

La frontière entre indicateurs et modèles hydrochimiques (conceptuels ou à bases physiques) est parfois floue. Ainsi l'utilisation des résultats du modèle PESTLA pour construire l'indicateur EYP (Reus et al., 2002) ou le recours aux résultats du modèle MHYDAS pour dériver un indicateur de transport des pesticides (Wohlf-

hrt et al., 2010), souligne le potentiel de ces approches intégrées qui visent à combiner les avantages de deux familles.

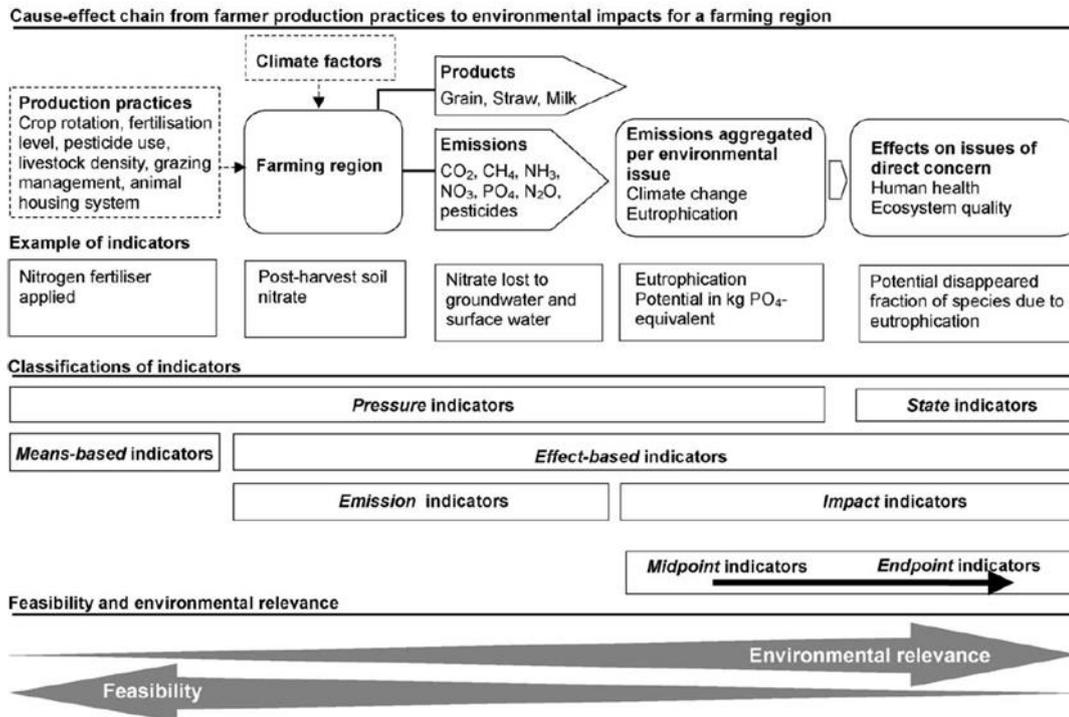


Figure 3-21 : Illustration des indicateurs d'impacts environnementaux associés à une région agricole, en fonction de leur position dans la chaîne de cause à effet et le compromis entre leur applicabilité et leur pertinence environnementale.

Exercice

A l'aide des formules fournies dans la partie 3.2.4.2 et des données accessibles sur <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>, lequel de l'Atrazine, de l'alachlor, du metalaxyl, du glyphosate et du lindane possède le GUS le plus élevé (potentiel d'infiltration le plus élevé) ?

3.3.5 Multi-agents

La quatrième et dernière famille d'outils d'évaluation du risque de transport de pesticides repose sur les approches multi-agents. L'objectif des approches multi-agents appliqués au domaine environnemental est de comprendre et modéliser l'impact des acteurs, y compris leurs relations, sur les ressources naturelles, telles que la quantité et / ou la qualité de l'eau (Bousquet and Le Page, 2004).

La figure 3-22 illustre ainsi un outil d'évaluation visant une prise de conscience de l'impact des choix de modèles agricoles et d'itinéraires techniques à l'amont d'un bassin versant sur la quantité et qualité de la ressource en eau pour les popula-

tions vivant à l'aval de ce même bassin en Thaïlande. Cet outil a été développé par le CIRAD pour débloquent une situation conflictuelle et contribuer à une meilleure compréhension de la solidarité amont-aval sur la ressource en eau.

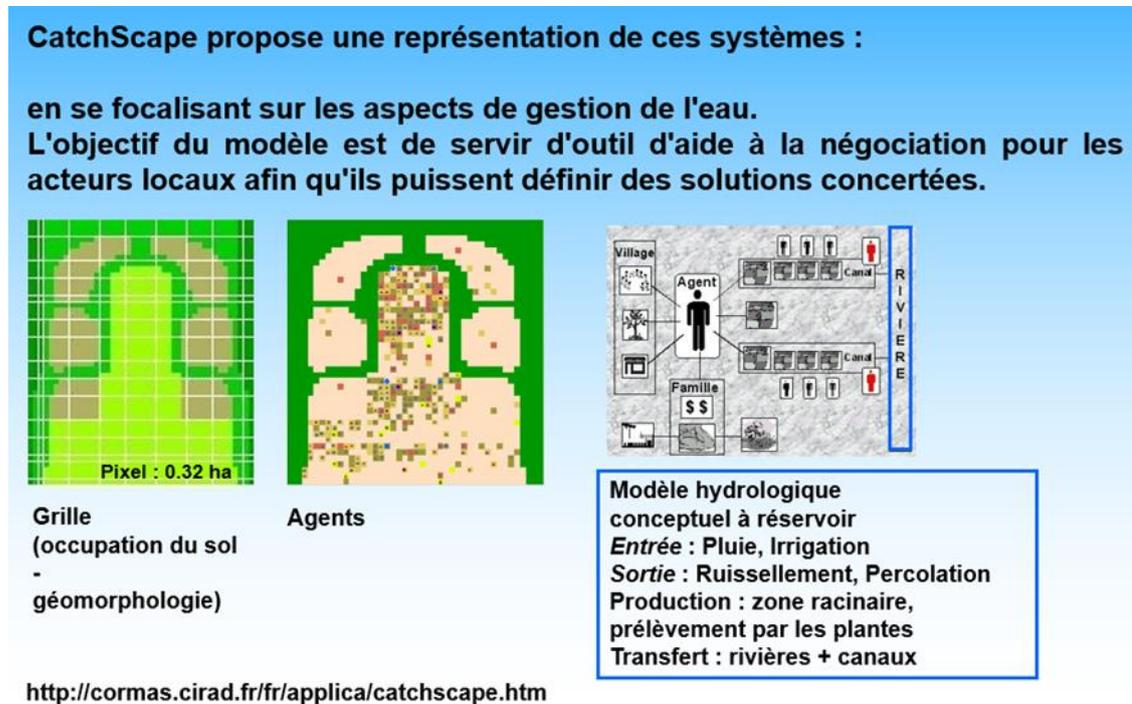


Figure 3-22 : Illustration d'une approche multi-agent pour faciliter l'appropriation du problème d'une gestion commune de la ressource en eau en Thaïlande. CatchScape repose sur une représentation de la mosaïque paysagère (à gauche), sur laquelle des agents (agriculteurs, éleveurs, ...) interagissent (au centre), et dont l'impact sur la ressource en eau est simulé par un modèle conceptuel du cycle de l'eau (à droite).

Cette famille d'outils est ainsi utilisée dans le contexte du problème des pesticides afin de comprendre l'impact et l'adaptabilité de chaque acteur par rapport aux quantités de pesticides pouvant être transférées à la sortie du bassin versant (Houdart, 2005 ; Houdart et al., 2009). L'objectif principal est donc de représenter correctement les voies de transfert des pesticides et l'ampleur des flux. Par conséquent, ces outils incluent une représentation des processus dont la complexité varie en fonction du type de modèle pour le devenir du pesticide. L'effort de modélisation se concentre sur les relations causales entre les modalités des pratiques agricoles (type de molécule, fréquence d'application, date d'application), le rôle des structures d'atténuation des pesticides (bandes végétalisées, zones humides artificielles) et le sort des pesticides.

Le nombre d'articles sur des approches de type multi-agent sur le devenir des pesticides à l'échelle des bassins versants restent faible ($n = 12$ entre 1975 et 2017). Ceci souligne la difficulté à trouver un compromis entre la mise en œuvre d'un outil de simulation incluant les choix des agents et le caractère prédictif des outils permettant de diagnostiquer les problèmes et de proposer des solutions de gestion durables.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les principales étapes de la caractérisation et de la prédiction du risque chimique d'un polluant à l'échelle du bassin versant ont été exposées. Le choix des méthodes décrites n'est pas exhaustif mais se voulait représentatif de celles qui sont utilisées aussi bien par les professionnels que dans le cadre de l'homologation des pesticides.

De nombreuses études ont bénéficiées de ces approches permettant la caractérisation du risque vis-à-vis de pesticides (Arias-Estévez et al., 2008 ; Jarvis et al., 1997 ; Sakaliene et al., 2007) ou de molécules pharmaceutiques (Bottoni et al., 2010 ; Hernando et al., 2006). Bien que des progrès importants aient été accomplis sur les modèles de transfert de pesticides, les prévisions de ces modèles concernant les évolutions à long terme des contaminations à des échelles larges restent encore soumises à des incertitudes importantes. L'évaluation du risque chimique se base entre autres sur l'utilisation d'indicateurs (Koc, temps de demi-vie etc...), souvent déterminés et fournis par les fabricants. Or la transposition de ces indices déterminés en laboratoires aux conditions environnementales rencontrées sur le terrain peut être délicate. Par exemple, le 30 novembre 2017, l'Association pour la Protection de la Nappe Phréatique de la Plaine d'Alsace (APRONA) a publié les concentrations en 113 pesticides dans la nappe d'Alsace. Plusieurs pesticides dont certains interdits depuis plusieurs années (Atrazine, Lindane, Alachlor...) ont été retrouvés à des concentrations dépassant les limites de qualité sanitaire ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, Code de la santé publique). Ces observations posent la question de l'applicabilité des tests d'homologation des molécules en laboratoire, résultant en des temps de demi-vies allant de 10-100 jours pour ces composés (données E-PHY).

Actuellement, quelques groupes de recherche essaie de mieux contraindre ces systèmes complexes pour mieux « coller » à la réalité et améliorer les outils de diagnostic et de prédiction des risques chimiques. Par exemple, un outil en plein essor est l'utilisation de la mesure isotopique de composer pour comprendre son « histoire » et tracer plus précisément les mécanismes de dégradation (Elsner and Imfeld, 2016).

Enfin, des travaux associant une meilleure quantification de l'exposition des organismes aux pesticides et des effets qui en découlent permettront d'accéder à une meilleure évaluation du risque (ECRIN, 2002). Enfin, si l'objectif de la modélisation n'est pas de comparer des molécules entre elles, il est préférable d'utiliser plusieurs modèles comme le recommande l'EFSA (2004) dans le cadre de l'évaluation des risques pour l'homologation des pesticides. En effet, les différences de conception des modèles (et donc de description des processus) peuvent entraîner une disparité des résultats. La prévention de la contamination de l'environnement doit aussi s'accompagner de mesures de gestion des risques (Mamy et al., 2008). Ces mesures peuvent concerner les propriétés des pesticides (choisir des molécules fortement retenues et faiblement persistantes), les modalités d'application (réduire les doses, limiter les traitements préventifs, modifier les dates d'application), les milieux (identifier les milieux à risque c'est-à-dire, la présence de sols filtrants, de pente, d'une nappe d'eau ou d'un cours d'eau), l'aménagement de zones non traitées ou de zones tampons (bandes enherbées), les pratiques agricoles (mise en place de rotations, technique de labours) et le matériel (vérification des pulvérisateurs, gestion des fonds de cuve et des emballages) (Mamy et al., 2008).

L'amélioration des méthodes d'évaluation et le couplage entre évaluation et gestion des risques permettront de protéger plus efficacement l'environnement.

3.5 Bibliographie

- Adler, P., Steger-Hartmann, T., Kalbfus, W., 2001. Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from Southern and Middle Germany. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 29(4): 227-241.
- Alvarez-Zaldívar, P., Payraudeau, S., Meite, F., Masbou, J., Imfeld, G., 2018. Pesticide degradation and export losses at the catchment scale: In sights from compound-specific isotope analysis (CSIA). *Water Research*.
- Arias-Estévez, M. et al., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(4): 247-260.
- Audet, J. et al., 2014. Comparison of sampling methodologies for nutrient monitoring in streams: uncertainties, costs and implications for mitigation. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18(11): 4721-4731.
- Barbash, J., 2014. The geochemistry of pesticides.
- Benotti, M.J. et al., 2008. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environmental science & technology*, 43(3): 597-603.
- Blöschl, G., Sivapalan, M., 1995. Scale issues in hydrological modelling: a review. *Hydrological processes*, 9(3-4): 251-290.
- Blöschl, G., Thybo, H., Savenije, H., Lammerhuber, L., 2015. *A Voyage Through the Scales: The Earth System in Space and Time*. Edition Lammerhuber: 120.
- Bockstaller, C., Girardin, P., 2003. How to validate environmental indicators. *Agricultural systems*, 76(2): 639-653.
- Bottoni, P., Caroli, S., Caracciolo, A.B., 2010. Pharmaceuticals as priority water contaminants. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 92(3): 549-565.
- Bousquet, F., Le Page, C., 2004. Multi-agent simulations and ecosystem management: a review. *Ecological modelling*, 176(3-4): 313-332.
- Bradshaw, C.J., Sodhi, N.S., PEH, K.S.H., Brook, B.W., 2007. Global evidence that deforestation amplifies flood risk and severity in the developing world. *Global Change Biology*, 13(11): 2379-2395.
- Carr, D.L., Morse, A.N., Zak, J.C., Anderson, T.A., 2011. Microbially mediated degradation of common pharmaceuticals and personal care products in soil under aerobic and reduced oxygen conditions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216(1-4): 633-642.
- CGDD, 2015. *Les pesticides dans les cours d'eau français en 2013*. Commissariat Général au Développement Durable-Chiffres et Statistiques, 697.
- Dairon, R., 2015. Identification des processus dominants de transfert des produits phytosanitaires dans le sol et évaluation de modèles numériques pour des contextes agro-pédo-climatiques variés.
- de Jonge, H., de Jonge, L.W., 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere*, 39(5): 753-763.

- Ellis, J., Hvitved-Jacobsen, T., 1996. Urban drainage impacts on receiving waters. *Journal of hydraulic research*, 34(6): 771-783.
- Elsner, M., Imfeld, G., 2016. Compound-specific isotope analysis (CSIA) of micropollutants in the environment — current developments and future challenges. *Current Opinion in Biotechnology*, 41(Supplement C): 60-72.
- EPA, U., 2009. Guidance for Reporting on the Environmental Fate and Transport of the Stressors of Concern in Problem Formulations.
- Fewtrell, L. et al., 2005. Water, sanitation, and hygiene interventions to reduce diarrhoea in less developed countries: a systematic review and meta-analysis. *The Lancet infectious diseases*, 5(1): 42-52.
- Filipy, J., Rumburg, B., Mount, G., Westberg, H., Lamb, B., 2006. Identification and quantification of volatile organic compounds from a dairy. *Atmospheric Environment*, 40(8): 1480-1494.
- Flury, M., 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils—a review. *Journal of environmental quality*, 25(1): 25-45.
- Gouldby, B., Sayers, P., Mulet-Marti, J., Hassan, M., Benwell, D., 2008. A methodology for regional-scale flood risk assessment, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Water Management*. Thomas Telford Ltd, pp. 169-182.
- Gras, R. et al., 1989. Le fait technique en agronomie. *Activité agricole, concepts et méthodes d'étude*, INRA/L'Harmattan, Coll. Alternatives rurales.
- Grube, A., Donaldson, D., Kiely, T., Wu, L., 2011. Pesticides industry sales and usage. US EPA, Washington, DC.
- Hernando, M., Mezcua, M., Fernández-Alba, A., Barceló, D., 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2): 334-342.
- Houdart, M., 2005. Spatial organisation of agricultural activities and water pollution by pesticides Modelling in Capot's watershed, Martinique (French West Indies), Ph. D. Université des Antilles et de la Guyane, Fort de France, Martinique, France (in French). Available from <http://cormas.cirad.fr/pdf/theseHoudart.pdf>.
- Houdart, M., Tixier, P., Lassoudière, A., Saudubray, F., 2009. Assessing pesticide pollution risk: from field to watershed. *Agronomy for sustainable development*, 29(2): 321-327.
- Jarvis, N., Hollis, J., Nicholls, P., Mayr, T., Evans, S., 1997. MACRO—DB: a decision-support tool for assessing pesticide fate and mobility in soils. *Environmental Modelling & Software*, 12(2-3): 251-265.
- Joyce, B.A., Wallender, W.W., Mailapalli, D.R., 2010. Application of pesticide transport model for simulating diazinon runoff in California's central valley. *Journal of hydrology*, 395(1-2): 79-90.
- Köhne, J.M., Köhne, S., Šimůnek, J., 2009. A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport. *Journal of contaminant hydrology*, 104(1-4): 36-60.

- Lefrancq, M., 2014. Transport and attenuation of pesticides in runoff from agricultural headwater catchments: from field characterisation to modelling, Université de Strasbourg.
- Lefrancq, M., Jadas-Hécart, A., La Jeunesse, I., Landry, D., Payraudeau, S., 2017a. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 587: 75-86.
- Lefrancq, M., Payraudeau, S., Guyot, B., Millet, M., Imfeld, G.I., 2017b. Degradation and Transport of the Chiral Herbicide S-Metolachlor at the Catchment Scale: Combining Observation Scales and Analytical Approaches. *Environmental science & technology*, 51(22): 13231-13240.
- Mailhot, H., Peters, R.H., 1988. Empirical relationships between the 1-octanol/water partition coefficient and nine physicochemical properties. *Environmental science & technology*, 22(12): 1479-1488.
- Malaj, E. et al., 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(26): 9549-9554.
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2008. Evaluer les risques environnementaux des pesticides. *Innovations Agronomiques* 121-143.
- Martin, A. et al., 2017. CALIBRATION OF SILICONE RUBBER RODS AS PASSIVE SAMPLERS FOR PESTICIDES AT TWO DIFFERENT FLOW VELOCITIES: MODELLING OF SAMPLING RATES UNDER WATER BOUNDARY LAYER AND POLYMER CONTROL. *Environmental toxicology and chemistry*.
- Massara, T., 2014. Evaluation de la contamination par les pesticides dans les systèmes aquatiques du bassin Rhin-Meuse. Master dissertation-AgroParisTech: 56.
- Milly, P.C.D., Wetherald, R.T., Dunne, K., Delworth, T.L., 2002. Increasing risk of great floods in a changing climate. *Nature*, 415(6871): 514.
- Mitchell, G., May, A., McDonald, A., 1995. PICABUE: a methodological framework for the development of indicators of sustainable development. *The International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, 2(2): 104-123.
- Molander, L., Ågerstrand, M., Rudén, C., 2009. WikiPharma—a freely available, easily accessible, interactive and comprehensive database for environmental effect data for pharmaceuticals. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 55(3): 367-371.
- Newman, M., Unger, M., 2003. *Fundamentals of ecotoxicology* Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, 458.
- Nierenberg, D., Halweil, B., Starke, L., Institute, W., 2011. *State of the World 2011: Innovations that Nourish the Planet : a Worldwatch Institute Report on Progress Toward a Sustainable Society*. W.W. Norton & Company.
- Nirupama, N., Simonovic, S.P., 2007. Increase of flood risk due to urbanisation: a Canadian example. *Natural Hazards*, 40(1): 25.

- Novic, A.J. et al., 2017. Understanding the uncertainty of estimating herbicide and nutrient mass loads in a flood event with guidance on estimator selection. *Water research*.
- Payraudeau, S., Gregoire, C., 2012. Modelling pesticides transfer to surface water at the catchment scale: a multi-criteria analysis. *Agronomy for sustainable development*, 32(2): 479-500.
- Raymond, S., Moatar, F., Meybeck, M., Bustillo, V., 2013. Choosing methods for estimating dissolved and particulate riverine fluxes from monthly sampling. *Hydrological sciences journal*, 58(6): 1326-1339.
- Reus, J. et al., 2002. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. *Agriculture, ecosystems & environment*, 90(2): 177-187.
- Sakaliene, O., Papiernik, S.K., Koskinen, W.C., Spokas, K.A., 2007. Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42(6): 641-647.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., 2003. *Environmental chemistry*. Environmental chemistry.
- Schwarzenbach, R.P. et al., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790): 1072-1077.
- Stehle, S., Schulz, R., 2015. Pesticide authorization in the EU—environment unprotected? *Environmental Science and Pollution Research*, 22(24): 19632-19647.
- Stephenson, C., Harris, C., 2016. An assessment of dietary exposure to glyphosate using refined deterministic and probabilistic methods. *Food and Chemical Toxicology*, 95: 28-41.
- Vörösmarty, C.J. et al., 2010. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 467(7315): 555.
- Wauchope, R., 1978. The Pesticide Content of Surface Water Draining from Agricultural Fields—A Review 1. *Journal of environmental quality*, 7(4): 459-472.
- Wohlfahrt, J., Colin, F., Assaghir, Z., Bockstaller, C., 2010. Assessing the impact of the spatial arrangement of agricultural practices on pesticide runoff in small catchments: Combining hydrological modeling and supervised learning. *Ecological Indicators*, 10(4): 826-839.