

Alice Vanhoutte-Brunier

DEA Exploitation Durable des Ecosystèmes Littoraux
Ecole Doctorale de l'Université de La Rochelle



Rapport de stage de DEA, février-juin 2001

DEVENIR DE L'ATRAZINE DANS LE BASSIN DE MARENNES-OLERON

Approche par la modélisation hydrodynamique,
hydrosédimentaire et biogéochimique



sous la direction de :

M. Roger Kantin

IFREMER
Laboratoire de la Direction
Environnement Littoral de
La Tremblade (DEL/LT)
17390 La Tremblade

M. Cédric Bacher

CREMA
Centre de Recherche en
Ecologie Marine et Aquaculture
Unité mixte IFREMER/CNRS
17137 L'Houmeau

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie mes maîtres de stage, Roger Kantin et Cédric Bacher, de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir accordé beaucoup de leur temps pour son aboutissement. Merci pour leur disponibilité, leur confiance et leurs conseils. Et puis grâce à eux, ce stage a été une introduction à la modélisation, domaine dans lequel je compte poursuivre.

Un autre très grand merci à Jean-François Dubernet et Dominique Munaron, ainsi qu'au reste de l'équipe du laboratoire de chimie analytique de l'Unité de Recherche Qualité des Eaux du Cemagref de Bordeaux, tout d'abord pour leur sympathie et ensuite pour avoir assuré tout la partie analytique (et ce n'était pas rien !), ainsi que quelques journées de prélèvements sur une cale perdue au milieu de nulle part.

Les autres courageux accompagnateurs ont été Dominique Birot, Daniel Masson et Stéphane Bodin, merci à eux.

Ce fut également un grand plaisir de séjourner quelques temps à la DEL de La Rochelle. Merci à Alain Fillon pour la formation qu'il m'a apportée sur MARS 2D et ses conseils pour réaliser toutes les « p'tites simus ».

Les autres personnes que je remercie pour avoir contribué à l'obtention des résultats sont :

- Luce Joassard du CREMA pour les analyses CHN,
- Daniel Masson et Amandine Bal pour les tests ecotoxicologiques.

Je remercie tout le personnel de la station Ifremer de La Tremblade, pour son accueil et l'ambiance particulièrement sympathique qui y règne grâce à eux, et en particulier :

- l'équipe du laboratoire de l'Environnement Littoral pour sa gentillesse et notamment Pascale, pour avoir partagé son ordinateur et son bureau avec moi (notamment le premier tiroir...),
- la joyeuse équipe des « Miceys » (Laboratoire Conchylicole Poitou-Charentes) pour leur multiples aides ponctuelles,
- Florence Rivet, pour les recherches bibliographiques,
- l'Amiral, pour les cours accélérés de pilotage du « Melosira ».

Je remercie aussi Jean-Yves Piriou, responsable du projet IFREMER « Apports à la mer côtière » pour la contribution financière aux analyses d'hydroxyatrazine.

J'aimerais aussi rappeler tous ceux qui sont impliqués dans ce projet, notamment :

- le BRGM, qui a accepté de porter le projet à la Région Poitou-Charentes,
- le Conseil Régional, le Conseil Général de la Charente-Maritime, l'Agence de l'eau Adour-Graonne, en tant que financeurs potentiels,
- le LBEM (Université de La Rochelle), le LPCM (Université de Paris VI), le Cemagref de Bordeaux pour une extension de ce projet dans le cadre du programme CNRS/PEVS.
- Les autres partenaires, pour leur intérêt dans ce projet (et aussi pour le prêt de matériel) : l'INRA de Saint Laurent de la Prée, le Forum des Marais Atlantiques (Rochefort), l'UNIMA (La Rochelle), le SRPV (DRAF-Poitiers), l'ESIP (Université de Poitiers) ainsi que les autres partenaires de l'IFREMER/DEL concernés (DEL/PC, DEL/AO).

DEVENIR DE L'ATRAZINE DANS LE BASSIN DE MARENNES-OLERON (France)
Approche par la modélisation hydrodynamique,
hydrosédimentaire et biogéochimique

RESUME

L'atrazine est l'herbicide le plus répandu sur les terres agricoles. Ce produit phytosanitaire lors de son transport dans les cours d'eau est dégradé et véhiculé jusqu'à la zone côtière. Or, le bassin de Marennes-Oléron abrite, avec 100000 tonnes d'huîtres en stock, la production ostréicole française la plus importante. Il reçoit les eaux de la Charente et de la Seudre, ainsi que les effluents agricoles des marais littoraux charentais. L'agriculture est ainsi en partie tenue responsable à chaque accident dans la production des mollusques. Afin de déterminer le devenir de l'atrazine dans le bassin, deux approches de modélisation ont été envisagées.

a) Un modèle de simulation hydrodynamique bidimensionnel développé par l'IFREMER (MARS 2D), a été utilisé pour simuler des panaches de dilution de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron. Couplé à des tests écotoxicologiques réalisés sur des larves de *Crassostrea gigas* (huître japonaise), les résultats des simulations montrent que les concentrations en atrazine peuvent être supérieures à 800 ng/l au nord du bassin lors de « l'introduction » dans le modèle d'un flux dans la Charente de 400 g/s pendant 5 jours ; ainsi des concentrations comprises entre 250 et 1000 ng/l ont été calculées par le modèle, susceptibles d'induire (selon des tests écotoxicologiques réalisés *in vitro*) des mortalités larvaires d'huîtres comprises entre 26 à 30%.

b) Un modèle unidimensionnel transversal au rivage, intégrant un plus grand nombre de processus que le modèle précédent a été élaboré. Les équations du transport sédimentaire, de la diffusion et de la dégradation dans le sédiment complètent le modèle d'advection. Dans les conditions de simulations proposées, le modèle conclut au fait que les flux de transfert d'atrazine dans le sédiment (dépôt et diffusion) sont faibles par rapport aux flux advectifs (de l'ordre de 1/400^{ème}). La dégradation calculée par le modèle représente 4% du flux entrant dans le sédiment. Mais en raison d'améliorations à apporter au modèle sur le compartiment « sédiment » et sur les phénomènes à l'origine des vitesses du courant, ces résultats doivent être considérés comme exploratoires.

MOTS CLEFS : Produits phytosanitaires – Atrazine – Cycle biogéochimique – Modélisation – Dynamique sédimentaire – Vasières intertidales.

FATE OF ATRAZINE IN THE MARENNES-OLERON BAY (France)
Investigations using hydrodynamical, sediment dynamic
and biogeochemical mathematical models

ABSTRACT

Atrazine is the most widely used herbicide on cultured areas. This pesticide is degraded during its transport in rivers and streams, to the coastal area. Marennes Oléron is the main french oyster farming area, receiving the fresh water from the Charente river and all the drainage coming from the coastal cultivated marshlands. Agriculture is thus claimed to be responsible for shellfish mortality in the aquaculture area. To simulate the changing fate of atrazine in the environment, a modelling strategy has been selected.

a) First, using a two-way hydrodynamic model developed by IFREMER, the atrazine dilution trail in the Marennes Oléron area was simulated. Combined with larvae bioassays of *Crassostrea gigas* (Japanese oyster), the results show atrazine rates above 800 µg/l in the northern part of the area, inducing larval mortalities from 22 to 48%.

a) A one way model perpendicular to the shore and incorporating far more processes than the preceding area was designed. Here, equations for sediment transport, diffusion and degradation in sediment were added to the advection model. Under simulations conditions, the model led us to the conclusion that atrazine transfer fluxes in the sediment (deposit and diffusion) are low in comparison with advective fluxes (in the order of 1/400th). The degradation represents 3% of the flux entering the sediment. These preliminary results could be improved by additions to the sediment part of the model and by including phenomena affecting water currents speed.

KEY WORDS : Pesticides – Atrazine – Biogeochemical cycle – Models – Sediment transport – Intertidal mudflats.

SOMMAIRE

| | |
|---|---------|
| ETAT DE L'ART | page 1 |
| INTRODUCTION | page 7 |
| MATERIEL ET METHODE | page 9 |
| I – MODELISATION HYDRODYNAMIQUE DU DEVENIR DE L'ATRAZINE APPORTEE A LA ZONE COTIERE PAR LA CHARENTE ET LE HAVRE DE BROUAGE | page 9 |
| I - 1. Le logiciel MARS 2D | page 9 |
| I – 2. Les scénarios testés | page 9 |
| II – TESTS ECOTOXICOLOGIQUES | page 10 |
| III – ESTIMATION DES FLUX D'ATRAZINE ET DE SES PRODUITS DE DEGRADATION PARVENANT A LA VASIERE PAR LE MARAIS | page 11 |
| III – 1. La période de suivi et le site d'étude | page 11 |
| III – 2. Campagne « transect » | page 11 |
| III – 3. Campagne « suivi » | page 12 |
| IV – MODELISATION HYDROSEDYMANIQUE, HYDROSEDIMENTAIRE ET BIOGEOCHIMIQUE DU DEVENIR DE L'ATRAZINE SUR LA VASIERE DE MARENNES-OLERON | page 14 |
| IV – 1. Les paramètres de modélisation des processus physiques | page 14 |
| IV – 2. Le cycle biogéochimique de l'atrazine | page 17 |
| IV – 3. Les variables simulées et les limites du modèle | page 19 |
| IV – 4. Les scénari de simulation | page 19 |
| RESULTATS | page 20 |
| I – MODELISATION HYDRODYNAMIQUE | page 20 |
| I – 1. Simulations du panache de la Charente..... | page 20 |
| I – 2. Simulation des panaches de la Charente et du havre de Brouage.... | page 22 |
| II – TESTS ECOTOXICOLOGIQUES | page 23 |
| III – LA CAMPAGNE D'ESTIMATION DES FLUX ENTRANT SUR LA VASIERE PAR LE HAVRE DE BROUAGE | page 24 |
| III – 1. Le calendrier des campagnes | page 24 |
| III – 2. La configuration du site | page 24 |
| III – 3. L'hydrologie du milieu pendant la campagne d'estimation des flux... | page 26 |
| III – 4. Les concentrations et flux en pesticides | page 27 |
| IV - LE MODELE UNIDIMENSIONNEL DU DEVENIR DE L'ATRAZINE | page 29 |
| IV – 1. Comparaison de la simulation des paramètres physiques avec des données expérimentales | page 27 |
| IV – 2. L'hydrodynamisme | page 30 |
| IV – 3. La dynamique sédimentaire | page 31 |
| IV – 4. Les concentrations en atrazine dans les différents compartiments... | page 32 |
| IV – 5. Le bilan des flux | page 33 |
| IV – 6. Analyse de sensibilité de quelques paramètres du modèle..... | page 35 |
| DISCUSSION | page 36 |
| CONCLUSION | page 41 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | page 42 |

DEVENIR DE L'ATRAZINE DANS UN ENVIRONNEMENT COTIER :

LE BASSIN DE MARENNES-OLERON

Etat de l'art

1. Généralités sur l'atrazine

1. Définition

Les produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides) rassemblent des produits naturels ou synthétisés destinés à améliorer le rendement des cultures par la protection de celles-ci vis à vis d'organismes « parasites ». Parmi eux, les s-triazines, composés issus de la synthèse chimique, présentent un noyau hexagonal comprenant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote. Dans cette famille, l'atrazine possède des propriétés herbicides découvertes en 1952 (Esser et al., 1975, cités par Tronczynski, 1993). Elle inhibe la photosynthèse par blocage du transport d'électrons dans le photosystème II (Solomon et al., 1996). L'atrazine entre dans les plantes par les racines et les feuilles des plantes racinaires ; elle pénètre à travers la membrane des algues unicellulaires.

2. Sources et réglementation

Dans une logique de développement et de rendement de la production agricole, l'utilisation des phytosanitaires s'est généralisée. La France avec une consommation d'environ 100 000 tonnes par an est un des principaux consommateurs mondiaux (Marchand et Kantin, 1997). Parmi les herbicides, la famille des triazines est la plus utilisée en tonnage et en surface. Le taux d'épandage annuel est de 8000 tonnes, à usage principalement destiné au maïs (Marchand, 1989).

La directive 80/778/CEE fixe à 0,1 µg/l la concentration maximale par herbicide dans les eaux distribuées. Au niveau national, la dose limite d'épandage d'atrazine est de 1000 g/ha en zone agricole, son utilisation est actuellement interdite en usage non agricole (Coirault, 1999).

3. Impacts

D'après Tronczynski (1993), 0,1 à 18% des quantités épandues sur les parcelles agricoles drainées sont dispersées dans l'environnement. Selon l'étude de DeNoyelles et al. (1982), des concentrations d'atrazine dissoute de 1 à 5 µg/l ont un effet inhibiteur sur la photosynthèse du phytoplancton. Crommentuijn et al. (1997, cités par Stenn et al., 1999) ont effectué plusieurs tests sur des populations algales. La toxicité chronique (LC 50) apparaît dès 19 µg/l. La concentration sans effets observés (NOEC) est de 1 µg/l. Arzul et Durand (1999, cités par Maurer et al., sous presse) ont noté un seuil d'inhibition beaucoup plus faible de 25 ng/l sur *Chaetoceros gracilis*, une espèce phytoplanctonique présente dans le bassin de Marennes-Oléron (Malestroit, com. pers.). Or, une baisse de la productivité des producteurs primaires peut entraîner une toxicité indirecte sur les niveaux trophiques supérieurs. Dans la baie d'Essex (Grande Bretagne), les s-triazines sont suspectées de provoquer un déclin de la végétation à l'origine d'une déstabilisation du sédiment, elles accéléreraient de ce fait l'érosion des sédiments (Meakins et al., 1995).

2 La problématique « phytosanitaires » sur le littoral charentais

Le bassin de Marennes-Oléron illustre particulièrement les enjeux d'une surveillance de la qualité des eaux vis à vis des produits phytosanitaires.

1. Localisation géographique

Le bassin de Marennes-Oléron, situé en Charente-Maritime (France), est une entité océanique comprise entre l'île d'Oléron à l'ouest, la côte à l'est, l'île d'Aix au nord et le pertuis de Maumusson au sud (carte n°1, cf. Introduction).

Le bassin est caractérisé par la grande extension des vasières intertidales. Aux basses-mers de vives-eaux, environ 60% de la surface totale du bassin est émergée, ce qui représente environ 103 km² (Vouvé, 2000).

2. L'hydrodynamisme et les caractéristiques du sédiment de la baie

La baie de Marennes-Oléron est une **baie macrotidale** (4 m de marnage en moyenne, 6,5 m par marées de vives-eaux) couverte et découverte deux fois par jour lunaire (24h50).

L'**apport en eau douce** provient majoritairement de deux fleuves : la Charente au nord et la Seudre au sud. Le volume d'eau douce annuel apporté au bassin est d'environ 3.10^9 m^3 , ce qui représente environ 1/150^{ème} à 1/200^{ème} des masses océaniques entrant chaque année dans le bassin (Tesson, 1973). Les eaux de mélange sont souvent hautement turbides en raison des apports de la Charente et de la remise en suspension du sédiment par les courants et les vagues.

L'**envasement** de la baie est attribué notamment aux particules organiques en suspension charriées par La Charente (Galois et al., 2000). Mais l'importance de la conchyliculture dans ce phénomène est soulevée par Sornin (1981, cité par Anras, 1997). Les bouchots et les tables à huîtres, en brisant le courant (jusqu'à 50 %) et les vagues favorisent le dépôt de la vase. De plus, le mucus rejeté par les mollusques contribue à accroître le taux de sédimentation et la stabilité des vases.

Selon Vouvé (2000), les **sédiments** de la vasière de Brouage sont très homogènes et composés de vase dont la fraction péltique (particules de diamètre < 63 μm) est supérieure à 85%. La composition minéralogique des sédiments superficiels de la baie de Marennes-Oléron est essentiellement constituée d'une phase argileuse : Illite : 41%, Montmorillonite : 20,5%, Kaolinites-Chlorites : 30 % (Pouliquen, 1975, El Ghobary, 1983, cités par Vouvé, 2000). Leur structure joue un rôle important dans les échanges hydrochimiques car elles sont électronégatives.

3. Les enjeux socio-économiques

La Charente-Maritime est la **première région française conchylicole** (IFREMER, DDE, LBEM, DDASS, sous presse). Le bassin de Marennes-Oléron concentre une production de 30 000 t et un stockage supérieur à 100 000 tonnes. 30 000 autres tonnes, en provenance d'autres régions sont commercialisées après passage en « claire ». *Crassostrea gigas* (l'huître japonaise), représente la majorité de la production ostréicole. Le captage du naissain d'huîtres est une activité majeure (environ 50% du naissain français). La mytiliculture marennes-oléronaise représente environ 2500 t.

La **reproduction des huîtres et le développement larvaire** ont lieu de juin à août mai-juin. Dans le bassin, les conditions optimales de température et salinité sont estimées respectivement à 20-21°C et 25 ‰ (Héral, 1990, cité par Gouletquer, 1995). Une légère dessalure est favorable au développement larvaire car les eaux douces contiennent des sels nutritifs favorables à la production primaire. Le débit de la Charente minimum pour un optimal de salinité a été estimé à 12 m³/s (Ravail et al., 1987).

Mais l'époque de reproduction des huîtres coïncide avec la **période d'épandage** de l'atrazine sur les cultures. Le problème majeur réside dans le fait que 72 % de la surface du **bassin-versant de La Charente** (10 000 km²) est couvert par des terres agricoles (Chevalier et Masson, 1988).

La contamination des eaux littorales par les **marais littoraux** est également prépondérante. En effet, ceux-ci ont une superficie de 250 000 ha et s'orientent depuis quelques décennies vers la céréaliculture au détriment de l'élevage bovin traditionnel. La mise en culture sur sol drainé conduit à une augmentation de la charge en matières en suspension dans l'eau rejetée en fossé (entraînement de particules), mais aussi à la contamination des eaux par les produits xénobiotiques (lessivage des pesticides) et des fertilisants (Racault et coll., 1990, cités par Anras, 1997). Ces eaux parviennent au littoral par quelques canaux.

Les claires ostréicoles et marais agricoles cohabitent sans qu'il existe d'informations précises sur le devenir des phytosanitaires déversés sur le littoral. Des polémiques peuvent s'en suivre à l'occasion de problèmes conchylicoles (mortalités d'huîtres ou de moules, retards de croissance), qui peuvent amener par méconnaissance de données objectives, des **conflits entre agriculteurs et conchyliculteurs** (« conflits d'usage »).

3 Bibliographie sommaire sur les teneurs observées et le devenir de l'atrazine ainsi que ses produits de dégradation sur le littoral charentais.

Les processus de transport et de transformation concourent au transfert des produits phytosanitaires répandus sur les terres vers les milieux aquatiques terrestres et finalement vers le milieu marin littoral.

Les travaux sur les cinétiques de dégradation et de transfert entre les compartiments eau et sédiment sont encore incomplets sur le littoral charentais. Aussi, des résultats d'études sur d'autres systèmes côtiers sont présentés ici. Dans un environnement estuarien, les demi-vies sont de l'ordre de 3 à 12 jours dans l'eau et de 15 à 20 jours dans le sédiment (Jones et al., 1982), variables suivant l'importance des phénomènes de sorption et dégradation.

1. Les processus de dégradation

La rémanence d'un pesticide dans l'environnement dépend des processus de transformation qui favorisent ou non sa dégradation.

Les deux voies principales de dégradation de l'atrazine sont la déalkylation, qui aboutit à la dééthylatrazine (DEA) et à la déisopropylatrazine (DIA), et l'hydrolyse à l'origine de l'hydroxyatrazine (HA).

Ces produits de dégradation sont les premiers d'une chaîne de dégradation qui peut aboutir à la dégradation complète (figure n° 1). Les triazines présentent néanmoins une remarquable stabilité liée à l'anneau hétérocyclique.

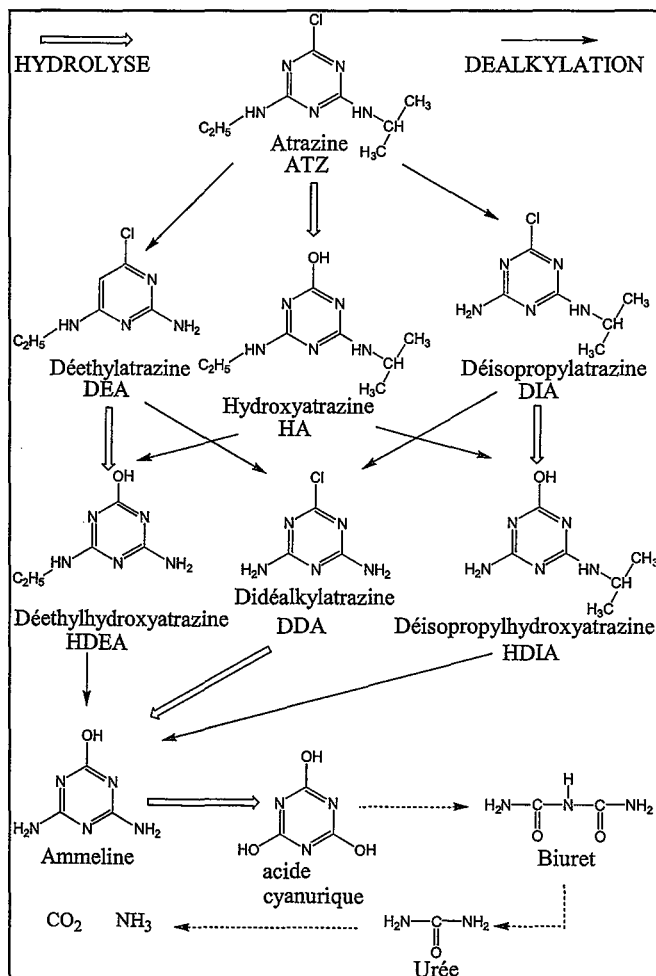


Figure n° 1 : Chaîne de dégradation de l'atrazine.

▪ L'hydrolyse

L'hydroxyatrazine est le composé majeur de dégradation (Thurman et Fallon, 1996). L'hydrolyse est une réaction lente qui dépend du pH, de la température, de la salinité et la teneur en matière organique (Bolt et Bruggenwert, 1978).

▪ La photodégradation

Elle se produit à la surface des sols et des sédiments, dans l'atmosphère et dans l'eau. Elle dépend de l'intensité de pénétration des radiations lumineuses. La présence de sels de fer catalyse l'oxydation (Patria 1995). Les molécules organiques (substances humiques notamment) adsorbent de l'énergie des photons et la restituent au pesticide via la formation d'espèces réactives (radicaux peroxydes, hydroxyperoxydes et hydroxydes) (Klöpffer, 1992).

Le cycle triazinique est très stable à la lumière et la photodégradation de ces composés n'est que partielle et entraîne des hydroylations, des déalkylations et des déaminations mais en aucun cas des minéralisations (Pelizzetti et coll. 1990, Nick et coll., 1992, cités par Patria, 1995). Les cinétiques de phototransformation sont assez lentes.

La présence d'argiles catalyserait la réaction (Paris et Lewis, 1973, cités par Anras). Pour des pH proches de la neutralité, l'hydrolyse est négligeable (Patria, 1995). La coupure de la liaison C-Cl étant la voie principale de détoxification de l'atrazine, l'hydroxyatrazine présente donc une toxicité moindre.

▪ La biodégradation

La biodégradation est favorisée à l'interface eau-sédiment (Bedding et coll., 1983), car les bactéries y sont fixées aux particules sédimentaires ou aux particules en suspension.

La DEA provenant de la déalkylation de l'atrazine est le principal métabolite rencontré car il est le plus stable (Adams et Thurman, 1991). En effet, la DIA se transforme rapidement en didéalkylatrazine (DDA). La chaîne de dégradation ne conduit pas forcément à la dégradation complète du composé en CO₂ (aérobie) ou en CH₄ (anaérobie ou fermentation). Il faut préciser aussi que la DEA est également un produit de dégradation de la simazine. DEA et DIA ont une phytotoxicité équivalente à celle de leur composé parent (Belluck et al., 1991, cités par Meakins et al., 1995).

2. Caractéristiques physicochimiques de l'atrazine et de ses produits de dégradation

Les propriétés physico-chimiques d'une molécule organique déterminent en partie son mode de transport, son comportement et son devenir dans les différents compartiments de l'environnement (Marchand et Kantin, 1995). Elles ont présentées ici pour des conditions en milieu littoral.

Tableau n°1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'atrazine et de ses trois premiers produits de dégradation.

| | atrazine | hydroxyatrazine | DEA | DIA |
|--|--|--|---|--|
| nom chimique | 6-chloro-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine | 6-hydroxy-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine | 6-chloro-N-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine | 6-chloro-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine |
| masse moléculaire (g/mol) | 215,68 | | 188 | |
| formule brute | C ₈ H ₁₄ N ₅ Cl | C ₈ H ₁₅ N ₅ O | C ₈ H ₁₃ N ₅ Cl | C ₈ H ₁₀ N ₅ Cl |
| solubilité dans l'eau | à 22 °C : 33 µg/ml | 0,24 mM/l | | |
| pression de vapeur (mm Hg) | à 25 °C : 2,89.10 ⁻⁷ | | | |
| constante de Henry atm.m³.mol⁻¹ | 2,48.10 ⁹ | | | |
| pKa 21°C | 1,7 | 5,15 | 1,65 | |
| K_{oc} (L/kg) | sols et sédiments : 78-213 ^b MES : 170-2800 ^b colloïdes : 1690-13600 ^b | canal Brouage 588-1071 ^a sol 1500 ^c | sol 240 ^c | sol 290 ^c |

^a Munshy, 1995, ^b Tronczynski, 1991, ^c Mersie et Seybold 1996 : sol d'une zone humide

3. Les mécanismes de transport :

▪ Le transport par **advection** en milieu terrestre est dû à l'écoulement gravitaire des eaux superficielles. En milieu marin, le transport par advection est lié aux courants de marée et de houle. Les particules en suspension peuvent se déposer sur le fond, elles sont remises en suspension en fonction du degré de compaction du lit sédimentaire et de la vitesse du courant.

▪ La **diffusion** participe au transport de pesticides au sein du compartiment aqueux en fonction des gradients de concentration (lié à la solubilité du produit).

▪ La volatilisation :

D'après Solomon et al. (1996), l'atrazine ayant une constante de Henry faible (2,48.10⁹ atm.m³.mol⁻¹) et une pression de vapeur faible (2,89.10⁻⁷ mm Hg à 25°C), la volatilisation est considérée comme négligeable.

- L'adsorption-désorption des polluants sur les particules en suspension est évaluée par le coefficient de partage K_d (cf. tableau n°1). Sa valeur dépend des propriétés chimiques du composé et de la qualité pédologique. La limite entre la fraction particulaire et la fraction dissoute est fixée à $0,63 \mu\text{m}$.

$$K_d = \frac{C_{part}}{C_{dissous}}$$

C_{part} : concentration du composé en phase particulaire
 $C_{dissous}$: concentration du composé en phase dissoute

Les pesticides organiques s'adsorbent essentiellement sur la fraction organique du seston ; le coefficient de sorption (K_{oc}) est un paramètre normalisé par rapport au taux de carbone organique (f_{oc}):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

f_{oc} = fraction de carbone organique des particules du sédiment ou des MES de l'eau.

Les cinétiques d'adsorption-désorption étant élevées, l'équilibre entre les deux phases est rapidement atteint (Wauchope et Myers 85).

Les faibles valeurs de K_{oc} de ces composés, associées à leur forte solubilité aqueuse, font que l'atrazine, la DEA, la DIA et l'hydroxyatrazine sont majoritairement véhiculés sous forme dissoute. Le composé ayant la plus forte affinité avec les particules et le sédiment est l'hydroxyatrazine (Thurman et Fallon, 1996).

La sorption sur les particules est le processus qui contrôle la dégradation biotique et abiotique (Koskinen et Harper, 1990, cités par Mersie et Seybold, 1996). En environnement estuarien, Jones et al. (1982) décrivent un système « sorption de l'atrazine-dégradation-désorption de l'hydroxyatrazine ». Ainsi, dans le compartiment « sédiment », l'adsorption à la matière organique particulaire est corrélée aux facteurs tels que le type et le pourcentage d'argile, le potentiel d'oxydo-réduction et le pH (Rao et Davidon, 1979, cités par Meakins et al, 1995).

L'érosion des sédiments pourrait être à l'origine d'un relargage des contaminants (Meakins et al, 1995).

4. Les concentrations et les flux d'atrazine ainsi que de ses produits de dégradation

Tronczynski et al. (1995) rapportent l'existence d'une contamination ubiquiste et pérenne des zones estuariennes et côtières du littoral français par les herbicides.

D'une manière générale, les variations temporelles des concentrations en triazines traduisent les apports saisonniers qui sont fonction des périodes de traitement des cultures (mai-juin) et d'événements de crues (effet de « chasse », érosion des sols). Généralement, après les pics observés, on note une décroissance des concentrations au cours du temps. Le transfert de ces contaminants, des zones d'épandage vers les eaux continentales et estuariennes présente ensuite un caractère plus diffus.

▪ La Charente

Les études estimant des flux de pesticides par la Charente sont peu nombreuses. Seules des mesures ponctuelles de concentrations et la caractérisation du comportement de l'atrazine et de la DEA ont été réalisées.

Munsch (1995) et Munaron (2000) ont montré le caractère conservatif de l'atrazine lors de la dilution progressive des eaux douces dans l'estuaire de La Charente, contrairement à ce qui a été mis en évidence par Means et al. (1983) dans la baie de Chesapeake (EU). Ceci indique que le comportement et le devenir de l'atrazine n'est pas identique d'un estuaire à un autre. Ce caractère conservatif observé en Charente suggère une faiblesse des phénomènes de dégradation ou d'adsorption-désorption dans l'estuaire. Munaron (2000) a également montré que la DEA possède le même comportement. Dès lors que l'atrazine et ses métabolites déalkylés majeurs parviennent dans la Charente, ils sont donc intégralement déversés dans le Bassin de Marennes-Oléron.

Tronczynski et al. (1995) estiment qu'en période de traitement, les concentrations en herbicides dissous se situent en zone amont entre 200 et 1000 ng/l, en zone de mélange des eaux douces et marines entre 40 et 400 ng/l et en zone côtière à un niveau inférieur à 50 ng/l. Pendant la période hivernale, les concentrations en composés parents (atrazine, simazine) en amont d'estuaire diminuent environ d'un facteur compris entre 2 et 10 fois, tandis que celles des produits de dégradation peuvent augmenter.

Dubernet et Scribe (1999, cités par Munaron, 2000) ont établi que le flux annuel de triazines transitant à Brives entre 1993 et 1998 (sur la base de prélèvements mensuels) était composé pour plus de 50 % de produits de dégradation (DEA, DIA).

Munschy (1995) a par ailleurs établi des flux journaliers : en mai 1991, le flux d'atrazine était de 0,33 kg, en février 1992, il était de 0,12 kg, tandis que celui de DEA atteignait 0,11 kg.

- **Les canaux de marais** (Munschy, 1995)

Dans les canaux de marais adjacents aux zones cultivées (expériences réalisés sur 2 canaux de Charente-Maritime), les concentrations en atrazine et DEA augmentent fortement pendant et juste après les périodes d'épandage, ce qui indique d'une part, que le transport des produits épandus vers le milieu aquatique est rapide, et d'autre part, que la cinétique de déalkylation est élevée.

Pour l'atrazine adsorbée aux MES, les concentrations sont très variables au cours de l'année, 333 ng/l en novembre 1993 et 7787 ng/l en juin 1992. L'atrazine dissoute est comprise entre environ 100 et 3000 ng/l.

La DEA est présente tout au long de l'année dans les eaux des canaux. Sur le canal de Brouage, la concentration en DEA entre avril 1992 et novembre 1993, est comprise entre 122 et 2973 ng/l.

- **La zone côtière**

Dans l'eau prélevée par Munschy en 1993 en divers du point du bassin de Marennes-Oléron, les concentrations en atrazine dissoute sont comprises entre 22 et 41 ng/l, celles en DEA dissoute atteignent 12 à 17 ng/l.

Dans les sédiments, aucune étude n'a encore été réalisée dans le bassin de Marennes-Oléron pour estimer leur niveau de contamination.

3.5. La modélisation du devenir de l'atrazine

En se basant sur le travail de thèse de Loïc Anras (1997), Sébastien Billy (2000) a élaboré un modèle du devenir de l'atrazine dans un marais. Ce travail constitue une première étape dans les tentatives de modélisation du comportement des produits phytosanitaires. Les processus mis en jeu sont l'adsorption-désorption, la diffusion et la biodégradation de l'atrazine dissoute dans la colonne d'eau.

A partir d'hypothèses simplificatrices, il conclut au fait que le flux d'exportation est le processus majeur d'élimination de l'atrazine dissoute du marais. En raison d'un temps de séjour court des eaux dans le marais, il y a peu de biodégradation dans l'eau et peu d'accumulation dans les sédiments.

INTRODUCTION

Dans une logique d'amélioration des rendements agricoles, l'utilisation des produits phytosanitaires s'est développée ces dernières décennies afin de lutter contre les espèces nuisibles. Ils rassemblent une gamme de produits herbicides, insecticides ou fongicides. Actuellement, la France se place au second rang mondial des consommateurs de phytosanitaires, en épandant annuellement 100 000 tonnes de ces matières actives (Marchand et Kantin, 1997).

Intégrée dans la famille des triazines, l'atrazine est un herbicide issu de la synthèse chimique utilisé pour le traitement du maïs. Ce produit se dégrade rapidement (en moins d'un an) dans l'environnement par deux voies : la déalkylation et l'hydrolyse qui produisent respectivement la dééthylatrazine (DEA) et la déisopropylatrazine (DIA) d'une part, et l'hydroxyatrazine d'autre part (figure n° 1).

Ces produits de dégradation sont les premiers d'une chaîne qui peut aboutir à la minéralisation complète des composés.

En domaine continental, ces triazines parviennent au réseau hydraulique superficiel par le lessivage des sols. Les caractéristiques physico-chimiques des composés organiques déterminent les phénomènes de transport et de dégradation dans l'environnement. Ces triazines ayant une solubilité aqueuse élevée (33 µg/ml pour l'atrazine) et une affinité relativement faible pour les matières en suspension et les particules du sédiment, elle sont majoritairement véhiculées sous forme dissoute par les eaux superficielles. L'écoulement gravitaire des eaux se traduit par un drainage des bassin-versants ; c'est ainsi que les triazines rejoignent la zone côtière. Tronczynski et al. (1995) évoquent à ce sujet une contamination pérenne de l'ensemble du littoral français par les produits phytosanitaires.

Ces apports dans l'hydrosphère ne sont pas sans effets sur les écosystèmes. En effet, l'atrazine a une activité inhibitrice sur la productivité phytoplanctoniques à des concentrations faibles (entre 1 et 5 µg/l, DeNoyelles et al, 1982). La dégradation ne s'accompagne pas d'une perte de phytotoxicité pour la DEA et la

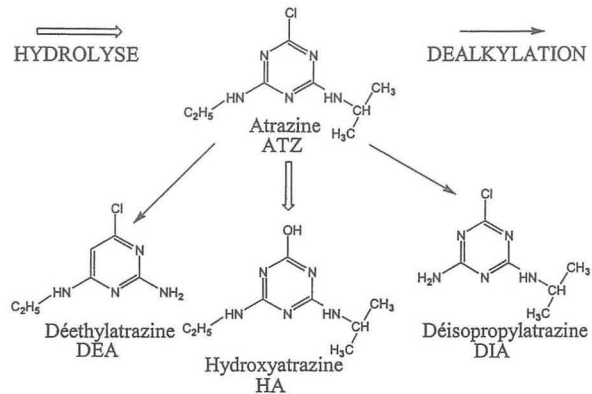


Figure n° 1 : Schéma des voies de dégradation de l'atrazine (produits de dégradation primaires)

DIA, car elles possèdent encore leur atome de chlore (Belluck et al., 1991, cités par Meakins et al., 1995). Cette action photoinhibitrice sur les producteurs primaires a un impact indirect sur l'ensemble des organismes de la chaîne alimentaire.

Cette influence est particulièrement redoutée dans des systèmes exploités en raison des conséquences écologiques et économiques.

Le bassin de Marennes-Oléron, situé en Charente-Maritime (figure n° 2) est la première zone conchylicole française. Avec une production d'huître de 30 000 tonnes par an et un stockage permanent de 100 000 tonnes, la surcharge du bassin accroît la sensibilité du cheptel à tout facteur pénalisant.

Le bassin est principalement alimenté en eau par deux fleuves : La Charente et La Seudre. La Charente a un bassin-versant de 10 000 km² recouvert à 72 % recouvert par des terres agricoles. De plus, les effluents de 75 000 ha de marais littoraux drainés sont déversés sur le littoral par quelques canaux de marais.

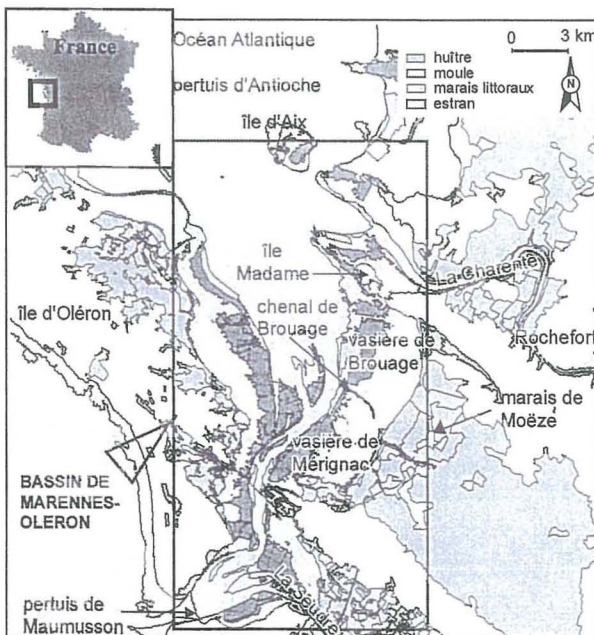


Figure n° 2 : Situation géographique du bassin de Marennes-Oléron et délimitation des zones agricoles et conchylicoles

La proximité entre les zones d'exploitation de deux secteurs économiques fondamentaux, l'agriculture et la conchyliculture, provoque des conflits d'usage à chaque accident dans la production des mollusques (surmortalités). Afin d'apporter des éléments constructifs sur la part imputable aux phytosanitaires dans ces événements, le « Programme Environnement, Vie et Société », dont le financement vient d'être accordé par le CNRS, ainsi que l'accord cadre BRGM/Région Poitou-Charentes et le programme « Apports à la mer côtière » de l'IFREMER, comprennent un volet d'estimation des flux qui parviennent dans le bassin.

De manière complémentaire à la connaissance des quantités de phytosanitaires arrivant dans le bassin, leur devenir et leur toxicité pour les organismes doivent être identifiés afin d'évaluer la biodisponibilité de ces produits pour les organismes et ainsi estimer les impacts potentiels.

Dans l'estuaire de la Charente, l'atrazine et la DEA ont un comportement conservatif (Munsch, 1995 et Munaron, 2000), ce qui signifie que lorsque ces produits sont introduits sous forme dissoute ou adsorbée aux particules en suspension dans cet estuaire, ils parviennent au littoral sans être ni dégradés, ni échangés avec d'autres compartiments. A partir de données expérimentales de Anras (1997) sur la dégradation de l'atrazine dans le marais de Moëze, Billy (2000) a élaboré un modèle simplifié qui conclut au fait qu'une grande partie de l'atrazine introduite dans le marais est évacuée sur le littoral. Par contre, une fois dans le bassin, le devenir de l'atrazine et de ses produits de dégradation est inconnu.

Néanmoins, des études réalisées dans d'autres régions côtières laissent présager qu'en raison de leurs propriétés physicochimiques, une accumulation éventuelle de ces produits dans les sédiments de la vasière peut se produire et ainsi induire une contamination diffuse du milieu.

En effet, le sédiment du bassin a une nature essentiellement argileuse. Cette caractéristique pédologique constitue un facteur favorable à l'adsorption des produits organiques en raison de l'électronégativité des argiles.

L'hydroxyatrazine, avec un coefficient de sorption plus important que les autres produits, présente une plus grande affinité pour les sédiments et les particules en suspension. La présence d'argiles catalyserait la réaction d'hydrolyse (Paris et Lewis, 1973, cités par Anras, 1997). Pour ces deux raisons, il existe un risque d'accumulation de l'hydroxyatrazine dans les sédiments.

Afin de déterminer le devenir de l'atrazine dans le bassin, la modélisation peut-être utilisée sous deux angles complémentaires :

- En fonction de l'importance des flux arrivant en zone côtière, il est possible de s'interroger sur l'importance des panaches de dilution et en particulier, sur les concentrations rencontrées par le plancton et les mollusques (larves et adultes). Un logiciel de simulation hydrodynamique bidimensionnel (MARS 2D) a été développé par IFREMER. Son utilisation peut être adaptée à la visualisation de panaches de produits phytosanitaires. Pour permettre d'estimer l'impact des concentrations obtenues grâce à cette modélisation sur les larves d'huîtres, des tests écotoxicologiques sont réalisés sur des larves de *Crassostrea gigas* au stade « D » avec différentes concentrations d'atrazine.

- L'atrazine, en plus d'être transportée dans l'écosystème aquatique, est dégradée ; elle subit également des processus d'échanges entre les différents compartiments (eau, sédiment) et les différentes phases (soluble, particulaire). La modélisation permet, non seulement, de formaliser les éléments de connaissance sur ces processus, mais également de déterminer l'importance relative de chacun. La dynamique sédimentaire est un paramètre qu'il est nécessaire de prendre en compte, du fait qu'il existe une fraction de phytosanitaires adsorbée au sédiment et également parce que les processus de dégradation biotiques et chimiques de l'atrazine ont majoritairement lieu sur les formes adsorbées (Jones et al., 1985). Un modèle mathématique exploratoire intégrant les facteurs hydrodynamiques, hydrosédimentaires et biogéochimiques est développé pour répondre à ces exigences.

Afin d'obtenir des données sur les flux terrigènes entrant dans le système, une campagne d'estimation des flux d'atrazine et des produits de dégradation est menée sur un canal de marais ayant son exutoire en milieu marin. Le choix d'un tel canal au lieu de la Charente se justifie par le fait que les concentrations en triazines y sont souvent plus élevées en raison de la proximité des terres agricoles.

MATERIEL ET METHODE

I – MODELISATION HYDRODYNAMIQUE DU DEVENIR DE L'ATRAZINE APPORTEE PAR LA CHARENTE ET LE HAVRE DE BROUAGE

Après une courte présentation du logiciel utilisé et de l'opportunité de son utilisation pour cette étude, les différents scénarios de simulation sont présentés.

I – 1. Le logiciel MARS 2D

Dans le but d'équiper progressivement ses laboratoires côtiers de modèles hydrodynamiques, le logiciel MARS a été développé par le service « Applications Opérationnelles » de la Direction Environnement Littoral de l'IFREMER. Le laboratoire de La Rochelle est l'un des quatre laboratoires actuellement équipé.

MARS 2D est un algorithme de calcul bidimensionnel à maillage régulier (150 m). Pour une zone déterminée, les éléments qui peuvent être simulés sont : les courants marins, les hauteurs d'eau et les concentrations en éléments solubles. Les produits transportés peuvent être en théorie non conservatifs, un facteur de dégradation pouvant alors être imposé. MARS 2D permet de simuler l'introduction dans le bassin par ou plusieurs points de rejet, d'éléments solubles avec un débit associé qui peut être variable. Le calcul de la dispersion de l'élément prend en compte le débit du rejet, c'est à dire que la circulation des masses d'eau dans le bassin est influencée par le débit des cours d'eau qui ont leur exutoire dans le bassin. Les séquences de concentration et de débit des rejets peuvent être variables dans le temps.

Cet outil permet donc de simuler le transport de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron avec des points sources précisément localisés et des séquences temporelles d'introduction de flux de contaminants. En raison de contraintes techniques lors de la réalisation des simulations, ces dernières sont réalisées sur des périodes maximales de 40 jours.

I – 2. Les scénarios testés

Pour faciliter la comparaison des résultats de simulations, le coefficient de marée est fixé à 70.

Afin que les courants dans la baie soient stabilisés lors de l'introduction des flux d'atrazine, les débits des cours d'eau sont injectés dans la baie 10 jours avant les charges polluantes.

Deux type de simulations sont réalisées, a) celles pendant lesquelles un seul flux est introduit : celui de La Charente ; b) celles qui prennent également en compte le havre de Brouage. Les débits et les concentrations sont caractéristiques d'un mois de mai (cf. tableau ci-après).

Les données débitmétriques de La Charente utilisées sont calculées à partir des données journalières établies par la DIREN (Faury, com. pers.). Il s'agit de débits reconstitués à partir de mesures effectuées au barrage de Saint-Savinien et d'estimations du débit de la Boutonne. Ils correspondent à ceux qui pourraient être mesurés à Rochefort. Ceux du havre de Brouage ont été communiqués par Alain Fillon (com. pers.).

▪ Simulations Charente

L'objet de ces simulations est tout d'abord d'étudier l'emprise du panache de dilution sur la baie de Marennes-Oléron en fonction de différents scénarios plus ou moins pénalisants en terme de débit et concentration en atrazine dans la Charente. Trois scénarios sont élaborés :

- A. La première simulation est le cas de l'entraînement de pesticides par un **fort événement pluvieux juste après un épandage** sur les sols. Cet événement étant considéré comme ponctuel, les concentrations et débits reviennent progressivement à des valeurs moyennes.

- B. Le second scénario est également celui d'un fort événement pluvieux ponctuel, mais la concentration d'atrazine dans l'eau est moyenne, car il n'y a **pas eu d'épandage récent**.
- C. Les valeurs de débit et de concentrations en atrazine pour le troisième scénarios sont des **valeurs moyennes** pour un mois de mai.

Tableau n°1 : Débits de la Charente et concentrations en atrazine testées au cours du temps (exemple d'un mois de mai) lors des simulations A, B et C réalisées avec MARS 2D.

| jours | Q _{Charente} m ³ /s | | | C _{Charente} µg/l | | |
|-------|--|-----|-----|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| | A | B | C | A | B | C |
| 1-10 | 126 | 126 | 126 | 0,02 ^a | 0,02 ^a | 0,02 ^a |
| 11-15 | 400 | 400 | | 1,00 | 0,10 | 0,10 |
| 15-20 | 200 | 200 | | 0,50 | | |
| 21-30 | 82 | 82 | 82 | 0,10 | | |

^a MUNARON (2000) : 0,03 *g/l exutoire de La Charente, le 18/04/00 (salinité=0,8 ‰)

- Simulation Brouage / Charente = simulation D.

Le but de cette simulation est de comparer les panaches de dilution de la Charente et du havre de Brouage en situation d'apports à la zone côtière caractéristiques du mois de mai.

Tableau n°2 : Débits et concentrations en atrazine de la Charente et du havre de Brouage testés au cours du temps lors de la simulation D réalisée avec MARS 2D.

| jours | Q _{Charente} m ³ /s | C _{Charente} g/l | Q _{Brouage} m ³ /s | C _{Brouage} µg/l |
|-------|--|------------------------------|---|------------------------------|
| 1-10 | 126 | 20 | 1,1 | 0.02 |
| 11-20 | 126 | 30 | 1,1 | 0.05 |
| 21-30 | 82 | 100 | 0,7 | 1,00. ^a |

^a MUNARON : mai 2000 : canal de Brouage : 0.1 µg/l, canal Grand-Garçon : 1,9 µg/l.

II – TESTS ECOTOXICOLOGIQUES

Afin d'obtenir des éléments de connaissance supplémentaires concernant la toxicité de l'atrazine sur les larves d'huîtres, des tests écotoxicologiques sont menés selon une méthode mise au point par His et Seaman (1993, cités par Masson et al., 2000). Le test consiste à mettre en présence des larves de *Crassostrea gigas* au stade "D" en contact avec de l'eau contaminée et de dénombrer les anomalies induites (Masson et al, 2000). Ces anomalies de développement produisent des individus non viables.

Ce test est actuellement utilisé à grande échelle comme test biologique afin de caractériser la contamination des eaux des marais littoraux de Moëze-Brouage en phytosanitaires.

Le principe du test est succinctement décrit :

A de l'eau de mer de forage filtrée (dépourvue de contaminants) est ajoutée de l'atrazine en différentes concentrations : 0,25, 0,50 et 1,00 µg/l : Ces concentrations sont représentatives de celles calculées par le modèle MARS 2D au cours des simulations précitées. Le taux de malformations larvaires en présence d'atrazine est ensuite comptabilisé. Le test est valable lorsque le pourcentage moyen d'anomalies larvaire est inférieur à 20 % dans les élevages témoins, 24 h après la mise en contact.

III – ESTIMATION DES FLUX D'ATRAZINE (ET DES PRODUITS DE DEGRADATION) PARVENANT A LA VASIERE PAR UN CANAL DE MARAIS.

Le mode de gestion hydraulique des canaux de marais détermine le choix du site d'étude. L'estimation des flux sur ce site est réalisée, d'une part, par des mesures de débit, et d'autre part, par des analyses de concentrations en triazines.

La réalisation de ces objectifs a nécessité d'organiser deux campagnes dénommées « transect » et « suivi ».

III – 1. La période de suivi et le site d'étude

Les principaux canaux qui alimentent le bassin de Marennes-Oléron sont le canal de Mérignac, le canal de Montportail et le havre de Brouage. La havre de Brouage ayant un débit plus important que les autres canaux, c'est ce dernier qui a été choisi. L'estimation des flux est effectuée le plus en aval possible sur le havre, afin de prendre en compte tous les apports (figure n° 3).

Le choix de la période de prélèvement (printemps) se justifie par le fait que la période d'épandage de l'atrazine s'étale entre mars et mai (Mazoyer, 1998) ; les prélèvements d'eau sont donc effectués dans ce laps de temps.

Le havre de Brouage reçoit les eaux de deux canaux principaux : le canal du Grand-Garçon et le canal de Brouage (figure n° 3). Le débit de ces deux canaux est régulé par des vannes équipées de clapet anti-retour afin d'éviter l'entrée d'eau marine dans les marais. Ces vannes font l'objet d'une gestion particulière mise en

place par la Préfecture de Charente-Maritime afin de répondre aux exigences des conchyliculteurs et des agriculteurs en terme de qualité et quantité de l'eau douce déversée sur le littoral. Un calendrier prévisionnel fixe les jours sans écoulement. Il faut donc se placer en période d'ouverture de vanne pour estimer un flux de triazines.

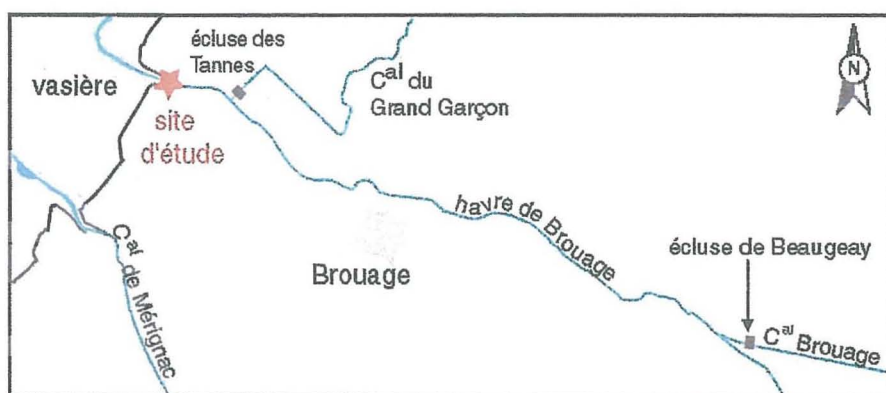


Figure n°3 : Schéma du réseau hydraulique connecté au havre de Brouage.

Il est important de noter que l'ouverture des vannes après une séquence de fermeture de quelques jours libère une grande quantité d'eau qui s'était accumulée en amont de la vanne. Ceci provoque une remise en suspension massive du sédiment du havre de Brouage sur lequel sont potentiellement adsorbés des polluants.

Afin de prendre en compte toutes ces contraintes, ainsi que l'effet de « chasse » consécutif à l'ouverture des vannes, la période d'étude commence le jour d'ouverture des vannes.

La période d'étude répondant à ces critères s'est étendue du 10 au 13 avril 2001.

III – 2. Campagne « TRANSECT »

La méthode d'estimation des débits des cours d'eau en milieu influencé par la marée est à mettre en place. Cette campagne a plusieurs objectifs. Le premier est d'établir le profil bathymétrique du havre afin d'être en mesure de calculer la section mouillée à partir de la mesure de la hauteur d'eau en un point précis du havre. Le second objectif est de réaliser le profil des vitesses en continu pendant un cycle de marée. En effet, la configuration du lit du canal étant déterminante dans la répartition des vitesses sur la section (Hussenot, com. pers.), le profil des vitesses est susceptible d'être modifié au cours du cycle de marée lors des inversions de courant. Afin d'estimer ce phénomène et de le prendre en compte dans le calcul de débit, des

relevés de vitesses de courant sur l'ensemble de la section au cours d'un cycle de marée doivent être réalisés.

III – 2 – 1. Le profil bathymétrique

Afin que ce profil soit le plus large possible, il doit être réalisé à marée haute. La date du 25 avril a été choisie car le coefficient de marée est du même ordre de grandeur que ceux de la campagne « suivi ». Les mesures de hauteur d'eau ont été effectuées tous les mètres par immersion d'une perche graduée à bord d'une embarcation fixée à une corde tendue entre les deux rives.

III – 2 – 2. Le profil transversal de la répartition des vitesses au cours du temps

La vitesse du courant dans le havre est mesurée toutes les heures pendant un cycle de marée. Chaque mesure « instantanée » nécessite de diviser la section mouillée en un nombre donné de sous-sections ayant une largeur identique (dx). Le débit total est égal à la somme des débits de chaque sous-section :

$$Q_{tot} = \sum_{n=1}^N H \cdot V_{moy} \cdot dx$$

N : nombre d'intervalles = largeur du havre/dx
 H = hauteur d'eau au centre de la sous-section
 V_{moy} = vitesse moyenne de la sous-section

Le débit d'une sous-section est calculé à partir de l'estimation moyenne de la vitesse du courant dans la colonne d'eau par la méthode « 0,2, 0,4 et 0,8 ». Ceci consiste à mesurer le courant à trois profondeurs qui dépendent de la hauteur de la colonne d'eau au centre (figure n° 4). La vitesse moyenne est calculée par la formule :

$$V_{moy} = \frac{V_{0,2} + V_{0,8} + (2 \cdot V_{0,4})}{4}$$

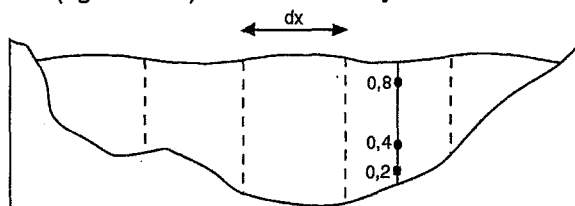


Figure n° 4 : Schéma du principe de calcul du débit de la section mouillée.

Pour des hauteurs d'eau inférieures à 1 m, la vitesse moyenne est assimilée à la vitesse mesurée au centre de la colonne d'eau. Le courantomètre utilisé est de type électromagnétique (FLO MATE 2000). La mesure de la vitesse est le résultat d'une moyenne sur 30 secondes, effectuée automatiquement.

Le nombre de sous sections à chaque mesure du débit total est compris entre 5 et 8 ; il résulte d'un compromis entre la largeur du havre (variable dans le temps) et le fait que la mesure doit être inférieure à 30 mn.

La hauteur d'eau au centre de chaque sous-section est réalisée avec une perche graduée flexible.

III – 3. Campagne « SUIVI »

Cette campagne a pour objectif de récolter les données nécessaires au calcul des flux. Les concentrations d'atrazine, d'hydroxyatrazine, de DEA et de DIA sont déterminées pour les formes libres et adsorbées sur les particules en suspension dans l'eau.

III – 3 – 1. Durée de l'expérience

Cette campagne se déroule sur 3 jours et demi. Les trois premiers jours, les prélèvements sont effectués pendant un cycle de marée ; le quatrième jour ils s'étendent sur un demi-cycle de marée en raison du matériel disponible.

III – 3 – 2. Mesures et échantillonnage

La hauteur d'eau et la vitesse moyenne du courant sont mesurées au centre du havre, à partir d'une embarcation, à environ 30 m d'un repère de référence situé sur la rive gauche. La vitesse moyenne du courant est mesurée toutes les heures par la méthode « 0,2, 0,4, 0,8 ».

Deux types de prélèvements sont réalisés en fonction du type d'analyse réalisé :

- **Prélèvements en vue de l'analyse des triazines en phase dissoute et adsorbée, des matières en suspension (MES) et de la matière organique particulaire (MOP):**

La période d'échantillonnage est de 2 heures. Le volume prélevé est fonction de la charge en matières en suspension, puisqu'une masse minimale de sédiment sec est requise pour l'analyse de la fraction adsorbée. 4 à 6 litres au total sont donc répartis entre les 3 profondeurs. Des flacons en verre sont utilisés afin d'éviter l'adsorption des pesticides sur les parois.

- Des prélèvements supplémentaires d'1 litre d'eau toutes les deux heures sont effectués en alternance avec l'échantillonnage précédent. Afin d'obtenir des données toutes les heures sur les teneurs en **MES et sa composition**.

Les échantillons sont maintenus au frais (4 à 10°C) dans des glacières au cours des prélèvements.

III – 3 – 2. Les analyses

- **L'analyse des MES, de la MOP et du carbone organique particulaire (COP)**

Un volume de 25 à 250 ml de chaque échantillon (en fonction de la turbidité de l'eau) est filtré, sur membrane préalablement cramée et pesée, à l'aide d'une pompe à vide. Les filtres utilisés sont de type Whatmann GF/F de 47 mm de diamètre et 0,45 µm de porosité. Les filtres sont ensuite placés dans une étuve à 60°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant (environ 48 heures).

La proportion de matière organique contenue dans les matières en suspension est estimée par perte au feu, les filtres étant placés pendant 4 heures dans un four chauffé à 450°C (Seroa).

Pour les échantillons destinés au dosage des pesticides, l'analyse de la matière organique particulaire est complétée par une analyse CHN. Les échantillons sont filtrés sur membrane Whatmann GF/F de 25 mm de diamètre et de 0,45 µm de porosité. La quantité filtrée dépend de la charge en MES des échantillons. Du fait du changement de composition de l'eau filtrée lors de la filtration en raison de l'obstruction rapide des pores du filtre par les MES, il est recommandé de ne filtrer que le volume minimum nécessaire à l'obtention d'un léger cercle de filtration (Joassard, com. pers.). L'analyse CHN est réalisée par le CREMA de l'Houmeau.

- **Le dosage des triazines** a été effectuée par le laboratoire de chimie analytique de l'Unité de Recherche Qualité des Eaux du Cemagref de Bordeaux-Cestas. Les protocole est brièvement présenté (Munaron, com. pers.) :

Pour chaque échantillon d'eau, deux à cinq litres sont homogénéisés, le pH et la conductivité sont mesurés puis l'eau est centrifugée afin de récupérer les matières en suspension qui seront analysées comme des sédiments. L'eau est ensuite filtrée puis le pH ajusté à 7 sur une aliquote de 200ml. Celle-ci est extraite sur cartouches en silice greffée C18 pour les triazines (et en carbone graphitisé pour les composés hydroxylés), puis la cartouche est séchée, éluée avec un solvant (acétonitrile pour les triazines, méthanol pour les composés hydroxylés). L'éluat est évaporé et le résidu repris est injecté pour analyse sur HPLC muni d'un détecteur UV à barrettes de diodes.

Pour les sédiments ainsi que pour les matières en suspension, la procédure d'extraction est plus complexe, 10 grammes de sol sont mélangés à 50ml de méthanol/eau. Le tout est chauffé à reflux pendant trois heures à 50°C, sous agitation magnétique, puis centrifugé pendant cinq minutes. Le surnageant est récupéré puis évaporé. Le résidu repris dans du méthanol est alors injecté sur HPLC.

IV – MODELISATION HYDRODYNAMIQUE, HYDROSEDIMENTAIRE ET BIOGEOCHIMIQUE DU DEVENIR DE L'ATRAZINE SUR LA VASIERE DE MARENNES-OLERON

L'objet de cette modélisation est d'apporter des éléments de connaissance sur le rôle de la dynamique sédimentaire en milieu côtier sur le devenir de l'atrazine et notamment son accumulation dans le sédiment. Or la dynamique sédimentaire est directement liée aux mouvements des masses d'eau.

Dans un premier temps, un modèle hydrodynamique est donc élaboré, auquel sont ajoutées les équations de dépôt/érosion. Enfin, les équations de dégradation et de sorption-désorption entre les phases dissoutes et particulaires au sein des compartiments "eau" et "sédiment" complètent le modèle (figure n°5).

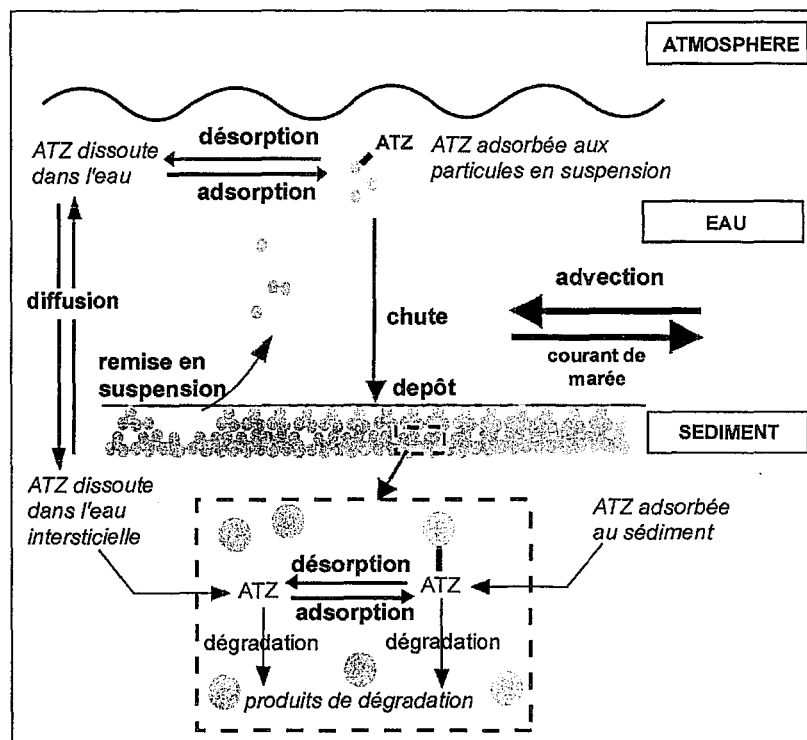


Figure n°5 : Schéma conceptuel des processus intervenant dans le devenir de l'atrazine en zone littorale.

IV – 1. Les paramètres de la modélisation des processus physiques

Dans le cadre du programme INTRMUD financé par la Communauté Européenne, des recherches sur les vasières ont été engagées. Les processus hydrodynamiques et hydrosédimentaires sur la vasière de Marennes-Brouage ont fait l'objet de publications récentes :

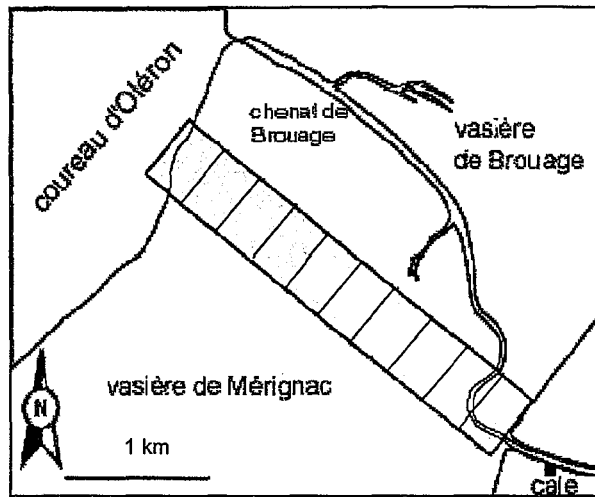
- Roberts et al, 2000 : L'utilisation de modèles mathématiques simples permet de calculer le transport de sédiment et les changements de morphologie de la vasière qui se produisent jusqu'à l'obtention d'une situation stable. Des relations ont été établies entre la structure du profil à l'équilibre et les facteurs externes tels le marnage, l'apport de sédiment et l'intensité de la houle.
- Le Hir et al 2000 : Ce papier très complet dresse la liste des différents forçages physiques qui contrôlent l'hydrodynamisme sur les vasières.
- Bassoulet et al 2000 : Cet article contribue au programme par la présentation de données expérimentales sur le transport sédimentaire. Il s'intéresse aux dynamiques de dépôt et de remise en suspension sur diverses figures sédimentaires de la vasière.

Les travaux de ce collectif de chercheurs utilisent les mêmes modèles simples de transport sédimentaire ; les principales lois ayant également été énoncées par Friedrichs et Aubrey en 1994. C'est principalement sur la base de ces articles qu'est conçu le modèle.

IV – 1.1. Le modèle hydrodynamique

La dynamique des masses d'eau et des particules en suspension est liée aux apports terrigènes ainsi qu'à plusieurs forçages physiques : les courants de houle et de marée. Mais la marée est le processus ayant le rôle le plus important sur le transport de sédiment sur une vasière intertidale. Ce forçage induit des courants perpendiculaires à la ligne de côte qui interviennent dans le découverture et le recouvrement de la vasière par les masses d'eau. Une composante parallèle au rivage dépend d'une circulation à plus grande échelle autour de la vasière.

Selon Le Hir et al. 2000 et Roberts et al. 2000, l'intensité des courants transversaux au rivage dépend principalement de la largeur de la vasière et du marnage. Dans la majorité des situations côtières et estuariennes la vitesse des courants tend à être plus forte dans la direction parallèle à la côte que dans la direction perpendiculaire. Lorsque la vasière est particulièrement large le phénomène inverse peut se produire, c'est le cas de la vasière de Brouage comme le confirment des simulations hydrodynamiques réalisées Le Hir et al., (2000). Ils utilisent un modèle numérique bidimensionnel SAM-2DH. La direction des vecteurs de vitesse maximale des courants de marée est perpendiculaire aux courbes isobathymétriques.



Etant donné la direction des courants dominants, il est cohérent d'élaborer un modèle hydrodynamique unidimensionnel représentant le transect de la vasière et qui simule le transport des masses d'eau. Le calcul du transport est effectué le long de 9 mailles; par convention, la première maille est la maille océanique. Les dimensions de ce transect sont de 500*3600 m, l'extrémité terrestre correspondant à l'embouchure du havre de Brouage (figure ci-contre).

Figure n°6 : Emplacement du transect unidimensionnel sur la vasière Est du bassin de Marennes-Oléron..

L'intensité du courant transversal est estimée en considérant qu'il y a **conservation du volume** lorsque le niveau d'eau varie au cours du cycle de marée. Au cours du jusant et du flot, la limite de l'aire immergée varie d'une distance déterminée par la pente de la vasière :

$$\frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial(uz)}{\partial x} = 0$$

z : hauteur d'eau
u : vitesse moyenne de la colonne d'eau
x : largeur de la vasière immergée

Cette équation permet d'aboutir au calcul de l'intensité du courant à un instant donné, en tout point de la vasière :

$$u = \frac{dx}{z} \frac{dh}{dt}$$

dh : variation de l'élévation pendant dt

Cette équation présume que les courants ont un angle constant avec la bathymétrie. Elle établit également la vitesse du courant comme une fonction de la hauteur d'eau et du marnage.

Le transport d'un élément soluble est déterminé à partir de l'équation de **conservation de la masse** : l'équation ci-dessous traduit le fait que la variation de concentration d'un élément dans la colonne d'eau en un point donné de la vasière est le résultat du transport de cet élément :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial uc}{\partial x} = 0$$

c = concentration de l'élément

De cette équation résulte le calcul de la variation de masse dans un compartiment n au cours du temps : dans une maille donnée du transect, elle correspond à la différence entre la masse qui entre dans cette maille et la masse qui en sort (équations ci-dessous et figure n° 7) :

Au flot ($u > 0$) :

$$\frac{dM}{dt} = u_n z_n C_{n-1} - u_{n+1} z_{n+1} C_n$$

Au jusant ($u < 0$) :

$$\frac{dM}{dt} = u_n z_n C_n - u_{n+1} z_{n+1} C_{n+1}$$

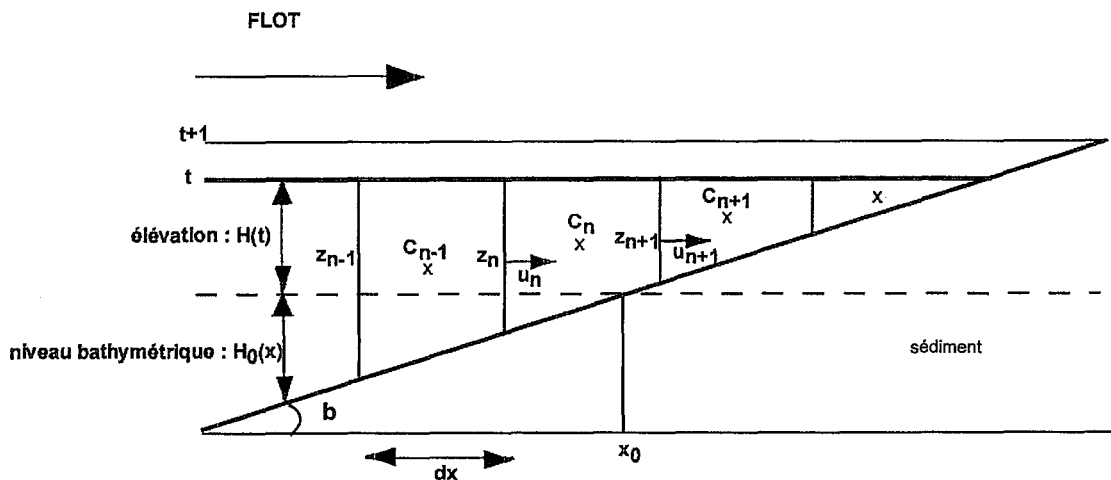


Figure n° 7 : Schéma du principe de conservation de la masse en situation de flot et annotations pour le calcul des hauteurs d'eau.

A chaque instant et en chaque point de la vasière, la hauteur d'eau dépend de la bathymétrie en ce point et de l'élévation de la marée.

Or, sur la vasière de Brouage, la longueur d'onde de l'onde de marée est beaucoup plus grande que la largeur de la vasière, donc l'élévation instantanée de l'eau est quasiment horizontale à l'échelle de la vasière.

Pour les prédictions des hauteurs de marée, le SHOM utilise un programme qui combine différentes fonctions harmoniques. Un code de calcul similaire (Pallas, com. pers.) est utilisé pour calculer l'élévation au cours du temps au niveau du point des plus basses mers x_0 (figure n° 7).

Dans le programme, le niveau de référence bathymétrique est situé au niveau de la première maille.

A un instant donné, la hauteur d'eau en chaque point de la vasière est donc fonction de la hauteur d'eau au niveau de x_0 ainsi que du profil bathymétrique de celle-ci (figure n° 7) :

$$z(x,t) = H(t) - H_0(x)$$

H_0 = hauteur de référence bathymétrique

z = hauteur d'eau

H = élévation

La vasière de Marennes-Oléron étant relativement plane, la bathymétrie peut être définie à partir de la pente du sédiment :

$$H_0 = \beta (x - x_0)$$

β : pente

Le point x_0 correspond au zéro marin, c'est à dire au niveau de basse mer lors d'un coefficient de 120. A ce niveau, $H_0=0$.

Ce modèle calcule les concentrations d'un élément dissous ou en suspension dans la colonne d'eau au cours du temps en un nombre de mailles qui dépend de la largeur immergée de la vasière.

IV – 1.2. Les paramètres du modèle hydrosédimentaire

Des équations d'érosion et de dépôt sont intégrées au programme afin d'être en mesure de calculer les concentrations d'éléments remis en suspension ou déposés, que ce soient les particules elles-mêmes ou les triazines qui y sont adsorbées.

Pour simplifier le modèle, le poids sec du sédiment est considéré constant dans le temps et sur toute la hauteur de la colonne de sédiment.

L'équation de conservation de la masse de sédiment a la forme d'une équation d'advection pour du sédiment en suspension, avec des termes « source » et « puits » pour décrire l'érosion et le dépôt.

Ces deux termes sont des flux évalués par :

- L'équation de Partheniades, c'est la formulation classique des sols consolidés.

$$Q_e = m_e \left(\frac{\tau_f}{\tau_e} - 1 \right)$$

Q_e : flux d'érosion en Kg/m²/s

$m_e = 5 \cdot 10^{-5}$ kg/m²/s : constante du taux d'érosion

τ_f : tension de frottement de fond en N/m²

τ_e : tension critique d'érosion

Cette équation indique qu'il n'existe pas de flux d'érosion si τ_f est inférieure à τ_e .

- La formulation de Krone

$$Q_d = c w_s \left(1 - \frac{\tau_f}{\tau_d} \right)$$

c : concentration en matières en suspension de la colonne d'eau

τ_d : tension critique de dépôt en N/m²

w_s : vitesse de chute des particules

La tension critique de dépôt est telle que pour des forces de frottement supérieures ne produisent aucun phénomène de dépôt.

La tension critique de fond est estimée à partir de la vitesse du courant calculée par le modèle de conservation de la masse :

$$\tau_f = \rho c_D u^2$$

ρ : densité de l'eau de mer = 1000 kg/m³

$c_D = 0,002$: valeur constante

u : vitesse moyenne du courant sur la colonne d'eau

La tension critique d'érosion est une fonction du poids sec du sédiment, elle a été calibrée avec des données expérimentales de rigidité initiale obtenues sur des prélèvements dans le bassin (LHF, 1992, cité par Raillard et al, 1994) :

$$\tau_e = 1,5 \cdot 10^{-9} \cdot C_{sed}^{3,45}$$

C_{sed} : concentration du sédiment sec (en g/l)

Cette concentration du sédiment sec est calculée à partir du poids humide et de la porosité du sédiment (Orvain, com. pers.) :

$$w = \frac{D_{sed} - \gamma_s}{D_{sed} * \gamma_s - D_{sed}}$$

$$C_{sed} = \frac{D_{sed}}{w * D_{sed} + 1}$$

$D_{sed} = 2,65$: densité du sédiment

w = porosité

γ_s = poids du sédiment humide (kg/l)

IV – 2. Le cycle biogéochimique de l'atrazine

Les différents processus du cycle biogéochimique de l'atrazine sont présentés ci-après, ainsi que les justifications pour leur prise en compte ou non dans le modèle.

▪ La volatilisation

Elle est considérée comme négligeable par Solomon et al. (1996) en raison des propriétés physico-chimiques de l'atrazine : la constante de Henry est faible ($2.48.10^{-9} \text{ atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$) et la pression de vapeur également ($2.89.10^{-7} \text{ mm Hg}$ à 25°C). La volatilisation n'est donc pas un processus introduit dans le modèle.

▪ La photolyse

La cinétique de la photolyse dépend de la profondeur de pénétration du spectre lumineux. Du fait de la forte turbidité des eaux du bassin de Marennes-Oléron, elle est vraisemblablement très faible et n'est donc pas prise en compte.

▪ La diffusion

Le flux de diffusion d'atrazine dissoute entre la colonne d'eau et l'eau intersticielle est dépendante du gradient de concentration en atrazine entre ces deux compartiments (Loi de Fick), ainsi que d'une constante cinétique de diffusion. La constante utilisée est celle qui a été paramétrée à partir du modèle de Billy (2000) pour les sédiments du marais de Moëze :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K_{diff}(c_{eau} - c_{int})$$

$$K_{diff} = 2,405.10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

c_{eau} : concentration d'atrazine dans la colonne d'eau

c_{int} : concentration dans l'eau intersticielle

▪ L'adsorption-desorption

Les processus d'adsorption influencent largement le comportement de nombreux contaminants organiques dans l'eau. La capacité d'adsorption d'une substance chimique sur un substrat solide peut être représentée par son coefficient de partage entre les deux phases (K_d). Ce coefficient est normalisé par rapport au taux de matière organique par le coefficient de sorption K_{om} . La valeur utilisée est de 100 l/kg pour l'atrazine (valeur la plus élevée parmi 4 types de sols, Brouwer et Boesten, 1990).

Selon Wauchope et Meyers (1985), les échanges entre les phases adsorbées et dissoutes sont rapides, mais en l'absence de donnée précise sur les cinétiques, les échanges sont considérés comme étant instantanés. A chaque instant, la masse totale d'atrazine d'un même compartiment est répartie entre les phases dissoutes et adsorbées selon le coefficient de partage entre la matière organique et l'eau.

▪ La dégradation chimique et biologique

Les données bibliographiques concernant la dégradation de l'atrazine sont difficiles à exploiter pour les raisons invoquées ci-dessous :

- soit le sédiment sur lequel est réalisé l'expérience n'a pas une composition comparable à celle de la vase de Marennes-Oléron (de nombreuses études sur les sols, mais peu en milieu littoral),
- les phases dissoutes et adsorbées ne sont pas distinguées dans l'étude (prise en compte de l'ensemble des résidus d'un même compartiment),
- les voies de dégradation ne sont pas isolées selon leur type (chimique/biologique). L'adsorption – désorption est parfois comprise dans les processus de dégradation.

Le caractère conservatif de l'atrazine dans l'estuaire de la Charente a été démontré par plusieurs auteurs (Munsch, 1995, Munaron, 2000). Ceci signifie que la dégradation de l'atrazine dans l'eau est nulle en raison des cinétiques qui sont inférieures au temps de transit des masses d'eau l'estuaire. Par extension, la dégradation de l'atrazine dans l'eau du bassin de Marennes-Oléron est considérée comme nulle dans ce modèle en raison du temps de résidence relativement court de l'eau dans le bassin (10 jours, Bacher, 1989). C'est en phase adsorbée qu'ont lieu l'essentiel des processus de dégradation de l'atrazine. Ceci a été démontré par Jones et al. (1982) pour l'hydrolyse, le même phénomène ayant certainement lieu pour la

biodégradation, les bactéries étant en majorité présentes sur les particules. Mais en l'absence de données sur les cinétiques, la dégradation sur les particules est considérée comme nulle par le modèle.

Un coefficient de dégradation est néanmoins utilisé pour le sédiment. Il regroupe les deux types de dégradation (chimique et biologique) et il est affecté aux phases dissoutes et adsorbées de l'atrazine. Sa cinétique est déterminée à partir des travaux de Jones et al. (1982) qui ont estimé que la $\frac{1}{2}$ vie de l'atrazine dans le sédiment estuarien de la baie de Chesapeake est comprise entre 15 et 20 jours. En estimant que le processus de dégradation suit une loi exponentielle, le taux de dégradation déduit à partir d'une donnée de demi-vie de 17,5 jours est de $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$.

III – 3. Les variables simulées et les limites du modèle

- **le nombre de mailles** est fixé à 9.
- **les variables d'état** sont :
 - les concentrations en matière organique particulaire (MOP) et matière inorganique particulaire (MIP) dans l'eau et dans le sédiment,
 - les concentrations en atrazine dans la colonne d'eau et dans l'eau interstitielle,
 - les concentrations en atrazine adsorbée à la MOP de la colonne d'eau et du sédiment.
- **le forçage physique** est la hauteur d'eau calculée à partir des harmoniques de marée.
- **les conditions limites** sont :
 - à la limite « océanique », on considère que l'océan est dépourvu d'atrazine et la concentration en atrazine (phases dissoute et adsorbée) de l'eau qui entre dans le transect au flot est donc nulle. La teneur en matières en suspension est fixée à 10 mg/l (concentrations dans l'eau océanique estimée par Bacher, 1989), la teneur en matière organique est de 8% (valeur approximative mesurée le premier jour de la campagne de terrain au flot).
 - à la limite « terrestre », un flux constant d'atrazine, de MOP et de MIP est introduit d'après le bilan des flux effectué lors de la campagne de terrain.
- **Les conditions initiales** sont les suivantes :

En l'absence de données sur les concentrations en atrazine du sédiment des vasières du bassin de Marennes-Oléron, l'hypothèse retenue est que le milieu est vierge de toute contamination en début de simulation. La concentration en matières en suspension et matière organique dans la colonne d'eau sont les mêmes que pour les conditions limites océaniques.

Le poids humide du sédiment est fixé à 1,15 kg/l, il est constant dans le temps. Le taux de matière organique est de 2,2 % (mesuré par Vouvé, 2000, dans les 2 premiers centimètres de sédiment en un point placé au centre de la vasière de Marennes-Oléron). La tension critique de dépôt (τ_d) est de 0,1 N/m² (valeur utilisée par Roberts et al., 2000).

III – 4. Les scénari de simulation

La durée des simulations est de 15 jours, durée d'un cycle mortes-eaux/vives-eaux. Cette durée est choisie car elle correspond à un cycle du paramètre physique forçant (la marée) qui est de plus du même ordre de grandeur que la $\frac{1}{2}$ vie de l'atrazine.

A la date de rédaction du rapport, seuls les résultats des concentrations en atrazine dissoute véhiculées par le havre de Brouage du 11 au 13 avril 2001 nous sont parvenus (Munaron, com. pers.). Le flux d'atrazine adsorbée à la matière organique particulaire au niveau de la limite terrestre est calculé à partir du K_{om} de l'atrazine (100 l/kg) et de la concentration en matière organique déterminée lors de la campagne d'estimation des flux du havre de Brouage.

RESULTATS

I – MODELISATION HYDRODYNAMIQUE

L'évolution des concentrations en atrazine au cours du temps est contrôlée en 4 à 5 points répartis dans le bassin de Marennes-Oléron (figure n° 8). Deux points de contrôle sont situés dans le panache de la Charente (« baie 1 » et « baie 2 »), le point « embouchure » étant placé à proximité du point d'introduction du flux d'atrazine par la Charente.

I – 1. Simulations du panache de la Charente

Les oscillations périodiques des concentrations d'atrazine (figure n° 9) sont liées à la dilution des eaux côtières par les océaniques due au phénomène de marée.

Les points de contrôle « embouchure » et « baie 1 » ne sont pas complètement découverts à marée basse, car les concentrations en atrazine ne redeviennent pas systématiquement périodiquement nulles.

Figure n° 8 : Emplacement des points de suivi des concentrations, simulations MARS 2D.

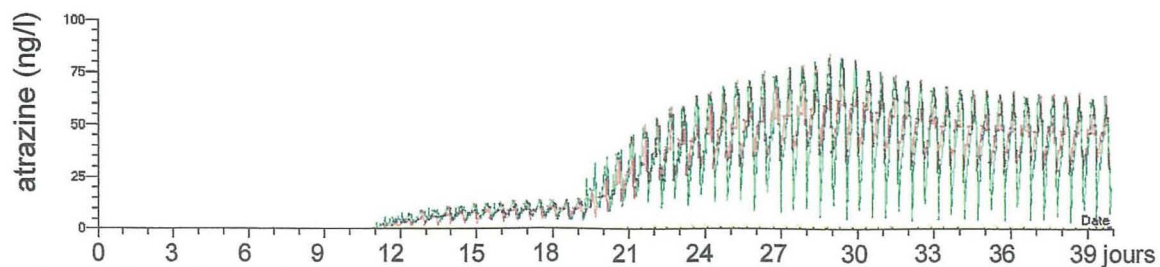
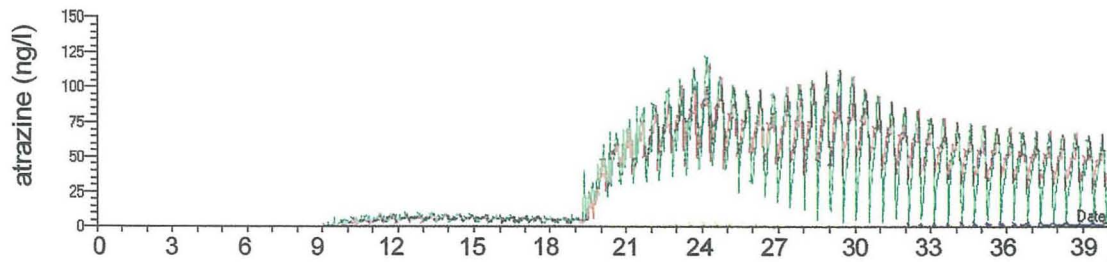
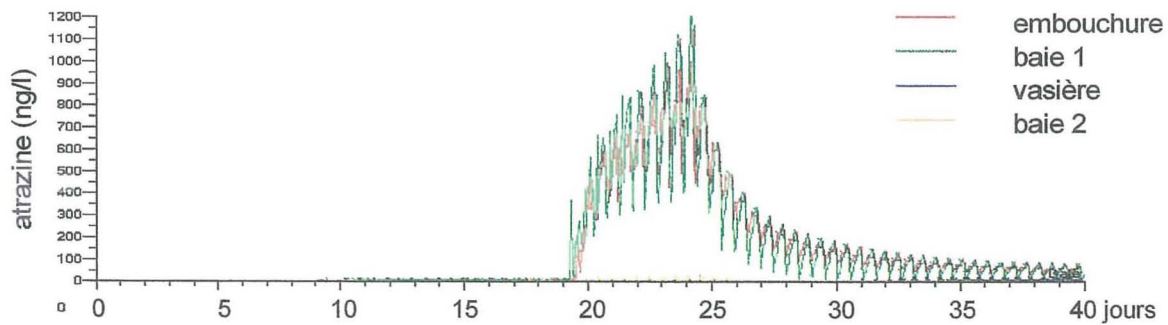


Figure n° 9 : Concentrations en atrazine dissoute au cours du temps en trois points de contrôle, au cours des simulations A, B et C.

La concentration en atrazine les 10 premiers jours de simulation est nulle pour chaque scénario (figure n° 9), car aucun flux n'a encore été injecté dans la baie, c'est une période de stabilisation des courants (le débit de la Charente est non nul).

Le premier scénario testé simule l'introduction d'eau fortement concentrée en atrazine (1 µg/l) parallèlement à un fort débit de la Charente (400 m³/s) pendant 5 jours. Les concentrations atteignent 1,2 ng/l dans l'embouchure de la Charente et dans la baie (point « baie1 ») le 5^{ème} jour après l'introduction du flux. Le point « vasière » et le point « baie 2 » ne connaissent pas de concentrations en atrazine dissoute supérieures à 30 ng/l.

Lors de la simulation B, les concentrations introduites sont plus faibles (100 ng/l), les concentrations en atrazine aux 4 points de contrôle restent inférieures à 110 ng/l, les concentrations en fin de simulation étant semblables à celles obtenues lors de la simulation A (75 ng/l).

Pour la simulation C, où le débit est moins élevé que lors des simulations précédentes (126 m³/s), mais avec une concentration en atrazine dans les eaux de la Charente identique à celle de la simulation B, l'introduction du terme source dans le modèle est suivi d'une augmentation moins rapide des concentrations que dans le cas précédent, le maximum étant observé au 29^{ème} jour de simulation (75 ng/l).

Des cartes de panaches de dilution ont été réalisées à basse mer et à haute mer, les jours de plus forte concentration dans le bassin pour chaque simulation.

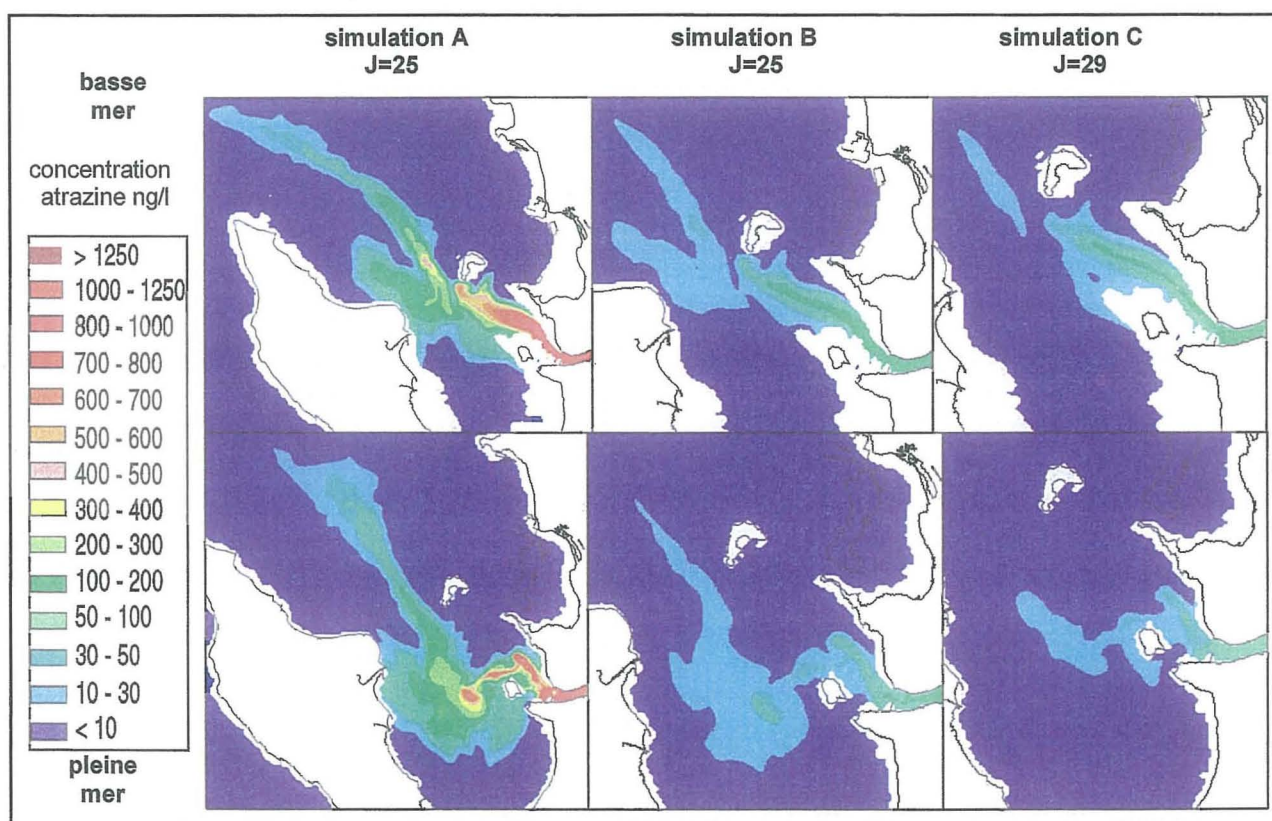


Figure n° 10 : Cartes synoptiques des panaches de dilution de l'atrazine apportée par la Charente au bassin de Marennes-Oléron, pour chacune des simulations à basse mer et à pleine mer.

Au jour de plus forte contamination du bassin de Marennes-Oléron par l'atrazine au cours de la simulation A (figure n° 10), les concentrations maximales en atrazine au niveau de l'embouchure de la Charente sont supérieures à celle qui a été introduite (1 µg/l). A basse mer, les concentrations sont supérieures à 0,5 µg/l entre l'embouchure de la Charente et l'île d'Aix ; au centre du panache elles atteignent plus de 0,8 µg/l. Des concentrations supérieures à 0,1 µg/l sont présentes au nord-ouest du bassin. A haute mer, le panache est localisé un peu plus au sud dans le bassin, la vasière de Brouage étant épargnée.

Avec des concentrations moins élevées dans la Charente (0,1 µg/l), mais un débit toujours aussi fort (simulation B), les concentrations maximales en atrazine atteignent 0,2 µg/l dans une fine frange qui atteint

pratiquement l'île d'Aix. A haute mer, le panache est plus diffus (concentrations inférieures à 50 ng/l), il est localisé au centre du bassin sans que la côte Oléronnaise ne soit contaminée.

Pour un flux plus faible mais plus prolongé dans le temps (simulation C), les panaches à haute mer et basse mer dans le bassin sont comparables à ceux de la simulation précédente, avec néanmoins à haute mer, un panache moins large et avec des concentrations en atrazine de l'ordre du bruit de fond à l'ouest de l'île Madame.

I – 2. Simulation des panaches de la Charente et du havre de Brouage : simulation D

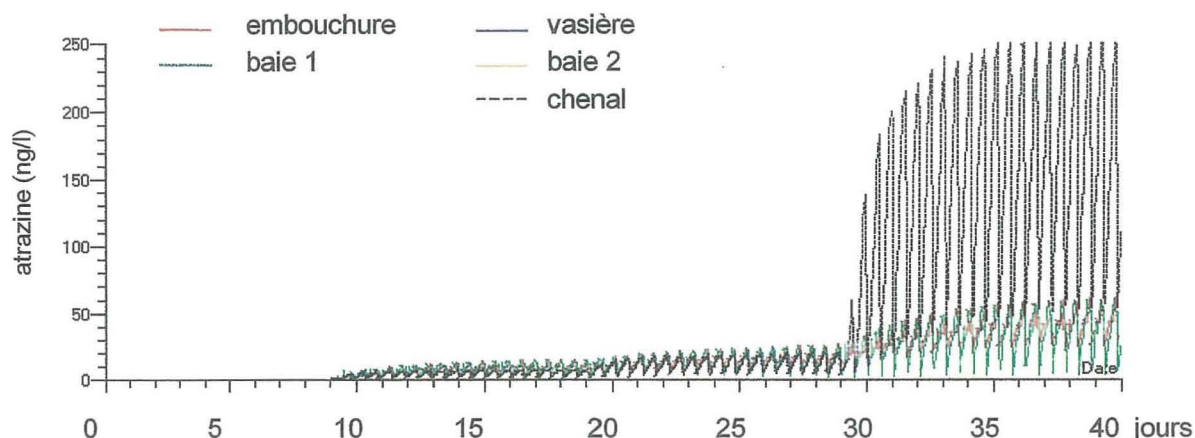


Figure n° 11 : Concentrations en atrazine en divers points de bassin de Marennes-Oléron au cours du temps obtenues par la simulation D.

Toujours après une période de stabilisation des courants dans le bassin (10 jours), les concentrations en atrazine augmentent faiblement pendant 20 jours (figure n° 11), puis après introduction d'un flux d'atrazine plus important par la Charente et le havre de Brouage, les concentrations augmentent fortement au point de contrôle « chenal » (jusqu'à 250 ng/l) et de manière plus faible dans l'estuaire de la Charente (jusqu'à 50 ng/l). Les concentrations aux points « baie 2 » et « vasière » restent voisines de zéro.

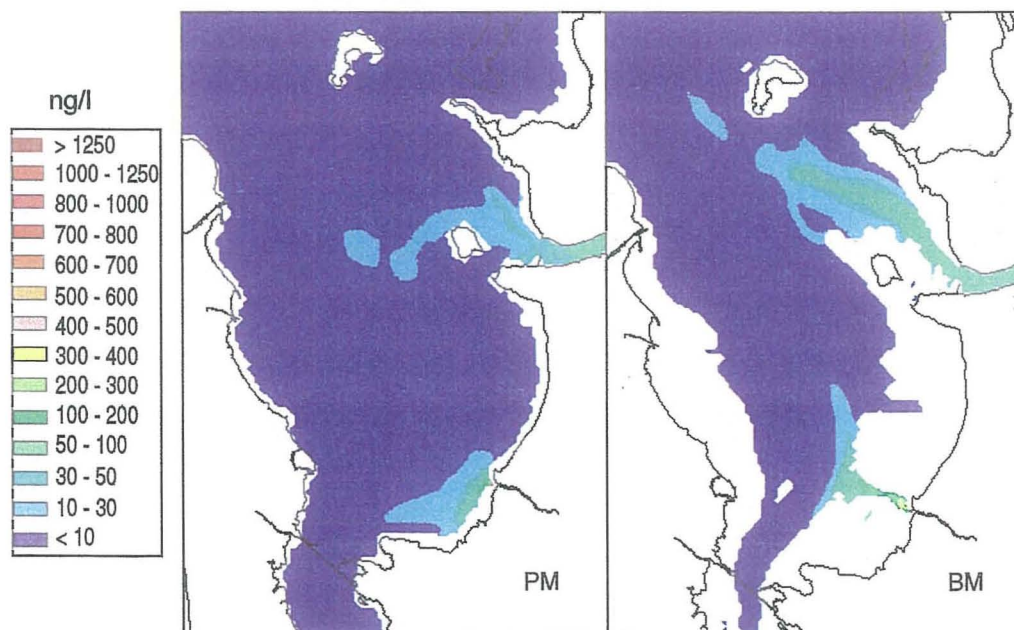


Figure n° 12 : Cartes synoptiques des concentrations d'atrazine dans le bassin de Marennes Oléron le 39^{ème} jour de la simulation D, à pleine mer (PM) et basse mer (BM), MARS 2D.

Au jour des concentrations maximales observées (39^{ème}), la concentration en atrazine peut atteindre 400 ng/l au niveau de l'exutoire du havre de Brouage, mais reste inférieure à 100 ng/l au niveau de l'embouchure de la Charente. Dans le chenal de Brouage, les concentrations d'atrazine sont comprises entre 100 et 400 ng/l. Le panache de dilution du havre de Brouage dans le coureau d'Oléron est limité en taille, mais à marée haute, le panache gagne sur la vasière de Mérignac avec des concentrations comprises entre 10 et 100 ng/l, ce qui est comparable à celles du panache de la Charente à marée basse.

II – TESTS ECOTOXICOLOGIQUES

Le tableau ci-dessous récapitule les taux de malformation larvaire (larves de *Crassostrea gigas* au stade « D ») rencontré à différentes concentrations en atrazine dans des conditions de laboratoire (test réalisé le 11 juin 2001).

Tableau n° 3 : Taux de malformation de larves « D » de *Crassostrea gigas* pour différentes concentrations d'atrazine dans l'eau.

| | temoin | 0,25 µg/l | 0,50 µg/l | 1,00 µg/l |
|---------------------------|--|-----------|-----------|-----------|
| | 12 | 29 | 23 | 19 |
| | 15 | 33 | 27 | 33 |
| | 10 | 23 | 22 | 27 |
| | 14 | 22 | 46 | 25 |
| | 15 | 25 | 31 | 28 |
| moyenne | 13,20 | 26,40 | 29,80 | 26,40 |
| écart-type | 2,17 | 4,56 | 9,73 | 5,08 |
| test de Kruskal-Wallis | valeur de p : 0,013 différence significative | | | |
| | valeur de p : 0,948 pas de différence significative | | | |

Le taux de malformation dans le lot témoin est inférieur à 20 %, les résultats du test sont donc valides. Pour l'ensemble des concentrations en atrazine testées, le taux moyen de malformation est compris entre 26,4 et 29,8 %, ce qui est statistiquement différent du lot témoin (d'après le test non-paramétrique de Kruskal-Wallis).

Ce même test appliqué aux échantillons des différentes concentrations conclut au fait qu'ils ne sont pas statistiquement différents d'une concentration à l'autre, tandis qu'en comparaison avec le lot témoin il existe une différence.

III – LA CAMPAGNE D'ESTIMATION DES FLUX ENTRANT SUR LA VASIERE PAR LE HAVRE DE BROUAGE

En juin 2001, les analyses chimiques (atrazine et produits de dégradation) sont toujours en cours au Cemagref de Bordeaux. Quelques résultats ont cependant été communiqués à temps. Les triazines dosées sont l'atrazine, la DIA et la DEA, et seulement sous forme dissoute. De plus, les échantillons de la première journée de la campagne « suivi » n'ont pas été exploités en raison d'un manque d'homogénéisation des prélèvements.

III – 1. le calendrier des campagnes

Le tableau n° 4 présente les plages horaires des prélèvements ainsi que le calendrier des marées correspondant aux campagnes de terrain.

Tableau n° 4 : Horaires des coefficients de marée et plages horaires de prélèvements au cours des campagnes « suivi » et « transect », avril 2001.

| date année 2001 | vannes ouvertes (X) | prélèvements | | marée du matin | | | marée du soir | | | campagne |
|--------------------|------------------------|--------------|-------|----------------|-------|-------|---------------|-------|-------|----------|
| | | début | fin | HM | BM | coeff | HM | BM | coeff | |
| 10 avril | X | 08:50 | 20:45 | 06:48 | 00:58 | 106 | 19:00 | 13:22 | 101 | suivi |
| 11 avril | X | 08:30 | 19:15 | 07:15 | 01:42 | 96 | 19:28 | 14:03 | 90 | suivi |
| 12 avril | X | 08:50 | 20:30 | 07:44 | 02:24 | 83 | 19:59 | 14:43 | 75 | suivi |
| 13 avril | X | 10:25 | 15:25 | 8:16 | 03:06 | 68 | 20:35 | 15:26 | 60 | suivi |
| 25 avril | | 11:50 | 20:05 | 6:27 | 00:36 | 94 | 18:37 | 12:51 | 93 | transect |

La campagne « suivi » débute en période vives-eaux (coefficient de marée égal à 106).

III – 2. La configuration du site

▪ le profil bathymétrique

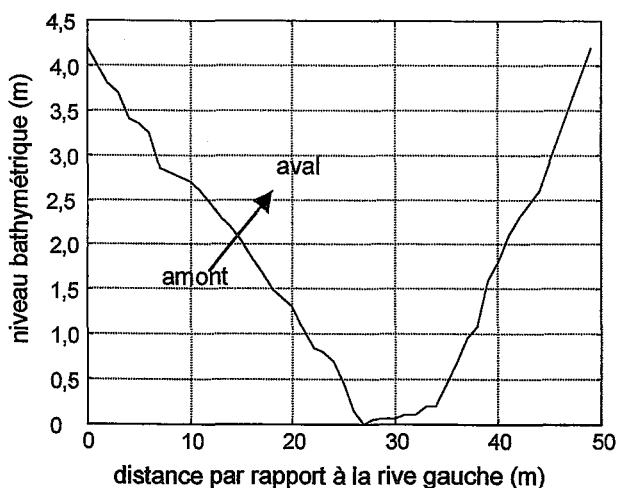


Figure n° 13 : Profil bathymétrique du havre de Brouage au niveau de l'exutoire, avril 2001

Le havre de Brouage est légèrement dissymétrique (figure n° 13).

La largeur du havre à marée haute était de 48 m, avec une profondeur de 4,2 m au point utilisé comme référence bathymétrique.

Ce point est situé à 27 m de la rive gauche (à marée haute).

▪ le profil des vitesses et la relation entre le débit mesuré au point fixe et le débit total

Les vitesses de courant sont moyennées sur la hauteur de la colonne d'eau. Le cycle de marée entier n'a pas été couvert lors de la campagne « transect » : seules 9 séries de mesures ont pu être réalisées au lieu des 12 initialement prévues. Les vitesses moyennes mesurées en 5 à 8 points équidistants sur la section au cours de ces 9 séries ont été interpolées avec un intervalle de 5 cm sur l'axe des abscisses (figure n° 14).

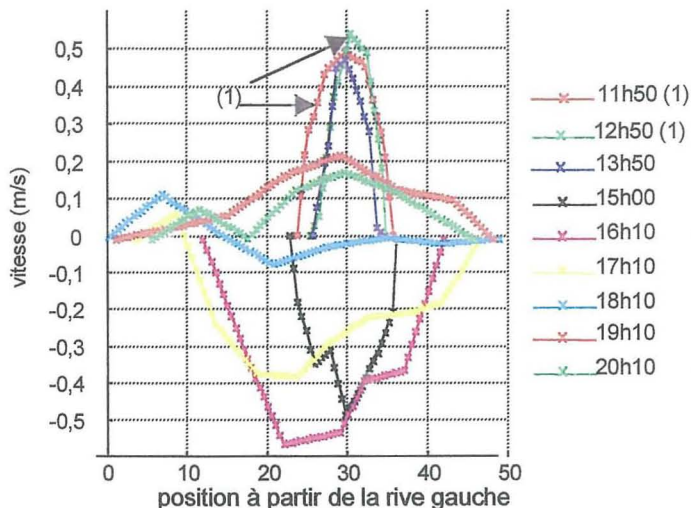


Figure n°14 : Profil des vitesses au cours du temps au niveau de l'exutoire du havre de Brouage, le 25 avril 2001 entre 11h50 et 20h15: campagne « transect »

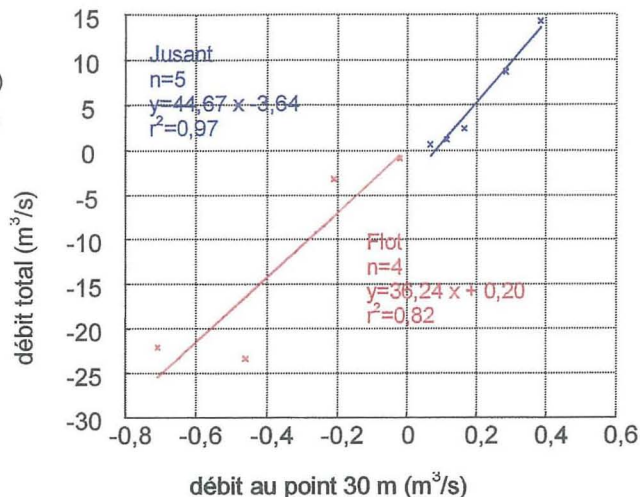


Figure n°15 : Débit total en fonction du débit en X30, pour le flot et pour le jusant, campagne « transect »

Le courant étant considéré comme positif de l'amont vers l'aval du havre, les courbes situées au-dessus de l'axe des abscisses (figure n° 14) correspondent aux mesures réalisées lors du jusant. Les vitesses sont, en valeur absolue, et à un instant donné, toujours les plus élevées au centre du havre. L'importance du gradient de vitesse qui s'exerce entre le centre de la section et les rives est fonction de l'horaire de la marée, ce gradient étant plus fort entre l'heure de basse mer (12h50) et l'heure de mi-marée de flot. La renverse de courant à l'étale de basse mer est rapide car les vitesses de courant au centre du havre basculent de + 0,45 m/s (flot) à - 0,50 m/s en moins d'une heure.

Sur ce même graphique, la largeur de la section mouillée du havre au cours du temps est représentée par la distance entre les extrémités de chaque courbe.

Sur la figure n° 15 est représenté le débit total du havre (calculé en effectuant la somme des débits dans chaque sous-section de 50 cm de large) en fonction du débit au point situé à 30 m de la rive gauche ("X30"), pour les 9 profils de vitesse établis précédemment. Pour le flot et pour le jusant, la relation entre ces deux paramètres peut être qualifiée de linéaire étant donné les valeurs respectives des coefficients de détermination (0,82 et 0,97).

Cette relation, avec des coefficients propres au flot et au jusant, est appliquée pour calculer le débit total du havre ainsi que les flux de matières en suspension, matières organiques et triazines lors de la campagne « suivi ».

III – 3. L'hydrologie du milieu pendant la campagne d'estimation des flux

Le point auquel sont réalisées toutes les mesures de vitesse et de la hauteur d'eau lors de la campagne « suivi » est situé en "X30".

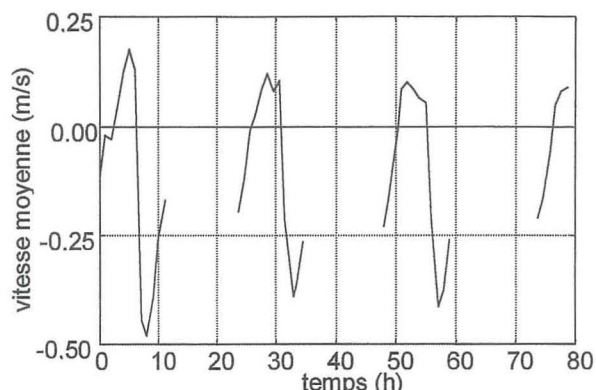


Figure n° 16 : Vitesse moyenne du courant lors de la campagne « suivi » au point X30 du havre de Brouage

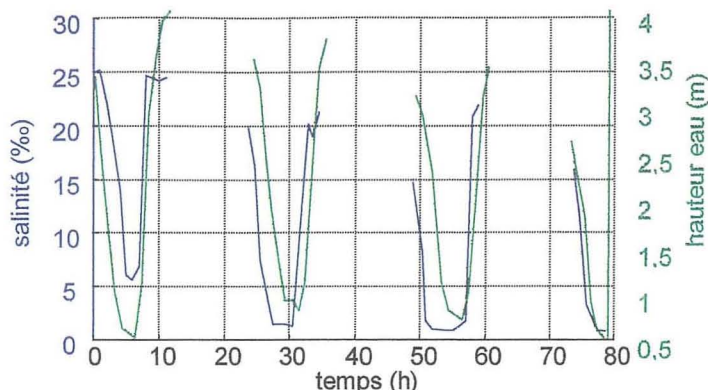


Figure n° 17 : Hauteur et salinité de l'eau au point X30 du havre de Brouage lors de la campagne « suivi »

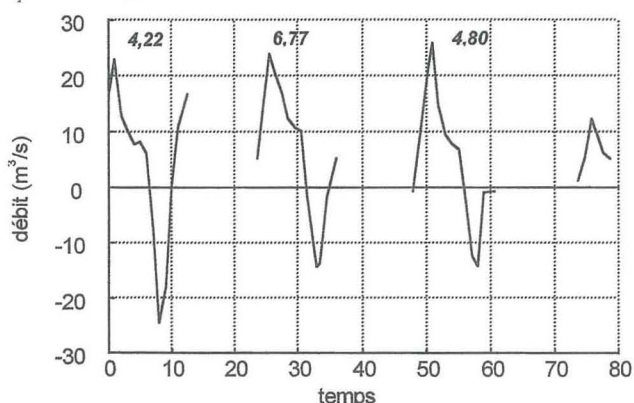


Figure n° 18 : Débit total du havre de Brouage et indication du débit net par cycle de marée, campagne « suivi »

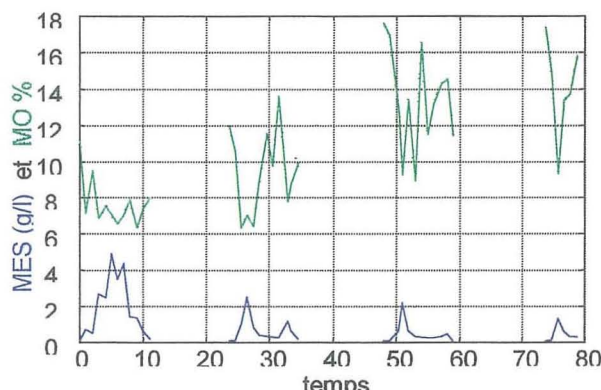


Figure n° 19 : Taux de matière organique et concentration en matières en suspension au point X30 du havre de Brouage lors de la campagne « suivi »

Les valeurs de **salinité** suivent l'évolution des **hauteurs d'eau** (figure n° 17), les valeurs les plus basses se situant aux horaires de basse mer (apport d'eau douce uniquement).

Les **vitesse**s du courant au cours du flot et du jusant (figure n° 16) ne sont pas symétriques lors de la campagne « suivi », elles atteignent au maximum 0,18 m/s au jusant et - 0,45 m/s au flot le premier jour. Par la suite les vitesses, en valeurs absolues sont moins élevées.

Dans l'optique de calculer les flux advectifs nets sur le havre de Brouage, il est nécessaire de réaliser une interpolation des résultats (débits et concentrations) sur un cycle de marée. Or les périodes journalières de mesures et de prélèvement d'échantillons d'eau ont duré environ de 11 heures pour les 3 premières journées de campagne (tableau n°4). Il a donc été nécessaire de compléter les résultats de chaque cycle par une valeur hypothétique pour chaque variable (hauteur d'eau, concentrations, vitesse) ; celle-ci a été choisie comme étant égale à la première valeur du cycle.

Le résultat du calcul du **débit net** par cycle de marée étudié est reporté sur la figure n° 18.

Ces débits sont compris entre 4,22 et 6,77 m³/s. Le débit net moyen calculé sur la base de ces trois premiers cycles de marée est de 4,40 m³/s. Etant donné qu'il est positif, il y a apport d'eau douce à la zone côtière.

Les débits instantanés sont compris entre -25 m³/s et 35 m³/s. La dissymétrie observée précédemment entre les vitesses de courants de flot et de jusant est moins caractérisée pour les débits.

Les concentrations en matières en suspension (MES) sont les plus élevées lors du jusant (figure n° 19), elles atteignent 4,5 g/l le premier jour. Les jours suivants, les teneurs en MES sont de moins en moins élevées. Le flux net de MES calculé sur trois cycle de marée est de $1,6 \cdot 10^4$ kg/h, soit une concentration moyenne 1,01 g/l.

Le flux de matière organique particulaire (MOP) est $1,4 \cdot 10^3$ kg/h, soit une concentration moyenne de 84,2 mg/l. Le pourcentage de matière organique est variable au cours de chaque cycle de marée. Il est globalement compris entre 6,5 % et 18 %. La concentration en matières organique augmente de cycle en cycle.

IV – 5. Les concentrations et flux de pesticides

Les concentrations de triazines en dessous de la limite de détection sont considérées comme nulles sur le graphique, elles sont également considérées nulles pour le calcul des flux. Les concentrations et flux de carbone organique particulaire (COP) ont également été indiqués sur les mêmes graphiques.

Les flux de COP et de triazines dissoutes ont été calculés à partir de données obtenues lors de deux cycles de marées, les valeurs du premier jour d'expérience n'étant pas exploitables.

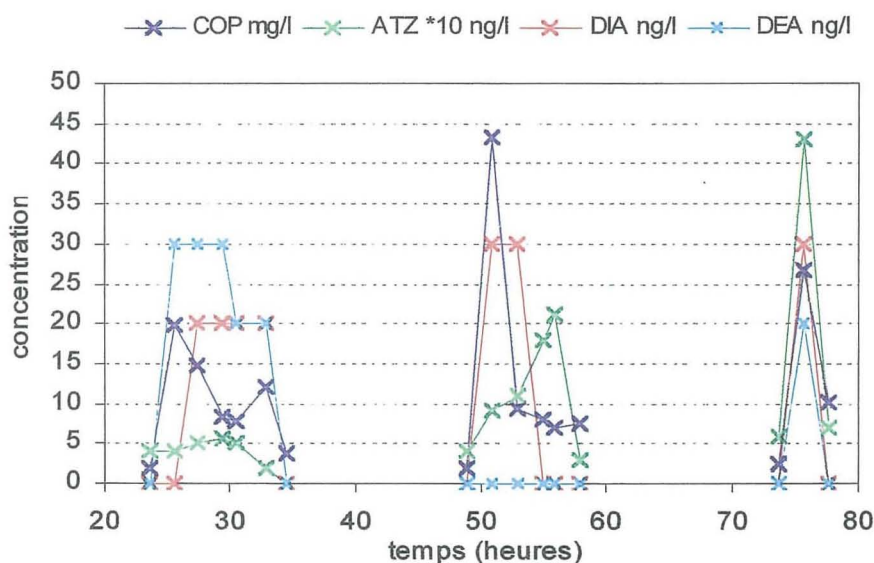


Figure n° 20 : Concentrations en triazines dissoutes et COP dans le havre de Brouage du 11 au 13 avril 2001.

Pour l'ensemble des triazines en phase dissoute, au cours de chaque cycle entier de marée, une augmentation progressive des concentrations a été relevée, puis un retour aux concentrations initiales est observé (figure n° 20). L'atrazine dissoute est présente en concentrations environ 4 fois plus élevées que celles de ses produits de dégradation. Globalement, les concentrations en atrazine dissoute dans l'eau augmentent au cours des trois jours, avec des concentrations maximales de 50 ng/l le 11 avril (second jour de campagne) et de 430 ng/l le dernier jour. La DEA n'a pas été détectée le 12 avril.

Quant aux concentrations de COP, les tendances d'évolution journalières des concentrations sont identiques à celles des triazines, des pics simultanés de concentration sont observés. La concentration de COP a atteint 44 mg/l le 12 avril.

Sur la figure suivante sont présentés les flux de triazines et de COP au cours des deux cycles de marée dont les résultats sont exploitables (le 11 et le 12 avril).

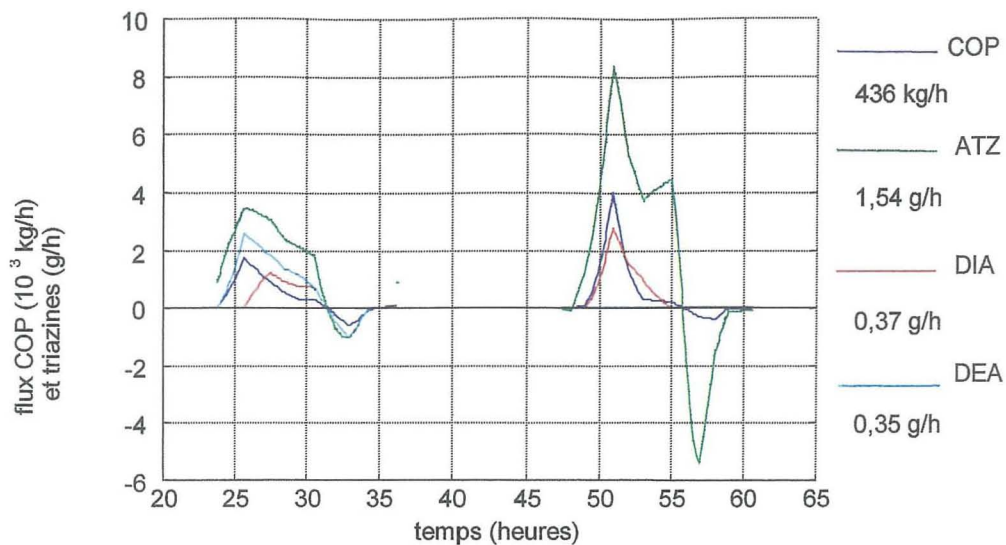


Figure n° 21 : Flux en COP et triazines dans le havre de Brouage le 11 et 12 avril 2001, avec annotation du flux horaire net

Tout d'abord, l'atrazine a toujours un flux absolu supérieur aux autres composés de la famille des triazines (figure n° 21). Le flux instantané maximal d'atrazine (8,3 mg/h) a été relevé au moment de la basse mer du 12 avril.

1 h 30 à 2 h après la basse mer, les flux deviennent négatifs, il y a donc entrée de triazines (excepté la DIA qui n'est pas détectée) et de COP dans le havre de Brouage. Ces flux sont moins forts que les flux d'exportation à la vasière et il sont également plus limités dans le temps (environ 1/3 de la durée du cycle de marée).

En prenant en compte ces flux entrants dans le système, pour chaque composé, le flux net d'apport à la vasière par le havre de Brouage a été calculé; il est de 1,54 g/h pour l'atrazine, 0,37 g/h pour la DIA, 0,35 g/h pour la DEA et 436 kg/h pour le COP.

La concentration moyenne calculée à partir du débit net du havre de Brouage et des flux nets de ces composés est de 9,7 ng/l pour l'atrazine, 2,34 ng/l pour la DIA et 2,15 ng/l pour la DEA.

Les flux net d'atrazine, MES et MOP sont utilisés comme paramètres d'entrée au niveau de la limite terrestre du modèle unidimensionnel.

IV – LE MODELE UNIDIMENSIONNEL DU DEVENIR DE L'ATRAZINE

IV – 1. Comparaison de la simulation des paramètres physiques avec des données expérimentales

Les hauteurs d'eau et les vitesses de courant calculées par le modèle sont comparées ci-dessous avec une série de mesures de 8 jours effectuée par le CREMA en 1994 sur la vasière de Marennes-Oléron. Le temps de simulation s'étend du 1 au 8 novembre 1994.

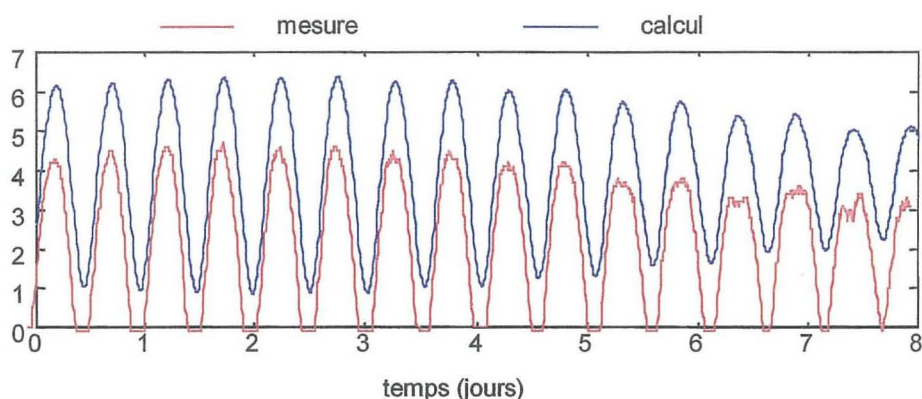


Figure n° 22 : Elévation calculée et hauteur d'eau mesurée du 1 au 8 novembre 1994 sur la vasière de Brouage (CREMA, com. pers.)

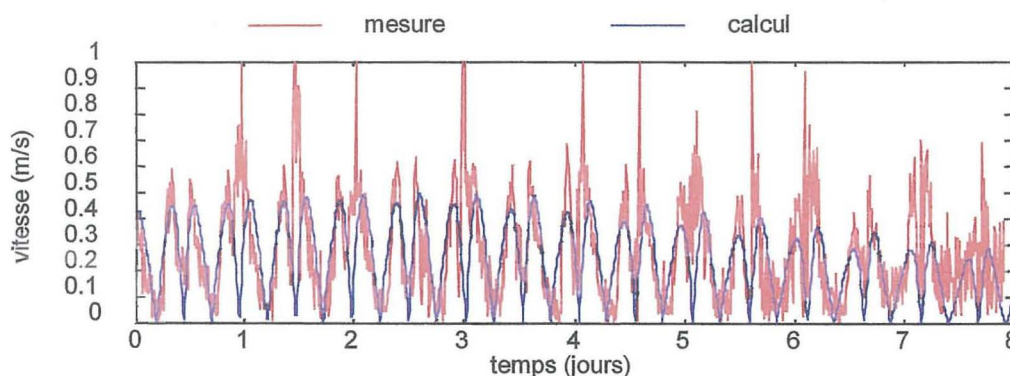


Figure n° 23 : Vitesses absolues du courant calculées par le modèle et vitesses mesurées du 1 au 8 novembre 1994 sur la vasière de Brouage (CREMA, com. pers.)

Les hauteurs d'eau mesurées (figure n° 22) par une multisonde du CREMA (pression exercée par la colonne d'eau) sont périodiquement nulles, ce qui signifie que la mesure a été réalisée en zone découvrante. Le point de mesure expérimental étant situé plus haut sur l'estran que le point de calcul (placé au niveau du « zéro » des cartes marines), il est normal que les valeurs de hauteurs d'eau y soient plus faibles. Une correction sur le déphasage temporel des deux signaux a été réalisée afin de placer ces deux points sur une même ligne perpendiculaire au rivage. L'écart entre les deux courbes est constant pendant la durée de simulation.

Sur la figure n° 23, les vitesses de courant (calculées et mesurées) sont représentées en valeur absolue. La période des deux signaux est identique. La vitesse du courant *in situ* est toujours supérieure (de 0,1 m/s à 0,6 m/s) à la vitesse du courant calculé. *In situ*, le signal est également plus irrégulier en amplitude, avec des valeurs momentanément supérieures à 1 m/s.

IV – 2. L'hydrodynamisme

Sur le graphique suivant est représentée la vitesse du courant de marée sur l'ensemble de la vasière au cours du temps, pendant une simulation de 2 jours.

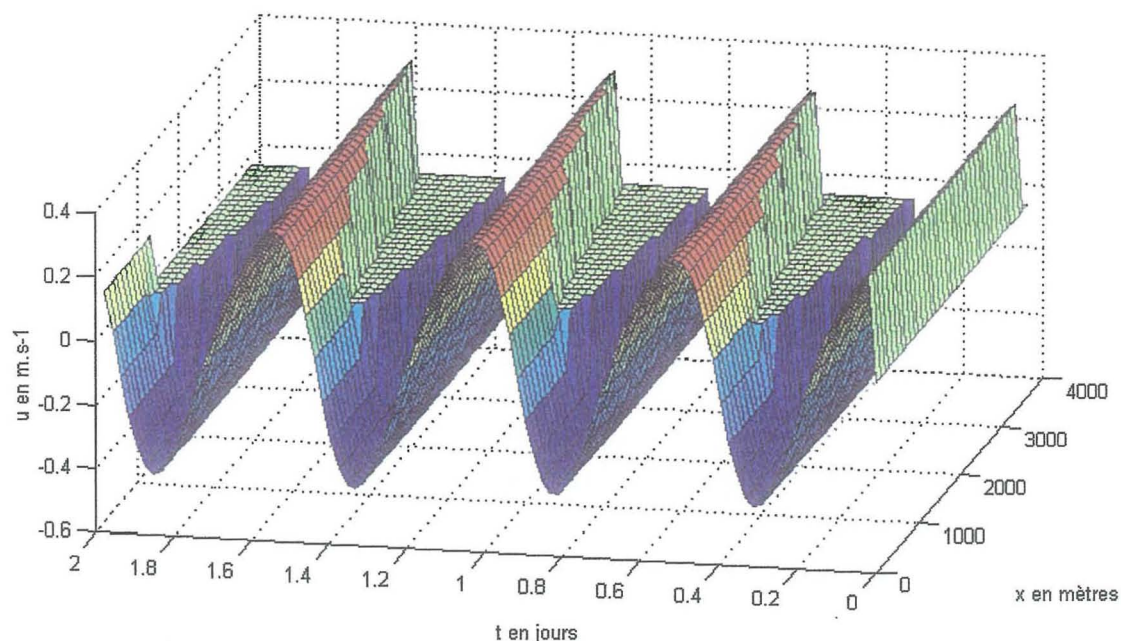


Figure n° 24 : Vitesse du courant sur la zone découvrante pendant deux jours de simulation (6 et 7 avril 2001).

La figure n° 24 permet de visualiser le phénomène de marée en zone découvrante. En période d'émersion, les vitesses des courant sont nulles (couleur verte); sont également visibles les périodes de flot (vitesses positives, du jaune au rouge) et les périodes de jusant (vitesses négatives, en bleu).

La période d'étude s'étend du 6 au 21 avril 2001. Rappelons que la première maille du transect unidimensionnel est située au niveau de la limite océanique.

Les vitesses de courant calculées par le modèle à partir des données de hauteurs d'eau sont présentées pour la maille 5 (au centre de la vasière) sur le graphique suivant :

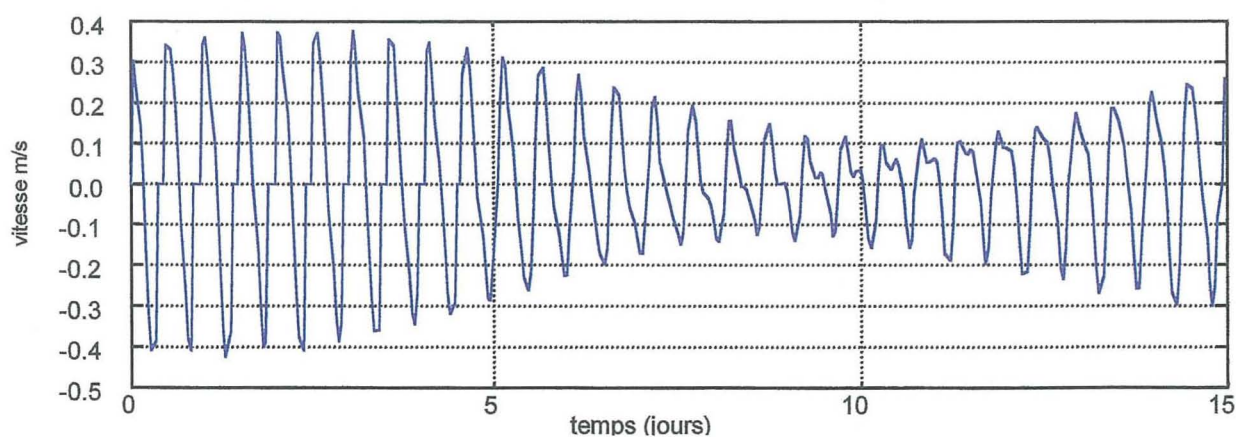


Figure n° 24 : Vitesse du courant dans la maille 5 du transect, pendant en cycle mortes-eaux / vives-eaux qui débute le 6 avril 2001.

Contrairement aux campagnes de terrain, les courants sont notés comme étant positifs lors du flot.

En début de simulation les coefficients de marée sont de plus en plus forts (c'est le « vif »), tandis qu'à partir du 3^{ème} jour la situation s'inverse (« déchet »). Les coefficients augmentent à nouveau à partir du 11^{ème} jour.

Plus le coefficient de marée est élevé, plus la vitesse du courant l'est aussi. Les vitesses maximales calculées sont en valeur absolue voisines de 0,4 m/s. Au moment des mortes-eaux, elles sont inférieures à 0,2 m/s.

Les vitesses de courant sont identiques en tout point de la vasière en un instant donné, par construction du modèle (conservation du volume avec une hauteur d'eau nulle à la limite terrestre de la surface de sédiment immergée).

IV – 3. La dynamique sédimentaire

▫ Les concentrations en matières en suspension (MES)

Le calcul de la concentration en MES est effectué en sommant les concentrations de matière inorganique particulaire (MIP) et de MOP.

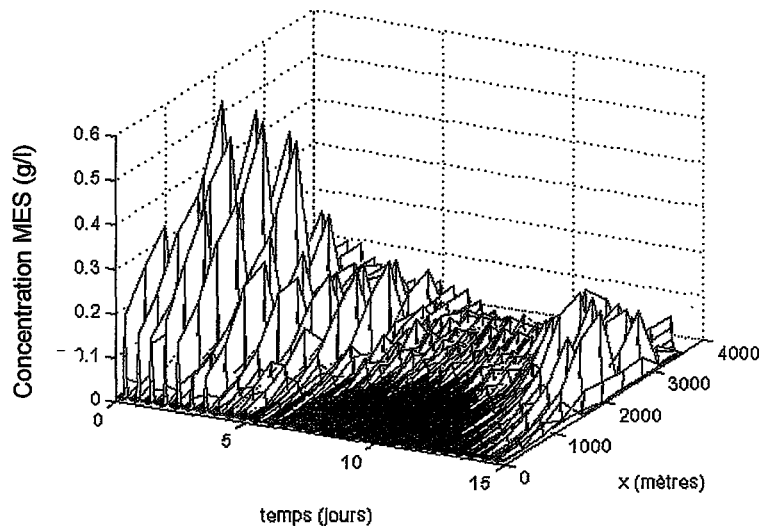


Figure n° 25 : Concentration en matières en suspension dans le transect au cours du temps. le « zéro » de l'axe x correspond à la limite océanique

Les concentrations maximales en MES (environ 0,55 g/l) sont obtenues en début de simulation, lorsque les vitesses de courant sont les plus élevées.

Le flux de MES en limite terrestre étant constant, les variations de la concentration sont liées à l'érosion du sédiment. Ce paramètre est lui-même variable au cours du temps car la tension de cisaillement exercée sur le lit sédimentaire (τ_f) est directement liée à la vitesse du courant.

▫ L'évolution de la concentration en matière organique dans le sédiment

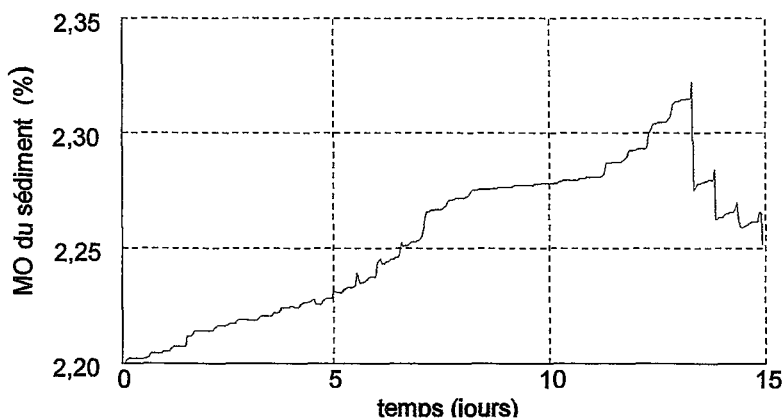


Figure n° 26 : Taux de matière organique dans le sédiment au cours du temps dans la maille 5 du transect

Le taux de matière organique en début de simulation a été fixé à 2,2 %. Lors de la simulation de 15 jours, le taux de matière organique augmente régulièrement, pour atteindre 2,83 % au 13^{ème} jour (figure n° 26). Puis, le taux diminue, parallèlement à l'augmentation de la concentration en matières en suspension dans la colonne d'eau (cf. figure n° 25).

▪ L'évolution du profil de la vase

En deux mailles différentes du modèle, la hauteur du sédiment est représentée au cours du temps sur le graphique ci-dessous.

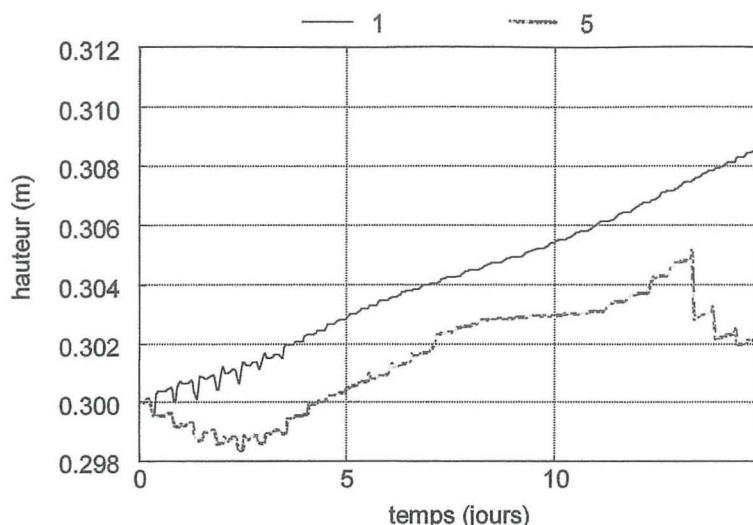


Figure n° 27 : Hauteur du sédiment au cours du temps dans les mailles 1 et 5 du transect

La condition initiale du modèle pour la hauteur de sédiment est de 30 cm sur l'ensemble de la vase. La hauteur finale du sédiment est supérieure de 2 à 8,5 mm, respectivement au niveau de la maille au centre du transect, et au niveau de celle à la limite océanique. Le bilan érosion/dépôt est variable dans le temps et dans l'espace.

En début de simulation (jusqu'au 5^{ème} jour) et en fin de simulation (du 13^{ème} au 15^{ème} jour), le bilan érosion/dépôt est négatif sur la maille au centre de la vase. La maille 1 est constamment alimentée en matières en suspension (bilan journalier constamment positif).

IV – 4. Les concentrations en atrazine dans les différents compartiments

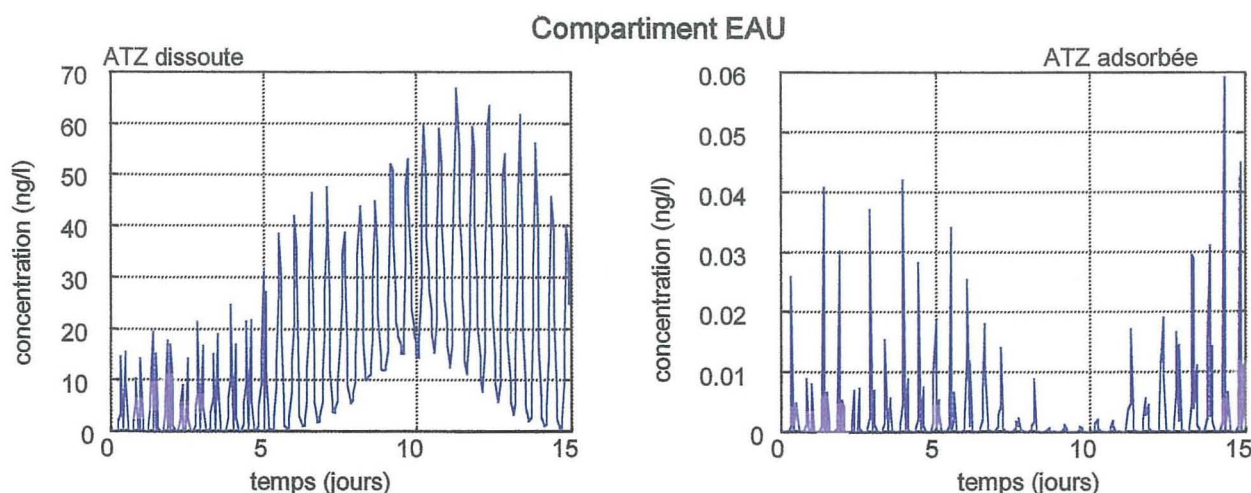


Figure n° 28 : Concentration en atrazine dissoute et en atrazine adsorbée à la matière organique particulaire dans le compartiment eau au cours du temps au niveau de la 5^{ème} maille du transect.

Les variations journalières de la concentration en atrazine observées sur la figure n° 28 sont dues à la dilution des eaux côtières par les eaux océaniques. La concentration en atrazine dissoute augment

régulièrement jusqu'au 11^{ème} jour, atteignant 65 ng/l, ce qui est supérieur à la concentration de l'eau qui entre dans le transect par la limite terrestre (9,7 ng/l). Lors du « vif », les concentrations en atrazine dissoute diminuent, elles sont inférieures à 40 ng/l le dernier jour de simulation. L'évolution de la concentration d'atrazine adsorbée à la MOP semble être inversée par rapport à celle de l'atrazine dissoute. En effet, c'est au cours des plus forts coefficients de marée que les concentrations sont les plus élevées (jusqu'à 0,6 ng/l d'eau). En période d'érosion faible (6^{ème} au 11^{ème} jour), la fraction d'atrazine en phase adsorbée est quasiment nulle.

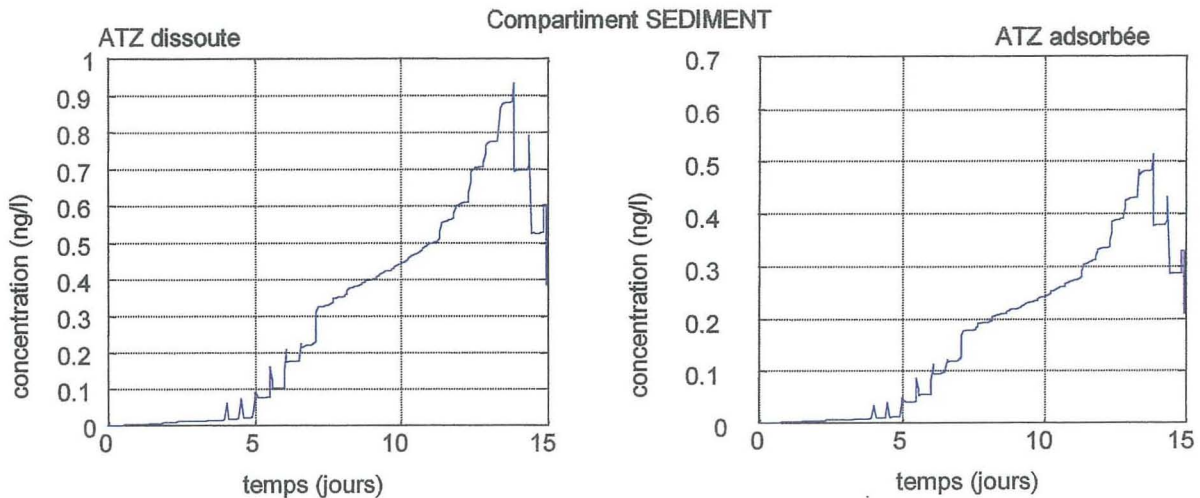


Figure n° 29 : Concentration en atrazine dissoute et en atrazine adsorbée à la matière organique particulaire dans le compartiment sédiment au cours du temps au niveau de la 5^{ème} maille du transect.

La concentration en atrazine adsorbée à la matière organique dissoute du sédiment est exprimée en ng par litre de sédiment humide (le poids humide de ce dernier étant considéré comme constant par le modèle).

Un lien de proportionnalité semble lier la concentration en atrazine dans l'eau interstitielle et la concentration en atrazine adsorbée à la matière organique du sédiment (figure n° 29).

Ces deux variables restent quasiment nulles pendant les 5 premiers jours de simulation. Pendant les 10 jours suivants, les concentrations augmentent par paliers jusqu'à des concentrations respectivement égales à 0,95 et 0,50 ng/l sous forme dissoute et adsorbée. La concentration maximale totale en atrazine dans le sédiment ne dépasse donc pas 1,5 ng/l. Lors des deux derniers jours de simulation, la concentration totale en atrazine diminue à nouveau et elle est de l'ordre de 0,6 ng/l en fin de simulation.

IV – 5. Le bilan des flux

Afin de comparer les différents processus intervenant dans le devenir de l'atrazine, le bilan des flux de ces processus est réalisé à l'issue de la période de simulation.

Pour le calcul du bilan des flux, la méthode utilisée dépend du type de processus :

- Flux provenant du havre de Brouage : la moyenne des flux entrants dans la dernière maille du système à chaque pas de temps de calcul est réalisée.
- Flux sortant du transect : la moyenne des flux advectifs lors du jusant au niveau de la première maille (limite océanique) est calculée.
- Echanges à l'interface "eau-sédiment" : A chaque pas de temps du calcul, la somme des flux est réalisée pour estimer un flux à l'échelle du transect. Le bilan de ces flux est déterminé en effectuant la moyenne de ces sommes.

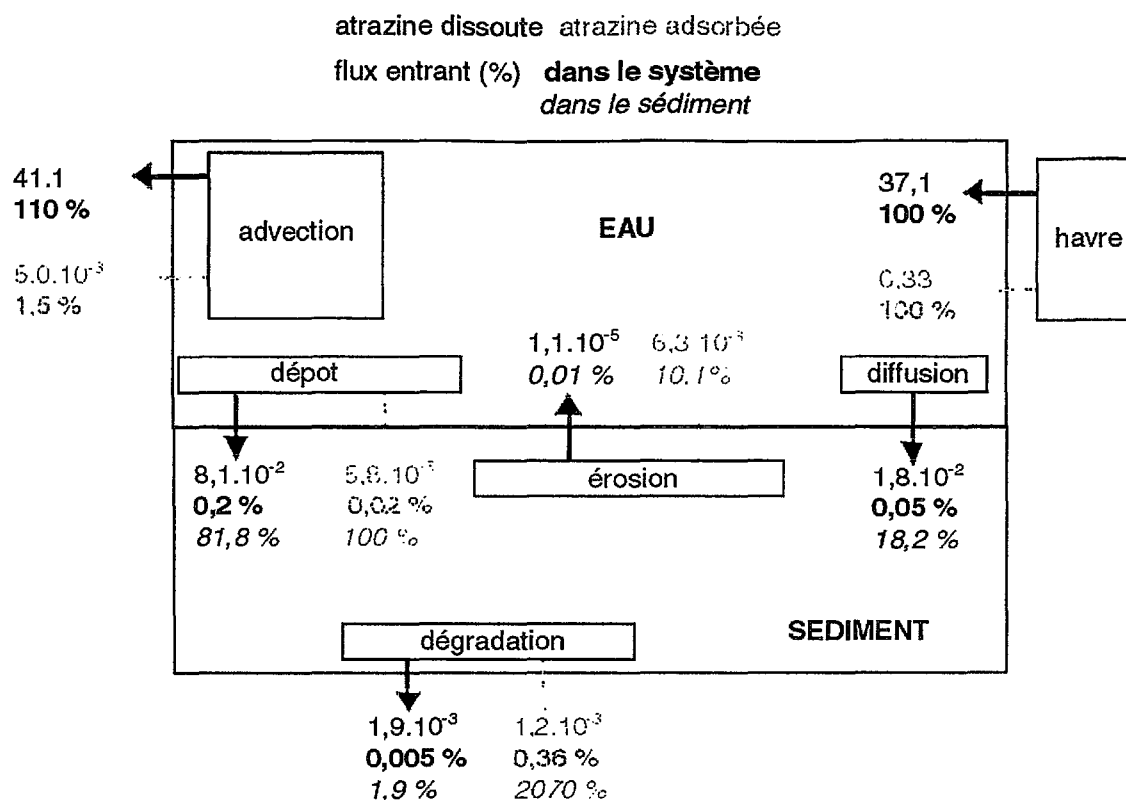


Figure n° 30 : Bilan des flux (g/jour et pourcentages) d'atrazine sous forme dissoute et adsorbée au bout de 15 jours de simulation (6 avril au 21 avril 2001).

Sur la figure n° 30, sont présentés les flux moyens journaliers d'atrazine, avec en caractère gras les pourcentages exprimés par rapport au flux entrant dans le système à la limite terrestre, et en caractère italique les pourcentages exprimés par rapport au flux entrant dans le compartiment sédiment.

Tout d'abord, on constate que le flux sortant total par advection est supérieur au flux du havre de Brouage, ce qui peut sembler paradoxal étant donné que le modèle est conservatif par construction. L'hypothèse qui peut être avancée met en cause le temps de sauvegarde des données. En effet, celui-ci est supérieur au pas de temps de calcul pour limiter les temps de simulations et les tailles des fichiers de résultats. Il y a donc une perte d'information, lors du calcul de la moyenne temporelle des flux. Les chiffres présentés sont donc légèrement inexacts, mais les flux sont comparables par leur ordre de grandeur.

L'atrazine dissoute introduite dans la maille "terrestre" est majoritairement évacuée du système par advection, seul 0,25 % de ce flux est transféré dans le sédiment par dépôt et diffusion. Par contre, l'atrazine adsorbée aux MES est peu évacuée par advection (1,5 %), et seule une faible quantité sédimente sur le fond (0,02 %).

En comparant les flux de contamination du sédiment par dépôt et érosion, le processus majeur de transfert d'atrazine dissoute est le dépôt (81,8 %). L'atrazine adsorbée est introduite dans le compartiment sédiment uniquement par dépôt des particules.

Le flux journalier moyen d'érosion est faible en comparaison des flux d'apports d'atrazine totale au sédiment puisqu'il est de l'ordre de 0,017 mg/jour et que les apports sont de l'ordre de 100 mg/jour. En comparant pour les processus de dépôt et d'érosion les fractions d'atrazine dissoute et d'atrazine adsorbée; on constate un facteur 1000 à l'entrée dans le sédiment (au profit de l'atrazine dissoute), ce rapport n'étant plus que d'environ 10 lors de l'érosion.

La dégradation est un terme d'élimination de l'atrazine contenue dans le sédiment. Comparé à l'advection, ce terme est très faible (1,9 mg/jour). Le flux de dégradation de l'atrazine totale représente 4 % du flux total entrant dans le sédiment; avec un flux d'atrazine adsorbé dégradé égal à 2070 % du flux d'atrazine adsorbée déposée.

IV – 6. Analyse de sensibilité de quelques paramètres du modèle

Une variation de 5 % est appliquée à la valeur de différents paramètres fixés en début de simulation. Le tableau ci-dessous présente les pourcentages de variation des flux journaliers des différents processus par rapport à ceux obtenus lors de la simulation de référence (valeurs des paramètres initiaux : cf. Matériel et Méthode). Un seul paramètre est modifié au cours de chaque simulation.

Tableau n° 5 : Pourcentage de variation (en valeur absolue) des différents flux d'atrazine dissoute et d'atrazine adsorbée pour une variation de 5 % de certains paramètres.

K_{diff} : coefficient de diffusion, PhPAR : poids humide du sédiment, H_{sed} : hauteur du sédiment, TxMO : taux de matière organique dans l'eau de mer, K_{om} : coefficient de partage eau/matière organique, ATZd : atrazine en phase dissoute, ATZa : atrazine en phase adsorbée.

| | K_{diff} | | PhPAR | | H_{sed} | | TxMO | | K_{om} | |
|-------------|------------|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|----------|---------|
| | ATZ dis | ATZ ads | ATZ dis | ATZ ads | ATZ dis | ATZ ads | ATZ dis | ATZ ads | ATZ dis | ATZ ads |
| havre | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| advection | 0,00 | 0,00 | 0,104 | 114,25 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,33 | 0,02 | 4,99 |
| érosion | 0,86 | 0,86 | 4457,87 | 3491,89 | 4,74 | 4,78 | 0,01 | 0,02 | 1,82 | 3,08 |
| dépôt | 0,00 | 0,00 | 39,50 | 26,44 | 0,00 | 0,12 | 0,00 | 0,03 | 0,02 | 4,97 |
| diffusion | 4,97 | | 0,76 | | 0,07 | | 0,00 | | 0,00 | |
| dégradation | 1,36 | 1,36 | 83,77 | 44,26 | 0,08 | 0,08 | 0,02 | 0,04 | 1,85 | 3,05 |

Le flux d'apport d'atrazine dans le transect n'est pas affecté par les modifications des valeurs des paramètres car ces derniers n'interviennent pas dans le devenir de l'atrazine lorsque celle-ci est parvenue dans le système.

Le paramètre le plus sensible à une variation de 5 % de sa valeur est le poids humide du sédiment, les variations obtenues sur le flux d'érosion d'atrazine dissoute atteignent 4458 %. Les processus de dépôt et de dégradation sont également fortement influencés, à hauteur de 40% et 84 % respectivement. Pour l'atrazine adsorbée, le flux d'advection est également fortement modifié (114 %).

Des variations de 5% des paramètres K_{diff} , H_{sed} et K_{om} entraînent des variations environ égales ou inférieures à 5 % des flux d'atrazine dissoute et d'atrazine adsorbée.

Pour l'atrazine dissoute, la diffusion est le processus directement modifié par la variation de K_{diff} (4,97 %). L'impact le plus important de la variation de hauteur initiale du sédiment a lieu sur le flux d'érosion (4,75%). Dans un même ordre de grandeur, la variation du K_{om} influe en premier lieu sur le devenir de l'atrazine adsorbée aux MES, à hauteur de 4,97 % pour le dépôt et 4,99% pour l'advection.

Par contre, une modification de 5 % du taux de matière organique dans l'eau de mer a une influence beaucoup moins forte sur les flux (au maximum 0,33 %, sur le flux d'advection d'atrazine adsorbée aux particules de la colonne d'eau).

DISCUSSION

➤ LA MODELISATION HYDRODYNAMIQUE BIDIMENSIONNELLE PAR L'UTILISATION DE MARS 2D

En premier lieu, différents scénarios plus ou moins pénalisants en terme d'introduction de charges polluantes d'atrazine dissoute dans le bassin de Marennes-Oléron en un **point unique de rejet** (exutoire de la Charente) ont été simulés sur une durée maximale de 30 jours.

Après l'introduction d'un fort débit (400 m^3) associé à une concentration élevée en atrazine ($1 \mu\text{g/l}$), les masses d'eau comprises entre l'estuaire de la Charente et l'île d'Aix présentent ponctuellement des concentrations maximales en atrazine supérieures à $1 \mu\text{g/l}$. A marée haute, la côte nord-est de l'île d'Oléron est en présence de concentrations comprises entre 50 et 100 ng/l , la moitié nord du bassin de Marennes-Oléron est en présence de concentrations en atrazine dissoute supérieures à 100 ng/l (supérieures à 400 ng/l au centre du bassin).

Lors de la simulation B, le débit de la Charente est toujours celui d'une situation de crue temporaire, tandis que celui de la simulation C est constant et caractéristique d'un débit moyen pour le mois de mai (82 à $126 \text{ m}^3/\text{s}$). Dans les deux cas, les panaches d'atrazine dissoute sont restreints au tiers nord du bassin, avec des concentrations maximales comprises entre 100 et 200 ng/l dans une fine tranche d'eau située entre l'embouchure de la Charente et l'île d'Aix. A marée haute, les eaux du bassin sont diluées par l'eau océanique, les concentrations en atrazine sont alors inférieures à 100 ng/l . La côte ouest de l'île d'Oléron n'est alors pas contaminée. L'emprise du panache de dilution de la simulation C est plus restreinte que celle de la simulation B, avec des concentrations en atrazine dissoute également légèrement plus faibles (inférieures à 50 ng/l au centre du bassin).

La simulation D combine **deux points de rejet d'atrazine** : la Charente et le havre de Brouage. Elle a permis de mettre en évidence, qu'avec des conditions limites de rejet (débit et concentration en atrazine) moyennes pour un mois de mai, les panaches de dilution de la Charente et du havre de Brouage ont une emprise sur le bassin qui est comparable avec des concentrations en atrazine équivalentes. Cette similitude de taille des panaches est expliquée par le fait que le havre de Brouage compense la faiblesse de son débit par le fait que ses eaux transitent par le chenal de Brouage lors du jüsant et qu'elles sont ainsi directement amenées au centre du bassin.

Lors du flot, le panache du havre de Brouage est transporté par les courants de marée vers le sud du bassin, contaminant ainsi périodiquement la vasière de Marennes. Les concentrations en atrazine auxquelles sont alors exposés les organismes (exploités ou non) à ce niveau sont du même ordre de grandeurs que ceux touchés par le panache de la Charente.

L'importance des canaux littoraux dans la contamination de l'ensemble du bassin de Marennes-Oléron est donc à évaluer plus précisément, en intégrant également l'exutoire du canal de Mérignac (au sud du havre de Brouage) ainsi que celui du canal des Berlotteries (à proximité des claires ostréicoles de Montportail).

Les tests écotoxicologiques réalisés par détermination du **taux de malformation des larves d'huîtres** induits par l'ajout de différentes concentrations d'atrazine (entre 250 et 1000 ng/l) montrent qu'il existe un taux de malformation de l'ordre de 26 à 30% chez les larves d'huître creuse. Ce taux de malformation larvaire est constaté à des teneurs en atrazine susceptibles d'être rencontrées dans la moitié nord du bassin de Marennes-Oléron lors d'évènements plus ou moins contraignants de contamination du littoral. Ceci semble indiquer que cet herbicide peut avoir un impact (pour les conditions ci-dessus définies) sur le développement larvaire. Il faut néanmoins préciser que le lot témoin lors de l'expérience obtenait un taux de $13,2\%$. Cependant, le taux de malformation n'étant pas statistiquement différent pour les 3 concentrations testées en laboratoire, il n'est pas possible d'établir à partir de ces résultats une corrélation entre le taux de malformation et la concentration en atrazine. Il semble donc que le taux de malformation ait atteint une phase plateau et que le seuil de sensibilité des larves au stade "D" se situe à des concentrations en atrazine inférieures à celles testées, donc à des concentrations couramment rencontrées dans le bassin du mois d'avril au mois de juillet.

En matière d'impact direct sur la croissance des mollusques, des études sont en cours au laboratoire de Génétique et Pathologie de la station IFREMER à La Tremblade pour déterminer s'il existe un lien entre les concentrations en atrazine dissoute et le taux d'aneuploïdie (malformation génétique) des huîtres creuses à croissance plus faible (Lapègue, com.pers.). Si cet impact est démontré, l'atrazine aurait un impact sur la croissance des adultes.

Les concentrations dans la moitié nord du bassin, pour les scénarios testés, peuvent donc être supérieures à 25 ng/l, concentration provoquant une inhibition de 70% de la **productivité photosynthétique** de *Chaetoceros gracilis* (Arzul et Durand, 1999, cités par Maurer et al., sous presse). Or cette espèce est largement présente dans le bassin de Marennes-Oléron. L'abondance du genre *Chaetoceros* a été évaluée à 15000 cellules par litre début avril 2001 au nord du bassin, et à raison de 30000 cellules par litre début juin 2001, ce genre de la famille des Diatomées étant alors l'un des genres majoritaires du phytoplancton (Malestroit, correspond du Réseau Phytoplancton d'IFREMER/La Tremblade, com. pers.). Néanmoins, des études sur d'autres populations algales fixent le seuil d'inhibition de la photosynthèse à des concentrations en atrazine plus élevées. DeNoyelles et al. (1982) l'évaluent entre 1 et 5 µg/l. Malgré l'impact potentiel de l'atrazine sur la productivité du phytoplancton, il est difficile de se baser sur de tels tests *in vitro* pour évaluer l'impact d'une charge polluante sur la productivité primaire du bassin étant donné la multiplicité des facteurs intervenant *in situ*.

MARS 2D est donc un outil rapide de simulation pour les produits conservatifs. Son utilisation pourrait être appliquée à des choix de points de contrôle qui correspondent à des zones de production conchylicoles dites « sensibles ». Il serait ainsi possible de retrouver les chroniques de concentrations auxquelles sont soumises les zones où sont observées des sur-mortalités de mollusques exploités. Mais, l'atrazine étant un des nombreux contaminants introduits dans la baie, on ne peut exclure l'existence d'effets synergiques de plusieurs d'entre eux sur les événements observés ; l'évolution des paramètres physiques et hydrologiques (salinité et température) doit également être pris en compte.

➤ LA CAMPAGNE D'ESTIMATION DES FLUX DE TRIAZINES SUR LE HAVRE DE BROUAGE

Afin d'estimer correctement le flux d'atrazine, il a fallu adapter le choix de la période d'étude à des contraintes de gestion hydraulique propres aux canaux de marais charentais (curage, calendrier d'ouverture de vannes de marais).

Une campagne de quatre jours a eu lieu début avril 2001, période à laquelle l'épandage de l'atrazine sur les terres agricoles voisines est important (l'épandage débute normalement au mois de mars). Or la pluviométrie au mois de mars 2001 a été exceptionnellement élevée : 265 % de la normale établie entre 1971 et 2000 (Météo France, 2001). Les cultures n'ont donc pas été accessibles aux engins agricoles et de ce fait, les **concentrations en atrazine** analysées dans l'eau sont faibles, elles sont ponctuellement de l'ordre de 400 ng/l ; mais sur deux jours d'expérience, en posant l'hypothèse d'un flux continu, la concentration moyenne en atrazine a été évaluée à 9,7 ng/l.

Cette campagne, en plus de fournir des éléments utiles à la modélisation unidimensionnelle, a permis de mettre en avant l'importance d'évaluer le **flux net** parvenant à la vasière. En effet, lors du flot de chaque cycle de marée, une partie des contaminants (ou des matières en suspension) introduite sur le littoral au jusant, pénètre à nouveau dans le havre. Le chenal constitue en quelques sortes un réservoir d'eau oscillant qui pénètre dans le havre de Brouage à chaque cycle de marée. Le flux net d'atrazine (1,56 g/h), estimé sur 2 cycles de marée à partir d'un échantillonnage toutes les deux heures, est environ quatre fois plus élevé que ceux des produits de dégradation (respectivement 0,37 et 0,35 g/h pour la DIA et la DEA). Les flux de MOP et MES, estimés sur 3 trois cycles de marée, à partir d'un échantillonnage horaire, sont évalués respectivement à $1,4 \cdot 10^3$ kg/l et $1,6 \cdot 10^4$ kg/l, soit un taux de matière organique moyen dans l'eau de 8,75%.

Rappelons une nouvelle fois que ces flux ont été estimés sur une période d'échantillonnage courte et pour des conditions climatiques très particulières. Une estimation complète des flux devrait être réalisée à partir d'un échantillonnage sur au moins deux ans, afin de prendre en compte la variabilité saisonnière et annuelle des flux, travail d'ailleurs prévu par le BRGM, le Cemagref, l'Université de Paris VI et l'IFREMER.

L'importance des concentrations en **matières en suspension** (jusqu'à 5 g/l) relevées le premier jour de la campagne (jour d'ouverture des vannes de marais), met en avant le fait que la remise en suspension du sédiment du chenal est considérable. L'ouverture des vannes induit donc un courant dans le havre suffisamment fort pour éroder notablement le lit sédimentaire, il était donc judicieux de commencer la campagne "suivi", le jour d'ouverture des vannes. Une fois les analyses des triazines sous phase adsorbée terminées, il sera intéressant d'estimer le flux de triazines supplémentaire introduit en zone littorale lors de cette première journée de campagne.

De plus, les canaux de marais sont périodiquement curés (désenvasement du lit sédimentaire) afin de permettre la navigation. Sur le havre de Brouage, cette opération est effectuée tous les ans de janvier à avril par la DDE (Laurieux, com. pers.). La remise en suspension massive du sédiment qui en résulte (bien supérieure celle liée à l'ouverture des vannes) est une source de contamination du littoral supplémentaire, avec une concentration de triazines adsorbées encore indéterminée. Dans l'optique d'une estimation complète des flux en triazines parvenant au littoral, les flux occasionnés par cette contrainte de gestion des marais devrait être prise en compte.

La **méthode d'estimation du débit** du havre de Brouage (réalisation du profil des vitesses en continu, puis mesures hydrologiques ponctuelles lors de la campagne « suivi ») semble correctement ajustée. En effet, malgré le fait que le volume d'eau qui transite au niveau de l'exutoire lors d'un cycle de marée est considérable (étant donné les forts débits ponctuels mesurés - jusqu'à 25m³/s), le débit net calculé reste du même ordre de grandeur lors des trois cycles de marée étudiés (entre 4,22 et 6,77 m³/s). Il a donc été très intéressant d'élaborer une méthodologie d'estimation du débit d'un cours d'eau sous influence de la marée.

Le profil des vitesses a été réalisé dans des conditions quasi semblables à celles de la campagne "suivi" en terme de coefficient de marée. Pour des estimations de débit à coefficient de marée variable (lors d'un cycle mortes-eaux/vives-eaux par exemple), il serait nécessaire de calculer à nouveau la relation débit en "X30" vs. débit total en fonction du coefficient de marée.

➤ LE MODELE UNIDIMENSIONNEL DU DEVENIR DE L'ATRAZINE

Ce modèle étudie de manière plus approfondie les différents processus conditionnant le devenir de l'atrazine en zone périodiquement découverte par la marée.

En premier lieu, la validation du modèle hydrodynamique est basée sur la comparaison de résultats de simulation avec des données expérimentales. En attribuant la différence des données de **hauteur d'eau** obtenues par le calcul et celles mesurées *in situ* au fait que les deux points n'ont pas le même positionnement bathymétrique, les hauteurs d'eau calculées sont considérées comme valides.

La faible différence entre les **vitesses de courants** simulées par le modèle et un jeu de données de vitesses mesurées *in situ* montre que le mode de calcul des vitesses s'approche de près des conditions hydrodynamiques de l'estran de la baie de Marennes-Oléron. L'irrégularité du signal *in situ* est attribuée à des événements temporaires liés à des conditions de météorologiques qui induisent des courants de clapot et de houle.

Rappelons que la valeur du **poids humide du sédiment** (γ_s) a été choisie égale à 1,15 kg/l. Cette valeur est proche de la valeur minimale 1,19 kg/l relevée par Gouleau et al., (2000) dans le premier centimètre du sédiment de la vasière de Marennes-Oléron. Au-dessus de la valeur intégrée dans le modèle (1,15 kg/l), l'érosion est nulle car le sédiment est trop dense. En effet, la tension critique d'érosion (τ_e) est alors supérieure à la tension maximale de cisaillement qui s'exerce sur le fond ($\tau_{f\max}$). Or, l'analyse de sensibilité montre qu'il existe une très forte influence de la valeur du poids humide du sédiment sur les flux d'érosion

(4460 % de variation du flux d'érosion d'atrazine dissoute pour une modification de 5 % de la valeur de γ_s). Cette extrême sensibilité est due au fait que la relation unissant l'érodabilité du sédiment (τ_f) à γ_s est une fonction puissance (cf. Matériel et Méthode). De manière indirecte, la sensibilité de ce paramètre a une influence notable sur l'advection d'atrazine adsorbée (114 %), puisque les sédiments érodés sont ensuite entraînés au large.

Afin d'estimer plus justement la remise en suspension du sédiment, la prise en compte du courant transversal devrait être complétée par les courants induits par la houle et le clapot, toujours dans un modèle unidimensionnel, afin que les vitesses soient légèrement supérieures et soient en mesure de provoquer une érosion du sédiment, avec un poids humide de ce dernier au moins égal à 1,2 kg/l.

Les teneurs en matières en suspension, qui sont fortement liées à l'érosion, doivent être validées par des mesures *in situ* à l'issue de l'ajustement du calcul des vitesses de courant.

La dynamique sédimentaire induit un changement dans le **profil de la vasière**. A l'échelle de temps de la simulation (15 jours), la hauteur de sédiment varie d'environ 2,0 à 8,5 mm sur 2 mailles données. Or, Gouleau et al. (2000) ont estimé qu'en 4 stations de la vasière de Brouage placées sur une ligne perpendiculaire au rivage, les taux de sédimentation à court terme sont compris entre 2,41 et 21,04 cm/an, ce qui correspond à l'échelle de 15 jours à une hauteur d'accrétion comprise entre 1,6 mm et 8,6 mm. Les taux de sédimentation obtenus par le modèle sont donc comparables à ces résultats expérimentaux, malgré la sous-estimation des processus liés à la dynamique sédimentaire.

Les concentrations en atrazine sous forme dissoute et adsorbée dans le compartiment « eau » sont hautement variables au cours du temps en raison de la dilution des eaux côtières par les eaux océaniques. La concentration en atrazine dissoute augmente au fur et à mesure que les coefficients de marée diminuent, jusqu'à atteindre 65 ng/l. En fin de simulation, lorsque les teneurs en matière en suspension sont les plus élevées, une diminution des concentrations en atrazine dissoute est observée (alors que l'apport est continu), parallèlement à une augmentation des concentrations en atrazine adsorbée, il y a donc **sorption** de l'atrazine dissoute introduite dans le bassin aux particules en suspension remise en suspension dans la colonne d'eau par érosion. Le taux de matière organique dans l'eau de mer a été choisi de manière assez approximative (égal à 8 %), mais l'analyse de sensibilité montre que les différents flux d'atrazine sont modifiés dans des proportions inférieures à 0,5 % pour une variation de ce paramètre de 5 %, la précision de la valeur initiale de ce paramètre ayant une importance moins importante que celle des autres paramètres testés sur les résultats du modèle.

L'apport continu d'atrazine par le havre de Brouage, associé à une dilution moins importante des eaux côtières par les eaux océaniques (lors de faibles coefficients de marée) est certainement en grande partie responsable de la contamination des eaux côtières en cet élément. En effet, les flux diffusifs et de dépôt de l'atrazine dissoute sont faibles en comparaison du flux du havre de Brouage (environ $1/400^{\text{ème}}$). Le devenir principal de l'**atrazine dissoute** introduite dans le transect est donc l'élimination du système par **advection**. Quant à l'atrazine adsorbée aux particules, le fait que les flux d'advection et de dépôt soient particulièrement faibles (respectivement égaux à 1,5% et 0,005% du flux entrant dans le système), l'**atrazine adsorbée** aux particules du havre est majoritairement **libérée** dans la colonne d'eau lors de son arrivée dans le transect (en moyenne, sur la durée de simulation).

Dans le **compartiment « sédiment »**, la concentration en atrazine dans l'eau interstitielle est proportionnelle à celle adsorbée sur la matière organique particulaire ; en effet les échanges sont considérés comme étant instantanés entre ces deux phases, en fonction du K_{om} et de la concentration en matière organique particulaire. Or le taux de matière organique particulaire varie faiblement (2,25 % en fin de simulation), et la dégradation s'applique avec une constante identique pour les deux variables ($7,2 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$).

Les concentrations calculées sont très basses (1,2 ng/litre d'atrazine totale dans le sédiment humide). Ceci est dû à l'épaisseur initiale du sédiment, qui est de 30 cm. Les masses d'atrazine qui transitent à l'interface eau-sédiment sont "réparties" sur l'ensemble de la colonne sédimentaire lors du calcul des concentrations en atrazine. Or la variation d'épaisseur du sédiment lors d'un cycle de marée s'effectue à une échelle beaucoup plus réduite (inférieure à 0,1 mm) que la hauteur imposée au départ de la simulation. La sous-estimation des concentrations dans la couche sédimentaire érodable induit une sous-estimation du flux d'érosion. On constate néanmoins, que la concentration totale en atrazine augmente régulièrement dans le

sédiment en période de faibles coefficients de marée, il y a donc enrichissement du sédiment en atrazine par dépôt des matières en suspension charriées par le havre de Brouage, au fur et à mesure qu'augmente la hauteur de sédiment.

En comparant les flux entrants dans le sédiment, on peut conclure au fait que le **dépôt** est le phénomène majeur de contamination du sédiment, car il représente 82 % du flux d'atrazine dissoute entrant dans le sédiment. Le flux de **diffusion** est environ 7 fois moins important, il représente 0,05% du flux introduit dans le compartiment « eau », ce qui est considéré comme négligeable. La dynamique sédimentaire est donc le facteur prépondérant dans la contamination du sédiment.

Au sein du compartiment « sédiment » la **dégradation** provoque une perte de 4 % de l'atrazine introduite dans le compartiment sédiment. Ce résultat peut à priori sembler être sous-estimé en comparaison avec une demi-vie imposée de 17,5 jours. Mais le dépôt des particules ayant majoritairement lieu en période d'érosion (lors de forts coefficients de marée), de fortes quantités d'atrazine sont déposées en fin de simulation et elles ne sont donc pas encore dégradées à l'issue des 15 jours de simulation.

En comparaison aux flux d'atrazine entrant dans le sédiment, l'**érosion** est un processus non prépondérant. Mais il a déjà été évoqué que ce dernier est certainement grandement sous-estimé.

D'autre part, en s'intéressant au rapport existant entre le flux d'atrazine dissoute et le flux d'atrazine adsorbée, d'une part pour le processus de dépôt (égal à 1000), et d'autre part pour le processus d'érosion (égal à 10); les différences constatées entre les valeurs permet de mettre en avant qu'une grande partie de l'atrazine dissoute déposée **s'adsorbe** à la matière organique des particules sédimentaires. Ceci permet d'expliquer le fait que le flux moyen de dégradation de l'atrazine adsorbée (1,2 mg/jour) est beaucoup plus fort que le flux d'atrazine adsorbée entrant dans le sédiment par dépôt (0,058 mg/jour).

Le bilan des flux d'atrazine dans le compartiment "sédiment" étant positif, il y a donc contamination progressive de ce compartiment, comme le montre l'évolution des concentrations en atrazine dissoute dans l'eau interstitielle et en atrazine adsorbée.

Par ailleurs, l'importance du rôle de la **matière colloïdale** dans le transport et la dégradation des triazines est à de multiples reprises citée dans la littérature (Tronczynski, 1993, Bedding et coll. 1983). Ces sont des composés de diamètre inférieur à 45 μm , qui sont communément regroupés avec la fraction dissoute vraie sous le terme de « fraction dissoute ». La capacité d'adsorption de la matière colloïdale en milieu estuarien est 10 à 35 fois plus forte que celle de la matière organique du sol ou du sédiment en raison de sa surface spécifique élevée (Tronczynski, 1993). En effet, les acides fulviques et humiques, qui sont des composants de la matière organique colloïdale sont présents en grande quantité dans les estuaires du fait de la décomposition de la matière organique. C'est la raison pour laquelle, le modèle qui ne prend pas en compte cette phase adsorbée de l'atrazine, pourrait être amélioré dans ce sens, si des estimations de flux de matière colloïdale peuvent être réalisées.

Dans l'immédiat, le modèle doit être complété avant de procéder à sa validation par des mesures *in situ* :

- de nouveaux paramètres forçants contrôlant les vitesses de courant (clapot, houle) doivent être intégrés afin d'affiner les calculs de vitesse de courant. En ajustant à nouveau le poids du sédiment, la dynamique sédimentaire serait ainsi rectifiée. Cette dernière contrôlant les échanges d'atrazine entre le sédiment et la colonne d'eau, ainsi que ceux entre la phase dissoute et la phase adsorbée, cette étape est prépondérante.

- afin de limiter le biais dans les calculs de flux d'érosion, la hauteur du compartiment sédiment peut être réduite. Si ceci s'avère nécessaire, une compartimentation du sédiment en au moins deux couches horizontales peut être envisagée : la couche superficielle serait la hauteur de dépôt/érosion (variable au cours du temps), elle serait en connexion avec une seconde couche plus profonde par des flux diffusifs.

- la fraction dissoute de l'atrazine doit être dissociée en deux variables : la fraction dissoute « vraie » et la fraction adsorbée à la matière organique particulaire.

A ce stade du développement du modèle, une campagne d'échantillonnage du sédiment en différents points du transect pourra alors être organisée, afin de fournir au modèle des données sur les concentrations

initiales de triazines dans le sédiment. Une seconde campagne d'échantillonnage aurait pour objectif de valider les résultats de simulation.

A l'issue de ce travail, le but est de définir l'outil de modélisation adapté à l'étude du devenir de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron. Cet outil se devra donc à terme être bidimensionnel. Or, des modèles existants (MARS 2D, SAM 2D) permettent déjà de calculer la diffusion de produits tels que l'atrazine dans le bassin.

L'effort de modélisation qui a été développé a donc eu pour intérêt de comparer les différents processus qui interviennent dans le devenir de l'atrazine et d'en conclure que la dynamique sédimentaire est prépondérante dans la contamination du sédiment. Avec des études supplémentaires (et tout d'abord une étude bibliographique approfondie) sur l'impact de l'atrazine sur les organismes du sédiment, il devra être déterminé s'il est nécessaire de considérer ce compartiment.

La comparaison des différents flux des processus interférant dans le devenir de l'atrazine permettra de déterminer s'il est fondamental d'incorporer les codes de calculs de la dynamique sédimentaire ainsi que ceux des autres processus dans un modèle bidimensionnel, ou si MARS 2D et SAM 2D sont des outils suffisants pour prédire les concentrations d'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron.

CONCLUSION

L'objet de cette étude était d'apporter des éléments de connaissance sur le devenir de l'atrazine en zone côtière.

A cette fin, plusieurs approches ont été utilisées :

- Une estimation des flux basée sur 4 jours qui était représentative de conditions particulières en terme de débit (coefficients de marée, ouverture des vannes de marais) et en terme de concentration (MES, MOP, COP, triazines dissoutes). Etant donné les conditions hydrodynamiques particulières en zone littorale, une méthode d'estimation des débits a été élaborée, elle s'est révélée bien adaptée.

- La diffusion de la fraction conservative de l'atrazine par la Charente et le havre de Brouage en utilisant un modèle hydrodynamique bidimensionnel MARS 2D.

- Des tests écotoxicologiques effectués à ma demande par Daniel Masson au Laboratoire de l'Environnement Littoral d'IFREMER à La Tremblade, ont porté sur l'étude des malformations de larves d'huître en présence de concentrations croissantes d'atrazine (250 à 1000 ng/l). On peut en déduire qu'à des concentrations susceptibles d'être rencontrées dans le bassin, un impact peut être observé aussi bien sur les larves (tests écotoxicologiques) que sur la croissance phytoplanctonique (données bibliographiques).

- La modélisation exploratoire développée prend en compte l'hydrodynamisme en zone découvrante, le transport sédimentaire et les processus biogéochimiques interférant sur le devenir de l'atrazine (dégradation, sorption/desorption aux particules). Il conclut au fait que le processus majeur de dissipation de l'atrazine est l'advection vers les eaux océaniques et que la contamination du compartiment sédimentaire est majoritairement imputable à la dynamique sédimentaire. Mais des perspectives d'amélioration du modèle sont proposées afin de définir un outil adapté à l'étude du devenir de l'atrazine en milieu littoral.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANRAS L., 1997. Influence du réseau hydraulique sur la qualité des eaux de surface dans un marais littoral agricole : Rôle des processus géochimiques à l'interface eau-sédiment. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers.
- ARZUL G., DURAND G., (1999). Effet des herbicides sur la croissance in vitro du phytoplancton marin. In Actes du colloques « Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral, Saint-Brieuc, septembre 1999. Editions IFREMER, 86-94.
- BACHER C., 1989. Etude de la capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron : utilisation d'un modèle couplé de transport particulaire et de croissance de l'huître *Crassostrea gigas*. Thèse de l'Université de Bretagne occidentale, 149 p.
- BASSOULET P., LE HIR P., GOULEAU D., ROBERT S., 2000. Sediment transport over an intertidal mudflat : field investigations and estimation of fluxes within the « Baie de Marennes-Oleron » (France). *Continental Shelf Research* 20, pp. 1635-1653.
- BEDDING N.D., McINTYRE A.E., PERRY R., LESTER J.N., 1983. Organic contaminants in the aquatic environment. II. Behaviour and fate in the hydrological cycle. *The Science of Total Environment*, 26, 255-312.
- BELLUCK D.A., BENJAMINE S.L., DAWSON T., 1991. Ground water contamination by atrazine and its metabolites. Dans *Pesticides transformation products – Fate and significance in the environment* (SOMASUNDARAM L. et COATS J.L., eds), pp. 254-273. American Chemical Society, Washington DC, USA.
- BILLY S., 2000. Connaissance des mécanismes conditionnant le devenir des produits phytosanitaires. Rapport de stage, 2^{ième} année ESIP.
- BOLT G.H., BRUGGENWERT M.G.M., 1978. Soil chemistry. A basic elements. A development in soil science, 5A. Elsevier Scientif Publiscing Company.
- BROUWER W.W.M., BOESTEN J.J.T.I., 1990. Adsorption products of atrazine by soil. *Weed Research*, vol 30, 123-128.
- CHEVALLIER C., MASSON D., 1988. Agriculture, conchyliculture et circulation des eaux de surface en Charente-Maritime. Etat actuel des recherches. *Aqua revue*, n° 21.
- COIRAULT S., 1999. Etude de configuration d'un réseau régional de surveillance de la qualité des eaux vis-à-vis des produits phytosanitaires. Tome 1 : Rapport d'étude. Fédération Régionale de Défense contre les ennemis des cultures, Poitou-Charentes. 36 p. + annexes.
- CROMMENTUIJN T., KALF D.F., POLDER M.D., POSTHMUS R., VAN DER PLASCHE E.J., 1997. Maximum possible concentrations and negligible concentrations for pesticides. RIVM Report 601501002.
- DENOYELLES F., KETTLE W.D., SINN D.E., 1982. The response of plankton communities in experimental ponds to atrazine, the most heavily used pesticide in the United States. *Ecology*, 63(5), pp. 1285-1293.
- DUBERNET J.F., SCRIBE P., 1999. Apport des triazines et des phénylurées aux eaux du littoral par la Charente et les canaux de Marennes-Oléron. Communication et poster au congrès du Groupe Français des pesticides, Reims.
- EL GHOBARY H., 1983. Diagenèse précoce en milieu littoral et mobilité des éléments métalliques. Thèse en Sciences naturelles de l'Université de Bordeaux I, 271 p.
- ESSER H.O., DUPUIS G., EBERT E., VOGEL C., MARCO G.J., 1975. S-triazines, in *Herbicides chemistry, degradation and mode of action*, eds P.C. Kearney and D.D. Kaufman, 2nd edition, vol. 1, 129-187.

- FRIEDRICH C.T., AUBREY D.G., 1996. Uniform bottom shear stress and equilibrium hypsometry of intertidal flats. In : PATTIARATCHI, C. (Ed.), *MIXING in Estuaries and Coastal Studies*, col. 50 American Geophysical Union, Washington DC, pp. 405-429.
- GALOIS R., BLANCHARD G., SEGUIGNES M. HUET V. JOASSARD L., 2000. Spatial distribution of sediment particulate organic matter on two estuarine intertidal mudflats : a comparison between Marennes-Oléron Bay (France) and the Humber Estuary (UK). *Continental Shelf Research*, 20 :1199-1217.
- GOULEAU D., JOUANNEAU J.-M., WEBER O., SAURIAU P.-G., 2000. Short –and long-term sedimentation, on Monportail-Brouage muflat, Marennes-Oléron Bay (France). *Continental Shelf Research*, 20, 1513-1530.
- GOULLETQUER P., 1995. Cycle de reproduction de l'huître creuse *Crassostrea gigas*. Rapport de groupe de travail, La reproduction naturelle et contrôlée des Bivalves cultivés en France, 14-15 novembre 1995. Unité de Reproduction des Mollusques. Ifremer DRV/RA/ Centre de Brest. 217 p.
- HERAL M., 1990. Traditional oyster culture in France. In Barnabé Edit., *Bases biologiques & écologiques de l'aquaculture*. Lavoisier, Tec & Doc, V1 : 347-397.
- HIS E., SEAMAN M, 1993. A simple, rapid and inexpensive method for monitoring pollutant effect on bivalve embryogenesis and larval development. Society of Ecotoxicology and Environmental Safety, Roma 26 et *Nat. Res.* 31: 351-355 – 1977.
- JONES T.W., KEMP W.M., STEVENSON J.C., MEANS J.C., 1982. Degradation of atrazine in estuarine water/sediment systems and soils. *J. Environm. Qual.*, vol 11, no. 4, pp. 632-638.
- KLOPPFER W., 1992. Photochemical degradation of pesticides and other chemicals in the environment: a critical assessment of the state of the art. *The Science of the Total Environment*, 123/124, pp. 145-159.
- KOSKINEN W.C., HARPER S.S., 1990. The retention process :mechanisms. In *Pesticides en the Soil Environment*, Soil Science Society of America Book Series : MADISON W.I. (Ed.), pp. 51-77.
- LE HIR P. ROBERTS W., CAZAILLET O., CHRISTIE M., BASSOULET P., BACHER C., 2000. Characterization of intertidal flat hydrodynamics. *Continental Shelf Research* 20, pp. 1079-1097.
- MARCHAND M., 1989. Les produits phytosanitaires agricoles et la qualité des eaux marines littorales. T.M.S.-L'EAU, octobre, 511-521.
- MARCHAND M., KANTIN R., 1995. Contaminants chimiques en milieux aquatiques. Première partie : Aspects généraux : nature, origine, effet et analyse. *Océanis*, vol 21-2, pp. 307-430.
- MARCHAND M., KANTIN R., 1997.. Contaminants chimiques en milieux aquatiques Troisième partie : Présentation de quelques exemples caractéristiques. *Océanis*, vol 23-4, pp. 517-695.
- MASSON D., HIS E., DUBERNET J.-F., SCRIBE P., 2000. Produits phytosanitaires et conchyliculture en Charente-Maritime. IFREMER/DEL.
- MAURER D., AUBY I., MASSON N., D'AMICO F., DEYNU D., TOURNAIRE M.-P., TRUT G., CANTIN C., PELLIER C., sous presse. Etude de la reproduction de l'huître creuse dans le Bassin d'Arcachon, année 2000. rapport IFREMER.
- MAZOYER V., 1998. Classification des risques phytosanitaires pour la conchyliculture du littoral charentais. Raaport de stage 2^{ème} année ESIP.
- MEAKINS N.C., BUBB J.M., LESTER J.N., 1995. The mobility, degradation of atrazine and simazine in the salt marsh environment. *Marine Pollution Bulletin*, vol 30, n° 12, pp. 812-819.
- MEANS J.C., WIJAYARATINE R.D., BOYNTON W.R., 1983. Fate and transport of selected herbicides in an estuarine environment. *Can. J. Aquat. Sci.* 40 (suppl. 2), pp. 337-345.
- MERSIE W., SEYBOLD C., 1996. Adsorption of atrazine, deethylatrazine, deeisopropylatrazine and hydroxyatrazine on Levy Wetland soil. *J. Agric. Food Chemical*, n° 24, pp. 1925-1929.

- METEO FRANCE, 2001. Bulletin climatologique de la Charente-Maritime, n° 405.
- MUNARON D., 2000. Etude des apports en pesticides aux marines côtières du littoral charentais. Rapport de DEA de l'Université Paris 6.
- MUNSCHY C., 1995. Comportement géochimique des herbicides et de leurs produits de dégradation en milieu estuarien côtier. Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, 206p.
- NICK K., SCHOLER H.F., MARK G., SOYLEMETZ T., AKHLAQ M.S., SCHUCHMANN H.P., VON SONNETAG C., 1992. Degradation of some triazine herbicides by UV radiation such as usec in the UV disinfection of drink water. *Water SRT, Aqua*, 41 (2), 82-87.
- PARIS D.F., LEXIS D.L., 1973. Chemical and microbial degradation of ten selected herbicides in aquatic systems. *Residue reviews*, 45 :95-124.
- PATRIA L., 1995. Dégradation de quelques herbicides dans un système eau/sédiments extrait des zones agricoles humides. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers.
- PELIZZETTI E., MAURINO V. MINERO C., CARLIN V., PRAMAURO E., ZERBINATI O., TOSATO M.L., 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and others s-triazines herbicides. *Environ. Sci. Technol*, 24 (10), 1559-1565.
- POULIQUEN M., 1975. Etude minéralogique et géochimique des sédiments du littoral Vendéo-charentais et de la vasière ouest-Gironde (France) ; application application à la connaissance de l'origine et de la dynamique des vases dans la baie de Marennes-Oléron. Thèse en Géologie de l'Université de Bordeaux I, 163 p.
- RACAULT Y., CHEVALLIER C., COLLAS P., 1990. Drainage and water quality in the marsh land of wstren France. 14th International Conference "Irrigation and drainage", Rio de Janeiro? Brésil, 1: 382-394.
- RAILLARD O., 1991. Etude des interactions entre les processus physiques et biologiques intervenant dans la production de l'huître *Crassostrea gigas* (Thunberg) du bassin de Marennes-Oléron : essais de modélisation. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI. 216 p.
- RAO P.S.C., DAVISON J.M., 1979. Adsorption and movement of selected herbicides at high concentrations in soils. *Water Res.* 13, 375-380.
- RAVAIL B., HERAL M., MAESTRINI S.Y., 1987. Incidence du débit de la Charente sur la capacité biotique du bassin ostréicole de Marennes-Oléron. Convention EPR Poitou-Charentes, IFREMER du 7 février 1985.
- ROBERTS W., LE HIR P., WHITEHOUSE R.J.S., 2000. Investigation using simple mathematical models of the effect of tidal currents and waves on the profile shape of intertidal mudflats. *Continental Shelf Research* 20, pp. 1079-1097.
- SOLOMON K.R., BAKER D.B., RICHARDS R.P., DIXON K.R., KLAINÉ S.J., LA POINT T.W., KENDALL R.J., WEISSKOPF C.P., GIDDINGS J.M., GIESY J.P., HALL L.W., MARTY WILLIAMS W., 1996. Ecological risk assessment of atrazine in north american surface waters, annual review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 15, n° 1, pp. 31-76, 1996.
- SORNIN J.-M., 1981. Processus sédimentaires et biodéposition liés à différents modes de conchyliculture. Thèse 3e cycle, Université de Nantes.
- STEEN R.J.C.A., LEONARDS P.E.G., BRINKMAN U.A.T., BARCELO D., TRONCZYNSKI J., ALBANIS T.A., COFINO W.P., 1999. Ecological assesment of agrochemicals in european estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 18, No. 7, pp. 1574-1581.
- TESSON M., 1973. Aspects dynamiques de la sédimentation dans la baie de Marennes-Oléron (France). Thèse de l'Université de Bordeaux I, 128 pp.
- THURMAN E., FALLON F., 1996. The deethylatrazine/Atrazine ratio as an indicator of the onset of the spring flush oh herbicides into surface water of the midwestern United States. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 65, pp. 203-214.

TRONCZYNSKI, 1991. Rapport relatif au programme de recherche sur les produits phytosanitaires en zones littorales et estuariennes.

TRONCZYNSKI J., 1993. An overview of atrazine in the estuarine environment. ICES/MCWG, 12 p.

TRONCZYNSKI J, MOISAN K., MUNSCHY C., 1995. Biogéochimie et flux des produits phytosanitaires en zones estuariennes et côtières en France. Colloque CORPEP "Qualité des eaux et produits phytosanitaires : du diagnostic à l'action", Rennes, le 27 novembre 1995.

VOUVE F., 2000. Régénération benthique dans les vasières intertidales de Marennes-Oléron : nature de la matière organique son impact sur la production et l'incorporation de l'ammonium. Thèse de doctorat en Océanologie de l'Université de Perpignan, 263 p.

WAUCHOPE R.D., MYERS R.D., 1985. Adsorption-desorption kinetics odatrazine and linuron in freshwater-sediment aqueous slurries. *J. Environ. Qual.*, 14, 1382-136.