

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI

Spécialité :
Océanologie Chimique et Environnement

**ETUDE DES APPORTS EN HERBICIDES ET EN NUTRIMENTS
PAR LA CHARENTE :
MODELISATION DE LA DISPERSION DE L'ATRAZINE DANS LE
BASSIN DE MARENNES-OLERON**

Présentée par

DOMINIQUE MUNARON



*Soutenue le 29 Septembre 2004
Devant le jury composé de :*

A. SALIOT
R. KANTIN
P. MIRAMAND
V. GOUY
J.-F. DUBERNET
P. SCRIBE

Université Paris VI
Ifremer, La Seyne Sur Mer
Université La Rochelle
Cemagref, Lyon
Cemagref, Bordeaux-Cestas
CNRS, Paris VI

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Co-directeur
Directeur de thèse

THESE DE L'UNIVERSITE PARIS VI PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Océanologie Chimique et Environnement

Présentée par

M^r Dominique MUNARON

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la Thèse :

ETUDE DES APPORTS EN HERBICIDES ET
NUTRIMENTS PAR LA CHARENTE : MODELISATION
DE LA DISPERSION DE L'ATRAZINE DANS LE BASSIN
DE MARENNES-OLERON

Soutenue le 29 Septembre 2004

Devant le jury composé de :

A. SALIOT
R. KANTIN
P. MIRAMAND
V. GOUY
J.-F. DUBERNET
P. SCRIBE

Université Paris VI
Ifremer, La Seyne Sur Mer
Université La Rochelle
Cemagref, Lyon
Cemagref, Bordeaux-Cestas
CNRS, Paris VI

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Co-directeur
Directeur de thèse

A Janie

A ma Famille

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont en premier lieu à **Pierre Scribe**, qui m'a fait l'honneur d'accepter de diriger cette thèse. Son soutien et sa confiance en toutes circonstances, ses conseils avisés et son analyse toujours pertinente m'auront été d'une aide précieuse tout au long de ce travail. J'espère qu'il aura eu autant de joie à encadrer cette thèse que j'ai eu de plaisir à la réaliser avec lui.

De la même façon, je remercie aussi **Jean-François Dubernet** qui m'a encadré au Cemagref durant ces trois années. Il m'a initié avec rigueur et beaucoup de maîtrise aux techniques d'analyse séparative. Je lui suis donc très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier à la fois de son expérience au labo, sur le terrain, ainsi que de ses connaissances concernant la problématique « phytosanitaires » en Charente et sur le littoral.

Un grand merci également à **François Delmas**, qui malgré son état d'urgence permanente a toujours su trouver un créneau pour écouter mes questions et me répondre de manière constructive en retour. Ces échanges auront été précieux à plus d'un titre et je l'en remercie.

Merci à Mr Pierre Miramand, professeur à l'Université de La Rochelle, et responsable du programme PEVS, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Un merci particulier à Mr Roger Kantin, chercheur à l'Ifremer, d'avoir également accepté ce rôle.

Merci à Mr Saliot, professeur et directeur de recherches à l'université Paris VI d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Merci à Véronique Gouy du Cemagref de Lyon, d'avoir suivi mes travaux et de m'avoir orienté de ses conseils éclairés.

Je tiens à remercier le PEVS (Programme Environnement Vie et Société) dans le cadre duquel une partie des travaux de cette thèse se sont inscrits et qui a contribué à son financement.

De même, je remercie le FNSE Poitou-Charentes pour son soutien financier à la réalisation de ce travail.

De Paris à Bordeaux, La Rochelle puis Sète, les multiples rencontres que j'ai pu faire aux quatre coins de la France au cours de ces quatre années auront été d'une richesse inestimable. Je tiens donc à remercier l'ensemble de ces personnes (dans le désordre) :

Tout d'abord, au Cemagref, je tiens particulièrement à saluer :

Brigitte Delest pour son soutien et son aide dans la réalisation de ce travail, pour sa gentillesse et ses qualités humaines et pour les sorties sympathiques que nous avons pu faire chez Gaby...

Maryse Boudigues, Muriel Bonnet, et Brigitte Mechin, qui constituent avec Brigitte Delest, le quatuor de choc du labo. Je les remercie sincèrement pour leur aide importante dans la réalisation de ce travail, pour leur bonne humeur et leurs coups de gueule si sympathiques. Cela aura été un réel plaisir de partager avec vous, ces trois années au Cemagref...

Je remercie aussi Marie-Hélène Montel, pour sa gentillesse et sa simplicité, Catherine Ferrière pour sa disponibilité et sa bonne humeur. Mathieu Torre, merci pour les sorties envasées que nous avons pu faire ensemble (notre retour à la rame en plein estuaire de la Charente restera mémorable...), Alain Dutartre merci pour tes conseils sur des sujets très variés..., Philippe Camoin, Nicolas Boudet, Daniel Uny et Ronald, merci pour votre bonne humeur et votre simplicité, notamment lors du service de 13h00, n'en déplaise aux « bonnes gens », Chantal Gardes, merci pour m'avoir fait profiter par procuration de tes voyages exotiques, à bientôt, peut-être à la Réunion, Christophe Laplace, merci pour ton aide lors des sorties et l'ensemble

de tes conseils techniques, pratiques et ton soutien en toutes circonstances... et Jean-Max Caupenne, merci pour tes dépannages toujours efficaces.

Un grand merci aussi à Christel Moreau, pour notre bonne entente au Cemagref, et les échanges de conseils sur le jardinage bio, je te souhaite de soutenir très vite...

Un grand merci également à mes collègues et amis : Juju, Philippe, Lilian, David, Aurélien, Clara et Jean-Marc, qui ont contribué à la bonne ambiance de l'unité et qui en plus de leurs qualités scientifiques indiscutables, disposent tous de formidables qualités humaines. A très bientôt j'espère.

Bien qu'étant peu retourné à Paris depuis le début de ce travail, je tiens aussi à saluer mes collègues de DEA, avec qui nous avons passé de très bons moments... et notamment Salem, Briac et Anissa qui soutiendront bientôt leur thèse, et qui m'ont toujours accueilli chaleureusement lorsque je passais en coup de vent à Paris.

A la fin de ma thèse, le contrat à la station Ifremer de Sète m'aura permis de rencontrer des personnes engagées, dynamiques, motivées et professionnelles. Je suis particulièrement reconnaissant à Annie Fiandrino pour sa gentillesse et son aide si précieuse concernant la modélisation, à Thierry Laugier également pour sa gentillesse, sa compréhension et ses conseils toujours pertinents. De même, un grand merci à toutes les personnes de la station de Sète qui m'ont témoigné leur soutien, et notamment Ophélie, Valérie, Mathilde, Martine, Franck, Damien, Regis, Matthieu, et Gregory...

Par ailleurs, à La Tremblade, je remercie très sincèrement Daniel Masson pour son aide concernant les tests écotoxicologiques sur larves d'huîtres, ses remarques pertinentes concernant la problématique phytosanitaire dans les marais de Mœze-Brouage.

A La Rochelle et à Brest, un grand merci également à Jean-Yves Stanisière et Franck Dumas pour tout le travail qu'ils ont fourni pour adapter le modèle Mars à nos objectifs de « réalisme ». Un gros travail couronné de succès, félicitation... Quand est-ce qu'on r'met ça ?

Merci à Mr Boulengier de la DIREN Poitou-Charentes, et à son équipe pour leur aide précieuse dans la récupération des données hydrométriques, et leur collaboration pour la création d'une station de prélèvement automatisée à St Savinien.

Merci à Mr Mouvet, du BRGM, pour ses remarques et critiques constructives à propos de mon travail lors de mon premier comité de thèse.

Et enfin, un grand merci à toute ma famille : merci à mes parents pour leur aide et leur confiance depuis toujours... Sans eux rien de tout cela ne serait arrivé ! Merci à Mimi, Nath, Jeannot, Pat, Marc, Marianne, Matthieu, Gil, Jean-louis, Cyril, Jenny, Paul et Nathan pour leur soutien et leur encouragement inconditionnels.

Pour finir, c'est certainement la personne à qui je dois le plus et sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir... Un énorme merci du fond du coeur à **Janie**, qui m'a accompagné au cours de cette thèse, qui a cru en moi jusqu'au bout, qui m'a encouragé, écouté, soutenu et supporté... Pour la patience et les efforts que tu as consentis tout au long de cette aventure, tu mérites cette thèse autant que moi, mon amour.

RESUME

Des épisodes de mortalité estivale d'huîtres sont observés de manière récurrente ces dernières années au niveau du bassin de Marennes-Oléron. A l'heure actuelle, les causes réelles de la plupart de ces événements ne sont toujours pas identifiées. Des effets « seuils » ou « synergiques » sont sans doute à rechercher entre plusieurs facteurs : climatiques, physiologiques, pathologiques, trophiques, liés à l'exploitation intensive des coquillages ou à la qualité des eaux.

Notre étude s'inscrit dans la problématique écologique et économique régionale du bassin de Marennes-Oléron. Elle vise à faire progresser la connaissances des apports d'herbicides et de nutriments au bassin de Marennes-Oléron (lesquels sont susceptibles d'influencer les épisodes de mortalité estivales des huîtres) et d'apporter par la modélisation une meilleure compréhension de la dynamique de ces composés dans la zone de production conchylicole. Trois axes de recherche ont été développés :

1) Mise au point d'une stratégie d'étude des flux d'herbicides et de nutriments apportés par la Charente jusqu'à son estuaire. En effet, le fleuve Charente est le principal affluent au bassin de Marennes-Oléron, indispensable de par ses apports en éléments nutritifs et en eau douce à cet écosystème littoral et à la pérennité de ses activités. Or, l'activité agricole intensive de son bassin versant, fait qu'il est aussi le principal vecteur de produits phytosanitaires au littoral charentais. Des différentes méthodologies d'étude utilisées, il ressort que : de 1993 à 2002, une tendance à la diminution des flux de phosphore et une stagnation des flux d'azote sont observées. L'influence des activités agricoles sur le bassin versant reste donc omniprésente.

Aucune période de l'année n'est épargnée par la présence au-delà de 0,1 µg/l d'au moins un herbicide ou un produit de dégradation dans les eaux de la Charente. Les principaux déterminants conditionnant le transfert des herbicides à l'échelle du bassin versant de la Charente ont été mis en évidence. Ils nous ont permis de cibler les périodes à risque en terme d'apports en herbicides au bassin de Marennes-Oléron. Le risque peut être considéré comme très important en période d'épandage lorsque les niveaux de saturation en eau des sols sont élevés, ce qui fait de la période printanière une période d'apports potentiellement maximum. Globalement, les flux annuels d'herbicides apportés par la Charente jusqu'à son estuaire sont compris entre 510 kg et 1360 kg.

2) Caractérisation du comportement géochimique des herbicides lors de leur traversée de l'estuaire. Il apparaît que la zone estuarienne constitue à la fois une zone tampon pour certains composés à certaines périodes de l'année, et une simple voie de communication pour d'autres herbicides qui sont simplement dilués lors de leur transfert vers le bassin de Marennes-Oléron.

3) Simulation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron, à l'aide du modèle hydrodynamique Mars2D (Ifremer). Les simulations réalisées nous ont permis de préciser les niveaux de concentration et les durées d'exposition qui découlent de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron. Elles montrent que ponctuellement, les eaux du bassin de Marennes-Oléron peuvent présenter des teneurs élevées en atrazine, pouvant entrer en contact avec des espèces non ciblées initialement et de manière suffisamment longue pour éventuellement entraîner des effets sur ces espèces.

Mots Clés: Herbicides, Nutriments, Flux, Charente, Comportement Géochimique, Estuaire, Modélisation, Bassin de Marennes-Oléron, Littoral Atlantique.

ABSTRACT

Our study aims at making progress the estimate of herbicide and nutrient inputs to the Marennes-Oleron bay which could influence summer oysters mortalities, and to bring by modeling a better understanding of the dynamics of these compounds in the shellfish-farming area. The development of a strategy adapted to the Charente river and its estuary reveals that agricultural activity on the catchment area is omnipresent, as well on the level of the nitrogen and herbicides contributions. It is thus necessary to specify Charente fluxes, which is the main tributary of the Marennes-Oleron bay, in order to better characterize its impact on shellfish-farming activity. Use of a dispersion model will constitute an invaluable help in the risk assessment with respect to pesticides, by specifying periods of the high and low concentrations of these molecules and the biotope exposure durations.

Key Words: Herbicide, Nutrient, Flux, Charente River, Geochemistry behaviour, Estuary, Modelisation, Marennes-Oléron Bay, Atlantic coast.

Sommaire

INTRODUCTION.....	20
CHAP. I : CONTAMINATION DIFFUSE DES EAUX DE SURFACE PAR LES PESTICIDES. CAS DU LITTORAL CHARENTAIS ET DU BASSIN DE MARENNES-OLERON.....	26
<i>I. Pesticides dans les eaux naturelles : propriétés et comportement.....</i>	32
I.1. Etat des lieux de la contamination des milieux aquatiques par les pesticides.....	32
I.1.1. Contamination des milieux aquatiques dans le monde :	33
I.1.2. Contamination des milieux aquatiques en France	35
I.1.2.1. Statistiques nationales concernant les pesticides.....	35
I.1.2.2. Eaux superficielles	37
I.1.2.3. Eaux souterraines	40
I.1.2.4. Eaux littorales.....	40
I.1.2.5. Eaux potables.....	40
I.1.2.6. Molécules retrouvées au niveau national	40
I.1.2.7. Zoom sur les Charentes	42
I.2. Réglementation concernant les pesticides dans les eaux	43
I.2.1. Réglementation française concernant les eaux destinées à la consommation humaine	43
I.2.2. Réglementation européenne : Directive Cadre sur l'Eau.....	43
I.3. Sources de contamination des eaux par les pesticides	46
I.4. Transfert des produits phytosanitaires vers les milieux aquatiques	47
I.4.1. La volatilisation	48
I.4.2. Autres voies d'exportation des pesticides ayant l'eau comme vecteur.....	49
I.4.2.1. Le ruissellement	49
I.4.2.2. Le drainage.....	52
I.4.2.3. Le lessivage des sols	52
I.5. La dégradation des pesticides	54
I.5.1. Dégradation abiotique.....	54
I.5.2. Dégradation biologique.....	55
I.5.3. Caractéristiques de la dégradation	55
I.5.4. Produits de dégradation	56
I.6. La Bioaccumulation	58
I.7. Mode d'action des produits phytosanitaires :	60
I.7.1. Mode d'action des insecticides et des acaricides :	61
I.7.2. Mode d'action des fongicides	61
I.7.3. Mode d'action des herbicides	61
I.8. Evaluation des risques.....	62
I.8.1. Définition du risque	62
I.8.2. Difficultés actuelles concernant l'évaluation du risque environnemental.....	63

I.8.3. Analyse de risque.....	64
I.9. Structure et propriétés des principales familles d'herbicides.....	67
I.9.1. Les triazines.....	67
I.9.2. Les phényl-urées.....	70
II. Le fleuve Charente	71
II.1. Présentation générale du fleuve et de ses sous-bassins versants.....	71
II.1.1. Sous-bassin de la Charente Amont.....	71
II.1.2. Sous-bassin de la Charente Aval.....	72
II.1.3. Sous-bassin de la Charente littorale ou estuarienne.....	72
II.2. Climatologie et Hydrologie	74
II.3. Problématique concernant la ressource en eau	77
II.4. Agriculture sur le bassin versant de la Charente.....	77
II.4.1. Statistiques agricoles générales	77
II.4.2. Utilisation de produits phytosanitaires	79
II.5. Contamination des eaux de la Charente par des herbicides.....	80
II.5.1. Mise en évidence de la contamination.....	80
II.5.2. Nécessité de préciser l'état de contamination de la Charente	82
III. Le bassin de Marennes-Oléron	84
III.1. Présentation du bassin de Marennes-Oléron	84
III.1.1. Localisation, caractéristiques morphologiques et socio-économiques.....	84
III.1.2. Apports en eau douce et hydrodynamisme du bassin.....	86
III.1.3. Capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron	89
III.1.3.1. Réseau Alimentaire	89
III.1.3.2. Le phytoplancton	89
III.1.3.3. Le microphytobenthos	90
III.1.3.4. Rôle de la Charente dans la capacité trophique du bassin	90
III.1.4. Rappel de zootechnie ostréicole.....	91
III.2. Problématique liée à l'apport d'eau douce	92
III.2.1. Problématique automnale : gestion de l'eau dans les marais salés	92
III.2.2. Problématique estivale : apport trophique au bassin.....	93
III.3. Mortalités estivales d'huîtres dans le bassin	94
III.4. Mise en évidence de la présence de contaminants dans les eaux du bassin de Marennes-Oléron.....	96
III.4.1. Contamination bactérienne.....	96
III.4.2. Contamination chimique métallique	96
III.4.3. Contamination chimique organique.....	97
III.4.4. Impact de quelques herbicides sur les écosystèmes aquatiques	98
III.4.4.1. Atrazine (Triazines).....	98
III.4.4.2. Alachlor/Métolachlor (Chloroacétanilides).....	100
III.4.4.3. Isoproturon/Diuron (Phényl-urées).....	101

IV. Détermination des flux avals	102
IV.1. Définition d'un flux	102
IV.2. Définition des flux avals	102
IV.3. Intérêt du calcul des flux avals.....	103
IV.3.1. Flux bruts	103
IV.3.2. Flux nets	103
IV.4. Détermination des flux de pesticides apportés aux eaux littorales, situation au niveau du bassin de Marennes-Oléron	104
CHAP. II : METHODOLOGIE D'EVALUATION DES FLUX D'HERBICIDES APPORTES PAR LA CHARENTE	106
I. Etablissement de la liste des pesticides à rechercher.....	110
I.1. Pesticides recherchés dans le cadre de cette étude.....	110
I.2. Comportement dans l'environnement des herbicides recherchés	112
II. Stratégies d'échantillonnage	114
II.1. Charente aval	114
II.1.1. Sites d'échantillonnage et de mesure hydrométrique.....	114
II.1.1.1. Stratégie aval 2001	114
II.1.1.2. Stratégies avals 2002-2003.....	116
II.1.2. Mode et périodicité de l'échantillonnage.....	119
II.1.2.1. Echantillonnage ponctuel	119
II.1.2.2. Echantillonnage intégré.....	120
II.1.3. Méthode de calcul des flux bruts.....	125
II.2. Charente Amont.....	126
II.2.1. Sites d'échantillonnage et de mesure hydrométrique.....	127
II.2.1.1. Sites de prélèvement	127
II.2.1.2. Sites de mesure hydrométrique	128
III. Techniques analytiques	129
III.1. Pré-traitements et dosage des sels nutritifs et du carbone organique	129
III.2. Pré-traitements des échantillons d'eau pour l'analyse des herbicides.....	129
III.2.1. Extraction et pré-concentration.....	129
III.2.2. Principe de l'extraction liquide/solide (ELS)	130
III.2.3. Détermination du rendement d'extraction.....	133
III.2.4. Mode Opératoire.....	134
III.3. Dosage des herbicides par HPLC	135
III.3.1. Caractéristiques techniques, matériel et réglages utilisés.....	135
III.3.2. Détection	136
III.3.3. Composition des séquences analytiques, étalonnage, limites de détection et de quantification	138

CHAP. III : ESTIMATION DES FLUX BRUTS D'HERBICIDES ET DE NUTRIMENTS APPORTES PAR LA CHARENTE ET ETUDE DE LEUR VARIABILITE	140
<i>I. Suivi amont de la Charente de 1992 à 2002</i>	<i>144</i>
I.1. Description des données brutes.....	144
I.2. Comportement hydrologique de la Charente	146
I.2.1. Evolution annuelle des précipitations.....	146
I.2.2. Comportement hydrologique général.....	148
I.2.3. Particularités hydrologiques des années 2001 et 2002.....	152
I.2.3.1. Hydrologie de l'année 2001.....	152
I.2.3.2. Hydrologie de l'année 2002.....	154
I.3. Etude de l'enrichissement en sels nutritifs de la Charente amont.....	156
I.3.1. Niveaux de concentration au fil de la Charente	156
I.3.1.1. Nitrates	156
I.3.1.2. Ammonium	158
I.3.1.3. Nitrites	160
I.3.1.4. Phosphates.....	161
I.3.1.5. Rapport N/P.....	162
I.3.2. Evolution annuelle des concentrations.....	163
I.3.2.1. Description générale.....	163
I.3.2.2. Année 2001	166
I.3.2.3. Année 2002	167
I.4. Flux de nutriments apportés par la Charente.....	169
I.4.1. Evolution pluriannuelle des flux.....	169
I.4.1.1. Bilan des nitrates	169
I.4.1.2. Bilan des phosphates.....	171
I.4.2. Part des différentes formes de l'azote et du phosphore dans le bilan des apports des années 2001 et 2002.....	172
I.4.2.1. Année 2001	172
I.4.2.2. Année 2002	172
I.4.3. Relation flux annuels de nutriments et volumes d'eau écoulés annuellement à Bourg	175
I.5. Etude de la contamination de l'amont de la Charente par des herbicides.....	178
I.5.1. Saisonnalité des teneurs en herbicides à Bourg sur Charente	178
I.5.1.1. Atrazine & DEA	178
I.5.1.2. Simazine.....	184
I.5.1.3. Diuron.....	185
I.5.1.4. Isoproturon	187
I.5.2. Evolution longitudinale des concentrations en herbicides	188
I.5.2.1. Atrazine.....	188
I.5.2.2. DEA.....	190
I.5.2.3. Simazine.....	191
I.5.2.4. Diuron.....	192
I.5.3. Situation de la Charente « amont » par rapport à la réglementation concernant la présence de pesticides dans les eaux naturelles	193

I.5.3.1. Eaux destinées à la consommation humaine.....	193
I.5.3.2. Situation par rapport aux seuils environnementaux définis par le SEQ-Eau (Version2)	195
I.6. Flux de pesticides apportés par la Charente.....	196
I.6.1. Mise en évidence de l'évolution saisonnière des flux.....	196
I.6.1.1. Flux individuel, par herbicide.....	196
I.6.1.2. Flux global pour l'ensemble des herbicides.....	197
I.6.2. Evolution pluri-annuelle des flux.....	201
I.6.2.1. Atrazine, simazine et leur métabolites.....	201
I.6.2.2. Phényl-urées.....	202
II. Suivi aval de la Charente de 2001 à 2003.....	204
II.1. Rappel méthodologique.....	204
II.2. Etude des teneurs en sels nutritifs et en pesticides au niveau de l'aval de la Charente ..	205
II.2.1. Evolution des concentrations en sels nutritifs de 2001 à 2003.....	205
II.2.1.1. Nitrates.....	205
II.2.1.2. Ammonium.....	208
II.2.1.3. Phosphates.....	209
II.2.2. Evolution des concentrations en herbicides de 2001 à 2003.....	211
II.2.2.1. Atrazine et DEA.....	211
II.2.2.2. Simazine et DIA.....	215
II.2.2.3. Terbutylazine et DET.....	217
II.2.2.4. Diuron et DCPMU.....	219
II.2.2.5. Isoproturon.....	221
II.2.2.6. Acétochlor.....	222
II.3. Etude des flux bruts de sels nutritifs et d'herbicides apportés par la Charente	223
II.3.1. Débits aval et correction utilisée pour le calcul des flux.....	223
II.3.2. Flux bruts d'éléments nutritifs apportés par la Charente.....	225
II.3.2.1. Part des différentes formes de l'azote et du phosphore dans les flux annuels.....	225
II.3.2.2. Comparaison entre les flux avals 2001 et 2002.....	226
II.3.2.3. Comparaison des bilans en sels nutritifs de la Charente et d'autres fleuves Français ..	227
II.3.2.4. Importance des flux d'azote et de phosphore de la Charente vis à vis des activités littorales	228
II.3.3. Flux bruts d'herbicides apportés par la Charente.....	230
II.3.3.1. Comparaison des flux 2001 & 2002.....	230
II.3.3.2. Comparaison des flux 2002 de la Charente et de la Boutonne.....	235
II.3.3.3. Comparaison des flux bruts de la Charente avec d'autres fleuves.....	236
III. Suivi intégré de la Charente aval en 2003.....	238
III.1. Résultats du suivi aval intégré réalisé en 2003.....	238
III.1.1. Rappels méthodologiques.....	238
III.1.2. Hydrologie de l'année 2003.....	238
III.1.3. Estimation des flux d'herbicides.....	239
III.2. Comparaison des différentes méthodologies d'estimation des flux utilisées.....	240
III.2.1. Comparaison des méthodologies de prélèvements ponctuels mensuels (amont) et hebdomadaires (aval)	240

III.2.2. Comparaison des méthodologies de prélèvements hebdomadaires ponctuels et intégrés.....	243
IV. Conclusions.....	246
CHAP. IV : ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES HERBICIDES AU NIVEAU DE L'ESTUAIRE DE LA CHARENTE ET MODELISATION DE LEUR DEVENIR DANS LE BASSIN DE MARENNES-OLERON.....	250
<i>I. Comportement géochimique des herbicides au niveau de l'estuaire de la Charente</i>	254
I.1. Objectifs.....	254
I.2. Caractérisation du comportement bio-géochimique des herbicides dans l'estuaire.....	255
I.3. Description des profils longitudinaux réalisés dans l'estuaire.....	257
I.4. Résultats et discussion.....	257
I.5. Conclusion.....	259
<i>II. Modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron .</i>	262
II.1. Présentation générale du modèle Mars2D :.....	262
II.2. Données de validation du modèle.....	264
II.2.1. Courants.....	265
II.2.2. Hauteurs d'eau.....	267
II.2.3. Salinité.....	268
II.3. Simulations de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron au cours de différentes périodes caractéristiques en terme d'apports par la Charente.....	269
II.3.1. Choix de l'atrazine.....	269
II.3.2. Description des évènements modélisés.....	270
II.3.2.1. Traitement post-simulations.....	271
II.3.3. Evènement 1 : mars/avril 2001.....	272
II.3.4. Evènement 2 : avril/mai 2001.....	276
II.3.5. Evènement 3 : mars/avril 2002.....	280
II.3.6. Evènement 4 : juin/juillet 2002.....	281
<i>III. Conclusions.....</i>	284
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	286
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	298
INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX.....	316
ANNEXES.....	326

Introduction

Pendant des siècles, la lutte contre les organismes responsables de dégâts sur les cultures était réalisée à l'aide de compositions très diverses, à base de cendres de bois, de sciure, d'eau de chaux ou de décoctions de plantes... De nos jours, ces anciennes méthodes d'élimination des nuisibles ont été abandonnées au profit des produits phytosanitaires, communément appelés pesticides. Ces pesticides regroupent des produits allant des substances naturelles, extraites de plantes comme la pyréthrine, la roténone ou la nicotine, à des substances minérales comme le soufre ou le sulfate de cuivre, ou encore à des substances organiques de synthèse. A l'heure actuelle, la plupart des composés utilisés sont obtenus par des procédés chimiques de synthèse organique. En effet, leur facilité d'emploi et leur efficacité ont été rapidement adoptées pour de nombreux usages : au niveau industriel, notamment pour la protection des textiles et du bois, par les particuliers pour l'entretien du jardin, pour le désherbage des routes et voies ferrées ou pour la démolition des zones humides... et enfin en agriculture où les quantités les plus importantes sont utilisées. Ces substances ont généralement un usage spécifique, parfois mixte. Elles protègent les cultures contre les maladies cryptogamiques (fongicides), les insectes nuisibles (insecticides) ou les « mauvaises herbes » (herbicides), et ont notamment permis l'augmentation de la productivité agricole en gardant les populations de parasites au delà du seuil de tolérance économique.

Avec 60 % de son territoire occupé par l'agriculture, la France se situe au troisième rang mondial des utilisateurs de pesticides, derrière les Etats-Unis et le Japon, comme l'indique un récent rapport du Sénat (Miquel et Revol, 2003). Parmi ces substances, les herbicides comptent pour plus d'un tiers des utilisations, soit environ 36000 tonnes/an (Collet, 1988). Les herbicides de synthèse sont à l'heure actuelle les pesticides les plus massivement utilisés en France sur de vastes surfaces agricoles à traiter. Parmi les familles de molécules les plus utilisées, on retrouve les triazines, les urées substituées et les acétanilides, ces produits sont principalement épanchés sur les céréales (urées substituées), le maïs (triazines, principalement atrazine et simazine), et la vigne (triazine : terbuthylazine, urées : diuron).

Après leur épandage sur les cultures, c'est la météo, ainsi que les propriétés physico-chimiques des herbicides qui vont déterminer leur devenir dans l'environnement. Certains produits peuvent être piégés dans les sols, en fonction du taux de matière organique (Calvet *et al*, 1980a), d'autres peuvent être plus facilement dispersés par le vent (Halsall, 2004). Or, ces trois familles d'herbicides disposent globalement d'une faible volatilité et d'une solubilité élevée qui leur donnent une affinité importante pour le milieu aqueux. Les précipitations, qui ruissellent sur les terres, s'infiltrant dans les sols ou les lessivent, sont donc le principal moteur d'exportation de ces herbicides dans l'environnement. Grâce aux eaux de pluie une partie de ces molécules (au maximum quelques %) rejoint le réseau hydrographique superficiel et les eaux souterraines, compromettant par endroit la potabilité des eaux destinées à la consommation. De plus, en raison de leur relative rémanence dans l'environnement, ils peuvent atteindre les eaux côtières. La présence de certains composés est d'ailleurs détectée de manière ubiquiste sur l'ensemble du littoral

français (Tronczynski *et al*, 1999), suscitant l'inquiétude des professionnels de l'aquaculture et de la conchyliculture.

Cette présence est préoccupante à plus d'un titre en effet, ces herbicides sont des biocides qui agissent comme de puissants inhibiteurs de la photosynthèse. Ainsi, après leur dispersion dans l'environnement aquatique, ils peuvent avoir une action sur des organismes non ciblés. De plus, certaines molécules peuvent se dégrader avant ou pendant leur dispersion, créant des molécules filles également appelées métabolites et dont les propriétés phytocides peuvent être conservées (Belfroid *et al*, 1998). L'impact de ces herbicides a d'ailleurs été évoqué à plusieurs reprises concernant la diminution de la photosynthèse de communautés phytoplanctoniques (Lackshminarayana *et al*, 1992), la réduction d'abondance de macrophytes (plantes aquatiques ou algues) (Forney et Davis, 1981; De Noyelles *et al*, 1992; Solomon *et al*, 1996) ou encore concernant les mortalités de coquillages dans le bassin de Marennes-Oléron.

Notre projet de recherche s'inscrit dans le cadre du Programme Environnement Vie et Société (PEVS) du CNRS en Charente-Maritime. Il est motivé par la problématique régionale complexe de Marennes-Oléron, concernant la récurrence ces dernières années, d'épisodes estivaux de mortalité d'huîtres dont les causes ne sont pour le moment toujours pas clairement identifiées. Parmi celles-ci, la présence de pesticides dans le bassin ostréicole en provenance du bassin versant est un sujet de controverses, de même que la limitation de la capacité trophique du bassin. Les connaissances limitées, relatives aux apports de pesticides vers le bassin, à leur dynamique dans cet écosystème complexe et fragile et à leur impact direct ou indirect sur les coquillages ont entraîné par le passé des conflits d'usage pour la ressource en eau douce entre conchyliculteurs et utilisateurs continentaux (agriculteurs ou autres), conflits susceptibles de se renouveler si rien n'est mis en place pour comprendre et inverser ce phénomène de mortalité estivale. La difficulté tient au fait qu'une multitude de facteurs sont susceptibles d'en être à l'origine, de façon isolée, mais plus vraisemblablement de façon conjointe et synergique. En effet, plusieurs études rendent compte de la faiblesse naturelle des huîtres à cette période de l'année, juste après la période de gamétogénèse (Mann, 1979). Des facteurs climatiques et/ou hydrologiques ont aussi été avancés comme phénomènes déterminants dans la physiologie des huîtres (Brown et Hartwick, 1988; Soletchnik *et al*, 1997). La limitation de la capacité trophique du bassin, liée à une surexploitation de celui-ci, est quand à elle évoquée comme un facteur aggravant (Soletchnik *et al*, 1999). Enfin, la diminution de la qualité générale de l'eau (Mori, 1979), la présence de polluants, pesticides (Munschy, 1995; Dupas, 1996a), bactéries ou virus (Le Roux *et al*, 2002) sont étudiées, sans qu'à l'heure actuelle, aucune relation nette n'ait été démontrée.

Dans ce contexte, notre projet de recherche vise donc à améliorer les connaissances concernant les apports d'herbicides et de nutriments au bassin de Marennes-Oléron, ainsi que leur variabilité saisonnière ou inter-annuelle, et à apporter une meilleure compréhension de la dynamique des herbicides dans le bassin à l'aide de modèles de dispersion. L'objectif étant de contribuer à l'évaluation de l'impact de ces produits sur l'écosystème du bassin et ainsi à terme, mieux cerner les probables relations synergiques entraînant les mortalités estivales dans le bassin de Marennes-Oléron.

Dans cette optique, plusieurs axes de recherche ont été développés conjointement :

✧ ***Concevoir une stratégie d'étude des flux d'herbicides et de nutriments apportés par la Charente jusqu'à son estuaire.*** En effet, ce fleuve est le principal affluent du bassin de Marennes-Oléron, indispensable de par ses apports en éléments nutritifs et en eau douce à son écosystème et à la pérennité de ses activités (Ravail-Legrand, 1993). Dans un premier temps, il s'agit de cibler les herbicides à rechercher en fonction de leur usage, des risques de toxicité qu'ils induisent pour l'homme et pour l'environnement et de la possibilité de développer ou d'adapter des méthodes analytiques pour les doser à l'état de traces dans les eaux naturelles. Ensuite, les concentrations et les débits de la Charente ont été suivis selon différents protocoles d'échantillonnage permettant d'optimiser progressivement la procédure de calcul des flux. L'objectif est de quantifier les flux bruts d'herbicides et de nutriments apportés jusqu'à l'estuaire et de suivre leurs variations saisonnières et inter-annuelles. La prise en compte en parallèle de paramètres physico-chimiques généraux permettra de définir les principaux déterminants qui conditionnent le devenir des herbicides à l'échelle du bassin versant de la Charente, et ainsi de mieux connaître les périodes de transport privilégiées de ces produits jusqu'à la zone estuarienne.

✧ ***Etudier le transport de ces herbicides lors de leur traversée de l'estuaire, afin de quantifier les flux réellement exportés vers le bassin de Marennes-Oléron.*** En effet, les zones estuariennes, de part leur position d'interface entre deux milieux sensiblement différents, sont le siège de gradients physico-chimiques importants et de processus biologiques et chimiques variés, intervenant dans le comportement biogéochimique des composés organiques (Morris *et al*, 1978; Means *et al*, 1983; Tronczynski, 1993) et (Zhou *et al*, 1999). Le comportement de ces polluants, relativement stable dans un milieu défini, peut donc être soumis, au niveau de l'estuaire, à diverses variations comme l'adsorption ou la dégradation. La connaissance de ces phénomènes va permettre d'établir un modèle de comportement estuarien pour chaque composé et pour des conditions particulières. Ce modèle permettra de calculer les flux nets d'herbicides parvenant effectivement au bassin de Marennes-Oléron.

✧ ***Modéliser le devenir de ces herbicides dans le bassin de Marennes-Oléron,*** grâce au modèle hydrodynamique MARS 2D de l'Ifremer, permettant de simuler l'arrivée de contaminants et leur dispersion dans le bassin. En fonction de notre connaissance de la dynamique des herbicides, différents scénarii calqués sur des événements observés, seront modélisés avec des données recueillies dans le cadre de cette étude, afin de définir les zones de dispersion privilégiées de ces contaminants au niveau du bassin de Marennes-Oléron et des temps d'exposition moyens pour différentes zones du bassin, pour chacun des événements. Cela permettra de se faire une idée réaliste de l'emprise du panache d'atrazine sur le bassin au cours des deux années de suivi réalisées.

Ces trois axes de recherche forment donc l'ossature principale de ce manuscrit qui va s'organiser en quatre parties :

La première partie sera divisée en quatre sous-chapitres et fera le point sur la problématique de ce travail, avec notamment un état actuel des connaissances concernant : (1) les pesticides étudiés, les niveaux retrouvés dans le monde puis en France, leurs propriétés, la réglementation actuelle en matière de qualité de l'eau, avec un zoom particulier sur la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). (2) La dynamique du fleuve Charente, de son estuaire et les usages de son bassin versant qui sont à l'origine de la présence de pesticides dans les eaux du fleuve. (3) La présentation du bassin de Marennes-Oléron, de ses activités et de la problématique phytosanitaire, et des enjeux socio-économiques qui se jouent au niveau du littoral Charentais. Et pour finir nous expliquerons l'intérêt du calcul des flux aval sur la Charente.

La deuxième partie décrit les matériels et les méthodes utilisées en trois sous-chapitres : (1) l'établissement de la liste des herbicides recherchés, (2) l'évolution de notre stratégie d'étude vers la mise en place d'une méthode d'échantillonnage adaptée au fleuve Charente. (3) Le développement de protocoles analytiques pour le dosage des composés organiques à l'état de trace dans les eaux naturelles.

La troisième partie traitera des résultats obtenus concernant l'estimation des flux bruts d'herbicides et de nutriments apportés par la Charente, en rapport avec les différentes méthodes de prélèvement utilisées. Ce chapitre sera découpé en trois parties concernant les données amont (1), les données aval (2), et les données aval intégrées (3). Les variations saisonnières et inter-annuelles des flux seront discutées et une comparaison des différentes méthodologies utilisées sera effectuée.

La quatrième et dernière partie concernera dans un premier temps (1) le devenir des herbicides au niveau de l'estuaire et ensuite (2) leur dispersion dans le bassin de Marennes-Oléron grâce à l'utilisation du modèle Mars2D. Différents scénarii tirés de données observées seront testés afin d'obtenir des représentations fiables et réalistes de l'arrivée et la répartition des apports en herbicides dans le bassin de Marennes-Oléron.

Chapitre I

Contamination diffuse des eaux de surface par les pesticides. Cas du littoral Charentais et du bassin de Marennes-Oléron.

Chapitre I

CONTAMINATION DIFFUSE DES EAUX DE SURFACE PAR LES PESTICIDES. CAS DU LITTORAL CHARENTAIS ET DU BASSIN DE MARENNES-OLERON.... 32

I. Pesticides dans les eaux naturelles : propriétés et comportement.....32

<i>I.1. Etat des lieux de la contamination des milieux aquatiques par les pesticides</i>	32
I.1.1. Contamination des milieux aquatiques dans le monde :	33
I.1.2. Contamination des milieux aquatiques en France.....	35
<i>I.2. Réglementation concernant les pesticides dans les eaux</i>	43
I.2.1. Réglementation française concernant les eaux destinées à la consommation humaine ..	43
I.2.2. Réglementation européenne : Directive Cadre sur l'Eau	43
<i>I.3. Sources de contamination des eaux par les pesticides</i>	46
<i>I.4. Transfert des produits phytosanitaires vers les milieux aquatiques</i>	47
I.4.1. La volatilisation	48
I.4.2. Autres voies d'exportation des pesticides ayant l'eau comme vecteur	49
<i>I.5. La dégradation des pesticides</i>	54
I.5.1. Dégradation abiotique	54
I.5.2. Dégradation biologique.....	55
I.5.3. Caractéristiques de la dégradation	55
I.5.4. Produits de dégradation.....	56
<i>I.6. La Bioaccumulation</i>	58
<i>I.7. Mode d'action des produits phytosanitaires :</i>	60
I.7.1. Mode d'action des insecticides et des acaricides :	61
I.7.2. Mode d'action des fongicides	61
I.7.3. Mode d'action des herbicides	61
<i>I.8. Evaluation des risques</i>	62
I.8.1. Définition du risque	62
I.8.2. Difficultés actuelles concernant l'évaluation du risque environnemental	63
I.8.3. Analyse de risque.....	64
<i>I.9. Structure et propriétés des principales familles d'herbicides</i>	67
I.9.1. Les triazines	67

I.9.2. Les phényl-urées	70
II. Le fleuve Charente.....	71
<i>II.1. Présentation générale du fleuve et de ses sous-bassins versants.....</i>	71
II.1.1. Sous-bassin de la Charente Amont.....	71
II.1.2. Sous-bassin de la Charente Aval	72
II.1.3. Sous-bassin de la Charente littorale ou estuarienne.....	72
<i>II.2. Climatologie et Hydrologie</i>	74
<i>II.3. Problématique concernant la ressource en eau.....</i>	77
<i>II.4. Agriculture sur le bassin versant de la Charente.....</i>	77
II.4.1. Statistiques agricoles générales	77
II.4.2. Utilisation de produits phytosanitaires	79
<i>II.5. Contamination des eaux de la Charente par des herbicides</i>	80
II.5.1. Mise en évidence de la contamination.....	80
II.5.2. Nécessité de préciser l'état de contamination de la Charente.....	82
III. Le bassin de Marennes-Oléron	84
<i>III.1. Présentation du bassin de Marennes-Oléron</i>	84
III.1.1. Localisation, caractéristiques morphologiques et socio-économiques.....	84
III.1.2. Apports en eau douce et hydrodynamisme du bassin.....	86
III.1.3. Capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron.....	89
III.1.4. Rappel de zootechnie ostréicole	91
<i>III.2. Problématique liée à l'apport d'eau douce.....</i>	92
III.2.1. Problématique automnale : gestion de l'eau dans les marais salés.....	92
III.2.2. Problématique estivale : apport trophique au bassin	93
<i>III.3. Mortalités estivales d'huîtres dans le bassin</i>	94
<i>III.4. Mise en évidence de la présence de contaminants dans les eaux du bassin de Marennes-Oléron</i>	96
III.4.1. Contamination bactérienne.....	96
III.4.2. Contamination chimique métallique	96
III.4.3. Contamination chimique organique	97
III.4.4. Impact de quelques herbicides sur les écosystèmes aquatiques	98

IV. Détermination des flux avals	102
<i>IV.1. Définition d'un flux</i>	<i>102</i>
<i>IV.2. Définition des flux avals</i>	<i>102</i>
<i>IV.3. Intérêt du calcul des flux avals.....</i>	<i>103</i>
IV.3.1. Flux bruts	103
IV.3.2. Flux nets.....	103
<i>IV.4. Détermination des flux de pesticides apportés aux eaux littorales, situation au niveau du bassin de Marennes-Oléron.....</i>	<i>104</i>

Contamination diffuse des eaux de surface par les pesticides. Cas du littoral Charentais et du bassin de Marennes-Oléron.

Ce chapitre est destiné à faire le point sur la contamination diffuse des eaux de surface par des pesticides et plus particulièrement sur cette problématique au niveau du bassin de Marennes-Oléron, et du littoral Charentais, qui constitue le moteur de ce travail. Il s'organise en quatre sous chapitres. Le premier (§.I) dresse un panorama des niveaux de contamination relevés dans différents hydrosystèmes dans le monde, avec un zoom spécifique sur l'état de la ressource en eau en France. Après une présentation de la réglementation actuelle concernant les pesticides dans les eaux, ainsi que le rappel des principales caractéristiques de ces molécules, la difficulté de l'évaluation du risque vis à vis de la présence des pesticides dans les eaux sera débattue. La deuxième partie (§.II) traitera plus spécifiquement du fleuve Charente, de son bassin versant, de ses activités et de la nécessité d'améliorer notre connaissance de ses apports en matière de contaminants (notamment de pesticides) aux eaux littorales. La troisième partie (§.III) présentera le bassin de Marennes-Oléron et ses activités. Elle rappellera la problématique double qui caractérise ce bassin ostréicole vis à vis des apports d'eau douce. D'une part, l'importance en période estivale, d'un apport minimum d'eau douce pour favoriser le captage du naissain d'huîtres et pour alimenter en sels nutritifs le bassin de Marennes-Oléron et d'autre part, la nécessité d'une eau de qualité, qui ne nuise pas à la production conchylicole. Enfin la quatrième et dernière partie (§.IV) mettra l'accent sur la nécessité du calcul des flux aval afin de mieux comprendre la dynamique et l'évolution des apports de pesticides via la Charente.

I. PESTICIDES DANS LES EAUX NATURELLES : PROPRIETES ET COMPORTEMENT

Cette partie constitue un état des connaissances vis à vis des niveaux de pesticides relevés dans les milieux aquatiques, à l'échelle internationale et puis plus précisément à l'échelle française. Elle traite notamment de la réglementation en vigueur concernant les teneurs en produits phytosanitaires dans les eaux, les principaux facteurs qui conditionnent l'entraînement de ces produits de leur site d'épandage vers les milieux aquatiques, leur devenir dans les eaux et dans l'environnement et la difficulté d'évaluer les risques qu'ils engendrent pour les écosystèmes et pour l'homme.

I.1. Etat des lieux de la contamination des milieux aquatiques par les pesticides

Dans les pays industrialisés ou en voie de développement, la contamination des eaux par les pesticides est devenue de plus en plus courante, notamment à partir du moment où dans les années cinquante, l'emploi des produits phytosanitaires s'est généralisé pour améliorer la lutte contre les nuisibles. Ce sont à la fois les pratiques agricoles qui se sont transformées, tout autant que les pratiques des particuliers, des services

d'entretien des voies de communication ou des espaces verts urbains. De nos jours, la quasi totalité des cours d'eaux sont touchés de près ou de loin par la présence de pesticides.

1.1.1. Contamination des milieux aquatiques dans le monde :

L'intensification des réseaux de surveillance de la qualité des eaux montre qu'en de nombreuses régions du monde les hydrosystèmes présentent des contaminations significatives par des produits phytosanitaires. Albanis *et al* (1995), ont montré qu'en Grèce, les petites rivières côtières que sont le Louros et l'Arachthos (dont les débits moyens annuels sont compris entre 5 et 30 m³/s) peuvent présenter occasionnellement des teneurs en herbicides particulièrement importantes. Lors des périodes de traitement sur les cultures, jusqu'à 4,1 µg/l d'atrazine, 1,65 µg/l d'alachlor, 1,45 µg/l de simazine et 1,12 µg/l de métolachlor ont été détectés dans la partie estuarienne de ces deux fleuves. Au Royaume-Uni, l'estuaire de l'Humber est alimenté par six rivières (aux débits modestes allant de 25 à 100 m³/s), au niveau desquelles Zhou *et al* (1999) ont enregistré des concentrations moyennes annuelles en deux herbicides (atrazine et simazine) et un insecticide (lindane) atteignant respectivement 0,65, 0,25 et 0,3 µg/l au niveau de la limite estuarienne. En Belgique, Steen *et al* (2001) ont détecté sur la rivière Scheldt (débit moyen annuel de 104 m³/s), des pics d'atrazine, de simazine et de DEA*, pouvant atteindre respectivement 0,8, 0,5 et 0,3 µg/l, là encore de façon concomitante avec les périodes de traitement sur les cultures. Readman *et al* (1993) ont suivi plusieurs grands fleuves méditerranéens. Ils montrent que l'Ebre, le Rhône, le Pô, le Nil, ainsi que cinq rivières plus modestes de Grèce sont touchés par une contamination significative en herbicides, parfois supérieure au µg/l. L'atrazine, la simazine, l'alachlor, le metolachlor et le molinate, sont ensuite détectés jusque dans les eaux littorales Méditerranéennes. A l'inverse, il montre que la contamination des eaux par plusieurs fongicides couramment utilisés est beaucoup plus restreinte géographiquement. En raison de leur faible persistance, ces pesticides ne constituent pas un risque majeur pour les eaux littorales, mais ils doivent cependant être considérés attentivement au niveau local, dans les eaux des réseaux de drainage et les fossés bordant les cultures (Readman *et al*, 1997). Power (1999) montre aussi que la Tamise n'est pas non plus épargnée par les pesticides, il y détecte à la fois insecticides (lindane) et herbicides. Ces deux classes de pesticides sont de loin les plus représentées dans la contamination des eaux superficielles. Ils sont épandus sur les sols et sont généralement entraînés par les eaux de pluie vers le réseau hydrographique.

Toutefois, lorsque les pluies sont modérées et qu'elles n'entraînent pas de forts ruissellements, l'infiltration des eaux dans les sols est à l'origine de la contamination des eaux souterraines. Là encore, de nombreux articles citent ce type de contamination dans différents aquifères de part le monde. Par exemple, dans l'Iowa, Boyd (2000) montre que les eaux de la nappe alluviale de la rivière Cedar, sont contaminées par la présence d'herbicides (triazines et acétanilides) et de leurs produits de dégradation, parfois en quantités plus importantes que les produits parents, notamment après les périodes de traitements sur les bassins versants. En période d'étiage, d'après Squillace *et al* (1993), cette nappe alluviale soutient le débit de la rivière et contribue à

* DEA : Dé-Ethyl-Atrazine, principal produit de dégradation de l'atrazine, qui compte aussi la DIA (Dé-Isopropyl-Atrazine) et l'HA (Hydroxy-Atrazine) comme autres métabolites

l'alimentation en herbicides du cours d'eau. De façon générale, Dorfler *et al* (1997) indique que les herbicides de la famille des triazines sont parmi les composés les plus souvent retrouvés dans l'ensemble des eaux souterraines américaines, avec parfois des pics de concentrations allant jusqu'à 10µg/l. Ils sont d'ailleurs retrouvés de la même manière dans les aquifères européens, comme le montre Carabias-Martinez *et al* (2002) pour des aquifères de la province de Salamanque et de Zamora en Espagne, contaminés à la fois par les molécules mères et leurs métabolites (Papadopoulou-Mourkidou *et al*, 2004, part I and II). Haria *et al* (2003), révèlent que seulement 0,1 à 0,2 % de la charge en pesticides appliqués aux sols parvient jusqu'à un aquifère crayeux peu profond du Royaume-Uni (Hampshire), mais ces valeurs sont suffisantes pour contaminer de manière significative les eaux souterraines. En raison de l'importance de ce type de contamination, les mécanismes du transfert des pesticides vers les eaux souterraines ont été étudiés (caractéristiques structurales du sol, importances des événements pluvieux, propriétés des molécules...) (Worrall *et al*, 2002), ainsi que les phénomènes d'adsorption des pesticides par les sols, et notamment la matière organique des sols (Calvet *et al*, 1980a; Seta et Karathanasis, 1997; Stangroom *et al*, 2000a; MartinNeto *et al*, 2001). Les résultats obtenus ont permis de développer des modèles de transfert des pesticides du sols vers les eaux souterraines, de mieux évaluer le risque lié aux pesticides pour les eaux souterraines (Reus *et al*, 2002), afin d'inventorier les aquifères vulnérables et ainsi agir pour mieux les préserver (Asare *et al*, 2000).

Globalement, les pesticides sont détectés de plus en plus fréquemment dans les hydrosystèmes, principalement parce que leur recherche s'est généralisée. Ils les rejoignent soit directement par lessivage des sols ou infiltration, soit de manière plus détournée, en transitant d'abord par l'atmosphère avant de retomber par voie sèche ou humide sur les sols ou directement sur les eaux superficielles. (Shen *et al*, 2004) indique que la volatilisation est une source importante d'hexachlorocyclohexanes dans l'atmosphère nord-américaine (le Canada autorisant encore l'utilisation de ces molécules). Même si ces insecticides, du fait de leur plus grande facilité à se volatiliser ou à s'évaporer, sont retrouvés fréquemment dans les précipitations, de nombreux herbicides et parfois même des fongicides sont maintenant détectés avec ces derniers. En Norvège, Pologne, Italie, Allemagne ou en France, plusieurs études indiquent une contamination des précipitations par des pesticides (Chevreuil et Garmouma, 1993; Lode *et al*, 1995 ; Dorfler et Scheunert, 1997; Polkowska *et al*, 2000; Gryniewicz *et al*, 2001), à la fois dans des environnements ruraux et urbains (Chevreuil *et al*, 1996; Guidotti *et al*, 2000), parfois loin de leurs sites d'épandages. Certains polluants organiques persistants sont d'ailleurs retrouvés jusqu'aux pôles (Halsall *et al*, 1998; Halsall, 2004). Une saisonnalité des apports atmosphériques en arctique est d'ailleurs constatée (corrélation positive avec la température), essentiellement liée aux périodes d'utilisation des polluants retrouvés. Certains POP (Polluants Organiques Persistants) piégés dans les glaces du Spitsberg (Isaksson *et al*, 2003) constituent des traceurs de l'activité humaine et donnent une indication de l'histoire de la pollution. Retrouvés dans des carottes glaciaires de la surface jusqu'à trente mètres de profondeur, les plus vieilles molécules datent des années 60 (dieldrine) et ont pourtant été interdites d'utilisation depuis la fin des années 70 et le début des années 80. Elles témoignent des

utilisations passées de produits phytosanitaires, de leur capacité à être transportés sur de grandes distances et de leur incroyable longévité.

La contamination par des produits phytosanitaires est donc une contamination ubiquiste, qui touche tous les milieux, et notamment les milieux aquatiques. La France, grande utilisatrice de pesticides est donc particulièrement concernée par cette problématique.

1.1.2. Contamination des milieux aquatiques en France

L'usage des produits phytosanitaires est bien entendu courant en France, les quantités utilisées placent même l'hexagone à la troisième place mondiale des pays utilisateurs de pesticides, derrière les Etats-Unis et le Japon (avec 110 000 tonnes par an). Selon un récent rapport du Sénat, la France est de loin le premier utilisateur de pesticides en Europe. Toutefois, c'est aussi le premier producteur agricole européen (21,7% de la production totale européenne), et le premier producteur de maïs, très gros consommateur d'herbicides (42,7% de la production totale européenne)(Miquel et Revol, 2003). Les quantités utilisées en France sont toutefois dans la moyenne des pays européens si on les rapporte à l'hectare. Soit 4,4 kg/ha. Ce qui est considérable lorsqu'on sait que le Portugal n'en consomme que 1,9 kg/ha alors que les pays-bas, mauvais élève européen, utilise 17,5 kg/ha. Les quantités utilisées en France sont donc importantes, et par voie de conséquence elles conditionnent les quantités retrouvées dans les écosystèmes aquatiques si bien que le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD), a affirmé dans un récent rapport que la problématique des apports diffus de pesticides constituera dans les années à venir, l'un des problèmes majeurs en terme de pollution des eaux naturelles (MEDD, 2003).

1.1.2.1. Statistiques nationales concernant les pesticides

Les statistiques nationales concernant les pesticides dans les eaux sont traitées par l'Institut Français de l'Environnement (IFEN). Le dernier rapport de l'IFEN (IFEN, 2002) regroupe l'ensemble des données 1999 et 2000 recueillies par les différents réseaux de surveillance : le RNB* et les suivis des DDASS (Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales) s'occupent des eaux superficielles, le RNES†, s'occupe des eaux souterraines et le RNO‡ des eaux littorales. Il révèle la présence de 148 substances différentes dans les eaux de surface et 62 dans les eaux souterraines sur les 320 recherchées. Durant ces deux années, ces molécules ont été retrouvées au moins une fois au delà du seuil de quantification. L'accumulation des données concernant la présence de pesticides dans les milieux aquatiques et l'ignorance concernant le risque qu'ils entraînent pour l'environnement et l'homme a abouti à la mise en place par le MEDD et les agences de l'eau, d'un Système d'Evaluation de la Qualité des Eaux, le SEQ-Eau.

C'est un outil d'aide à la gestion qui fixe des valeurs seuils pour la qualité des eaux naturelles, pour 72 substances (pesticides) au niveau national, et pour différents milieux aquatiques : les cours d'eau, les eaux souterraines, les eaux de transition (estuaires, lagunes...) et les eaux côtières. En raison du manque de connaissances

* RNB : Réseau National de Bassin opéré par les Agences de l'Eau depuis 1997

† RNES : Réseau National de connaissance des Eaux Souterraines opéré par les Agences de l'Eau depuis 1999

‡ RNO : Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin, opéré par l'Ifremer depuis 1974

concernant le risque environnemental lié à la présence de pesticides dans les écosystèmes aquatiques naturels, ces seuils sont fortement inspirés des seules valeurs réglementaires actuellement disponibles et qui correspondent aux eaux destinées à la consommation humaine (autrement dit le seuil des 0,1µg/l par substance individualisée). Le SEQ s'organise en cinq classes de qualité (très bonne, bonne, moyenne, médiocre et mauvaise) figurées par cinq couleurs (bleu, vert, jaune, orange et rouge) qui rendent compte de l'aptitude d'une eau à la biologie et à la production d'eau potable (Figure 1).

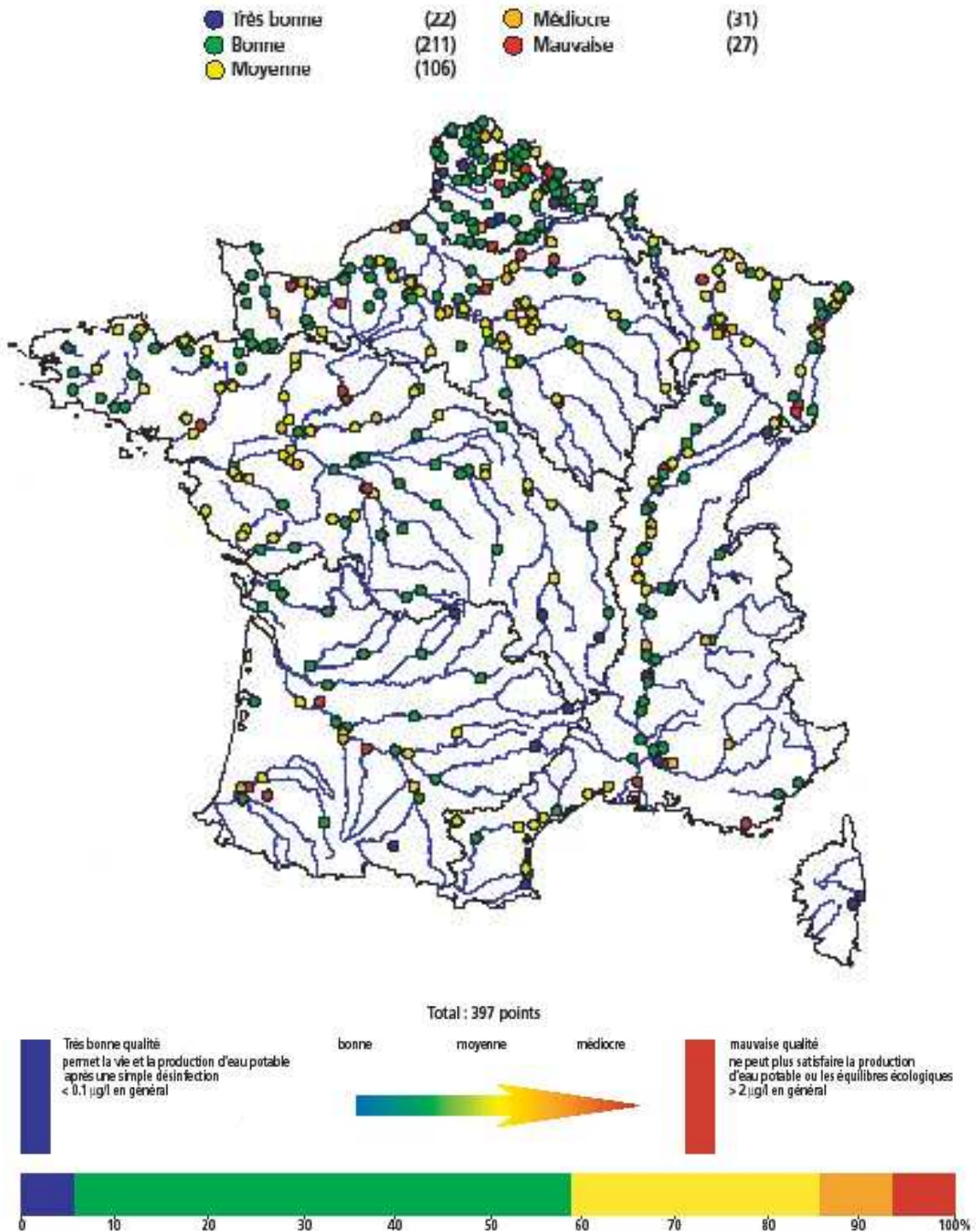


Figure 01 : Carte de la « qualité » des cours d'eau français vis à vis des pesticides en 1999-2000 (Source : Agences de l'eau, Traitement IFEN, 2002)

Il fixe en particulier une concentration en-dessous de laquelle une grande diversité d'espèces sensibles à la pollution peut théoriquement se maintenir et une teneur au-dessus de laquelle il y a une forte réduction théorique du nombre d'espèces et de leur abondance, voire leur disparition. La valeur du seuil de qualité « très bon » à « bon », pour des eaux douces superficielles, est généralement de 0,1 µg/l, cependant, ce seuil peut varier en fonction de la connaissance actuelle de la toxicité potentielle de certaines molécules. Par exemple, pour des herbicides comme l'atrazine ou le diuron, ce seuil est de 0,02 µg/l, alors que pour le lindane, insecticide particulièrement dangereux, il est de 0,001 µg/l (données SEQ Eau, Version 2).

1.1.2.2. *Eaux superficielles*

Plusieurs études ont montré que les grands fleuves français (Rhône (Tronczynski *et al*, 1993; Munsch, 1995), Garonne (Dupas *et al*, 1994), Seine (Tronczynski, 1990, 1993)...), ne sont nullement épargnés par la présence de pesticides dans leurs eaux. De nombreuses études rendent compte des niveaux de concentration importants relevés dans différents cours d'eau français ou étrangers (Tronczynski *et al*, 1993; Power, 1999; Rebich *et al*, 2003). Toutefois, sur la base des concentrations relevées dans ces études, il est particulièrement difficile de comparer les niveaux de contamination de différents fleuves, français ou étrangers, car l'hydrométrie du cours d'eau, la localisation géographique et temporelle des prélèvements sont également des informations essentielles pour décrire l'ampleur d'une contamination, et qui sont manquantes dans la plupart des cas. nous reviendrons plus en détails sur ces difficultés d'interprétation par la suite...

La figure 1 montre une carte réalisée avec la méthodologie du SEQ-eau, synthétisant les résultats des différents réseaux de surveillance (1999/2000), concernant la qualité des cours d'eau français vis à vis des pesticides. Cette carte concerne seulement les cours d'eau qui ne sont pas utilisés pour la production d'eau potable. Elle a été réalisée sur la base de quatre prélèvements par an. Le diagnostic global retenu, c'est-à-dire la couleur de chaque petite pastille, représente l'avant dernier état le plus déclassant de ces huit prélèvements, ceci afin d'éviter la prise en compte des valeurs aberrantes. Ce type de représentation offre une vision instantanée de la « qualité » des cours d'eau suivis, par rapport à un référentiel et à une méthodologie donnée, qui sont étroitement dépendants de la fréquence et du site de prélèvement. Cependant, la comparaison de la « qualité » de cours d'eau différents, sur la base de prélèvements réalisés à des époques différentes et parfois avec des méthodes différentes (suivi régulier à date fixe, ou suivi évènementiel après des pluies...) appelle à une grande vigilance. Car les « pièges » d'interprétation ou les conclusions hâtives peuvent fausser l'interprétation réaliste que l'on peut faire des données. Cette représentation a donc le mérite d'exister, car elle offre une information qui synthétise la quantité de travail considérable fournie par les différents réseaux, mais elle a des limites (notamment la validité des seuils, ou la représentativité des prélèvements). Ces limites montrent toute la difficulté d'obtenir, à l'heure actuelle, une vision réaliste de la qualité chimique des cours d'eau.

- ***Incertitude concernant les seuils utilisés pour délimiter les différentes classes de qualité du SEQ.***

La discussion européenne au sujet des normes de qualité environnementale dans le cadre de la mise en place de la DCE (Directive Cadre sur l'Eau)(Parlement européen et Conseil de l'union européenne, 2000) est en cours. Les seuils doivent encore être affinés pour les 33 substances prioritaires définies par la DCE (dont dix pesticides)(Parlement européen et Conseil de l'union européenne, 2001; Ifremer, 2002), afin qu'ils représentent correctement le bon et à fortiori le mauvais état chimique des eaux. Cependant, il apparaît qu'en l'état actuel des connaissances, il est encore très difficile d'évaluer le risque chimique vis à vis des pesticides. Les données d'écotoxicité sont encore trop souvent calculées pour une seule molécule vis à vis d'un seul organisme vivant. Dans les écosystèmes naturels, la diversité des espèces, la multiplicité des interactions possibles avec le milieu, ou entre elles, rend difficile la détermination de seuils de qualité de l'eau par rapport à l'effet d'un contaminant sur un seul organisme vivant. Aucun organisme n'est d'ailleurs représentatif de l'ensemble d'un écosystème, et ainsi si un contaminant n'a aucun effet sur une espèce vivante, on ne peut affirmer a priori qu'il ne sera pas nocif à la même concentration pour une autre espèce. Certaines molécules ont vu leurs seuils corrigés par rapport aux études prouvant leur toxicité à des concentrations assez faibles sur différents organismes (ex : lindane).

De plus, outre les difficultés inévitables à la complexité des écosystèmes naturels, se rajoutent aussi les difficultés liées à la présence simultanée de « cocktails » de contaminants, pouvant avoir des effets synergiques, cumulés ou indépendants (Altenburger *et al*, 1996; Backhaus *et al*, 2003; Vighi *et al*, 2003). Enfin, il faut aussi rajouter les difficultés liées à la détection exhaustive de tous les produits polluants dans le milieu naturel alors qu'ils sont souvent de nature variée, et présents simplement à l'état de traces. Il existe par exemple environ 450 substances actives de pesticides commercialisées en France, dont une centaine représente 80 % des usages, sans compter les autres types de polluants organiques (HAP, PCB, dioxines...) ou inorganiques (métaux traces, Cd, Hg, Pb, Zn, Cu, As...). De plus, certaines données sont récoltées en utilisant des doses de pesticides trop importantes et très éloignées des niveaux environnementaux (Steinberg *et al*, 1995). Elles ne reflètent que la toxicité aiguë, qui fait suite à des déversements intempestifs de produits dans les eaux, accidents heureusement assez rares. En marge de cela, la toxicité chronique (effet à long terme de doses minimales de polluant), qui touche l'ensemble des organismes aquatiques, pendant toute leur vie, est très peu documentée. Les seuils de qualité des eaux naturelles (non utilisées pour la production d'eau potable) vis à vis des pesticides sont donc particulièrement difficiles à définir en raison du peu de connaissances dont nous disposons pour évaluer l'impact réel de ces produits sur les écosystèmes, et donc sur l'ensemble des multiples espèces végétales ou animales qui les composent. Pour le SEQ, les seuils ont été définis grâce aux données d'écotoxicité disponibles, mais ces données sont souvent absentes, peu renseignées, ou disponibles simplement pour une espèce donnée et pour un produit donné. Aussi, la limite de 0,1 µg/l, définissant la norme de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, a été choisie par

défaut. Ce seuil correspond à la seule limite réglementaire disponible jusqu'à présent pour caractériser la présence de pesticides dans une eau. Il a été établi il y a vingt ans sur une prise de position en matière de politique environnementale qui stipulait que, dès lors que dans l'état naturel, il n'y a pas de pesticides dans l'eau, il ne doit pas y en avoir non plus dans les eaux de consommation. Le seuil de limitation des teneurs en pesticides a donc été fixé à 0,1 µg/l, car c'était le seuil minimum de détection à l'époque. Il ne s'agit donc pas d'un choix vis à vis de la santé publique (Miquel et Revol, 2003). Ce seuil ne constitue en rien un seuil de qualité environnementale, et aucune étude ne prouve qu'il peut-être utilisé comme tel, pour des eaux naturelles, même assortit de « marges de sécurité ».

- ***Incertitude concernant la représentativité des prélèvements réalisés.***

Seulement quatre prélèvements sont utilisés dans le SEQ pour effectuer le diagnostic de qualité annuel sur des cours d'eau pérennes. Ces données ne représentent donc que des visions instantanées de la qualité des cours d'eau, sans prendre en compte la durée d'une contamination ou son importance (en terme de quantité de produit mis en jeu). L'hydrologie joue un rôle primordial dans l'évolution des concentrations en polluants dans les eaux. Par exemple, la première crue d'automne peut entraîner une hausse des concentrations en pesticides dans les eaux alors qu'une énième crue d'hiver, pourtant plus importante en terme de débit, ne fera que diluer ces concentrations. De même, les teneurs peuvent varier fortement lors d'une même crue, sur un temps assez court en fonction de l'importance du cours d'eau. En effet, les niveaux de concentration sont généralement plus élevés en montée de crue que par la suite... Ainsi, la prise en compte de l'hydrométrie est primordiale dans l'évaluation de la qualité globale d'un cours d'eau, autant que pour comparer la qualité de plusieurs cours d'eau entre eux. Ainsi, ce type de carte proposé par l'IFEN peu difficilement qualifier la qualité d'un cours d'eau, il permet seulement de visualiser le niveau maximum de concentration relevé sur 4 échantillons prélevés dans ce dernier. La prise en compte de prélèvements réguliers associés à des mesures hydrométriques permettraient le calcul de flux, plus aptes à renseigner sur l'ampleur véritable d'une contamination, dans sa durée, son étendue ou dans la quantité de produit mise en cause.

Une fois ces deux remarques méthodologiques en mémoire, quelques conclusions peuvent être faites concernant les résultats des différents réseaux de suivi des eaux superficielles en France : pour la période 1999-2000, seuls 5 % des points surveillés présentent des concentrations évaluées comme étant de très bonne qualité, compatibles avec le développement « sans risque » de la vie aquatique et avec l'usage « eau potable ». La majorité des points mesurés est touchée par la présence de pesticides à des niveaux « faibles », en effet, 55% des points possèdent une qualité bonne. En revanche, dans 40 % des cas, la présence de pesticides entraîne une qualité moyenne à mauvaise, susceptible d'affecter de manière plus ou moins importante le comportement biologique des hydrosystèmes ou de justifier un traitement spécifique d'élimination des pesticides, si ces ressources étaient utilisées pour l'approvisionnement en eau potable.

I.1.2.3. Eaux souterraines

Concernant les eaux souterraines, les pesticides sont présents sur 78 % des points de surveillance. Et près de 45 % des points sont altérés à un niveau qui, s'ils étaient utilisés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, nécessiteraient un traitement préalable. Concernant, cette fois les eaux souterraines destinées à la production d'eau potable, 75 % des échantillons montrent des niveaux compatibles avec cette activité, sans traitement spécifique aux pesticides (concentrations < 0,1 µg/l).

I.1.2.4. Eaux littorales

Concernant les eaux littorales, le RNO suit la présence de différents contaminants (particulièrement persistants et bioaccumulables) dans les huîtres et les moules. Dans ce réseau, les pesticides concernés sont deux insecticides organochlorés, le lindane et le DDT, ainsi que leurs produits de dégradation. Ces produits sont actuellement interdits d'utilisation en agriculture depuis 1972 pour le DDT, et depuis 1998 pour le lindane*, mais sont encore retrouvés dans 50 à 75 % des prélèvements, malgré une tendance à la baisse (RNO, 1998). Au niveau des eaux littorales, mis à part les deux insecticides cités précédemment, on peut considérer que les pesticides ne sont pratiquement pas suivis. Seule l'atrazine a fait l'objet d'une recherche généralisée : Tronczynski *et al* (1999) a montré sa présence sur l'ensemble des eaux littorales françaises à des teneurs n'excédant pas 0,05 µg/l. De même, quelques études ponctuelles indiquent la présence de phényl-urées dans les eaux littorales (Dupas, 1996). Il est ainsi possible que d'autres substances non recherchées à l'heure actuelle, soient également présentes au niveau des eaux littorales.

I.1.2.5. Eaux potables

Concernant la qualité des eaux superficielles réellement utilisées pour l'adduction en eau potable, seules 37 % des prises d'eau échantillonnées présentent des teneurs compatibles avec une distribution sans traitement spécifique (concentrations < 0,1 µg/l). Pour 3 % de ces points, la somme des concentrations des substances présentes dépassent 5 µg/l.

I.1.2.6. Molécules retrouvées au niveau national

Les molécules les plus souvent quantifiées au niveau national sont pour les eaux superficielles comme pour les eaux souterraines des herbicides de la famille des triazines et des phényl-urées (figures 2 et 3). L'atrazine et son principal métabolite, la DEA, possèdent depuis la mise en place des réseaux de suivi, un taux de quantification supérieur à 50 % dans les eaux continentales, et se retrouvent ainsi sur la quasi-totalité du territoire, dans plus de la moitié des échantillons prélevés (Detoc, 2001).

* Le Lindane est interdit depuis 1998 uniquement pour son usage agricole mais pas pour le traitement du bois, ni des sols, ce qui explique pourquoi le littoral charentais détient la « palme d'or » des teneurs en Lindane : il y a obligation de traiter les sols contre les termites avant toute construction.

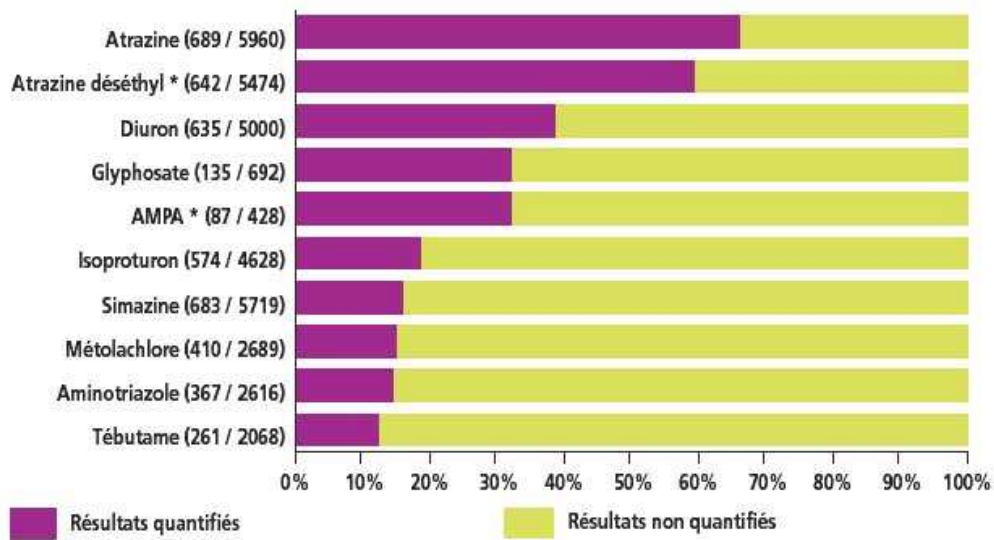


Figure 02 : Liste des principaux pesticides présents dans les eaux superficielles pour la période 1999-2000, tous réseaux de mesure confondus (Source IFEN)
 Entre parenthèses : nombre de stations où ce produit est suivi / nombre de fois où il a été recherché
 * produits de dégradation

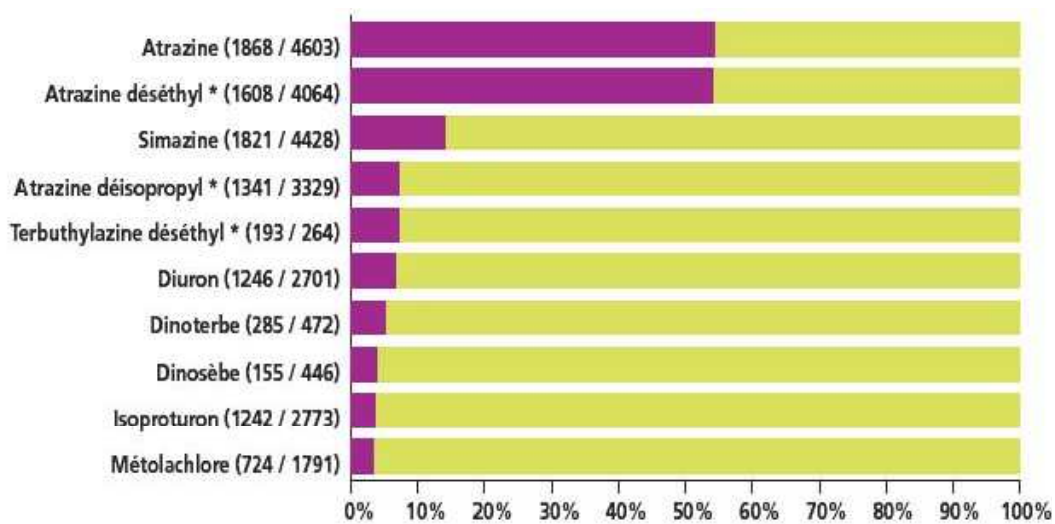


Figure 03 : Liste des principaux pesticides présents dans les eaux souterraines pour la période 1999-2000, tous réseaux de mesure confondus (Source IFEN)
 Entre parenthèses : nombre de stations où ce produit est suivi / nombre de fois où il a été recherché
 * produits de dégradation

1.1.2.7. Zoom sur les Charentes

Les départements de Charente (16) et Charente-Maritime (17), qui intègrent la quasi-totalité du bassin versant du fleuve Charente, montrent des taux de quantification supérieurs à la moyenne nationale (figure 4). Au niveau des eaux superficielles, plus de 80 % des analyses effectuées indiquent la présence d'atrazine et de DEA. Pour les eaux souterraines, l'atrazine est quantifiée dans plus de 60 % des prélèvements et la DEA dans plus de 50 %. Ces deux départements constituent donc des zones particulièrement sensibles à la contamination de leur ressource en eau par des produits phytosanitaires. Nous reviendrons sur ce point plus en détail dans la partie suivante (§II), qui traite spécifiquement du bassin versant de la Charente, et de la contamination de ses eaux par des produits phytosanitaires.

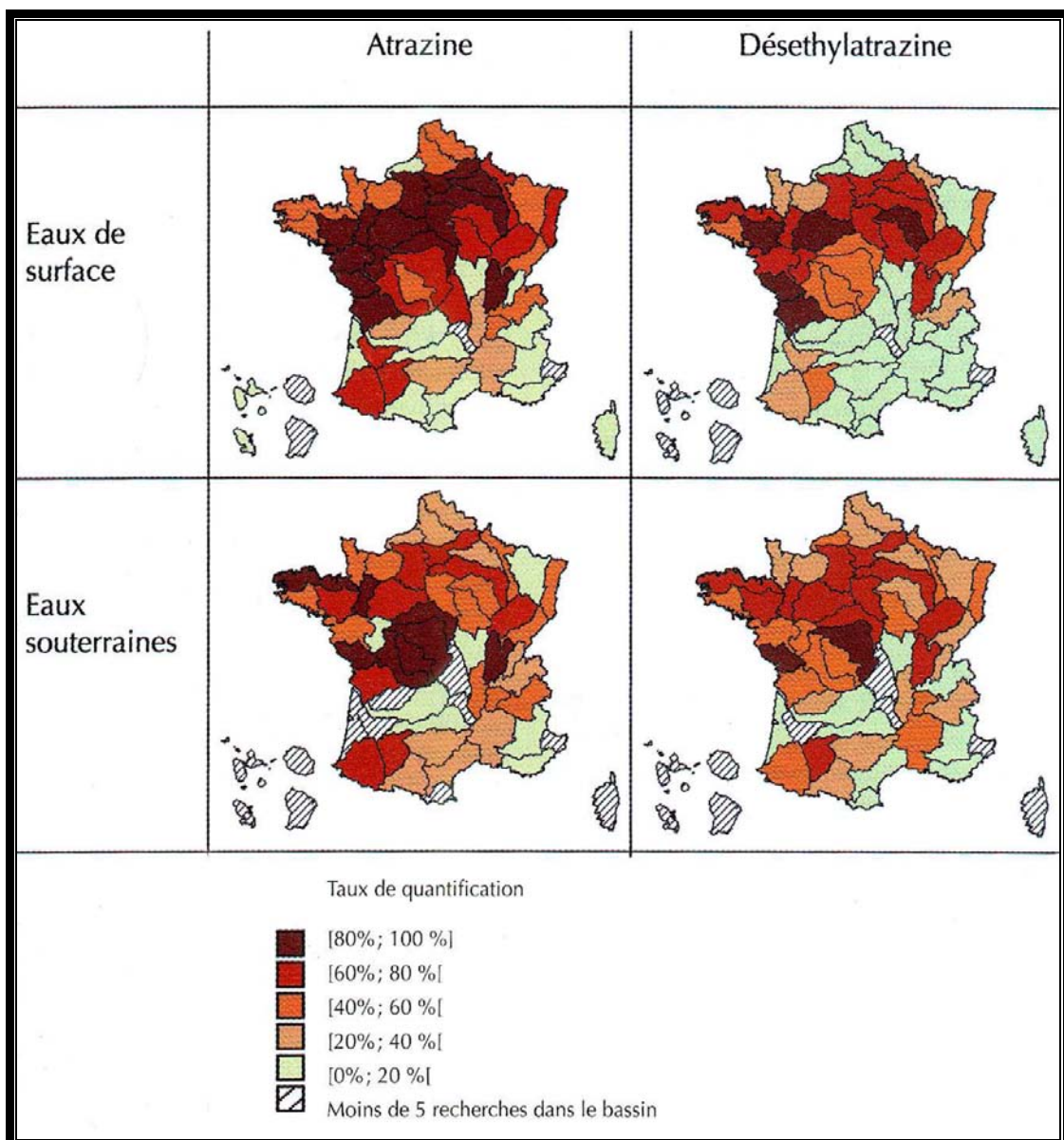


Figure 04 : Répartition spatiale des taux de quantification de l'atrazine et de la déséthylatrazine pour la période 1998-1999 (Detoc, 2001)

I.2. Réglementation concernant les pesticides dans les eaux

La production de pesticides et l'utilisation de ceux-ci pour de nombreuses activités occasionnent des rejets vers le milieu aquatique superficiel, souterrain et littoral conduisant à une contamination généralisée des eaux mise en évidence par l'IFEN en 2002. L'ensemble de ces rejets constitue une menace pour l'équilibre ou la vie des écosystèmes aquatiques, ainsi que pour la santé humaine si l'on tient compte des eaux directement destinées à la consommation, ou des espèces pêchées ou élevées en milieu aquatique et destinées également à être consommées par l'homme.

Or à l'heure actuelle, en France, seules les eaux de boisson font l'objet d'une réglementation vis à vis des teneurs en pesticides. Il devient donc nécessaire de mettre en oeuvre une réglementation des niveaux de pesticides dans les eaux naturelles, basée sur des études précises afin de mieux évaluer et gérer les risques afférents. La DCE (Directive Cadre sur l'Eau) fournit dorénavant un cadre à la politique de l'eau dans les pays de l'Union Européenne et donc peut contribuer à la mise en oeuvre d'études afin d'améliorer les réglementations.

1.2.1. Réglementation française concernant les eaux destinées à la consommation humaine

Le Décret n°2001-1220 du 20 Décembre 2001 fixe à l'annexe I-3 les limites réglementaires de qualité applicables aux eaux brutes superficielles, et à l'annexe I-1, les limites de qualité des eaux distribuées au public après traitement (IFEN, 2002). Il est donc relatif à l'ensemble des eaux destinées à la consommation humaine à l'exception des eaux minérales naturelles.

Une eau brute ne peut être utilisée pour la production d'eau potable lorsque la concentration d'un ou de plusieurs pesticides présents dépasse 2 µg/l, ou lorsque la somme des concentrations de l'ensemble des pesticides présents dépasse 5 µg/l. Dans ce cas, seule une dérogation exceptionnelle peut permettre d'utiliser une telle eau pour la fabrication d'eau potable, après avoir subi un traitement spécifique.

Si la concentration de chacun des pesticides présents dans une eau brute est comprise entre 0,1 et 2 µg/l et si pour l'ensemble des produits la somme des concentrations est comprise entre 0,5 et 5 µg/l, l'eau brute pourra être potabilisée, mais seulement après un traitement d'affinage spécifique aux pesticides.

Enfin, une eau brute dont les concentrations par substance individualisée sont inférieures à 0,1 µg/l et pour l'ensemble des pesticides, à 0,5 µg/l, pourra directement être utilisée comme eau potable, sans traitements préalables.

La limite de 0,1 µg/l par substance individuelle est applicable aussi aux produits de dégradation de certains pesticides. En revanche, pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore, et l'heptachlore époxyde, cette limite est abaissée à 0,03 µg/l (Detoc, 2001).

1.2.2. Réglementation européenne : Directive Cadre sur l'Eau

La DCE (Parlement européen et Conseil de l'union européenne, 2000) du 23 octobre 2000, synthétise les nombreuses directives pré-existantes et concerne ainsi tous les

milieux aquatiques (eaux superficielles, souterraines, de transition, littorales). Elle impose de préserver les milieux aquatiques non dégradés et d'atteindre d'ici à 2015 un bon état des eaux pour tous les milieux moyennement ou fortement dégradés. La première étape de la mise en place de cette directive a été le découpage des hydrosystèmes en différentes masses d'eau homogènes vis à vis de leurs caractéristiques propres et de leurs pressions polluantes. Puis, la deuxième étape (qui se poursuit actuellement) doit conduire à la définition de l'état initial pour toutes les masses d'eau, et de leur état en 2015, grâce au remplissage des grilles NABE (grilles de Non Atteinte du Bon Etat Ecologique). Ces grilles servent à valider l'état initial de chaque masse d'eau auprès de l'ensemble des acteurs de l'eau, puis à se projeter en 2015 pour définir l'état à ce moment là, en ayant intégré toutes les actions ayant pu entre temps, améliorer ou au contraire dégrader la qualité des écosystèmes. 2006 constitue l'échéance ultime pour la définition par chaque pays de l'état initial pour chaque masse d'eau les concernant. Ensuite viendront les actions qui viseront à préserver ou à restaurer les écosystèmes aquatiques dégradés afin de conserver ou de retrouver le « bon état » des masses d'eau. En 2015, un premier bilan sera fait, et les gestionnaires n'ayant pas atteint les objectifs de qualité fixés, seront sanctionnés.

DONNEES 2000	NOMBRE DE POINTS ECHANTILLONNES		TAUX DE RECHERCHE* (%)		TAUX QUANTIFICATION† (%)	
	EAU SUP.	EAU SOUT.	EAU SUP.	EAU SOUT.	EAU SUP.	EAU SOUT.
Alachlor	439	647	54.3	29.9	8.5	1.3
Atrazine	689	1868	85.3	86.2	66.2	54.2
Chlorfenvinphos	188	104	23.3	4.8	0.1	0.0
Chlorpyrifos	236	104	29.2	4.8	0.1	0.6
Diuron	635	1246	78.6	57.5	38.6	6.6
Endosulfan	307	651	38.0	30.1	1.7	0.0
Lindane	460	1091	56.9	50.4	11.4	1.4
Isoproturon	574	1242	71.0	57.3	18.7	3.6
Simazine	683	1821	84.5	84.1	16.0	14.1
Trifluraline	427	656	52.9	30.3	1.5	0.0

Tableau 01 : Statistiques générales de l'année 2000 concernant les dix pesticides appartenant à la liste des substances prioritaires définie par la DCE (Source IFEN, 2002)

* Taux de recherche : pourcentage de points échantillonnés pour lesquels le pesticide considéré a été recherché dans les eaux, par rapport au nombre d'échantillons total.

† Taux de quantification : pourcentage d'échantillons dans lesquels le pesticide considéré a pu être détecté et quantifié, par rapport au nombre d'échantillons dans lesquels ce produit a été recherché.

Le « bon état » englobe à la fois l'état écologique et chimique d'une eau. Ainsi, les contaminants chimiques occupent une place importante dans la DCE, car ils interviennent directement au titre d'une Norme de Qualité Environnementale (NQE), pour qualifier l'état d'une masse d'eau. La stratégie de lutte contre la pollution chimique des eaux (article 16) se concentre autour de 33 substances (ou groupe de substances) considérées comme prioritaires (Parlement Européen, 2001). Parmi ces substances, on dénombre dix pesticides dont six herbicides (alachlor, atrazine, diuron, simazine, isoproturon et trifluraline), et quatre insecticides (chlorfenvinphos, chlorpyrifos, endosulfan et lindane), qui sont déjà retrouvés assez fréquemment dans les eaux françaises (tableau 1).

Les Normes de Qualité Environnementale (NQE) vont donc constituer des valeurs seuil pour définir le « bon état » chimique d'une eau pour chacune de ces substances. Elles doivent être établies sur la base de critères écotoxicologiques, avant 2006, date limite de définition de l'état initial des masses d'eau. La notion de « très bon état » d'une eau étant définie comme l'état de référence d'un milieu aquatique non ou très faiblement anthropisé. Quelques valeurs des NQE (encore provisoires) et des seuils du SEQ (passage du niveau très bon à bon) sont données dans le tableau 2, pour les pesticides DCE :

PESTICIDES	NQE (Provisoires) (µg/l)			SEQ-EAU (µg/l)
	EAUX DOUCES	EAUX DE TRANSITION	EAUX COTIERES	EAUX DOUCES (2ème version)
Alachlor	0,035	0,035	nd	nd
Atrazine	0,34	0,34	0,34	0,02
Chlorfenvinphos	0,01	0,01	0,01	nd
Chlorpyrifos	0,00046	0,00046	0,00046	nd
Diuron	0,005	0,005	0,005	0,02
Endosulfan	0,004	0,004	0,004	0,002
Lindane	0,042	0,042	0,01	0,001
Isoproturon	0,32	0,32	nd	0,02
Simazine	<1	1,1	1,1	0,002
Trifluraline	0,03	0,03	0,03	nd

Tableau 02 : Normes de Qualité Environnementale provisoires et Valeurs du seuil Très bon/Bon du SEQ-Eau (version 2) pour différents pesticides faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE (nd : non disponible) (Source IFREMER, 2002)

I.3. Sources de contamination des eaux par les pesticides

La contamination des eaux par les pesticides peut provenir de deux types de sources : des sources ponctuelles et des sources diffuses (Marchand, 1985).

Les sources ponctuelles de contamination des eaux peuvent être d'origine accidentelle ou liées à des rejets industriels ou urbains. Les accidents sont rares, limités dans le temps et relativement localisés, aussi est-il généralement plus facile d'en dresser les bilans en terme de produits mis en cause ou de dégradations environnementales. De même, les rejets industriels qui concernent les usines de fabrication de pesticides, les usines de traitement du bois, de textiles, ainsi que l'industrie agro-alimentaire ont un caractère polluant ponctuel, localisé, et sont théoriquement soumises à des niveaux de rejet contrôlés.

Les sources diffuses de contamination des eaux par les pesticides proviennent principalement des usages agricoles, mais aussi de l'entretien des parcs et forêts, du désherbage des routes et voies de chemin de fer (Gosset, 1992), des usages domestiques, du ruissellement urbain ou des campagnes de démoustication. Ces pesticides sont généralement utilisés sur de larges surfaces, soumises aux aléas climatiques qui confèrent à leur transfert vers les eaux superficielles ou souterraines un caractère diffus. Il est donc très difficile de quantifier ce type d'apports. Cependant, il est clair que l'activité agricole, qui consomme environ 90 % des produits phytosanitaires utilisés en France (Collet, 1988), et qui les utilise sur 32 millions d'ha de surfaces agricoles, soit près de 58 % du territoire métropolitain, est sans conteste la principale source de contamination par les pesticides des eaux continentales et en conséquence, des eaux marines côtières ; 10% des pesticides sont donc utilisés pour des usages non agricoles, soit pour les jardins des particuliers soit pour l'entretien des espaces verts et des voiries. Miquel et Revol (2003) ont montré dans un récent rapport parlementaire, que les français utilisent massivement des pesticides pour l'entretien de leur jardin. Ils ont acheté en 2000, 8 500 tonnes de produits phytosanitaires (comparés aux 100 000 tonnes par an pour l'agriculture) dont 60 % sont des herbicides (matières minérales + organiques). Il existe 13 millions de jardins en France (surface médiane de 507 m²) mais seuls la moitié sont traités. L'épandage moyen est de 5 kg/an/ha (hors chlorate de soude qui se dégrade très rapidement), ce qui est légèrement plus que le taux d'épandage moyen agricole français (4,4 kg/ha/an), on ne peut donc pas parler de surdosage des particuliers. Par ailleurs, c'est pour les particuliers que les solutions écologiques de rechange sont les plus faciles à mettre en oeuvre, et les plus efficaces, notamment en ce qui concerne les insecticides (développement du compagnonnage*, ou de l'emploi de tisanes naturelles comme insecticides biologiques...). D'autre part, toujours dans le même rapport, il apparaît que les collectivités locales (parcs et jardins publics, trottoirs, terrains de sport, cimetières...), les golfs et les infrastructures de communication (bords de routes, d'autoroutes et de voies ferrées...) sont aussi des utilisateurs importants de produits phytosanitaires avec environ 2 000 tonnes utilisées en 2000. La quasi totalité des produits utilisés sont des herbicides. Beaucoup de professionnels estiment que les applicateurs des collectivités locales surdosent les épandages de pesticides, ce qui est regrettable, car en milieu urbain, la présence de

* Le compagnonnage consiste à planter autour des plantes à protéger, d'autres plantes qui éloignent les insectes (capucines, géraniums, coriandre... par exemple pour éloigner les pucerons)

surfaces imperméabilisées, ainsi que l'importance du drainage direct sans infiltration dans le sol augmentent le ruissellement et le transfert des pesticides vers les cours d'eau. Le risque de contamination des milieux aquatiques ayant des bassins versant fortement urbanisés est donc à prendre en considération.

I.4. Transfert des produits phytosanitaires vers les milieux aquatiques

Comment les pesticides qui sont épandus sur les cultures ou sur les sols parviennent-ils jusqu'aux milieux aquatiques ?

Hormis les phénomènes de dérive ou de volatilisation « portée » intervenant lors des pulvérisations, ou les cas de pollution ponctuelle liés à des déversements intempestifs, l'ensemble des voies de transport des produits phytosanitaires, partent ou transitent par le sol, comme l'illustre la figure 5. C'est bien sûr le cas des produits épandus directement sur les sols, mais c'est aussi le cas des produits d'application foliaire dont une partie rate sa cible et atteint le sol lors de la pulvérisation, ou rejoint le sol ultérieurement par lessivage foliaire lors des pluies. Quatre mécanismes principaux de transfert des pesticides hors de la zone d'épandage peuvent être distingués. Tout d'abord le phénomène de volatilisation, puis trois autres voies d'exportation qui ont l'eau pour vecteur, le ruissellement, le drainage artificiel et le lessivage des sols (encore appelé lixiviation ou infiltration ou percolation)(Marchand et Kantin, 1997).

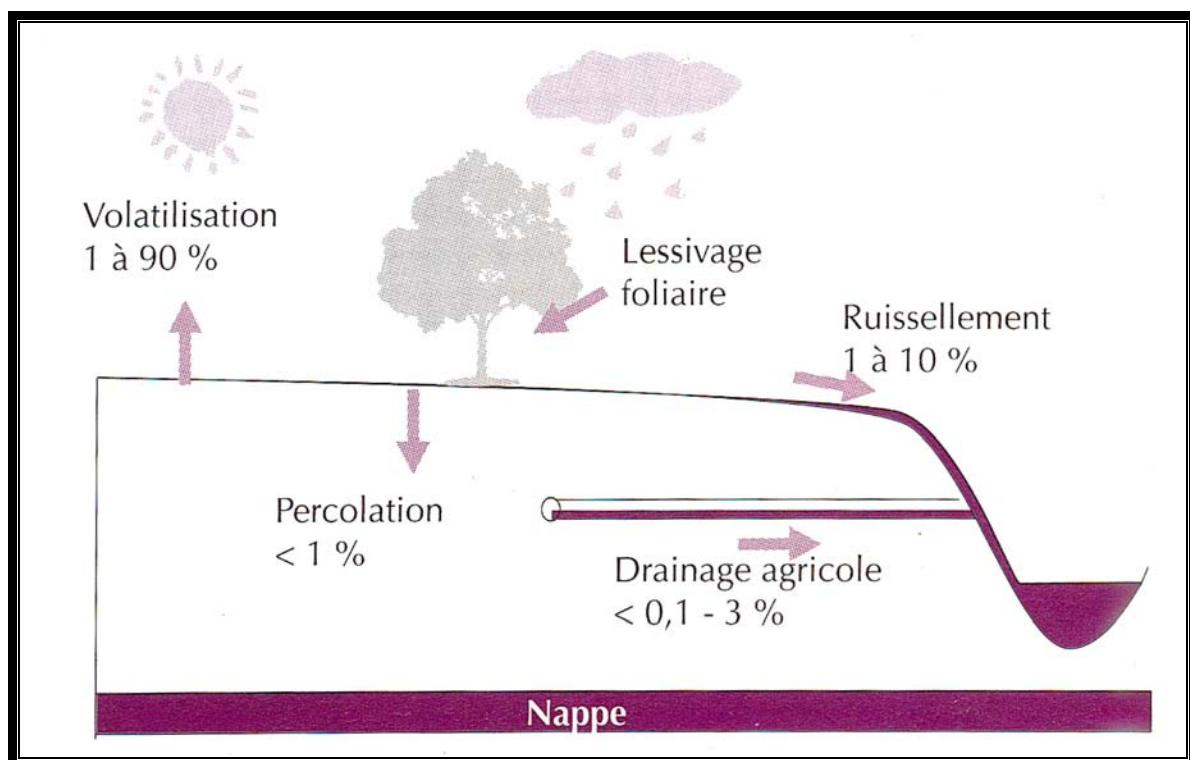


Figure 05 : Différentes voies de transfert des pesticides à partir de leur site d'épandage (d'après Voltz et Louchart, 2001)

1.4.1. La volatilisation

La volatilisation au sens strict peut être définie comme le départ du produit à partir de la surface du sol en phase vapeur. Toutefois, on a tendance à intégrer plusieurs autres phénomènes sous le nom de volatilisation car même s'ils font intervenir des mécanismes pourtant totalement différents, ils sont tous à l'origine de la présence de produits phytosanitaires dans l'air. Le départ vers l'atmosphère peut se faire dès le traitement en raison du mode d'épandage par pulvérisation qui facilite la formation de micro-gouttelettes, facilement vaporisables (En anglais : spray-drift). Plus tard, l'érosion éolienne des sols traités peut se produire (le transfert des produits se fait alors sous forme adsorbée aux particules de sol ou aux poussières, emportées par le vent). Enfin, on peut véritablement assister à de la vaporisation, les produits épandus sur les sols pouvant passer directement en phase gazeuse dans l'air, ou encore être entraînés par de la vapeur d'eau lors de son évaporation. On peut donc retrouver des produits phytosanitaires dans l'air à l'état gazeux, adsorbés sur des particules solides, ou à l'état dissous, entraînés avec des micro-gouttelettes. La part de chaque mécanisme de transfert est encore difficile à chiffrer. Toutefois ces différents phénomènes expliquent en partie pourquoi on peut retrouver dans l'air des produits ne manifestant pas une forte volatilité (au sens strict) (Chevreuil et Garmouma, 1993; Chevreuil *et al*, 1996). L'intensité de la volatilisation est très variable en fonction des caractéristiques chimiques des molécules (pression de vapeur, constante de Henry), de la structure du sol (propriétés d'adsorption du sol, état d'humidité, granulométrie...) et des conditions climatiques (Grébil *et al*, 2001 ; Briand *et al*, 2002). La détermination des flux de volatilisation est une tâche ardue pour plusieurs raisons : ces flux sont diffus et généralement faibles (quelques ng/m²/s) mais de plus, leur variabilité spatio-temporelle est importante. Briand *et al* (2001) indique que les départs atmosphériques d'atrazine ou d'alachlor à partir de cultures traitées sont rythmés par des cycles nyctéméraux, avec des valeurs quasi nulles durant la nuit et des pointes en milieu de journée. L'auteur estime les flux d'atrazine pendant les cinq jours après un traitement à moins de un pourcent et à quelques % de la dose épandue pour l'alachlor. Ces flux sont fortement influencés par les conditions météorologiques et diminuent avec le temps (adsorption, infiltration, dégradation des pesticides). Selon Glotfelty *et al* (1984b), la volatilisation pourrait dans certains cas extrêmes atteindre 90 % des quantités épandues, par exemple pour le lindane, en condition de sol humide, sous l'influence de l'évaporation de l'eau. Bien que ces cas soient rares, la présence de pesticides dans l'atmosphère (volatilisation ou autre phénomène décrit ci-dessus) peut donc constituer une source de pollution non négligeable pour le milieu aquatique. En effet, de nombreux pesticides ont d'ores et déjà été détectés dans les eaux de pluies (Kreuger et Staffas, 1993; Shen *et al*, 2004) ou dans les brumes (Glotfelty *et al*, 1987). La vapeur d'eau des brouillards serait d'ailleurs plus concentrée que la phase gazeuse avec jusqu'à 50µg/l de parathion et 0,8µg/l d'atrazine retrouvés dans la phase liquide d'un « fog » de zone viticole et semi-urbaine américaine (Glotfelty *et al*, 1987). De même, la présence d'atrazine dans les lacs de montagne en Suisse est expliquée par des transports atmosphériques (Buser, 1990). La volatilisation (au sens large) constitue donc une source de contamination potentielle pour les milieux aquatiques. Son impact

semble toutefois assez limité sur les cours d'eau, notamment en comparaison des apports dissous et particuliers véhiculés par l'eau.

1.4.2. Autres voies d'exportation des pesticides ayant l'eau comme vecteur

Le ruissellement, le drainage et le lessivage des sols sont donc trois voies de transfert des pesticides de la parcelle au cours d'eau qui ont pour moteur l'écoulement des eaux. Ces trois voies n'ont pas les mêmes capacités d'entraînement des molécules en raison de chemins et de vitesses d'écoulement différents. Les ordres de grandeur sont donnés dans la figure 5. Dans tous les cas, les quantités exportées sont mineures par rapport aux quantités appliquées sur la parcelle, bien qu'elles conduisent à des contaminations significatives de l'eau au regard des seuils maximaux autorisés pour les eaux potables, ou simplement pour la santé des écosystèmes aquatiques. Il est important de noter que, suivant les conditions hydrodynamiques locales, c'est l'une ou l'autre de ces voies d'écoulement qui prédomine. Les plus forts taux d'exportation de pesticides par l'eau sont observés dans les cas de ruissellement intense. En comparaison, les concentrations dans les eaux issues des réseaux de drainage sont souvent d'un ou deux ordres de grandeur inférieurs (Dorobisz, 2000), et celle dans les flux de percolation, au bas de la zone racinaire, le sont de deux ou trois ordres de grandeur (Schiavon *et al*, 1995). Ces différences sont notamment liées aux possibilités de rétention des substances par la matrice organo-minérale du sol et à leur possibilité de dégradation biologique, qui sont maximisées dans le cas des écoulements ayant un cheminement long et lent au travers du sol (Anras, 1997).

1.4.2.1. Le ruissellement

Le ruissellement de surface est provoqué soit par une intensité de pluie supérieure à la capacité d'infiltration du sol (ruissellement hortonien), soit à partir du moment où le sol a atteint son état de saturation. A ce ruissellement de surface, il faut ajouter le ruissellement hypodermique qui intervient lorsque la conductivité latérale est plus importante que la conductivité verticale dans un sol. Ce ruissellement est favorisé par des changements de porosité entre les différentes couches du sol. La plupart du temps, ces différents types de ruissellement coexistent lors d'un même évènement pluvieux.

On sait maintenant que la première pluie donnant lieu à un ruissellement peut entraîner jusqu'à 90 % des exportations totales consécutives à un traitement, si celui-ci a été réalisé peu de temps auparavant. Sinon, ce taux d'exportation décroît lorsque le délai entre le traitement et l'évènement pluvieux augmente (taux de dégradation des produits, phénomènes d'adsorption sur les sols...). La mise en place d'un ruissellement s'accompagne le plus souvent d'un phénomène d'érosion du sol. Le détachement des particules est le résultat de la désagrégation par la pluie ou par le forçage du ruissellement sur le sol. De grandes quantités de terre peuvent être transportées de cette façon. L'importance du phénomène varie selon la pluie (intensité, durée), le sol (état de surface, stabilité structurale, état d'humidité lié aux précipitations antérieures), la pente, la surface affectée et le couvert végétal de celle-ci. Dans ce contexte, le transport des pesticides par ruissellement peut se faire soit à l'état dissous, soit sous forme adsorbée aux particules de sol érodées. Les proportions relatives de ces deux modes de transport dépendent de deux facteurs principaux :

Le premier est lié aux propriétés d'adsorption des pesticides sur la phase solide qui sont définies par le coefficient de partage sol-eau K_d , (Calvet *et al*, 1980c) avec :

$$K_d = C_{\text{solide}} / C_{\text{eau}}$$

où K_d est égal au rapport entre la teneur d'un pesticide adsorbé sur les particules ($\mu\text{g/g}$) et sa concentration dans l'eau ($\mu\text{g/ml}$), supposée en équilibre avec la phase adsorbée. Ce coefficient varie en fonction des caractéristiques de la phase solide, mais aussi en fonction de la nature chimique des pesticides. Quelques rares pesticides sont présents constamment sous forme ionisée, ce qui leur confère une importante solubilité. Deux cas sont alors possibles : les pesticides qui possèdent un caractère d'acides forts (anions) seront alors extrêmement mobiles dans l'environnement (K_d très faibles $\sim 0,1$), alors que les bases fortes (cations) ne le seront pas du tout en raison d'importants phénomènes d'adsorption sur les argiles ou la matière organique (K_d très élevés $\sim 10\,000$) (Wauchope *et al*, 1992). Dans la majorité des cas, les pesticides possèdent des caractères d'acides faibles ou de bases faibles (K_d intermédiaires). Cela signifie qu'ils sont la plupart du temps présents dans l'environnement sous forme neutre mais qu'ils peuvent de temps en temps s'ioniser en fonction des conditions de pH rencontrées dans certains sols. Ce caractère neutre ou ionisé des pesticides va être primordial dans la détermination de leur devenir dans l'environnement. En effet, les minéraux argileux joueront un rôle important dans l'adsorption des pesticides ionisés, en établissant des liaisons à haute énergie, les liaisons ioniques, soit directement entre les argiles (naturellement électronégatives) et ces pesticides, soit entre les pesticides et les cations piégés dans leurs feuillettes (Calvet *et al*, 1980b). Cependant, c'est principalement avec la matière organique des sols (non vivante) que l'adsorption des pesticides va être la plus importante. Celle-ci est constituée d'un mélange complexe de composés carbonés, hydrogénés et azotés à deux stades de décomposition : les composés humiques*, et les matières végétales non décomposées. La matière organique est principalement située à la surface des sols, au contact direct des pesticides épandus, elle possède une importante surface spécifique et une plus importante capacité d'échange cationique que les argiles (Calderbank, 1989). Ceci favorise la création d'un grand nombre de liaisons avec les pesticides à l'état neutre ou ionisés, liaisons hydrogène, électrostatique, ionique... Cornelissen *et al* (1997) indiquent que la nature de la matière organique joue également un rôle fondamental dans l'immobilisation et l'inactivation des pesticides, mais il est parfois difficile, dans certains sols, de le différencier de celui des argiles, car ces deux types de substrats peuvent aussi interagir entre eux, et jouer ensemble sur l'adsorption des pesticides dans les sols. Ainsi, les pesticides peuvent avoir une certaine affinité pour les argiles mais leur adsorption est la plupart du temps, fortement influencée par la teneur en matière organique des sols (Barriuso *et al*, 1996). Si bien que la capacité d'adsorption

* Les composés humiques résultent de l'humification des sols par des microorganismes. Ils sont composés de différents groupes fonctionnels (carboxylique, phénolique, alcoolique, carbonyle, méthoxy) et possèdent un haut poids moléculaire. Ils peuvent être répartis en trois fractions en fonction de critères d'extraction acido-basiques : on distingue les acides humiques (très haut poids moléculaire, jusqu'à 300 000), fulviques (poids moléculaire compris entre 3 000 et 20 000 et plus riches en fonctions oxygénées) et l'humine (fraction des substances humiques fortement liée aux constituants minéraux).

d'un produit phytosanitaire peut-être normalisée, indépendamment de la nature du substrat solide, sur la base du contenu en matière organique de la phase solide. On définit alors le coefficient de partage eau-carbone organique K_{oc} tel que :

$$K_{oc} = K_d / f_{oc}$$

Où f_{oc} est la teneur en matière organique du sol. Le K_{oc} rend donc compte de la capacité d'une molécule à se fixer sur la matière organique d'un sol, d'un sédiment ou de matières en suspension. Pour un $K_{oc} > 1000 \text{ cm}^3/\text{g}$ la substance sera considérée comme ayant une capacité d'adsorption élevée, inversement pour un $K_{oc} < 1000 \text{ cm}^3/\text{g}$, la substance aura une capacité d'adsorption faible à modérée. La désorption est régie par les mêmes paramètres que l'adsorption, mais son incidence est inversée. Elle est dépendante de la solubilité des composés adsorbés et de la composition des sols. Néanmoins, les études d'adsorption-désorption utilisant des molécules marquées ont mis en évidence l'existence de résidus non extractibles, qui correspondent à une fraction de pesticides restant fixée dans le sol malgré des extractions séquentielles et exhaustives avec des solvants polaires et apolaires. Toutes les classes de pesticides sont concernées par ce phénomène qui intervient rapidement après application des produits sur le sol, et qui pourrait de ce fait augmenter leur persistance dans l'environnement (Calderbank, 1989), ou au contraire limiter leur activité biocide (Calvet *et al*, 1980d). Pendant un temps, ces résidus de pesticides non extractibles étaient considérés comme piégés *ad vitam eternam* dans les sols, et comme définitivement soustraits à la contamination des milieux aquatiques. Des recherches récentes ont montré qu'une partie de ces résidus peut être re-mobilisable. En effet, certains microorganismes seraient susceptibles de rompre les liaisons établies entre l'herbicide et les constituants du sol (Khan et Ivarson, 1981, Calvet *et al*, 1980d), de plus, des modifications de la structure physique du sol, à la suite de cycles dessiccation/humidification, peuvent aussi entraîner une libération importante mais non totale de ces résidus (Novak, 1998).

Le second facteur est la charge en matières en suspension (MES) de l'eau de ruissellement. L'influence conjointe de ces deux facteurs est illustrée sur la figure 6 qui montre le pourcentage théorique de substances adsorbées, transportées par les matières en suspension, pour quatre valeurs du K_d correspondant à des capacités d'adsorption faible, moyenne, élevée et très élevée, et pour une gamme de teneurs en MES. Un K_d élevé n'implique pas forcément un transport majoritaire du composé sous forme adsorbée, si la charge en MES est faible. Or de nombreux écoulements présentent des charges en MES réduites, notamment les écoulements de sub-surface. En conséquence, dans une majorité de situations, on observe que le transport s'effectue essentiellement en phase dissoute (Leonard, 1990). Réciproquement, on constate que les molécules à fortes propriétés d'adsorption sont peu mobiles et présentent des risques plus restreints de contamination des eaux. Toutefois, la protection des eaux passe aussi par la protection des sols, en empêchant notamment leur érosion.

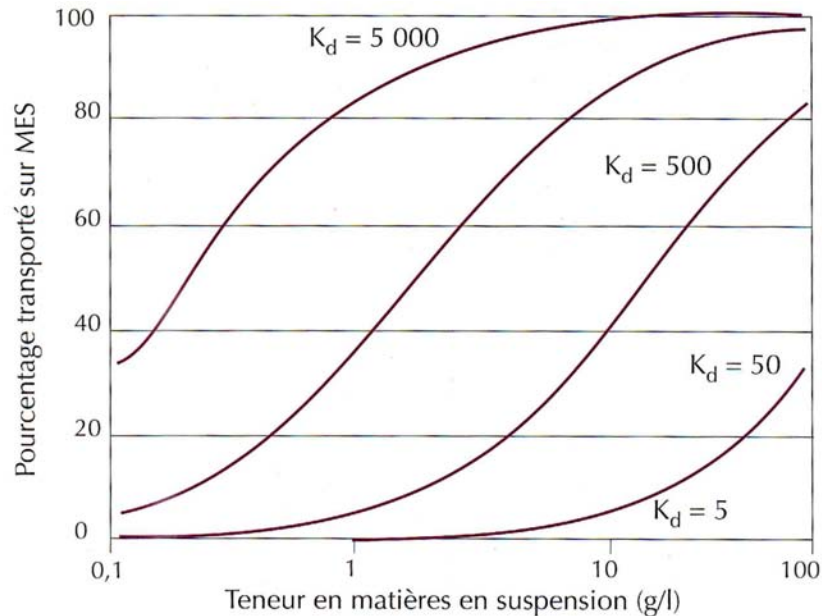


Figure 06 : Courbes théoriques de variation du pourcentage de substances transportées sur les matières en suspension pour différentes valeurs du K_d

1.4.2.2. Le drainage

Le drainage artificiel des sols par drains enterrés est alimenté en eau soit par des nappes superficielles et temporaires se formant lors d'évènements pluvieux, soit par de l'eau de ruissellement captée par les tranchées de drainage. De ce fait, ce type d'écoulement peut lui aussi transporter des substances à la fois sous forme dissoute et particulaire, même si la forme particulaire est minoritaire. Les facteurs régissant le mode de transport des pesticides lors du drainage sont les mêmes que pour le ruissellement (cf ci-dessus). Les terres drainées sont essentiellement des terres agricoles où l'usage de produits phytosanitaires est courant et où l'irrigation peut aussi être importante en fonction de la culture. Les drains enterrés jouent donc un rôle important dans le transport des pesticides de la parcelle au cours d'eau, en récupérant une partie des eaux infiltrées ou qui ruissellent et en les amenant rapidement vers le réseau d'écoulement secondaire (fossés, ruisseaux) ou directement vers le réseau principal.

1.4.2.3. Le lessivage des sols

L'eau constitue le principal vecteur de transport de nombreux composés dans les sols. Lors de son infiltration, elle ne transportera que des substances dissoutes (ou en émulsion fine) qui pourront éventuellement rejoindre les nappes par diffusion lente ou convection plus rapide. Le transport aqueux des produits phytosanitaires dans les sols peut être considéré comme un processus chromatographique complexe en raison des nombreux paramètres influençant leur devenir comme : la fréquence et l'intensité des pluies (phase mobile), le type de sol (phase stationnaire), sa perméabilité ou porosité, sa teneur en eau, son pH, sa richesse en minéraux argileux et en matière organique, la nature de ceux-ci, les pratiques culturales, les caractéristiques physico-chimiques propres aux molécules (solutés), telles que la solubilité, la capacité d'adsorption (K_d ,

K_{oc}), le caractère acido-basique (pK_a , pK_b) ou les mécanismes de dégradation, ainsi que la présence et la profondeur des nappes phréatiques. Parmi ces paramètres, l'adsorption des pesticides sur un substrat organo-minéral du sol représente le phénomène majeur d'immobilisation des composés dans le sol. En revanche, le transfert des pesticides dans un sol est influencé par trois facteurs primordiaux : les caractéristiques structurales du sol, la pluviométrie et l'état hydrique des réservoirs du sol.

1.4.2.3.a. Caractéristiques structurales

Un sol peut être considéré comme un milieu poreux pouvant comporter deux types d'eaux : l'une est mobile, elle circule rapidement entre les agrégats, l'autre est immobile, piégée dans les agrégats du sol (Green et Khan, 1987). La majorité des sols ne sont pas des milieux homogènes, et l'espace inter-agrégats, généralement constitué de macropores (fissures, biopores...) peut entraîner un transfert de l'eau rapide dans le milieu poreux, via des chemins privilégiés : ce phénomène longtemps négligé, appelé flux préférentiel, représente une part importante du transfert de l'eau par percolation (Grébil *et al*, 2001). Dans le cas d'un transport rapide des solutés, les processus d'adsorption, de diffusion et de dégradation n'ont pas le temps d'intervenir, du moins de manière significative. Ainsi les produits phytosanitaires peuvent atteindre rapidement les couches profondes du sol, pauvres en matière organique et en microorganismes, où l'adsorption et la dégradation sont réduites. Dans la mesure où le sol n'assure plus son rôle de filtre, les risques de contamination des nappes sont alors élevés. En revanche, le mouvement des solutés dans l'eau immobile s'effectue de manière lente, exclusivement par diffusion. Les cinétiques de dégradation ou d'adsorption peuvent alors influencer de manière plus importante le devenir des polluants. Ces deux types d'eaux sont généralement connectées dans les sols, et leur interaction peut entraîner des échanges par diffusion des solutés qu'elles transportent (Lennartz et Meyer-windel, 1995). Elles peuvent donc tenir un rôle de source ou de puit. Ainsi les caractéristiques structurales du sol (porosité, perméabilité, teneur en eau...) vont déterminer la taille et l'importance relative de chacun de ces deux compartiments. Ceux-ci sont d'ailleurs en constante évolution en fonction des pratiques culturales et de facteurs édaphiques qui tendent à conférer au sol, au cours du temps, une porosité plus fine et plus homogène. Cela a pour conséquence de réduire le flux préférentiel au profit de la diffusion lente liée à l'eau immobile et donc de permettre l'adsorption des pesticides plutôt que l'infiltration.

1.4.2.3.b. Pluviométrie et état des réserves hydriques du sol

La pluviométrie est le deuxième paramètre important influençant le transfert des pesticides dans les sols, en effet, pour tout produit, si le sol est sec, le risque de pollution des eaux souterraines est faible quelque soit la nature du sol (sable grossier ou limoneux, argiles...). Le produit ayant alors le temps de s'adsorber et/ou de se dégrader à la surface du sol. Le risque de contamination de la nappe devient réel si le sol est humide et plus particulièrement s'il reçoit de l'eau en période d'épandage. Cependant la pluviométrie doit être considérée sous différents aspects, à la fois dans son intensité et dans sa distribution dans le temps. Une pluie fine et peu intense, n'entraînant pas de mouvements gravitaires favorisera la diffusion, notamment vers le

compartiment de l'eau immobile. Les produits transportés restent de ce fait majoritairement stockés dans la partie superficielle du sol. En revanche, l'effet d'une pluie modérée, dépendra de sa position par rapport à d'autres événements pluvieux, et de l'état hydrique des réserves du sol (troisième et dernier paramètre important dans le transfert des pesticides). Cet effet peut n'induire qu'un faible transport vertical des molécules solubles si le sol était sec au préalable, ou si les réserves hydriques étaient au plus bas, ou alors un transport plus important si le sol était déjà chargé d'eau, ou les nappes déjà remplies. Ainsi, plus les réserves d'un sol sont saturées en eau, et moins il faut de pluie pour percoler dans des délais courts. Enfin, le dernier cas de figure : une forte pluie induira généralement le plus gros risque de transfert des produits phytosanitaires, et ceci dans tous les cas (périodes d'épandages ou non, sols saturés en eau ou sols secs) en raison de l'importance des phénomènes de ruissellement et de percolation.

I.5. La dégradation des pesticides

Lors du traitement, une partie du produit entre en contact avec les constituants du sol, tandis que l'autre peut rester en solution. En fonction de cette répartition, de la nature des surfaces mises en jeu, de l'activité biologique et des propriétés physico-chimiques des molécules, diverses réactions chimiques et/ou biochimiques peuvent intervenir et conduire à la transformation, voire à la minéralisation du pesticide. Les processus de dégradation conditionnent la durée de vie d'un pesticide dans l'environnement. Celle-ci est donc influencée par l'action conjointe ou séparée de deux types de processus : d'une part, les dégradations abiotiques, dues aux réactions chimiques se produisant dans l'eau ou dans les sols, et à l'action des rayonnements ultraviolets de la lumière (photolyse ou photodégradation), d'autre part, les dégradations d'origine biologique, dites biotiques, essentiellement dues à la microflore bactérienne.

I.5.1. Dégradation abiotique

La dégradation abiotique peut intervenir dans la solution du sol, où l'hydrolyse acide ou basique est la réaction la plus fréquente. Toutefois, l'hydrolyse est un phénomène lent et dans la plupart des cas, elle pourra être négligée en raison de l'importance relative des autres facteurs abiotiques ou non intervenant dans la dégradation naturelle des pesticides. Il est démontré que les processus réactionnels sont généralement catalysés au niveau des surfaces des constituants du sol, comme les argiles, les matières organiques et les oxydes métalliques (Calvet *et al*, 1980a et d).

Pour les composés présents à la surface du sol, où dans la couche photique d'une masse d'eau, la photodégradation peut aussi devenir un processus de dégradation abiotique important. Elle entraîne en général la formation de nombreux produits de dégradation, mais ne peut aboutir à la minéralisation complète de la molécule, car le caractère photosensible s'atténue avec le niveau de dégradation. De nombreux micropolluants organiques sont susceptibles de se phototransformer, leurs structures contiennent fréquemment des chromophores qui absorbent à certaines longueurs d'ondes du spectre solaire, notamment dans l'UV et le visible. Ces chromophores peuvent être par exemple des liaisons insaturées telles que N=O, C=S, N=N, C=C,

C=O, mais aussi des cycles aromatiques. Les transformations photochimiques se réalisent soit directement par excitation lumineuse de la molécule (photolyse directe) qui se dégrade alors sous l'action des rayons lumineux, soit indirectement (photolyse indirecte), par l'intermédiaire d'une espèce photoactivée, comme par exemple peuvent l'être les nitrates ou les substances humiques dans les eaux (Klöpffer, 1992). Ces espèces excitées par la lumière, vont alors jouer le rôle de catalyseur en produisant des radicaux hydroxy, qui vont eux même attaquer la structure des pesticides, et accélérer voire induire la photodégradation de certains d'entre eux (Stangroom *et al*, 2000a; Stangroom *et al*, 2000b). Certains chercheurs attribuent à la photodégradation une action significative sur les herbicides, notamment dans des eaux faiblement chargées en matières en suspension où la lumière peut pénétrer sur toute la colonne d'eau (Kolpin et Kalkhoff, 1993; Penuela et Barcelo, 2000; Konstantinou *et al*, 2001). D'autres auteurs indiquent que la photolyse ne concerne à l'état naturel qu'une faible part de la matière active (Méallier, 1999), toutefois des efforts sont actuellement entrepris pour utiliser ce mode de dégradation des pesticides de manière catalysée, dans la purification des eaux de boisson (Arantegui *et al*, 1995; Hequet *et al*, 2001).

1.5.2. Dégradation biologique

La biodégradation des pesticides dans les sols est le fait de micro-organismes variés (actinomycètes, bactéries, champignons), présents en grandes quantités dans la couche arable de tout sol. Dans les milieux aquatiques, des micro-organismes présents dans les eaux se chargent également de cette activité (Fushiwaki et Urano, 1988). En raison des structures chimiques particulières des molécules de synthèse, inconnues pour les micro-organismes, la biodégradation repose sur l'intervention d'enzymes à faible spécificité, qui sont détournées par rapport à leur substrat naturel. Dans ce cadre, la transformation plus ou moins prononcée d'un pesticide suppose l'intervention successive de diverses souches, chacune apportant une contribution partielle, avec pour conséquence une accumulation plus ou moins temporaire de produits de transformation, chacun étant susceptible d'être à son tour transformé par une nouvelle souche (Grébil *et al*, 2001). Pour leur croissance, et en marge de cette biodégradation, les micro-organismes terrestres se nourrissent d'une source d'énergie et de carbone appelée co-substrat. La matière organique du sol, pourvoit naturellement à ces besoins nutritifs, mais le processus, généralement lent, peut-être accéléré par des apports organiques externes (Soulas, 1999). Certains micro-organismes ont la faculté d'utiliser les pesticides directement comme source d'énergie et de carbone. Cependant cette voie de dégradation ne concerne qu'un nombre limité de pesticides.

Ainsi, en règle générale, la biodégradation est considérée comme le principal processus de transformation des pesticides, à la fois présents dans les sols et dans les milieux aquatiques et peut aboutir à la minéralisation complète d'une molécule.

1.5.3. Caractéristiques de la dégradation

L'étude de la dégradation des produits phytosanitaires permet d'évaluer leur rémanence et leur persistance dans l'environnement. On désigne sous le terme de persistance, la durée pendant laquelle une substance est décelable dans

l'environnement ; tandis que la rémanence désigne la durée pendant laquelle les effets d'un traitement restent perceptibles sur une culture. Néanmoins, le fait que l'efficacité de ce produit ne soit plus détectée sur une culture ne signifie nullement que ce produit soit totalement dégradé ni qu'il soit totalement inoffensif pour l'environnement.

La dégradation d'un pesticide dans l'environnement suit généralement une cinétique de premier ordre définie ci-dessous par l'équation :

$$C_t = C_0 \cdot e^{(-k \cdot t)}$$

Où C_t est la concentration du pesticide au temps t , C_0 est la concentration initiale du pesticide, et k est le taux de dégradation ou constante de dissipation (T^{-1}). On en déduit un paramètre important qui définit la dégradation d'un pesticide dans l'environnement : le temps de demi-vie ($t_{1/2}$). La demi-vie désigne le temps (T) nécessaire pour que la moitié de la dose initiale soit dégradée. Elle peut être définie de la manière suivante :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

La demi-vie (ou le taux de dégradation) d'un pesticide varie en fonction des conditions du milieu où il se trouve, car des paramètres comme le pH, la température, la salinité, la teneur en matière organique d'un sol, sa nature, ou l'activité microbienne influencent directement ou non, et avec plus ou moins d'importance la dégradation. Par exemple dans les sols, la demi-vie de l'atrazine a été évaluée dans une fourchette entre 20 et 385 jours en fonction des auteurs et du type de sol étudié (Tronczynski, 1990; Wauchope *et al*, 1992; Barcelo et Hennion, 1997; Gaynor *et al*, 1998), entre 15 et 20 jours dans des sédiments estuariens (Jones *et al*, 1982), et entre 8 et 14 jours en mésocosme reproduisant un écosystème marécageux. Dans l'eau, sa demi-vie fluctue beaucoup en fonction des études, elle varie de 2 à 58 jours dans une retenue d'eau douce (type lac artificiel) en fonction de la saison et de l'ensoleillement (Chung et Gu, 2002), de 1 et 6 jours dans des petits cours d'eau de l'Iowa (Kolpin et Kalkhoff, 1993), de 90 à 120 jours en microcosme d'eau estuarienne (Solomon *et al*, 1996), entre 10 et 30 jours pour des eaux estuariennes (Glotfelty *et al*, 1984a), et environ 19 heures seulement dans l'air (Mackay *et al*, 1985).

1.5.4. Produits de dégradation

La dégradation des substances actives utilisées pour le traitement des végétaux est à l'origine de nombreux métabolites dont la présence dans l'environnement peut s'avérer aussi, voire plus néfaste que celle de leurs précurseurs (Belfroid *et al*, 1998). Ainsi, le DDT (insecticide interdit d'utilisation depuis 1972) se transforme en deux métabolites persistants et aussi toxiques, le DDE et le DDD, dont la prise en compte est indispensable lors des analyses environnementales (figure 7). De même, l'atrazine possède une multitude de métabolites (figure 8), dont les deux principaux, la DEA et la DIA sont considérés comme aussi néfastes que le produit parent (Belfroid *et al*, 1998). Les urées substituées se transforment par hydrolyse ou déalkylation en donnant de

nombreux métabolites, susceptible de donner ensuite des dérivés de l'aniline, produit considéré comme plus dangereux que les produits parents (figure 9).

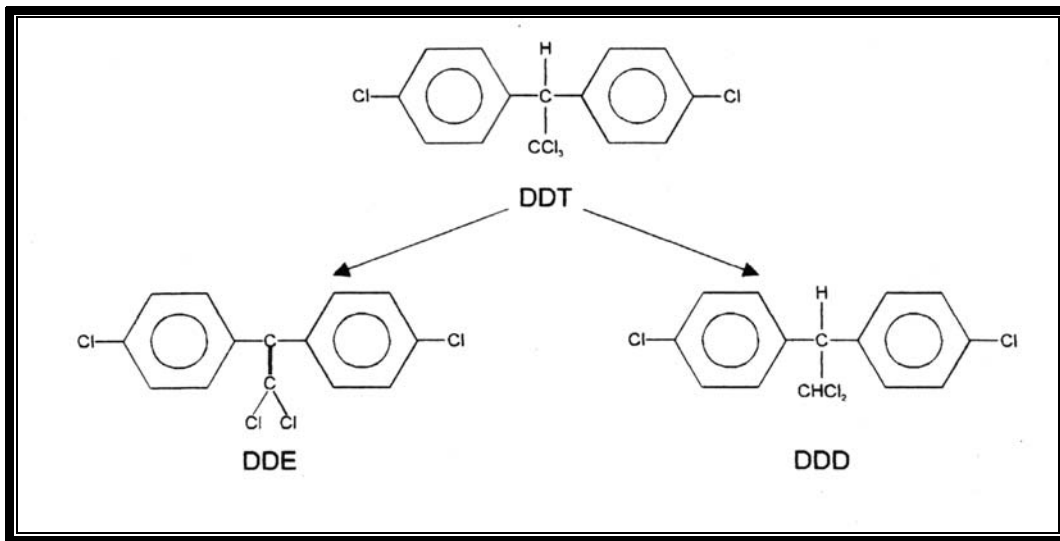


Figure 07 : Produits de dégradation du DDT

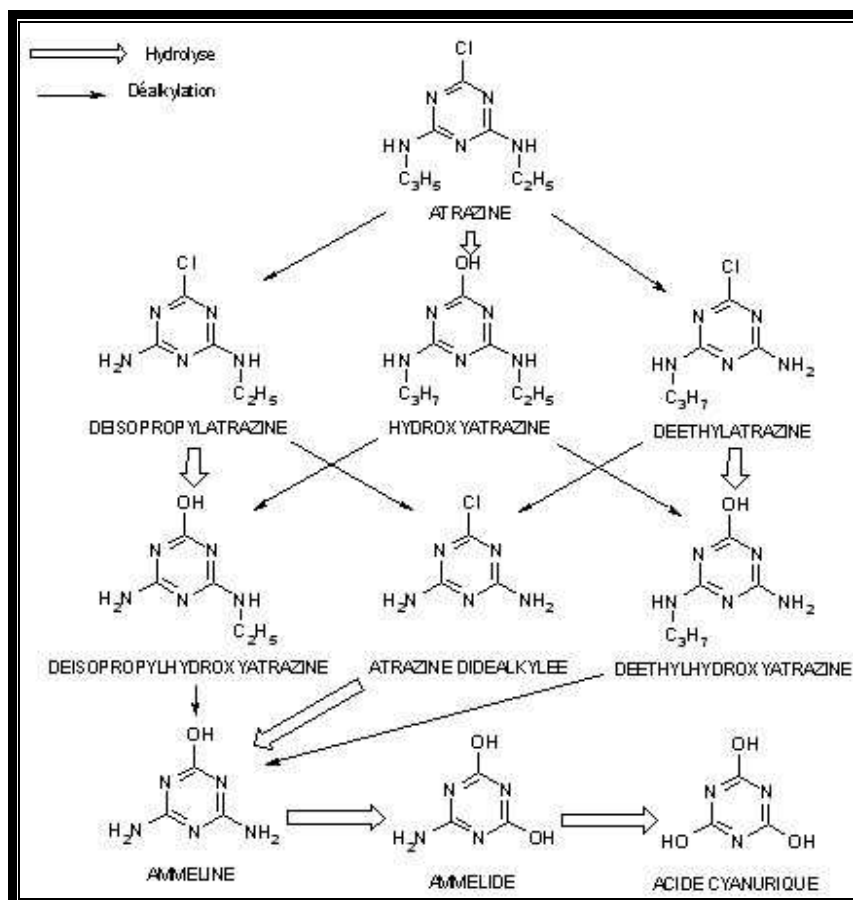


Figure 08 : Chaîne de dégradation de l'atrazine

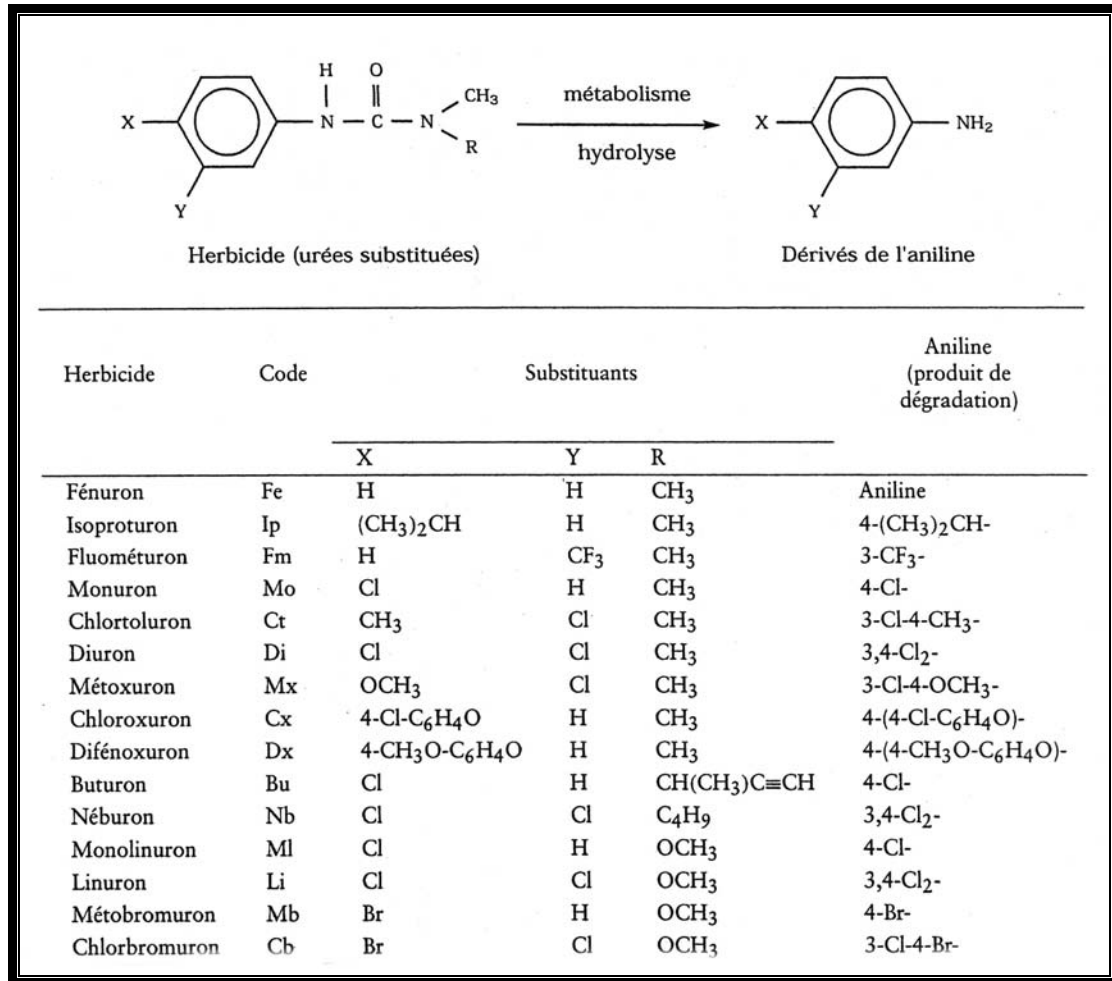


Figure 09 : Herbicides de la famille des urées substituées et leurs métabolites dérivés de l'aniline

I.6. La Bioaccumulation

La bioaccumulation est un phénomène qui peut influencer le devenir des pesticides dans l'environnement. En effet, elle consiste en l'accumulation par un organisme vivant, par adsorption ou absorption sur les membranes lipidiques, d'une certaine quantité de pesticide. Ce mécanisme dépend de l'espèce vivante considérée (animale ou végétale), et des propriétés physico-chimiques de la molécule telles que sa solubilité, sa polarité, ou sa capacité à s'adsorber sur les lipides des organismes vivants, i-e sa lipophilie. Le n-octanol apparaît avoir une polarité très similaire à celle des membranes biologiques, c'est pourquoi ce solvant est couramment utilisé pour évaluer le caractère lipophile d'une molécule, grâce au coefficient de partage eau / n-octanol (K_{ow}) défini comme étant une mesure de la distribution à l'équilibre d'un composé entre une phase apolaire et l'eau :

$$K_{ow} = C_{\text{octanol}} / C_{\text{eau}}$$

Où C_{octanol} est la concentration du pesticide dans le n-octanol (mg/l) et C_{eau} la concentration de ce même pesticide dans l'eau (mg/l), ces deux phases étant supposées en équilibre. Le K_{ow} est donc à la fois une mesure du caractère hydrophobe d'une molécule (les produits ayant un $\log K_{\text{ow}} > 4$ sont considérés comme très lipophiles), mais aussi une représentation de sa polarité (lorsque le $\log K_{\text{ow}} \sim 4-5$, le pesticide est considéré comme non polaire, en revanche pour un $\log K_{\text{ow}} \sim 1-1,5$, il sera polaire) et enfin par une représentation de la tendance à la bioaccumulation pour une molécule donnée (lorsque le $\log K_{\text{ow}} > 3$, le pesticide est considéré comme étant bioaccumulable dans les tissus lipidiques des organismes vivants, dans une proportion d'autant plus forte que ce facteur est élevé). Ainsi, un composé peu soluble dans l'eau, peu polaire, et à caractère lipophile aura tendance à s'accumuler dans les tissus adipeux des organismes vivants. Le $\log K_{\text{ow}}$ possède donc une valeur propre à chaque molécule, mais ne tient pas compte des caractéristiques de l'organisme vivant dans lequel elle se bioaccumule. Afin de corriger cela, on définit un facteur de bio-concentration (BCF), qui indique la tendance d'un pesticide à s'accumuler dans un organisme vivant donné. Le BCF peut varier pour le même composé en fonction des organismes vivants qui possèdent des potentiels de stockage différents. On peut le définir comme ceci :

$$\text{BCF} = C_{\text{mat.viv.}} / C_{\text{eau}}$$

Où C_{eau} est la concentration du pesticide dans l'eau ($\mu\text{g/kg}$), et $C_{\text{mat.viv.}}$ la concentration du pesticide dans la matière vivante ($\mu\text{g/kg}$). Le temps d'exposition au contaminant, le taux de prélèvement par l'organisme ainsi que son taux d'excrétion et son état physiologique sont divers facteurs qui interviennent dans la définition de ce facteur. Le tableau 3 présente des plages de valeurs du K_{ow} et du BCF pour différentes familles chimiques de pesticides.

FAMILLE CHIMIQUE	SOLUBILITE DANS L'EAU (mg/l)	LOG K_{ow}	BCF
Organochlorés	0,002-10	2,91-6,01	220-84·500
Toluidines	0,6-1,1	4,12-4,34	214-8·900
Organophosphorés	0,2-650·000	0,48-6,31	0-1·440
Urées substituées	0,2-3·850	1,29-3,6	0-1·531
Triazines	3-750	2,19-3,46	0-305
Carbamates	4-10·000	1,51-3,14	0-120
Aryloxyacides	23-2·100·000	1,70-4,09	0-146

Tableau 03 : Solubilité, K_{ow} et BCF pour différentes familles chimiques de pesticides (d'après Kenega et Goring, 1978)

Le GESAMP (joint Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution) des Nations Unies, propose de caractériser les polluants marins bioaccumulables selon la classification suivante (GESAMP., 2002):

- ✧ $\log K_{ow} < 2$ ou BCF compris entre 0 et 10 : produit pratiquement pas bioaccumulable
- ✧ $\log K_{ow}$ compris entre 2 et 3 ou BCF entre 10 et 100 : produit légèrement bioaccumulable (sa persistance dans les organismes est de l'ordre d'une semaine)
- ✧ $\log K_{ow}$ compris entre 3 et 4 ou BCF entre 100 et 1'000 : produit bioaccumulable de manière significative (le produit persiste pendant moins d'un mois dans l'organisme)
- ✧ $\log K_{ow}$ compris entre 4 et 5 ou BCF de 1'000 à 10'000 : produit fortement bioaccumulable (il perdure souvent plus d'un mois dans les organismes)
- ✧ $\log K_{ow} > 5$ ou BCF > 10'000 : produit très fortement bioaccumulable (il peut rester plusieurs mois dans les organismes, c'est le cas de plusieurs insecticides organochlorés, d'où leur appellation de POP -Polluants Organiques Persistants-).
- ✧ $\log K_{ow} \geq 7$: produit peu bioaccumulable (car trop peu soluble) mais néanmoins très toxique.

La capacité de bio-accumulation de certains mollusques lamellibranches (moules, huîtres) permet leur utilisation comme bio-indicateurs de la pollution chimique des eaux dans lesquelles ils grandissent. Le RNO, Réseau National d'Observation, mis en place par l'Ifremer depuis 1974, permet grâce aux coquillages naturellement en élevage dans bon nombre de zones littorales, de donner une indication de la présence ou non de contaminants chimiques dans les eaux côtières, et de surveiller les niveaux de contamination des coquillages commercialisés. En effet, le RNO s'appuie sur la mesure des concentrations brutes en polluants bioaccumulés dans la chair des coquillages ce qui permet une comparaison avec les seuils réglementaires liés à la consommation des fruits de mer, mais pas une comparaison de la contamination des eaux entre elles, car la capacité de filtration d'un coquillage dépend notamment de sa taille. Plus récemment, le RINBIO* a été mis en place afin de suivre la qualité des eaux méditerranéennes par rapport à des stations artificielles de moules placées pendant deux à trois mois au niveau des eaux littorales dont on souhaite évaluer les niveaux de contamination chimique. Les résultats bruts observés sont pondérés par rapport à la croissance des coquillages si bien que l'on obtient une valeur du niveau de contamination environnemental moyen que l'on peut comparer entre les différents points du littoral. Et qui donnera à terme une estimation de l'évolution de la contamination chimique des eaux côtières méditerranéennes.

I.7. Mode d'action des produits phytosanitaires :

Les produits phytosanitaires sont donc regroupés en différentes classes (herbicides, fongicides, insecticides...) en fonction des cibles spécifiques pour lesquels ils sont utilisés. Mais une fois répandus dans l'environnement, et dispersés dans les sols, l'air et l'eau, les molécules mères ou leurs métabolites peuvent alors entrer en contact d'organismes initialement non ciblés, sur lesquels leur mode d'action pourra ou non agir. La connaissance du mode d'action de chaque produit phytosanitaire est donc primordiale afin de juger de l'effet de ce contaminant sur une espèce donnée. Un

* RINBIO : Réseau INtégrateurs BIOlogiques opéré par l'Ifremer en Méditerranée

listing non exhaustif des différents modes d'action des pesticides est fourni ci-dessous :

1.7.1. Mode d'action des insecticides et des acaricides :

- Action sur le système nerveux

Ils peuvent agir sur les synapses et les neuromédiateurs (récepteur Glutamate, synapses GABAergiques, synapses cholinergiques n (inhibiteurs de l'acétylcholinestérase tels que les carbamates, organophosphorés, organochlorés), ou agir sur la transmission axonale (ouverture du canal Na comme le font les pyrétrinoïdes).

- Action sur la respiration

Par inhibition du transport des électrons dans les mitochondries, ou par inhibition de la phosphorylation oxydative.

- Action sur la cuticule (couche superficielle rigide et imperméable du tégument -le corps- des arthropodes, constituée de chitine et de protéines)

- Action sur la mue

Par inhibition de l'Ecdysone (hormone déterminant la mue chez les insectes), ou en perturbant l'action de l'hormone juvénile.

1.7.2. Mode d'action des fongicides

- Action sur les processus respiratoires

Par inhibition du complexe II et III, de la phosphorylation oxydative, ou de la germination.

- Action sur les microtubules

Par combinaison avec la tubuline, inhibition de la phosphorylation oxydative.

- Action sur les biosynthèses

Au niveau de la biosynthèse des stérols (inhibition de la D 8-7 isomérase, inhibition de la déméthylation), de la biosynthèse de l'ARN (inhibition de l'ARN polymérase, inhibition de l'adénosine désaminase), ou de la biosynthèse des mélanines.

- Modes d'action multiples :

Action sur les membranes et la croissance

Modification de la perméabilité cellulaire

Inhibition de l'élongation des tubes germinatifs

1.7.3. Mode d'action des herbicides

- Action multiples :

✧ Inhibition de la photosynthèse (PS I et PS II) : c'est le cas des triazines et des phényl-urées

✧ Inhibition de la synthèse des lipides (de l'enzyme ACCase, elongases, cyclisation du GGPP)

✧ Inhibition de la synthèse des acides aminés (chloroplastes) : Glutamine, aa aromatiques, aa ramifiés.

✧ Perturbation de la régulation de l'auxine AIA

✧ Inhibiteur de la division cellulaire (tubuline, MTOC du fuseau achromatique, synthèse de l'acide folique)

✧ Inhibiteur de synthèse des caroténoïdes (de la PDS, de la 4-HPPD)

✧ Inhibiteur de synthèse des chlorophylles

- ✧ Découplants
- ✧ Perturbateurs de croissance (inhibition du transport auxinique : acides phtaliques, inhibiteurs de la synthèse de la cellulose).

I.8. Evaluation des risques

La mise en évidence de l'ampleur de la contamination des eaux par les pesticides et les différents rapports concernant leurs effets sur des organismes aquatiques, phytoplancton, macrophytes, peryphyton... (Davies *et al*, 1994; Graymore *et al*, 2001; Matthiessen *et al*, 2002; Forney et Davis, 1981), ont généré une prise de conscience globale quant à leur dangerosité pour l'environnement et finalement pour l'homme (McConnell *et al*, 1999). Mais si la protection de la santé humaine a heureusement pris une longueur d'avance, qui a notamment conduit au développement de critères de qualité pour les eaux de boisson, et pour certains produits naturels commercialisés (essentiellement des coquillages), à l'heure actuelle, il existe un retard important en matière de protection de l'environnement, et en particulier au niveau de l'étude de l'impact sur les écosystèmes et l'évaluation du risque lié à la présence de contaminants chimiques (pesticides notamment) dans les milieux aquatiques.

I.8.1. Définition du risque

Le risque lié à un produit chimique est généralement défini de la façon suivante (Wauchope *et al*, 1992) :

$$\text{Risque} = \text{Dangerosité} * \text{Exposition}$$

La dangerosité du produit est fonction de sa toxicité (pour l'Homme) ou de son écotoxicité (pour les écosystèmes naturels). L'exposition représente la capacité d'un contaminant à se retrouver en contact d'espèces non ciblées initialement, elle dépend principalement de trois facteurs : sa mobilité, sa rémanence dans l'environnement, et les quantités utilisées. Pour les pesticides, l'exposition est donc un paramètre qui a été relativement bien étudié, Richards *et al* (1995) l'ont fait par exemple pour l'atrazine aux USA. Différentes variables permettent en effet de rendre compte du comportement dans l'environnement de nombreux pesticides (S , pK_a , K_d , K_{oc} , demi-vie...)(Gramatica et Di Guardo, 2002), et des enquêtes permettent de connaître de manière relativement précise la nature des produits épandus, les quantités et les doses utilisées. En revanche, la dangerosité des pesticides semble être bien plus difficile à évaluer. Car deux types d'effets peuvent être engendrés par ces contaminants : d'une part des effets toxiques, à court terme (ou toxicité aiguë), d'autre part, les effets toxiques à long terme (toxicité chronique) qui résultent de l'exposition sur de longues périodes, généralement à faibles doses, ou qui résultent de la bioaccumulation progressive des contaminants dans les tissus des organismes vivants. La toxicité aiguë létale est évaluée selon des protocoles normalisés sur des espèces précises. Différents estimateurs peuvent en rendre compte :

D'une part la DL50 (Dose Létale 50) : elle représente la dose de pesticide nécessaire au décès de 50 % des individus d'une espèce. Elle est donc représentative de l'espèce testée et du mode d'ingestion. Le test se fait en général sur 96 ou 48 heures.

D'autre part, la CL50 (Concentration Létale 50) : de même, elle correspond à la concentration létale d'un pesticide pour 50 % des individus de l'espèce aquatique testée. De même, lorsqu'on s'intéresse à l'effet d'un produit qui n'entraîne pas directement la mort d'un organisme, mais juste une perturbation de son développement, on parlera de CE50 comme la Concentration entraînant 50% d'Effet (par exemple : un retard de croissance de 50% chez une algue).

Si de nombreux pesticides disposent désormais de mesures concernant leur toxicité aiguë, la toxicité chronique reste beaucoup plus difficile à évaluer. Elle ne concerne bien entendu que les produits les plus fréquemment rencontrés et les plus rémanents dans l'environnement. Elle correspond à l'apparition à long terme, d'effets insidieux sur les espèces, tels que des effets cancérigènes, tératogènes (induisant des malformations chez le fœtus), mutagènes (occasionnant une altération du patrimoine génétique), ou encore oestromimétiques (se comportant comme des hormones oestrogènes).

1.8.2. Difficultés actuelles concernant l'évaluation du risque environnemental

Outre une lacune récurrente en terme de nombre d'analyses réalisées sur des échantillons naturels (en raison notamment du coût élevé des screenings), l'évaluation du risque environnemental se heurte actuellement à un double problème, d'une part le manque de données concernant la toxicité chronique, et d'autre part le problème de représentativité des mesures disponibles concernant la toxicité aiguë. En effet, dans la majorité des cas, les mesures de toxicité aiguë sont réalisées à partir d'un seul contaminant, dont on étudie l'effet à des doses souvent élevées, généralement sur un seul organisme vivant. Or :

✧ Dans la nature, les contaminants sont la plupart du temps présents sous forme de mélanges de molécules extrêmement variées (pesticides, hydrocarbures aromatiques, métaux, détergents, PCB...). Il semble donc peu réaliste qu'un seul de ces produits ait un effet sur un organisme, alors que de véritables cocktails de contaminants sont présents dans le milieu (Matthiessen *et al*, 1993). L'effet conjoint de différents pesticides à des concentrations individuelles n'entraînant aucun effet observé (NOEC*), a d'ailleurs été mis en évidence par Faust *et al* (2001, 2003) sur des algues. L'auteur montre qu'un mélange de 18 herbicides ayant des mécanismes d'action similaires, peut avoir un effet cumulatif, jusqu'à 58 fois plus important que les effets individuels de chaque molécule aux mêmes concentrations (NOEC). De même, un mélange de contaminants ayant des mécanismes d'action différents (herbicides, fongicides, antibiotiques), entraîne des effets indépendants qui peuvent être au final, jusqu'à 18 fois plus importants que l'effet des produits pris individuellement à faible dose (NOEC). A l'avenir, l'amélioration de l'évaluation du risque environnemental vis à vis des pesticides (Altenburger *et al*, 1996; Backhaus *et al*, 2003; Vighi *et al*, 2003) nécessitera sans doute la prise en compte systématique de l'effet des mélanges de contaminants.

* NOEC : No Observed Effect Concentration : en écotoxicologie, concentration d'un contaminant n'entraînant aucun effet observable.

✧ D'autre part, la représentativité des mesures de toxicité aiguë se heurte bien souvent au problème des doses utilisées. Elles sont généralement plus importantes dans les expériences de laboratoire que dans la nature (sauf cas de pollutions accidentelles très localisées et peu fréquentes). Ces mesures de toxicité aiguë permettent d'évaluer la toxicité relative de différents contaminants vis à vis d'une espèce (Ralph, 2000; Wong, 2000), ou d'évaluer la sensibilité relative de différentes espèces par rapport à un contaminant (Tsui et Chu, 2003). Toutefois, il est difficile d'estimer un risque en se basant uniquement sur ces données, qui sont peu représentatives de la réalité de terrain. De nouveaux estimateurs plus fins sont nécessaires, par exemple des CE₂₀, 10 ou 1 (concentrations entraînant respectivement 20, 10 ou 1% d'effet observé), mais plutôt que les effets létaux, se sont d'autres types d'effets qui devraient être pris en compte (inhibition du transport électronique, de l'activité enzymatique, niveau de plasma vitellin chez les poissons (Moore *et al*, 2003).

✧ Enfin, le troisième problème vient de la lacune en terme de tests biologiques. Seules quelques espèces aquatiques (truite arc en ciel, daphnie, huîtres...) ont fait l'objet de tests écotoxicologiques variés. Or, la nature ne se limite pas à ces espèces là, et il est présomptueux de penser qu'elles peuvent être représentatives de l'ensemble des organismes présents dans l'environnement. Peterson *et al* (1994), dans leur étude des effets de différents pesticides sur plusieurs espèces aquatiques végétales (algues vertes, diatomées, cyanobactéries, et phanérogames) expliquent qu'il existe des différences considérables de sensibilité entre les espèces, et parfois même au sein d'une même espèce. Jusqu'à maintenant, ce problème était résolu par l'utilisation de marges de sécurité par rapport aux seuils admis. Toutefois, ce n'est réellement que par une meilleure connaissance de la toxicité des pesticides sur un grand nombre d'espèces variées (appartenant à des niveaux trophiques différents), que l'on améliorera sensiblement l'évaluation du risque environnemental.

1.8.3. Analyse de risque

L'analyse multicritère des risques liés à la présence de produits phytosanitaires dans les milieux aquatiques repose sur un certain nombre d'éléments évoqués précédemment :

- ✧ La mobilité (solubilité, pK_a, adsorption : K_{oc}) des pesticides
- ✧ Leur rémanence (dégradation abiotique ou biotique : demi-vie)
- ✧ Leur toxicité (aiguë ou chronique : DL50, CL50 ou autres critères)
- ✧ Leur bioaccumulation (liposolubilité, polarité, BCF)
- ✧ Le tonnage utilisé (quantités de produits phytosanitaires épandus, taux d'application)

En raison des faibles concentrations retrouvées généralement dans les écosystèmes naturels qui rendent difficiles les mesures directes des niveaux de pesticides dans le milieu, et du coût élevé de ces analyses, des modèles sont actuellement en cours de développement. Ils utilisent l'ensemble ou une partie des critères cités ci-dessus et

permettent de simuler par exemple le transfert et le devenir des produits phytosanitaires au niveau de la parcelle, puis de la parcelle au cours d'eau, puis au niveau des cours d'eau, des estuaires et au-delà. Ces modèles reposent souvent sur des hypothèses de travail qui ont encore besoin d'être améliorées grâce à des études complémentaires (notamment l'évaluation de la demi-vie dans les différents compartiments, sols, eau, sédiments, matières en suspension, ou l'évaluation des phénomènes d'adsorption/désorption des polluants en fonction des conditions environnementales...). Mais à l'heure actuelle, certains modèles (ou regroupements de modèles) permettent d'ores et déjà d'exprimer le niveau d'exposition des contaminants dans les différents compartiments de l'environnement (Huijbregts *et al*, 2000 a et b). En croisant ces informations avec des données écotoxicologiques, ils pourront bientôt aider à l'évaluation du risque et à la prise de décision en matière de protection de l'environnement (Villa *et al*, 2003 a et b).

Généralement, ces modèles ne sont pas utilisés pour toutes les substances, la priorité est donnée à celles dont les propriétés laissent supposer qu'elles présentent un risque important pour l'Homme ou pour les écosystèmes. Or, jusqu'à présent, l'évaluation de ce risque était basée sur des classements qualitatifs, réalisés en utilisant l'ensemble ou une partie des critères cités ci-dessus :

Le classement MARPOL :

Les catégories MARPOL (*Marine Pollutants*), définies à partir des recommandations du GESAMP, caractérisent les polluants marins en fonction de leurs effets (BCF, CL50, DL50 et effets insidieux), et leur attribuent des profils de risque (la catégorie MARPOL A étant la plus toxique). Cette réglementation concerne les produits chimiques transportés par voie maritime (GESAMP, 2002).

Le classement SIRIS :

Le classement SIRIS (« Systèmes d'Intégration des Risques par Interaction des Scores ») est un classement des substances actives réalisé au niveau national par le comité de liaison interministériel (Agriculture-Santé-Environnement) « eau-produits anti-parasitaires » dans l'optique d'améliorer l'efficacité des différents suivis de la qualité des eaux. Il fait part des risques liés aux pesticides, en intégrant la gravité de leurs effets, et la possibilité d'exposition (risque de retrouver une substance active dans les eaux). Le classement obtenu est un classement qualitatif (ou relatif) des molécules les unes par rapport aux autres et non une indication sur la pollution réelle de la ressource en eau considérée. Des scores sont attribués à l'ensemble des molécules en fonction des valeurs de chacune aux différents critères sélectionnés (solubilité, rémanence, dose journalière admissible, quantité utilisée sur le bassin versant...), la somme des scores (le rang) est réalisée pour chaque molécule, et celles dont les rangs sont les plus élevés sont alors considérées comme les plus sensibles en terme de risque. Différentes listes sont alors produites : dont une pour les Eaux SOuterraines (appelée ESO), et une autre pour les Eaux SUpérieures (ESU). Elles indiquent les substances actives qui devront être suivies en priorité dans les eaux (en fonction de la possibilité d'exposition), sans tenir compte de la toxicité pour l'environnement. Une autre liste, ESU Ecotox, tient compte de la CL50 (Concentration Létale pour 50 % d'individus d'une espèce donnée), en plus des paramètres

précédemment cités, et sera donc utile pour identifier les produits présents dans les eaux superficielles et susceptibles d'avoir un impact sur le milieu aquatique.

Le rang SIRIS dépend de la quantité de matière active épanchée, il est donc variable pour une même matière active sur des bassins versants différents. Chaque bassin versant dispose donc de son propre classement SIRIS. Des listes ESU, ESO... sont réalisées à la fois au niveau national et régional. La liste ESU Ecotox régionale concernant la Charente est proposée sur le tableau 4 ci-dessous (seuls les rangs les plus élevés sont présentés) :

PESTICIDES	CLASSE DE RISQUE SIRIS	PESTICIDES	CLASSE DE RISQUE SIRIS
Glyphosate	120	Terbuthylazine	93
Metolachlore	120	2,4-D (sels)	86
Atrazine	116	Alachlore	85
Aminotriazole	107	Aclonifen	84
Mecoprop (toutes formes)	107	Lindane	84
Carbofuran	106	Trifluraline	84
Diuron	106	Imazamethabenz	83
2,4-MCPA (sels)	96	Flusilazole	77
Bentazone	96	Dimethomorphe	75
Isoproturon	96	Flurochloridone	75
Tebutame	96	Prochloraze	75
1,3- Dichloropropene	95	Simazine	73
Fosetyl aluminium	95	Carbetamide	66

Tableau 04 : Classement SIRIS des 26 matières actives ayant les rangs les plus élevés pour le bassin versant de la Charente (liste ESU Ecotox)

Le classement de Mazoyer (2000) :

Mazoyer (2000) a élaboré un classement spécifique dans lequel l'auteur agrège les informations contenues dans les deux classements ci-dessus (MARPOL & SIRIS) afin de générer une liste (par rang moyen) qui rende compte des pesticides à risque pour le littoral charentais, en fonction des quantités épanchées, de la dangerosité des produits et de leur mobilité dans l'environnement. Cette liste contient 29 substances, présentées sur le tableau 5. Parmi ces substances, près de 60 % sont des herbicides, appartenant à différentes familles chimiques (triazines, urées substituées, chloroacétanilides, organophosphorés, aryloxyacides, toluidines...). Les fongicides représentent environ 25 % des substances à risque et les insecticides 10 %.

HERBICIDES		FONGICIDES	INSECTICIDES
2,4 MCPA	Isoproturon	Carbendazime	Propargite
2,4-D (sels)	Mecocrop	Chlorothalonil	Carbofuran
Aclonifen	Metolachlor	Dimethomorphe	Lindane
Alachlor	Pendimethaline	Dinocap	
Atrazine	Simazine	Flusilazole	AUTRES
Bromoxynil	Tebutame	Fosetyl aluminium	1,3-Dichloropropene
Diuron	Terbuthylazine	Prochloraze	Metaldehyde
Flurochloridone	Trifluraline		
Glyphosate			

Tableau 05 : Substances à risque sur le littoral Charentais, d'après les résultats du classement par rang moyen réalisé par Mazoyer (2000).

Globalement, le classement de Mazoyer est en accord avec le classement SIRIS Charente, sur les vingt premières substances de la liste SIRIS, 17 sont aussi retrouvées dans le classement par rang moyen, ce qui confirme l'important potentiel de contamination des eaux de surface, littorales et marines de ces produits, et le risque qu'ils peuvent engendrer pour les écosystèmes et pour l'homme. Parmi les vingt premiers produits de la liste SIRIS, les trois quarts sont des herbicides, ce qui confirme une fois de plus la nécessité de mieux prendre en compte le risque associé à leur utilisation abondante. On retrouve le glyphosate (un herbicide de la famille des organophosphorés) en tête de liste, puis le métolachlor (un chloro-acétanilide), et l'atrazine (une triazine). Ces deux dernières familles d'herbicides, de même que les urées-substituées (ou phényl-urées) et les aryloxyacides sont représentées par de nombreux composés dans la liste. Au niveau des substances ayant les rangs les plus élevés dans la liste SIRIS Charente, seule l'aminotriazole (herbicide dont le rang SIRIS est de 107) et la bentazone (rang SIRIS de 96) ont disparu du classement par rang moyen. Cela peut-être expliqué par le fait qu'ils se bioaccumulent très peu dans les organismes et ne semblent pas poser de problèmes de toxicité.

I.9. Structure et propriétés des principales familles d'herbicides

I.9.1. Les triazines

Les triazines sont des molécules dont la structure comporte un cycle triplement insaturé, à trois atomes de carbone et à trois atomes d'azote. Ce sont des produits de synthèse organique. On distingue des 1,2,3-triazines, des 1,2,4-triazines mais les plus utilisées sont les 1,3,5-triazines ou s-triazines, qui sont des triazines symétriques (figure 10).

Il existe trois familles de s-triazines qui se différencient par la nature du substituant en position C₂, qui peut être :

- ✧ Un atome de Chlore (Cl), on parle alors de chlorotriazines (comme par exemple l'atrazine, la simazine, la terbuthylazine ou la cyanazine...)(figure 10). Ce sont les

plus employées, tant en terme de quantités que de domaines d'application. Ce sont des herbicides efficaces à la fois en pré- ou en post-levée sur de nombreuses graminées et dicotylédones. Ils sont très sélectifs et ont en général un caractère relativement persistant. Ils sont appliqués sous forme de poudres mouillables, la matière active constituant environ 80 % du produit, auquel s'ajoute des dispersants et des mouillants. Les formulations associent souvent plusieurs matières actives (triazines seules ou avec d'autres composés de famille différente..., par exemple atrazine et alachlor pour le traitement du maïs ou tournesol), afin d'améliorer le rendement du produit et élargir son spectre d'action.

Le taux d'application dépend de leur sélectivité, du type de sol et de la culture. Par exemple pour l'atrazine, il était de 2,5 kg/ha/an en 1959 mais il a été successivement baissé à 1,5 en 1990, puis 1 kg/ha/an en 1997 (Avis JO du 15 février 1997), et par des restrictions des usages (interdiction des épandages sur les zones non agricoles telles que jardins, fossés, bordures des voies (Avis du 4 juillet 1997) (Miquel et Revol, 2003). Toutefois l'interdiction totale d'utilisation de l'atrazine (et de plusieurs autres chlorotriazines) a été décidée en 2001. Après le choix politique, annoncé en octobre 2001, l'interdiction a pris la forme d'un avis aux opérateurs par produits (Avis du 27 Novembre 2001). La date limite de distribution a été fixée au 30 septembre 2002. La date limite d'utilisation a été fixée au 30 septembre 2003.

✧ Un groupement soufré (SCH₃), on obtient des méthyl-thio-triazines (comme la prometryn, terbutryn ou ametryn...)(figure 10). Ces triazines sont caractérisées par des demi-vies généralement plus courtes et sont utilisées en post-émergence. Leur gamme d'application est très vaste, de la pomme de terre au sorgho ou à l'ananas.

✧ Un groupement oxygéné (OCH₃), pour des méthoxy-triazines (atratone, prometrone...)(figure 10). Elles sont moins utilisées de nos jours car elles sont peu sélectives, c'est pourquoi elles sont généralement réservées à des usages non agricoles.

Les propriétés de plusieurs triazines et de certains de leur produits de dégradation sont présentées dans le tableau 6 ci-dessous.

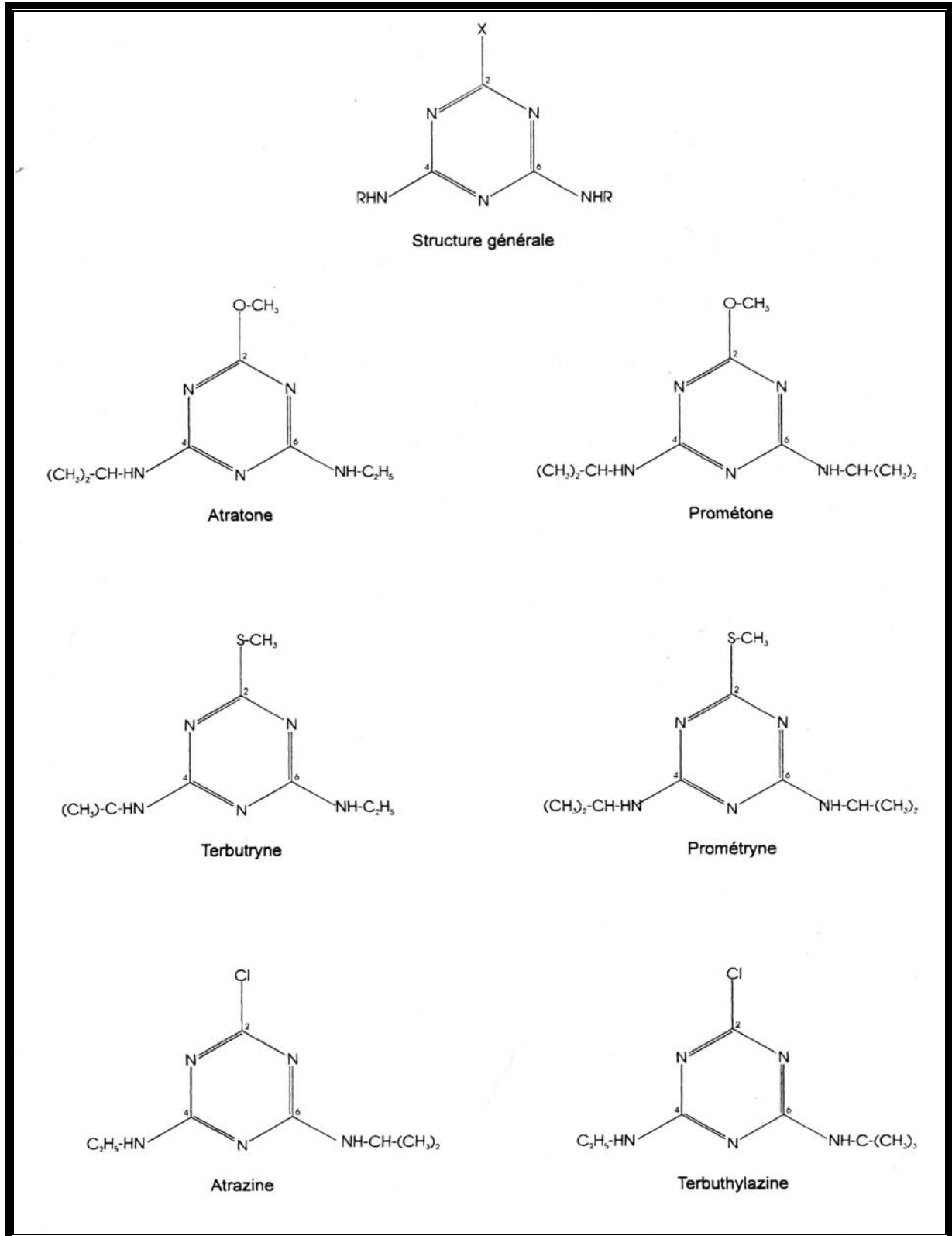


Figure 10 : Structure moléculaire générale d'une 1,3,5-triazine et exemples de quelques s-triazines

1.9.2. Les phényl-urées

Les phénylurées font partie de la famille des urées substituées (urée : $H_2N-CO-NH_2$), leur formule générale est représentée sur la figure 9. La première fonction amine est disubstituée par des groupements alkyls ou alkoxylys tandis que la deuxième contient un groupement phényl, mono ou disubstitué par différents groupements (halogènes, alkyles, alkoxyles...).

Les phénylurées sont utilisées comme herbicides en post et pré-levée de nombreuses cultures telles que la pomme de terre, l'asperge, le blé, la carotte, le céleri, le soja, le tournesol... De la même façon que les triazines, les phénylurées sont appliquées sous forme de poudres mouillables dont la matière active constitue de 15 à 80% du produit. Leur taux d'application varie entre 0,5 et 4 kg/ha/an.

Tout comme les triazines, les phénylurées exercent leur action herbicide en pénétrant dans la plante par les racines. Véhiculées par la sève, elle s'accumulent dans les feuilles ou elles inhibent la photosynthèse (Scalla, 1991).

Les propriétés des principales phénylurées utilisées actuellement sont présentées dans le tableau 6 ci dessous.

HERBICIDES :	SOLUBILITE (mg/l) à 20°C	Log K _{ow}	PRESSION VAPEUR SATURANTE (Pa à 20°C)	pKa	DEMI- VIE SOLS (Jours)	K _{oc}
T - Simazine	6.2 ②	1.51-2.26 ④	2.9 10 ⁻⁶ ②	1.65-1.7 ②	60 ②	130 ②
T - Cyanazine	170 ②	1.66-1.8 ④	2.1 10 ⁻⁷ ②	1.1 ②	14 ②	190 ②
T - Atrazine	33 ②	2.21-2.75 ④	3.8 10 ⁻⁵ ②	1.68-1.7 ②	30-60 ②	25-155 ②
T - DIA (métabol.)		1.1-1.2 ⑤		1.3 ⑤		30-95 ⑥
T - HA (métabol.)		1.4 ⑤		4.9 ⑤		5-585 ⑥
T - DEA (métabol)	3200 ⑤	1.5 ⑤		1.3 ⑤		10-45 ⑥
T - Propazine	8.6 ②	2.91-3.02 ④	1.7 10 ⁻⁵ ②	1.85 ②	135 ②	155 ②
T - Amétryn	185 ②	3.07 ④	3.6 10 ⁻⁴ ②	3.93-4.1 ②	60 ②	300 ②
T - Terbutylazine	8.5 ③	3.02-3.06 ④	2.8 10 ⁻⁴ ③	2 ①	5-150 ③	305-1350 ③
T - Prometryn	33 ②	3.44-3.48 ④	3.0 10 ⁻⁴ ②	4.05-4.1 ②	60	400 ②
T - Terbutryn	22 ②	3.43-3.72 ④	2.8 10 ⁻⁴ ②	4.3 ②	42	2000 ②
U - Metoxuron	660 ③	1.64 ④	4.3 10 ⁻³ ③		10-85 ③	115 ⑤
U - Chlortoluron	70 ③	2.41 ④	1.7 10 ⁻⁵ ③		30-135 ③	175 ③
U - Isoproturon	70 ③	2.25 ④	3.3 10 ⁻⁶ ③		9-32 ③	80-230 ③
U - Diuron	42 ②	2.68 ④	9.2 10 ⁻⁶ ②		90 ②	280 ②
U - Linuron	75 ②	2.76 ④	2.2 10 ⁻³ ②		60 ②	400 ②
C - Metolachlor	530 ②	3.28-3.45 ⑤	1.1 10 ⁻⁵ ②		90 ②	40-310 ②
C - Alachlor	242 ②	2.63-2.8 ⑤	1.4 10 ⁻⁵ ②		15 ②	170 ②
A - Aclonifen	1.4-2.5 ⑤	4.37 ⑤	1.6 10 ⁻⁵ ⑤			5400-12000 ⑤

Tableau 06 : Propriétés physico-chimiques de composés faisant partie de différentes familles d'herbicides : triazines (T), urées substituées (U), chloroacétanilides (C) ou d'autres (A)

(d'après, ①The Pesticide Manual, 1991; ②Wauchope et al, 1992; ③Dabène et Marie, 1993; ④Noble, 1993; ⑤Pichon et al, 1996 a; ⑥Solomon et al, 1996)

II. LE FLEUVE CHARENTE

Cette deuxième partie traite de la problématique de la contamination des eaux de la Charente par des pesticides. Elle débute par une description des caractéristiques générales, climatiques, morphologiques et hydrologiques du fleuve et de son bassin versant (§.II.1 & 2), suivie d'une présentation de la problématique liée à la gestion quantitative de la ressource en eau (§.II.3). L'activité agricole, principale activité pratiquée sur le bassin versant de la Charente fera l'objet d'une présentation succincte (§.II.4). Nécessitant l'utilisation massive de produits phytosanitaires, elle entraîne une contamination des eaux du fleuve qui a été mise en évidence à plusieurs reprises. La présence du bassin de Marennes-Oléron à l'exutoire du fleuve pose donc le problème de l'évaluation précise des apports en polluants (pesticides), ce qui passe nécessairement par la mesure de flux (§.II.5). Une description de l'estuaire et de son rôle vis à vis des contaminants clôturera cette partie.

II.1. Présentation générale du fleuve et de ses sous-bassins versants

La Charente prend sa source à 260 m d'altitude dans le Limousin (Haute-Vienne), au niveau de l'astroblème* de la Rochechouart, en un lieu appelé Chéronnac, ce qui peut se traduire par « à l'eau de roche ». Après un périple sinueux de 380 km, traversant quatre départements (de l'amont vers l'aval : Haute-Vienne (87), Charente (16), Vienne (86), re-Charente puis Charente Maritime (17)), elle termine son parcours en se jetant au Nord du bassin de Marennes-Oléron, au niveau du littoral Atlantique, par un estuaire large et envasé. Dans la zone estuarienne, le balancement des marées se fait jusqu'à l'écluse de Saint-Savinien.

Le bassin versant de la Charente possède une superficie d'environ 10 000 km² et s'étend sur six départements (les quatre cités ci-dessus plus la Dordogne (24) et les Deux-Sèvres (79) dont une faible surface est respectivement drainée par le Bandiat, affluent de la Tardoire, et la Boutonne, tous deux affluents de la Charente). Il peut-être partagé en plusieurs sous-bassins versants aux caractéristiques hydrologiques sensiblement différentes (figure 11) :

II.1.1. Sous-bassin de la Charente Amont

Sur le bassin amont de la Charente sont localisés les barrages de Lavaud et Mas Chaban qui retiennent respectivement 9 et 12,7 millions de m³ d'eau. Ces retenues permettent une réalimentation de la partie amont du fleuve lors des étiages estivaux accentués par des pertes naturelles par infiltration (Hydro-m, 2002).

La Tardoire est le principal affluent en amont de la Charente. Son sous-bassin est d'une importance capitale pour le fleuve, notamment en période d'étiage. En effet, elle traverse un bassin karstique (karst de la Rochefoucauld) où ses eaux se perdent pour

* Astroblème : Cicatrice de la croûte terrestre laissée par la chute d'une météorite. L'astroblème de la Rochechouart constitue le seul astroblème français, né de la chute d'une météorite de 700m de diamètre et d'un milliard de tonnes ayant frappé le sol à environ 20 km/s au Jurassique. Elle a broyé la roche à 20 km autour et l'a durablement enrichie en Nickel.

réapparaître au niveau de la résurgence de la Touvre, aux portes d'Angoulême. Cette résurgence présente un débit d'étiage largement supérieur au débit de la Charente, et devient de ce fait en été, la « source » principale de la Charente en aval d'Angoulême.

II.1.2. Sous-bassin de la Charente Aval

Le bassin aval de la Charente reçoit la contribution de plusieurs affluents, dont l'Antenne, la Seugne (débit moyen annuel $\sim 8 \text{ m}^3/\text{s}$) et le Né (débit moyen annuel $\sim 10 \text{ m}^3/\text{s}$) sont les plus importants en terme de débit (figure 11). En dépit de bassins versants conséquents, leur contribution en eau durant les étiages est minime.

A 47 km de l'embouchure, le barrage mobile et le seuil de St Savinien modifient l'écoulement naturel de la Charente en empêchant la remontée de la marée dynamique, hors périodes de forts coefficients de marée. Ces ouvrages qui « s'effacent » afin d'évacuer les excédents d'eau lors des crues, permettent surtout de réguler les débits sortant en période d'étiage. La partie fluviale de la Charente se termine donc en aval de St Savinien.

II.1.3. Sous-bassin de la Charente littorale ou estuarienne

La partie estuarienne de la Charente débute donc en aval de St Savinien (figure 12). L'estuaire au sens strict du terme débutant d'après Vouvé (2000) au niveau de Tonnay-Boutonne. La Boutonne est au regard de la taille de son bassin versant, le principal affluent de la Charente. Sa particularité tient au fait que sa confluence avec la Charente s'effectue au niveau de la zone estuarienne, entre St Savinien et Tonnay-Charente. Les « Ecluses de Carillon » à l'aval de la Boutonne régulent son débit, empêchant la remontée des eaux saumâtres, et permettent de conserver des niveaux relativement hauts en période d'étiage, afin de garantir l'irrigation des cultures sur le bassin versant. Entre la confluence Charente/Boutonne et l'embouchure de la Charente, une partie des eaux de la Charente est dérivée vers le canal Charente/Seudre. Le sens d'écoulement du canal se fait de la Charente vers la Seudre, et reçoit au passage la contribution des eaux de l'Arnoult. Ce canal est utilisé pour maintenir en eau douce les 10 000 km de canaux parcourant les 70 000 ha de marais littoraux bordant le bassin de Marennes-Oléron. Parmi ceux-ci, les marais doux de Moëze-Brouage constituent à la fois une zone naturelle d'intérêt écologique, floristique et faunistique (ZNIEFF) ainsi qu'une zone d'intérêt communautaire pour les oiseaux (ZICO). Ils sont également le siège d'une activité agricole importante et d'un élevage ovin et bovin traditionnel.

La Charente se jette finalement dans la partie Nord du bassin de Marennes-Oléron en formant un large estuaire de type macrotidal (c'est-à-dire avec une grande amplitude de marée pouvant aller jusqu'à 5 mètres). Lors de forts coefficients de marée, l'influence de la marée dynamique peut se faire ressentir jusqu'à Saintes, toutefois, la remontée des eaux marines salées, lors de telles conditions, n'a été enregistrée que jusqu'au pont de l'Houmée, à Bords (DIREN, communication personnelle), soit une dizaine de km en aval de St Savinien.

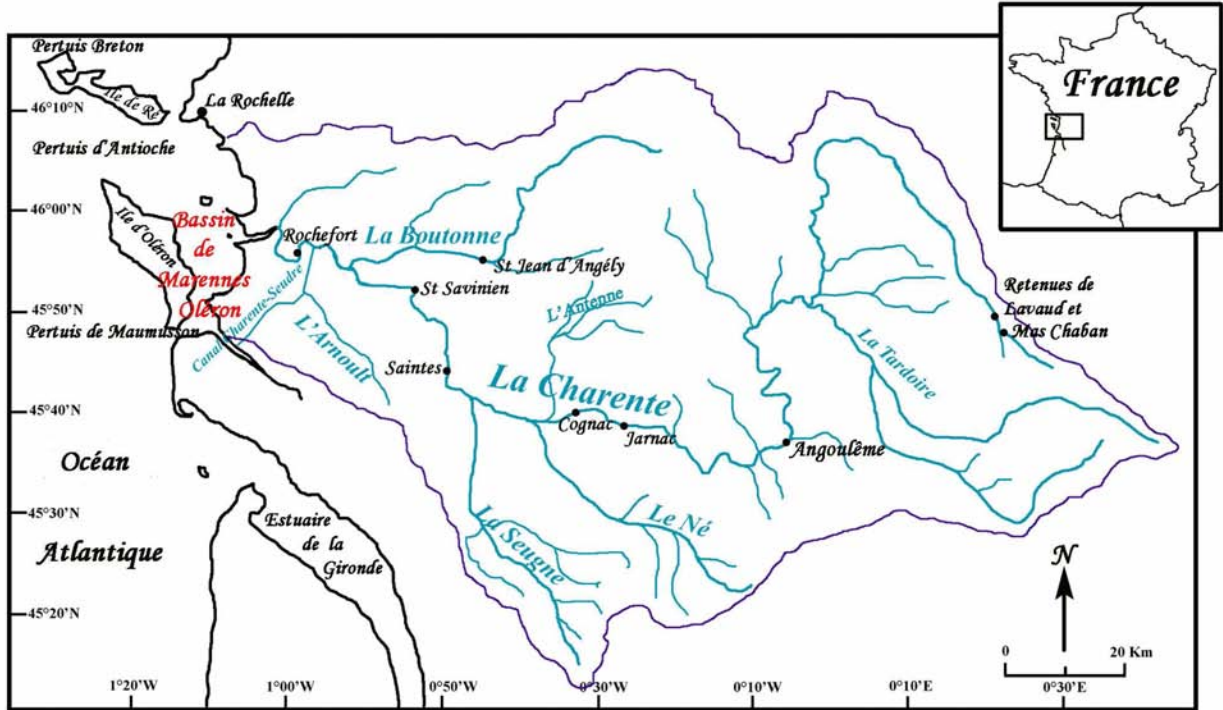


Figure 11 : Bassin versant et réseau hydrologique du fleuve Charente

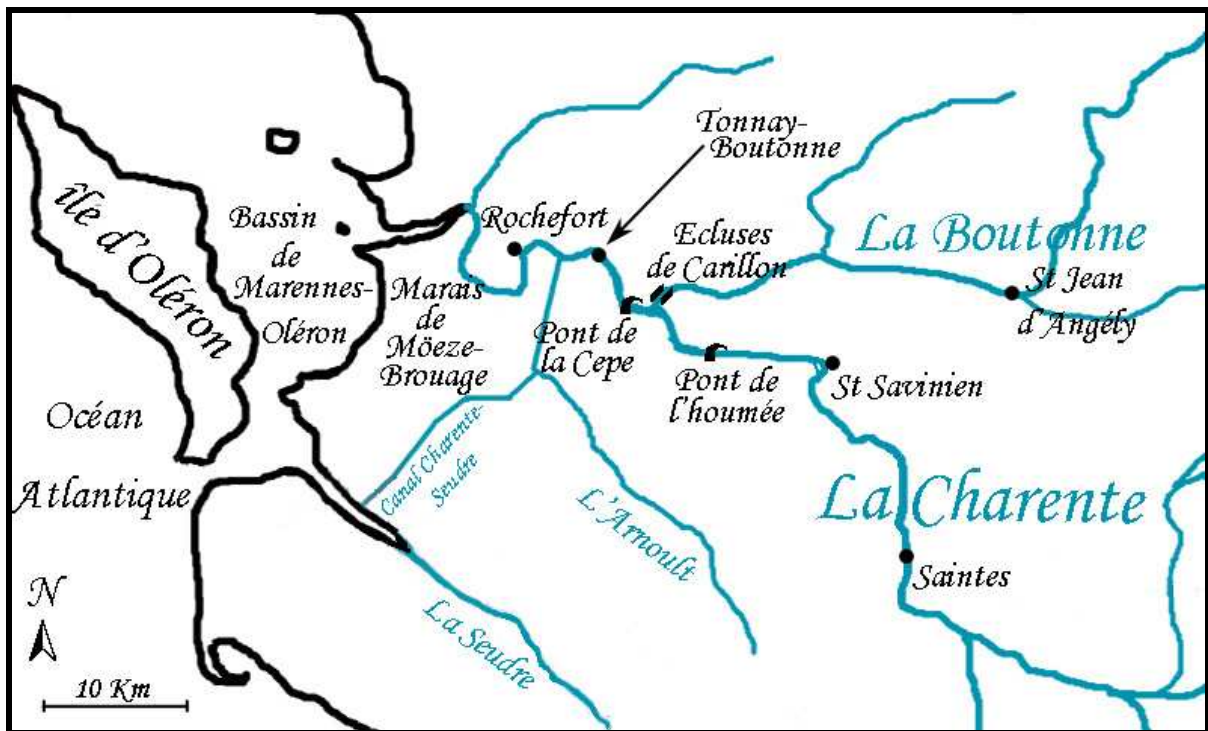


Figure 12 : Carte du sous-bassin littoral de la Charente

II.2. Climatologie et Hydrologie

Le climat sur le bassin versant de la Charente est de type océanique, généralement caractérisé par une pluviométrie abondante (881mm d'eau tombés en moyenne par année hydrologique depuis onze ans à Angoulême). Cette pluviométrie est plus importante d'octobre à avril (moyenne de 77mm à Angoulême et 93mm à Saintes) et beaucoup plus faible de mai à septembre (68mm à Angoulême et 55mm à Saintes), entraînant des périodes d'étiage particulièrement sévères. En terme de précipitations, l'influence océanique, très marquée au niveau de la partie littorale du bassin versant (stations de Moëze et Saintes : 922mm d'eau en moyenne par année hydrologique), est en revanche beaucoup plus atténuée lorsqu'on s'enfonce dans les terres. Cette contribution continentale entraîne des déficits de pluies en février et mars et un regain net de précipitations en avril et mai (station d'Angoulême) (figure 13). Concernant les températures, elles suivent une tendance pyramidale caractéristique du climat océanique avec un été chaud et un hiver doux : la température maximale pouvant atteindre 21°C, et la minimale 6°C en moyenne, sur la partie littorale. Plus on s'enfonce vers l'intérieur du bassin versant, plus l'influence continentale se fait ressentir avec une amplitude thermique qui devient plus importante. L'hydrologie de la Charente est donc grandement influencée par ces périodes climatiques bien distinctes. On observe généralement chaque année les débits les plus élevés de décembre à mars et une période d'étiage de juin à septembre (figure 14). Les chroniques hydrométriques fournies par la DIREN à la station de Jarnac, montrent que les débits de la Charente varient de 400 m³/s en crue à 4 m³/s en étiage sévère, avec un débit moyen annuel d'environ 50 m³/s. Plus en aval, Vouvé (2000) a montré que les débits à St Savinien pouvaient atteindre 600 m³/s en Janvier 1998.

On pourra noter que les deux années hydrologiques 2000/2001 et 2001/2002 correspondant à la période de suivi de cette étude, sont deux années exceptionnelles en termes de précipitations sur le bassin versant de la Charente (figure 15) : la première est l'année la plus humide, la seconde est la plus sèche de ces onze dernières années. Ces importantes variations de la pluviométrie ont donc eu des conséquences directes sur les débits de la Charente : l'hiver 2000/2001 correspond à une période de hauts niveaux d'eau, avec d'importantes crues du fleuve (jusqu'à 380 m³/s). L'année 2001-2002 a entraîné une période de bas niveau d'eau dans la Charente (niveau maximum 90 m³/s), qui a duré plus d'un an et demi (figure 14).

La grande variabilité des débits de la Charente, la présence d'ouvrages de régulation en période d'étiage à St Savinien, ainsi que le va et vient des eaux dû aux marées dans la partie estuarienne font que les temps de transfert des eaux de la Charente vers le bassin de Marennes-Oléron sont très variables et particulièrement difficiles à estimer. Vouvé, en 2000 a réalisé une estimation de ces temps à l'aide de fluorescéine et d'iodure de potassium (tableau 7). L'auteur montre qu'il faut environ 5 jours à la Charente pour parcourir, avec un débit de 100 m³/s, les 111 km d'Angoulême à St Savinien, alors que pour le même débit, il faut presque deux fois plus de temps (8 jours) pour parcourir les 47 derniers kilomètres (soumis à l'influence de la marée), qui séparent St Savinien de l'embouchure de la Charente.

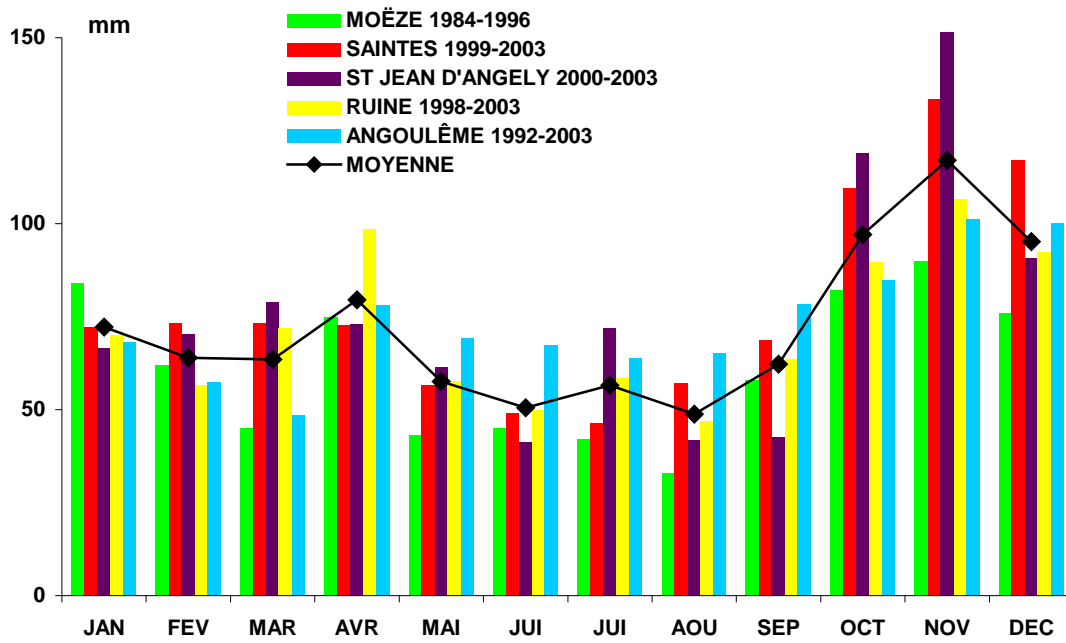


Figure 13 : Moyenne des précipitations mensuelles sur le bassin versant de la Charente (Source Météo-France)

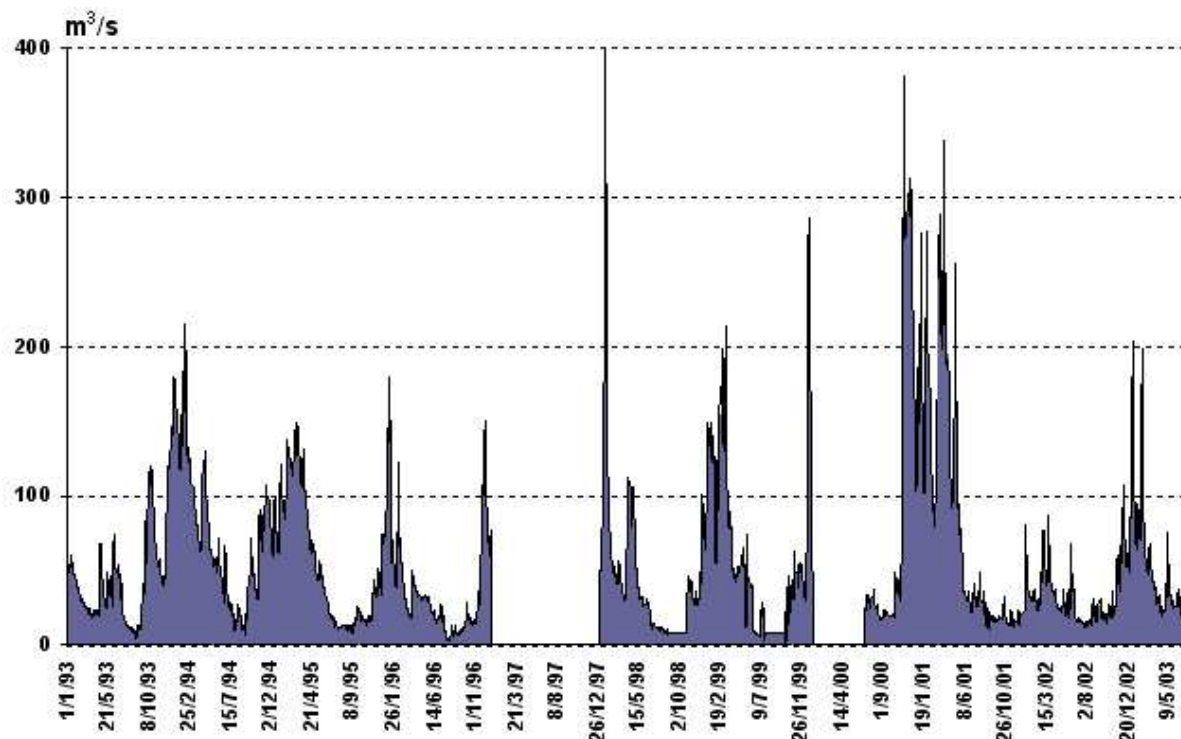


Figure 14 : Chronique des débits de la Charente à Jarnac de 1993 à 2003 (données 1997 et début 2000 non disponibles) (Source DIREN Poitou-Charentes)

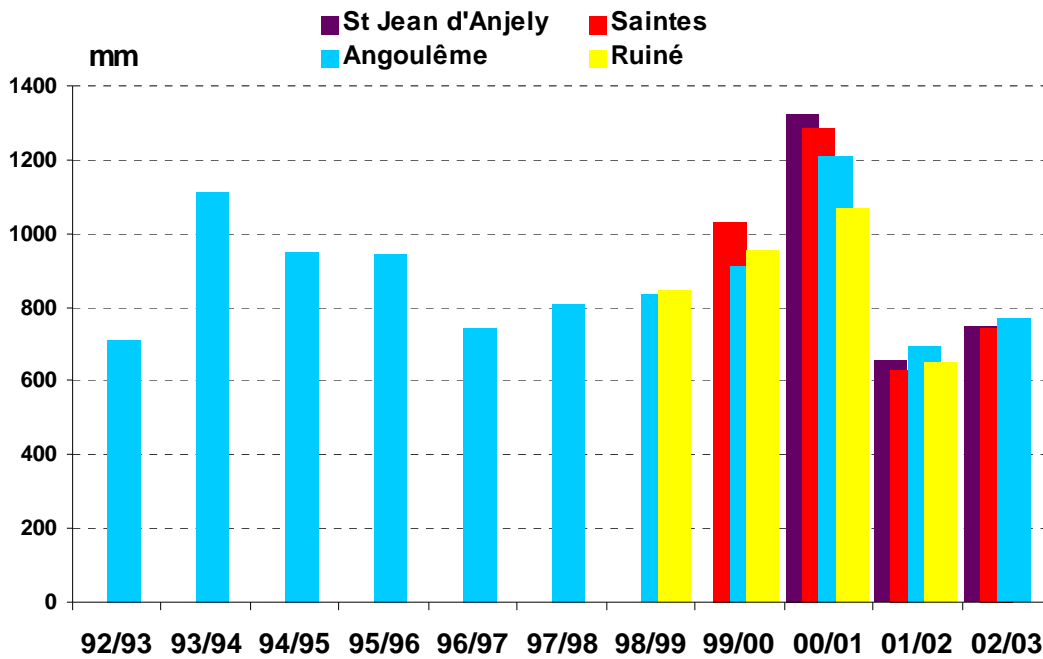


Figure 15 : Cumul annuel des précipitations à quatre stations du bassin versant de la Charente. Représentation par années hydrologiques (Source Météo-France)

	ANGOULEME – ST SAVINIEN*	ANGOULEME – EMBOUCHURE DE LA CHARENTE**
LONGUEUR DU FLEUVE CHARENTE (km)	111	158
DEBITS CHARENTE (m³/s)	TEMPS MOYEN (JOURS) POUR PARCOURIR LA DISTANCE	
9*	28	68
31*	11	32
50*	9	23
100**	5	13

Tableau 07 : Relations entre les débits de la Charente et les temps de transfert des masses d'eau au niveau de l'aval de la Charente. Le temps moyen correspond au temps de passage du maximum de concentration du traceur chimique. (* : résultats expérimentaux, ** : résultats extrapolés) (d'après Vouvé, 2000)

II.3. Problématique concernant la ressource en eau

La Charente assure plus de la moitié des prélèvements d'eau utilisés pour l'adduction en eau potable en Charente-Maritime (~35 millions de m³), ainsi que des prélèvements d'eau industriels (~8 millions de m³). De plus, les prélèvements d'eau pour l'agriculture ont été estimés à ~140 millions de m³ (Hydro-m, 2002). En effet, l'irrigation se fait de juin à septembre à partir de la nappe souterraine, mais aussi à partir des nappes d'accompagnement, ou directement par les eaux superficielles, ce qui accentue la durée et l'ampleur des étiages du fleuve. Tous les axes hydrographiques un peu importants sont concernés par les prélèvements directs ou indirects si bien qu'il n'existe plus de témoin du régime hydrologique naturel de la Charente (Hydro-m, 2002). La Charente subit une telle pression concernant les prélèvements d'eau que les périodes naturellement sèches entraînent rapidement des débits extrêmement faibles qui sont critiques à la fois pour la sauvegarde des écosystèmes fluviaux à l'aval du fleuve, mais aussi pour la sauvegarde de l'activité conchylicole au niveau du bassin de Marennes-Oléron (voir § III.2. Problématique liée à l'apport d'eau douce).

Cette situation de crise a conduit depuis peu les services départementaux à mettre en place un Plan de Gestion des Etiages (PGE) sur le bassin versant de la Charente, comme le recommande la mesure C5 du SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux) Adour-Garonne. Ce travail doit permettre d'évaluer le débit à respecter en certains points nodaux pour la survie du cours d'eau. Il doit fixer un débit objectif d'étiage (DOE), débit d'alerte au-delà duquel des actions de restriction des prélèvements d'eau seront menées (actuellement fixé à 12 m³/s à St Savinien), et un débit de crise (DCR), débit qu'il ne faut jamais atteindre (actuellement fixé à 5 m³/s). Le PGE doit aussi évaluer l'efficacité des ouvrages de soutien d'étiage (barrages de Lavaud et Mas Chaban sur l'amont de la Charente) et discuter de l'intérêt d'en construire d'autres (projet du barrage de la Trézence, sur la Boutonne) en élaborant un état des lieux complet de la ressource en eau au niveau du bassin versant et de ses différents usages.

II.4. Agriculture sur le bassin versant de la Charente

II.4.1. Statistiques agricoles générales

Le bassin versant de la Charente possède une superficie totale de 10 035 km². Il est caractérisé par une importante activité agricole : la surface agricole utilisée (SAU) représente plus de 75 % de sa surface, soit près de 750 000 ha. Cette activité est actuellement dans une phase de restructuration, propre à l'ensemble de la profession sur la totalité du territoire métropolitain. En effet, au regard du dernier recensement agricole (AGRESTE, 2001a, 2001b, 2002), l'activité sur le bassin versant de la Charente suit la tendance générale d'une baisse progressive du nombre d'exploitation. On en comptait 30 000 en 1988, il en reste moins de 20 000, en 2000. En trente ans, la Charente aura vu disparaître près de la moitié de ses exploitations. Cependant, cette diminution considérable du nombre d'exploitations ne s'accompagne pas d'une diminution proportionnelle de la surface agricole utilisée. Les surfaces libérées par les exploitants ayant cessé leur activité, viennent le plus souvent accroître la taille des exploitations existantes. Ainsi, en douze ans, une augmentation de 50 % de la

superficie moyenne des exploitations a été réalisée en Charente (AGRESTE, 2001b). L'élevage est nettement en recul, l'agriculture intensive est donc la principale activité sur le bassin versant de la Charente. Elle est dominée par deux systèmes de production : principalement les grandes cultures (près de 60 % de la SAU) et la viticulture (Figure 16).

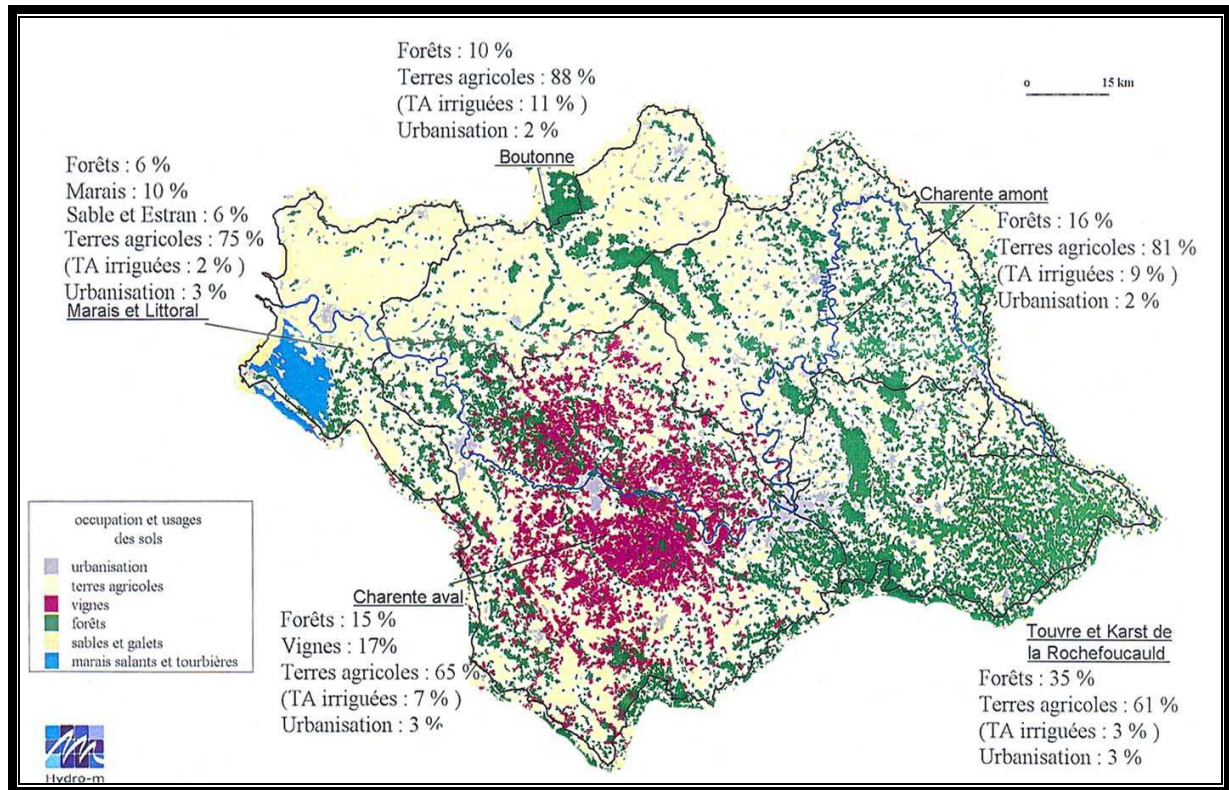


Figure 16 : Carte de l'occupation et de l'usage des sols sur le bassin versant de la Charente (Source BD Carthage)

Le blé arrive en tête des superficies cultivées, il représente 20 % de la SAU, suivi du maïs (13 %), du tournesol (11 %), de la vigne (9 %), de l'orge (7 %), du colza (4 %), du pois (1%) et de l'avoine (>1%). Le reste de la SAU étant constitué principalement de terres en jachère, de prairies et de fourrages. Alors qu'en 1980, seulement 17 000 ha de terres étaient irriguées, le CEMAGREF en recense 45 000 en 1987 et près de 81 500 en 2000 (Hydro-m, 2002). Ces surfaces irriguées sont très largement dominées par le maïs (83% du total) (Figure 17). Cette céréale, semée en avril et en mai, demande un volume d'eau de l'ordre de 1 500 à 2 500 m³/ha en fonction du niveau de sécheresse. Elle est donc grosse consommatrice d'eau, à une période où la ressource se fait rare, la Charente étant déjà en étiage.

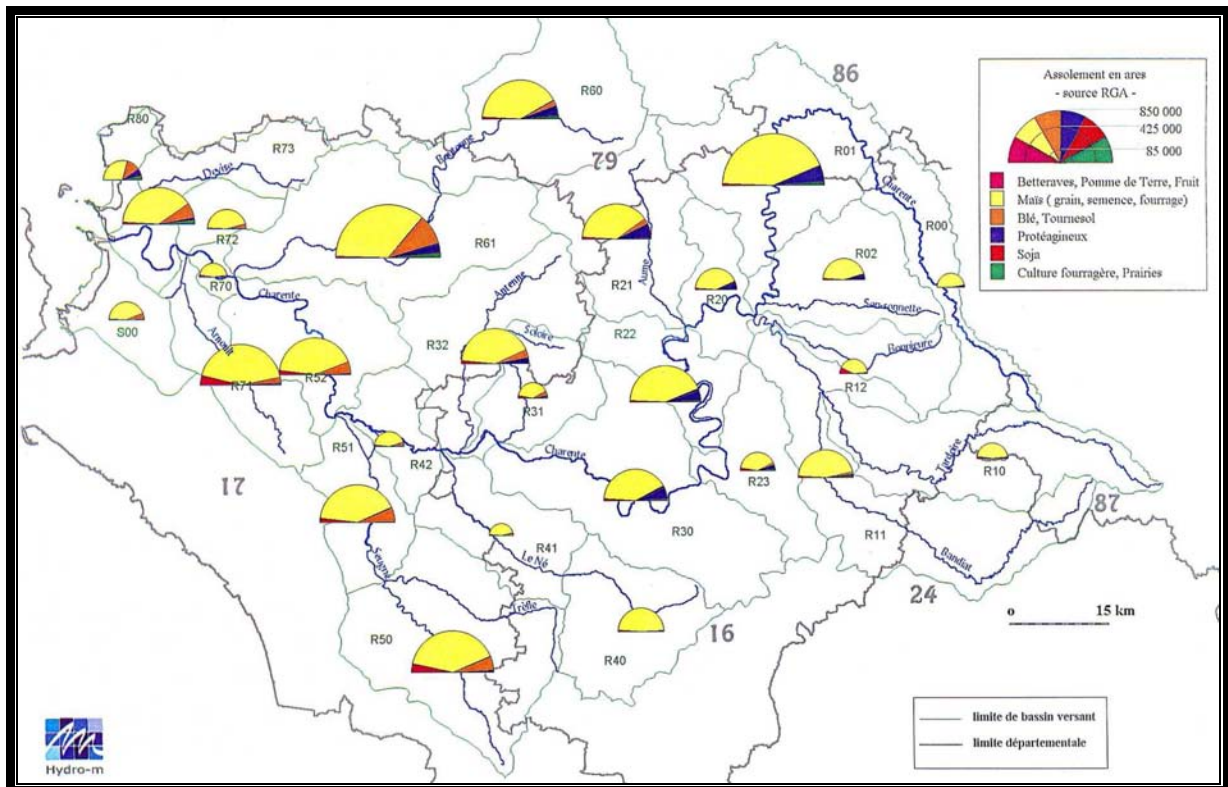


Figure 17 : Carte des surfaces agricoles irriguées sur le bassin versant de la Charente
Répartition par assolement et par sous-bassin versant (Source BD Carthage)

II.4.2. Utilisation de produits phytosanitaires

L'utilisation des produits phytosanitaires faisant partie intégrante de l'itinéraire technique des grandes cultures, les épandages de pesticides sont donc devenus pratique courante sur le bassin versant de la Charente.

Un inventaire récent effectué par le SRPV (Service Régional de Protection des Végétaux de la DRAF) fait état, sur la base d'une enquête réalisée en 1996, de 142 produits différents utilisés, totalisant notamment 1 450 tonnes épandues pour le bassin versant de la Charente et 90 tonnes pour celui de la Seudre (Combe et Naffrichoux, 1998).

Globalement, en 2001, près de 2 000 tonnes de substances actives de produits phytosanitaires (herbicides, insecticides, fongicides...) ont été épandues en Poitou-Charentes. Un peu plus de deux tiers des surfaces traitées avec un fongicide ou un insecticide l'ont été en tenant compte de l'état de la parcelle, ou en suivant l'avis d'un conseiller (AGRESTE, 2003). En revanche, le désherbage est encore réalisé de manière quasi-systématique, notamment sur le maïs. Les herbicides sont épandus sur l'ensemble des cultures (blé, maïs, tournesol, colza, orge...) et représentent 75% du volume total des produits organiques utilisés (AGRESTE, 2003). En quantité, ce sont donc les produits les plus utilisés. Ils étaient déjà d'usage courant en 1994, mais depuis, la fréquence des apports a encore augmenté. Ainsi, le nombre moyen d'épandages est passé de 1,4 à 2 sur le blé et de 1,8 à 3 sur le maïs (AGRESTE, 2003). Les parcelles de maïs irriguées reçoivent en moyenne plus d'herbicides : 3,6 traitements contre 2,8 pour celles qui ne le sont pas. Les traitements sont réalisés en post-levée (blé) ou en pré-levée (colza, maïs). En raison des périodes de semis

différentes pour chaque culture, ces traitements s'étalent sur toute l'année, avec une concentration particulièrement importante au printemps, lorsque se cumulent les traitements sur maïs et tournesol (figure 18).

Les herbicides les plus utilisés en quantité sont l'acétonifène, principalement sur le tournesol mais aussi sur le pois, la pomme de terre et l'échalote, l'atrazine, exclusivement sur le maïs, l'isoproturon sur le blé, la trifluraline sur tournesol et colza et l'alachlor sur maïs. L'atrazine, qui est utilisé à la fois sur le maïs et le tournesol, est l'herbicide épandu sur les plus grandes surfaces.

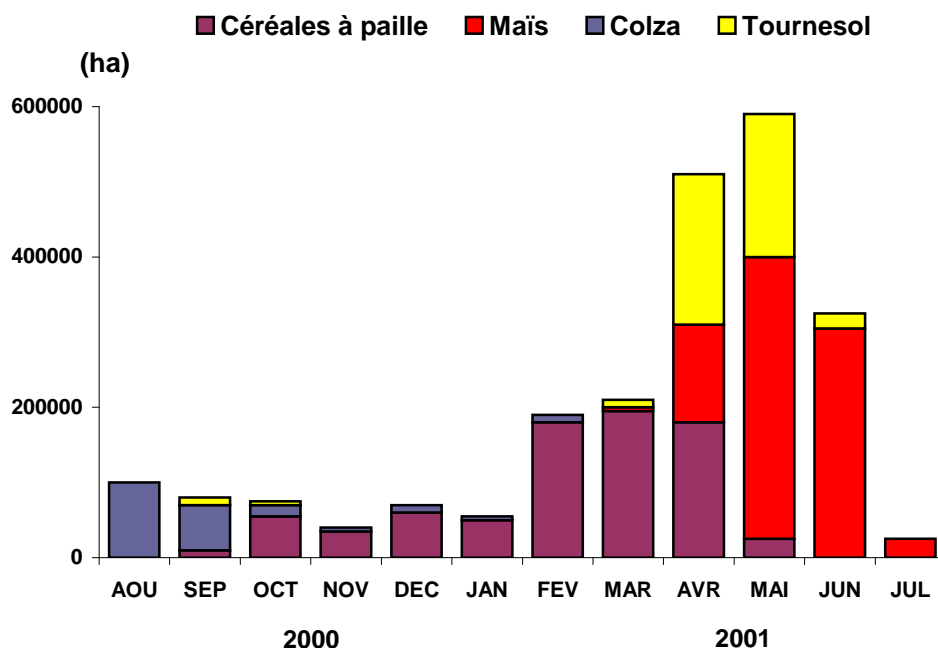


Figure 18 : Répartition des surfaces traitées en herbicides durant l'année 2000/2001
(Source : DRAF, 2003, échantillon de 276 parcelles)

II.5. Contamination des eaux de la Charente par des herbicides

II.5.1. Mise en évidence de la contamination

En 2002, toute commercialisation d'atrazine, herbicide couramment utilisé depuis de nombreuses années, a été interdite par le ministère de l'agriculture qui a retiré son autorisation de mise sur le marché. De plus, son utilisation sera totalement prohibée en 2004. Ces mesures ont été prises à la suite de différents rapports qui ont montré la présence d'atrazine dans l'ensemble des eaux superficielles et souterraines françaises à des teneurs dépassant parfois les seuils autorisés et engendrant un risque à la fois pour le consommateur (lorsque la ressource en eau potable est touchée) et pour les écosystèmes aquatiques (IFEN, 2002). En Charente, un arrêté préfectoral a d'ailleurs interdit, en juin 2003, la consommation d'eau du robinet dans la région d'Angoulême pendant quelques jours en raison du dépassement du seuil en atrazine (seuil fixé à 0,1 µg/l). La Charente, ainsi que la plupart de ses affluents, présente périodiquement des

concentrations en herbicides dans ses eaux pouvant dépasser les seuils autorisés, à la fois concernant la qualité de la ressource en eau potable lorsque celle-ci provient des eaux superficielles, mais aussi concernant la qualité vis à vis du milieu aquatique (cf § I.2.2.). En effet, l'atrazine, ainsi que d'autres herbicides aux propriétés physico-chimiques similaires, sont susceptibles d'être exportés de leur site d'épandage lors d'évènements pluvieux (cf § I.4.). Seule une faible proportion de la quantité globale des produits utilisés (de 0,1% à quelques % en fonction des conditions hydrodynamiques locales) est emportée par ruissellement, lessivage, drainage, percolation ou infiltration, et rejoint ainsi le réseau hydrographique superficiel ou souterrain. Malgré tout, les concentrations peuvent alors être suffisantes pour dépasser les seuils autorisés. Lorsque des précipitations surviennent en période d'épandage, les concentrations observées dans les eaux sont généralement maximales.

De cette façon, la Charente, peut présenter ponctuellement des concentrations élevées en herbicides. Dupas (1996), a d'ailleurs montré des teneurs en atrazine pouvant atteindre 1,16 µg/l dans les eaux du fleuve en Juin 1993, à Chalonne, en amont d'Angoulême. Cependant, en raison de la diversité des cultures sur le bassin versant, de la grande variété des molécules utilisées, de l'enchaînement tout au long de l'année des périodes de traitement (figure 18), et de la pluviométrie relativement abondante durant ces périodes, la présence d'herbicides dans les eaux de la Charente tend à se généraliser. Ainsi, l'atrazine a été retrouvée dans les eaux à de nombreuses reprises mais plusieurs autres molécules, moins recherchées, ou simplement plus récemment mises sur le marché, sont également retrouvées dans les eaux du bassin versant de la Charente. En 2000 et 2001, le GRAP (2002), Groupe Régional d'Action contre les Pollutions par les produits phytosanitaires, a recherché à raison de quatre prélèvements par an (correspondant aux principales campagnes de traitement phytosanitaire, c'est-à-dire en mai, juillet, octobre et décembre), la présence de 76 pesticides dans les eaux superficielles et souterraines en différents points du bassin versant. Parmi les 38 substances retrouvées au moins une fois, 30 sont des herbicides dont 5 produits de dégradation. Les principaux sont l'atrazine, le métolachlor, la bentazone, l'isoproturon, le chlortoluron, le diflufénicanil, le glyphosate, la terbuthylazine ou le diuron... Les concentrations peuvent être très variables en fonction des produits (jusqu'à 1 µg/l), des conditions météorologiques et de la période de l'année, cependant, l'atrazine et son principal métabolite la DEA, sont retrouvés constamment, sur l'ensemble des points échantillonnés et quelle que soit la date du prélèvement. La diversité des molécules détectées est donc importante. De plus, certaines sont retrouvées jusqu'à l'aval de la Charente, à Taillebourg. Des prélèvements encore plus en aval, au niveau de l'estuaire de la Charente, ont été réalisés par Munsch (1995) en février 1992. L'auteur fait état de concentrations en atrazine, simazine et DEA, au niveau de l'embouchure de la Charente, atteignant respectivement 0,06, 0,04 et 0,1 µg/l. Ces concentrations semblent augmenter significativement au printemps, lors des principales périodes d'épandage. En effet, Dupas (1996) en mai 1991, a montré des concentrations en atrazine, simazine, DEA et diuron respectivement de 0,27, 0,29, 0,19 et 0,1 µg/l à Tonnay-Charente. La présence de ces produits à des niveaux élevés dans les eaux de la Charente dès les périodes d'épandages, reflète à la fois leur utilisation massive sur le bassin versant, leur mobilité, et leur relative persistance sur les sols et dans les eaux. Ces trois caractéristiques leurs permettent de se retrouver rapidement loin de leur zone

d'épandage, et à des concentrations importantes dans les eaux où ils peuvent alors éventuellement agir sur des organismes initialement non ciblés (§ I.8. Evaluation des risques).

II.5.2. Nécessité de préciser l'état de contamination de la Charente

Les résultats précédents montrent que la Charente véhicule une grande variété d'herbicides, aux teneurs parfois élevées, et dont certains sont retrouvés jusqu'à l'estuaire. La présence du bassin de Marennes-Oléron au débouché de l'estuaire soulève donc une première question fondamentale : Avec quelle précision peut-on évaluer les apports polluants en provenance de la Charente ? Car on peut se demander quel est le risque lié à la présence de pesticides dans le bassin ? Il semble que le nombre d'analyses effectuées par les réseaux de mesure existants (4 par an)(GRAP, 2002), ainsi que les quelques études spécifiques (Munsch, 1995; Dupas, 1996a) réalisées sur la Charente sont trop peu nombreuses pour fournir une vision globale et actualisée de l'état de la Charente vis à vis de la contamination par les pesticides. De plus, les données recueillies jusqu'à présent fournissent seulement une vision instantanée des niveaux de présence des pesticides dans les eaux de la Charente. Dans ces conditions, ceci laisse craindre qu'à des périodes non échantillonnées, les concentrations puissent être encore plus élevées. Ou à l'inverse, les mesures réalisées jusqu'à présent pourraient donner une vision « amplifiée » de la contamination si les prélèvements ont été effectués après des pluies pendant les périodes d'épandages. Il devient donc indispensable de réaliser un suivi régulier, avec un pas de temps plus adapté à la variation du transfert des produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant de la Charente, et sur une période suffisamment longue, afin d'intégrer toute la diversité des événements hydrologiques possibles. Cette démarche permettrait d'améliorer la connaissance de l'évolution des niveaux de contamination du fleuve au cours du temps. En effet, il est important de connaître les concentrations instantanées de ces produits dans les eaux de la Charente afin de savoir si les seuils de qualité définis ne sont pas dépassés, en revanche ces concentrations ne permettent toujours pas de rendre compte de l'ampleur de la contamination en terme de quantité d'herbicide mise en jeu au cours du temps. Il est donc primordial d'associer aussi des mesures hydrométriques, afin de pouvoir déterminer des flux. Car ces derniers définissent les quantités de produits phytosanitaires apportées par un fleuve, et permettent véritablement de juger de l'ampleur de la contamination de celui-ci.

Plus le calcul des flux sera réalisé près de l'exutoire du fleuve, c'est-à-dire plus la surface de bassin versant prise en compte sera importante, plus on aura une vision réaliste des apports du fleuve. La détermination des flux «aval » est donc importante car c'est un moyen sûr pour comparer les apports de différents fleuves sur une même période de temps, et pour savoir dans quelles proportions chacun d'eux contribue à la contamination des eaux littorales. Dans le cas de la Charente, la détermination des flux aval est d'autant plus importante que l'ensemble de ses apports est susceptible de se déverser dans le bassin de Marennes-Oléron, et de venir perturber le fonctionnement naturel de cet écosystème fragile, qui soutient une importante activité économique conchylicole.

A l'heure actuelle sur la Charente, seuls des flux « amont » d'herbicides ont été évalués (Scribe *et al*, 1999), cependant, ils ont été calculés sur la base d'une fréquence

mensuelle de prélèvement, qui est loin d'être représentative des variations hydrologiques ou du transfert des pesticides. Cela permet seulement de préciser des ordres de grandeur, avec toutefois des marges d'erreurs considérables. Les flux annuels de triazines (atrazine, simazine, DEA, DIA) à Brives ont varié de 600 à 950 kg de 1993 à 1998 (figure 19). Ces flux sont composés de plus de 50 % de produits de dégradation (DEA, DIA), ce qui souligne l'intérêt majeur de suivre aussi les métabolites des pesticides si l'on veut obtenir un minimum de représentativité.

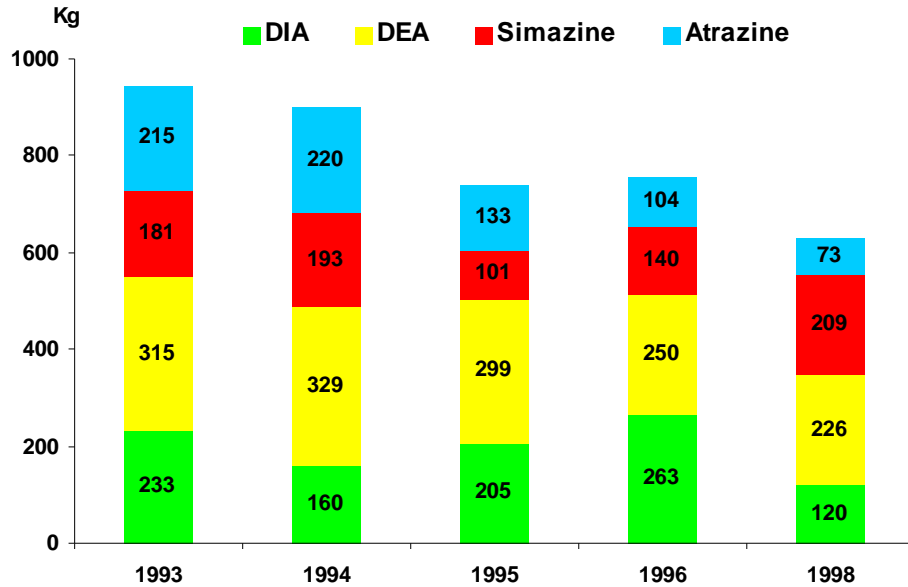


Figure 19 : Estimation des flux annuels d'atrazine, de simazine et leurs métabolites (DEA, DIA) à Brives sur Charente (Scribe, 1999)

III. LE BASSIN DE MARENNES-OLÉRON

Cette troisième partie a pour objectif de présenter succinctement la problématique phytosanitaire au niveau du bassin de Marennes-Oléron. Elle débute par la présentation du bassin conchylicole, ses caractéristiques générales, morphologiques, socio-économiques, avec un rappel de zootechnie ostréicole (§ III.1.). La problématique liée à l'apport d'eau douce dans le bassin sera ensuite rappelée brièvement (§ III.2.), avant de décrire dans une troisième partie le phénomène de mortalité estivale des huîtres qui frappe périodiquement le bassin. Les nombreuses causes possibles de ce problème seront décrites (§ III.3.). Parmi elles, la présence de produits phytosanitaires dans les eaux du bassin suscite beaucoup d'interrogations (§ III.4.). Ces produits peuvent-ils avoir un quelconque impact sur ces phénomènes ? La réponse n'est, à l'heure actuelle pas connue, aussi, la poursuite des recherches est donc une nécessité. Les objectifs de ce travail seront donc rappelés, à savoir, préciser le rôle des herbicides lors de tels événements grâce notamment à une meilleure connaissance des apports, de leurs variations et de la dynamique des pesticides dans le bassin de Marennes-Oléron.

III.1. Présentation du bassin de Marennes-Oléron

III.1.1. Localisation, caractéristiques morphologiques et socio-économiques

Le bassin de Marennes-Oléron s'étend sur une surface d'environ 190 km². Il est défini comme une zone fermée à l'ouest par le pertuis de Maumusson, délimitée au nord par une ligne travée depuis le Douhet (île d'Oléron), passant par Fort Boyard, jusqu'au milieu de l'estuaire de la Charente, au niveau de Port des Barques. Le bassin est limité au sud par le pont de la Seudre.

Le bassin de Marennes-Oléron est bordé par la zone humide des marais de Moëze-Brouage à l'Est, l'île d'Oléron à l'Ouest et l'île d'Aix au Nord. Les échanges avec l'océan Atlantique ouvert se font au Nord, par l'intermédiaire d'une large ouverture entre les îles d'Aix et d'Oléron (le Pertuis d'Antioche), et au Sud par une communication plus étroite, entre l'île d'Oléron et la presqu'île d'Arvert (le Pertuis de Maumusson) (figure 20).

La baie de Marennes-Oléron est une baie macrotidale (4 mètres de marnage* en moyenne, 6,5 mètres par marées de vives-eaux) couverte et découverte deux fois par jour (cycle exact de 24h50). Les zones les plus profondes du bassin se situent au niveau de Fort Boyard (-15 mètres à marée basse) et descendent en pente douce vers la fosse du pertuis d'Antioche (-35 mètres)(figure 21). A marée basse, le bassin est parcouru par un chenal central, le Coureau d'Oléron, d'environ cinq mètres de profondeur et situé entre de larges zones d'estran, appelées vasières. Sa surface d'estran peut atteindre 108 Km² (aux basses mers de vives-eaux), ce qui lui donne, avec 57% de surface découverte à marée basse, une situation exceptionnellement favorable pour l'ostréiculture (Ifremer *et al*, 2000).

* Marnage : différence entre le niveau de haute et de basse mer, lié au battement des marées

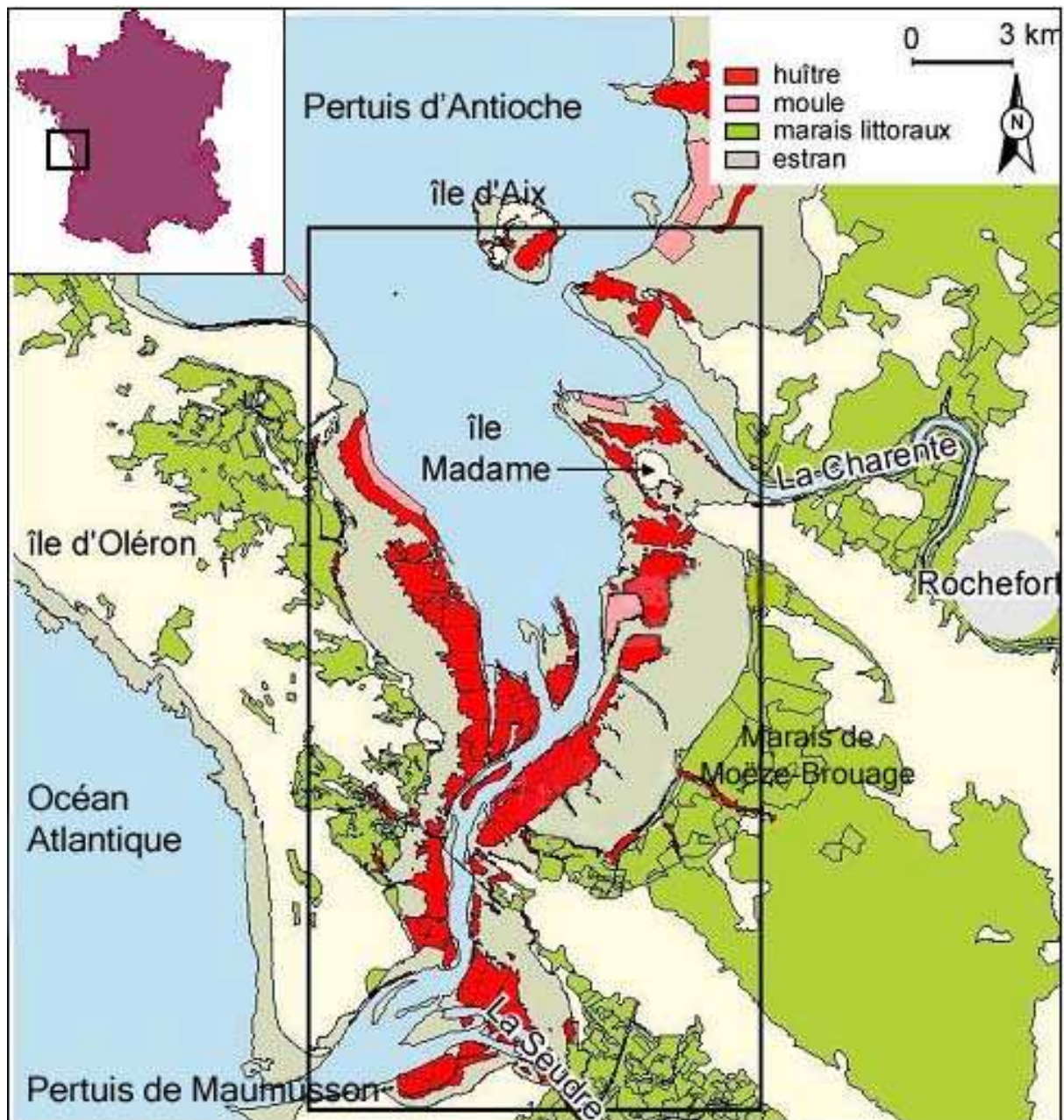


Figure 20 : Le bassin de Marennes-Oléron à marée basse (encadré) : situation géographique, localisation des zones conchylicoles, des vasières et des marais littoraux

La conchyliculture est l'activité principale de Charente-Maritime. Les deux tiers du bassin de Marennes-Oléron sont utilisés par l'ostréiculture. C'est le premier bassin ostréicole européen, qui représente aussi à lui seul, 26% de la production nationale en 1994 soit une production annuelle de 30 000 à 40 000 tonnes d'huîtres *Crassostrea gigas* (l'huître Japonaise). 45% des huîtres creuses françaises y sont commercialisées et plus de 115 000 tonnes d'huîtres y sont stockées annuellement (Soletchnik *et al*, 1998). Il représente aussi près du quart de la production française mytilicole (3 600 tonnes). La seule activité ostréicole de ce bassin génère environ 9 000 emplois directs, et 3 000 emplois saisonniers (Hydro-m, 2002).

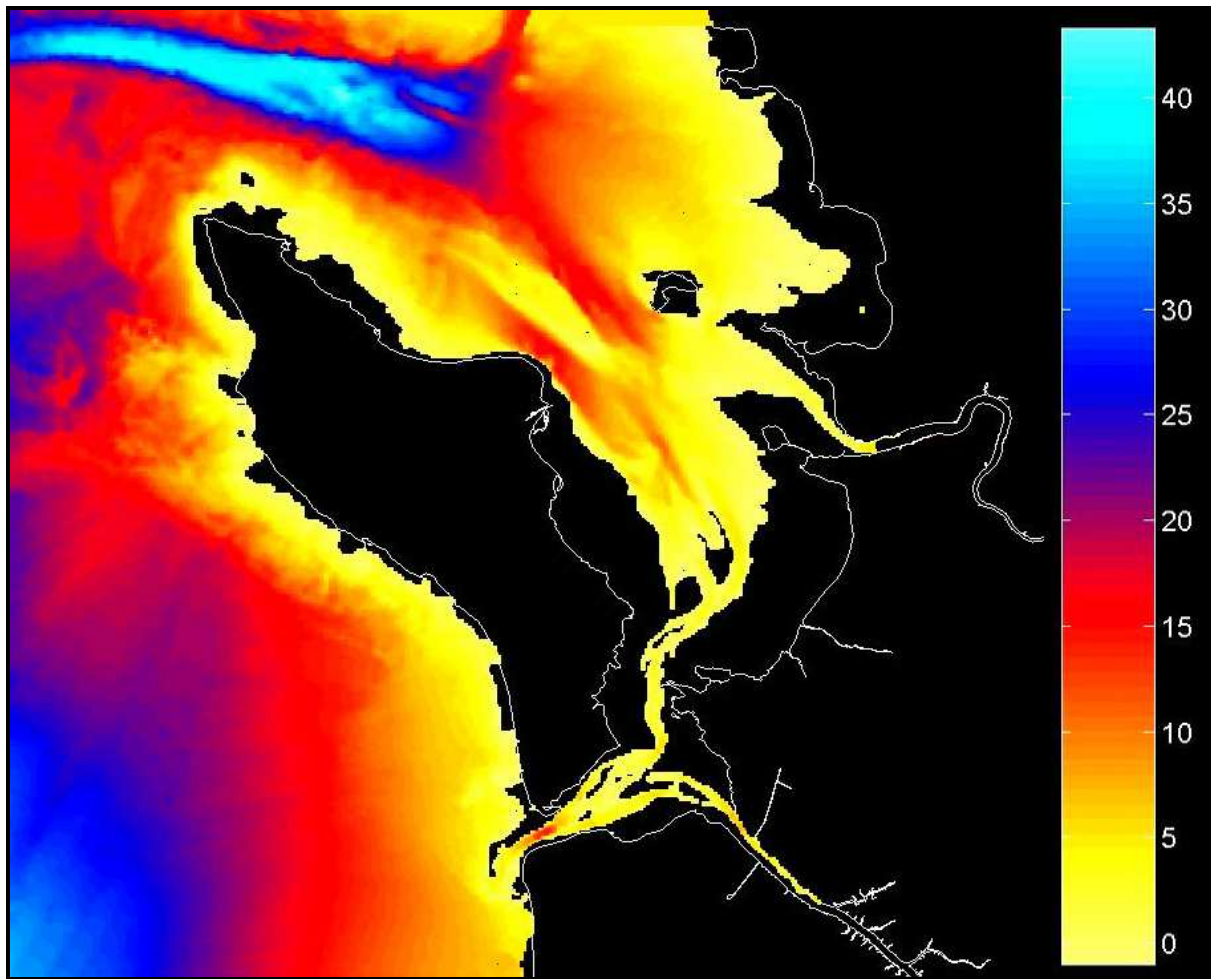


Figure 21 : Bathymétrie du bassin de Marennes-Oléron, Source Ifremer.
(échelle en mètres, 0 = 0CM = zéro des cartes marines, 5 = -5 m par rapport au 0CM etc)

III.1.2. Apports en eau douce et hydrodynamisme du bassin

L'apport en eau douce au bassin provient essentiellement de deux fleuves, la Charente au Nord (débit moyen de $31 \text{ m}^3/\text{s}$, débit de crue de $400 \text{ m}^3/\text{s}$), et la Seudre au Sud (débit moyen de $1 \text{ m}^3/\text{s}$, et débit moyen de crue de $7,5 \text{ m}^3/\text{s}$) (Source : banque hydro, synthèse données de 1970 à 1996, MEDD *et al*, 2002), ainsi que de quelques canaux (chenal de Mérignac, chenal de Brouage) drainant les marais littoraux de Moëze-Brouage. Ces derniers sont gérés par un système de vannes qui ne sont ouvertes que lors des crues, pour évacuer l'excédent d'eau (les débits pouvant atteindre $4,4 \text{ m}^3/\text{s}$ à ce moment là pour le chenal de Brouage qui constitue le principal exutoire (Vanhoutte-Brunier, 2001)). Si on écarte les apports des canaux qui ne sont qu'intermittents, l'apport en eau par la Seudre est donc presque négligeable en comparaison des apports de la Charente, toutefois, cette composante peut interagir localement au Sud (effet de proximité) et semble donc indissociable du fonctionnement général du bassin de Marennes-Oléron. La Seudre prend sa source dans le département de la Charente Maritime près de St Genis de Saintonge et se jette entre La Tremblade et Marennes, au Sud du bassin de Marennes-Oléron, après un parcours de 65 kilomètres. Son bassin versant s'étend sur 800 km^2 environ. Sa partie estuarienne a une longueur d'une vingtaine de km (jusqu'à l'écluse de Riberou à

Saujon) et une largeur de 1 à 2 km. Le débit de la Seudre varie de quelques dizaines de m^3/s en crue à un débit nul en août et septembre. Son débit moyen est voisin de $1 m^3/s$. En été, l'estuaire de la Seudre est un bras de mer complètement salé ; En effet, son régime hydrologique est assez particulier, l'essentiel des réserves étant utilisées pour l'irrigation estivale, et exportées en hiver pour l'alimentation de marais drainés, propices à l'agriculture. A cette utilisation rajoutons le fait qu'une partie importante des eaux de la Seudre sort du bassin versant pour resurgir près de la Gironde (« Fontaines Bleues »). En conséquence, ses apports au bassin restent faibles.

Le déséquilibre entre les apports en eau douce de la Charente et les autres sources induit généralement un gradient de salinité Nord-Sud dans le bassin. Celui-ci est donc soumis à de fortes variations de salinité (de 15 à 36 à Port des Barques), en fonction du débit de la Charente, de la Seudre et des apports des canaux littoraux. Toutefois, il peut également recevoir les eaux des panaches de la Gironde (jusqu'à une composante de 5 à 10 %) et de la Loire (quelques %), qui pénètrent par le pertuis d'Antioche (Dechambenoy *et al*, 1977; Lazure et Jegou, 1998; Ifremer *et al*, 2000), au Nord du bassin de Marennes-Oléron, et dans une moindre mesure, par la pertuis de Maumusson, au Sud (uniquement pour la Gironde)(figure 22).

La contribution annuelle en eau douce de la Charente et de la Seudre est estimée à 3 milliards de m^3 , ce qui représente environ $1/150^{\text{ème}}$ à $1/200^{\text{ème}}$ des masses d'eau océaniques transitant chaque année dans le bassin. La circulation de ces différentes masses d'eau dans le bassin a été étudiée par le LCHF (Laboratoire central d'hydraulique de France, 1975) qui a montré une circulation résiduelle du Nord vers le Sud, et estimé des temps de résidence (figure 22). Ceux-ci ont été précisés par Bacher en 1993 qui a montré des différences notables en fonction des cycles de marées avec un temps de résidence moyen des eaux dans le bassin entre 5 à 14 jours.

La turbidité des eaux du bassin de Marennes-Oléron est très variable tout au long de l'année. Pour les zones situées sous l'influence directe des eaux de la Charente, les fortes valeurs de turbidité sont liées aux crues. En effet, lors des forts débits, le bouchon vaseux est « expulsé » ce qui peut entraîner jusqu'à 8 g/l de matières en suspension dans les eaux de la partie Nord du bassin. Ailleurs, les valeurs fluctuent entre 20 et 200 mg/l, ce qui est relativement élevé et peut être expliqué par les forts courants de marée qui maintiennent en suspension une importante charge sestonique, rarement inférieure à 50 mg/l (Sornin *et al*, 1986).

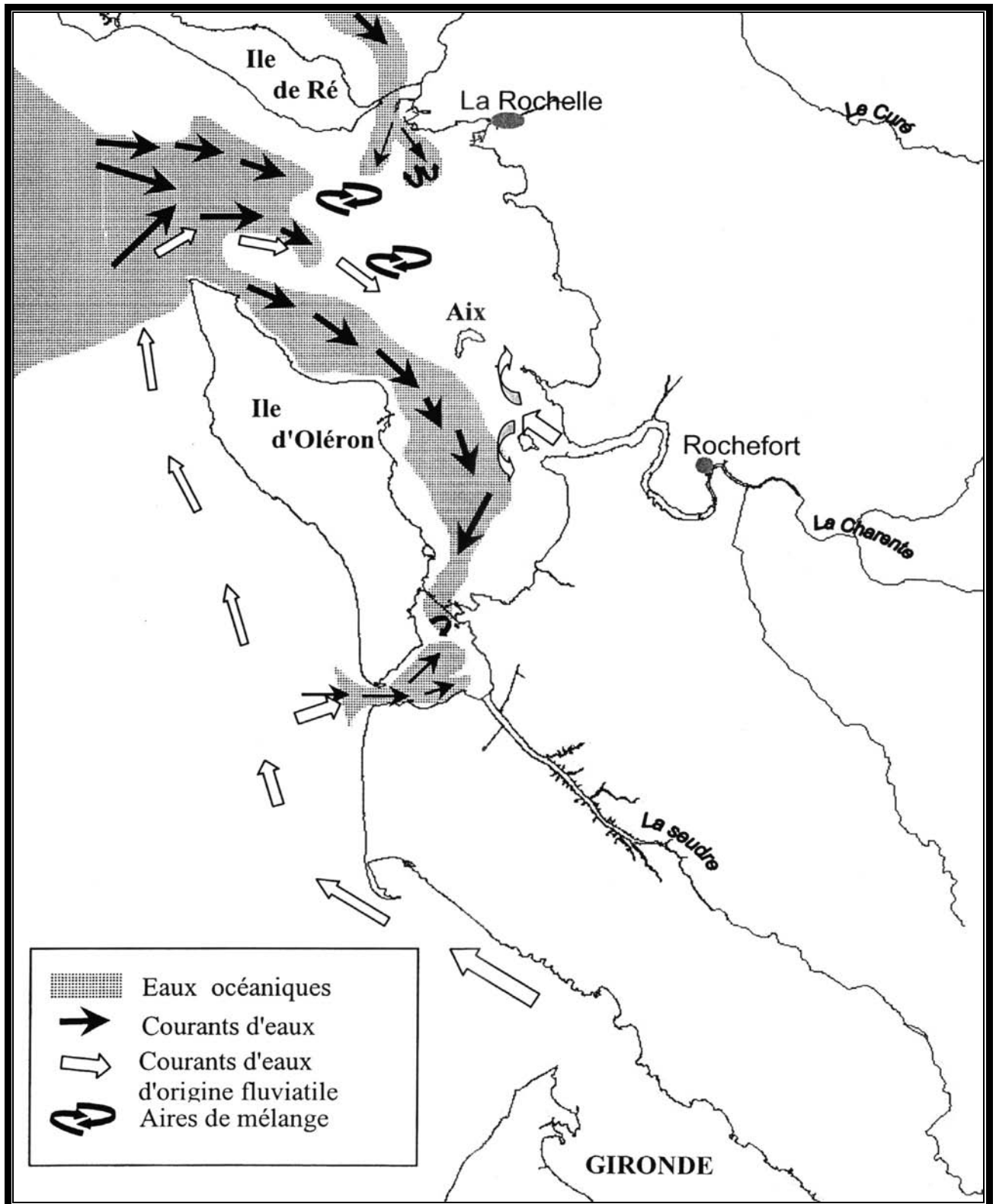


Figure 22 : Circulation des masses d'eau au niveau du bassin de Marennes-Oléron

III.1.3. Capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron

III.1.3.1. Réseau Alimentaire

La chaîne trophique du bassin de Marennes-Oléron est constituée des compartiments classiques suivants (Pigeot, 2001) :

- ✧ Les producteurs primaires : ils utilisent des nutriments et la lumière pour se développer grâce à la photosynthèse. Ils sont constitués à la fois de microphytes (comme le phytoplancton...) et de macrophytes (algues marines et phanérogames dont la zostère).

- ✧ Les consommateurs primaires : ils sont constitués d'herbivores (ce sont essentiellement des mollusques gastéropodes mangeurs de macrophytes comme la Patelle), de microphages subdivisés en suspensivores (principalement les mollusques bivalves, huîtres et moules), suspensivores/dépositivores (mollusques bivalves de vase comme la Telline...) et dépositivores/limivores (annélides, mollusques, crustacés et échinodermes).

- ✧ Les consommateurs secondaires : ils sont formés des carnivores (dont la famille des cnidaires comme l'anémone, certaines familles d'annélides, de mollusques gastéropodes comme le Bigorneau perceur, redoutable prédateur de l'huître, de crustacés décapodes comme les crabes, d'échinodermes comme l'astérie qui se nourrit indépendamment d'huîtres et de moules, ou de poissons comme le gobie, la plie, la sole, ou l'anguille), des omnivores (certains échinodermes ou annélides peuvent se nourrir indépendamment d'aliments d'origine végétale ou animale) et des détritivores (qui se nourrissent de chairs mortes, comme certains annélides ou mollusques gastéropodes, certains crabes pratiquent aussi souvent la nécrophagie).

Le réseau alimentaire du bassin de Marennes-Oléron est donc constitué de multiples espèces, toutefois, nous ne développeront dans ce chapitre que le volet des producteurs primaires et notamment des microphytes (phytoplancton et microphytobenthos) qui représentent véritablement la base de l'alimentation des coquillages filtreurs (huîtres et moules).

III.1.3.2. Le phytoplancton

Le phytoplancton est constitué de microalgues pélagiques qui sont essentiellement représentées dans le bassin de Marennes-Oléron par des diatomées et quelques dinoflagellées (Leborgne-David, 1973). Des blooms phytoplanctoniques ont lieu généralement en fin d'hiver ou au printemps et sont à corréler plus particulièrement avec les crues de la Charente. Ce phytoplancton représente une source trophique intéressante pour les consommateurs microphages quand son taux dépasse au moins 1 µg/l d'eau de mer, ce qui n'est pas toujours le cas dans le bassin compte tenu de la forte turbidité des eaux qui freine son développement. Le faible temps de résidence des eaux dans le bassin associé à la forte turbidité causée par les remises en suspension locales des estrans vaseux ne permettent pas une production phytoplanctonique élevée

contrairement à la forte production phytobenthique des vasières intertidales (Pigeot, 2001).

III.1.3.3. Le microphytobenthos

Comme le phytoplancton, le microphytobenthos du bassin de Marennes-Oléron est constitué d'un ensemble de microalgues benthiques où dominent les diatomées pennées, associées à quelques dinoflagellées. Ces diatomées présentent la particularité de migrer à la surface du sédiment à marée basse, où elles développent une activité photosynthétique qui est maximale lorsque l'étale de basse mer coïncide avec le soleil au zénith. A la faveur du flot, une partie du microphytobenthos est remise en suspension, et les courants de marée exportent alors 30 à 90 % de la production vers le compartiment phytoplanctonique (Pigeot, 2001).

Les huîtres peuvent donc consommer l'ensemble de cette matière organique qu'elle soit d'origine phytoplanctonique, microphytobenthique, ou détritique d'eau douce (en effet, la Charente et la Seudre peuvent également apporter de la matière organique particulière sous forme de phéopigments, constitués de chlorophylles dégradées provenant pour l'essentiel de microalgues moribondes d'eau douce ou d'eau saumâtre).

III.1.3.4. Rôle de la Charente dans la capacité trophique du bassin

Phytoplancton et microphytobenthos ont donc besoin pour se développer de lumière et de nutriments (photosynthèse) dans un rapport bien défini, le rapport de Redfield (1934). Ce rapport correspond à la proportion molaire C/N/P/Si suivante : 106/16/1/16. Ainsi, dans les eaux du bassin de Marennes-Oléron, la rareté de certains nutriments peut constituer une barrière à la production de phytoplancton. En revanche, le microphytobenthos qui se développe sur les vasières, bénéficie pleinement de la régénération benthique de la matière organique, qui peut-être une source importante de nutriments (Vouvé, 2000). Dans la colonne d'eau en revanche, l'azote est depuis longtemps considéré comme l'élément limitant (Héral, 1991; Ravail-Legrand, 1993), même si depuis quelques années, ce rôle a été tenu à plusieurs reprises par le phosphore (Soletchnik *et al*, 1999), ce qui peut influencer de plus en plus la production phytoplanctonique tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif.

Le risque d'eutrophisation dans le bassin est faible, car l'hydrodynamisme régi par la marée, est fort et provoque des dilutions importantes. En outre, le temps de résidence des masses d'eau est assez court. De plus, la forte biomasse de mollusques cultivés (100 000 tonnes d'huîtres, 3 600 tonnes de moules) et de mollusques sauvages (15 000 tonnes) fonctionne comme un vrai « filtre biologique » qui réduit considérablement le risque d'eutrophisation du bassin de Marennes-Oléron : ainsi, chaque jour, plus de 800 millions de m³ d'eau sont filtrés, ce qui est du même ordre de grandeur que le volume d'eau de mer oscillant à chaque marée de vives eaux dans le bassin.

Ainsi, de par ses caractéristiques morphologiques, sa dynamique (courants, clapot, houle) et sa biomasse variée caractéristique de zones estuariennes (Leborgne-David, 1973), le bassin de Marennes-Oléron possède des eaux peu soumises à l'eutrophisation, caractérisées par d'importants mouvements de matériaux fins qui les rendent souvent très turbides (Bassoullet *et al*, 2000) et limitent leur productivité.

Avec un flux continu d'éléments nutritifs (nitrates, phosphates et silicates), de composés dissous, de particules minérales et organiques, la Charente est à l'origine d'une importante production de phytoplancton. Des tests de fertilité potentielle de la biomasse phytoplanctonique, réalisés par Ravail-Legrand (1993), montrent que la zone de production maximale est superposable au panache de dilution des eaux de la Charente. Le bouchon vaseux de l'estuaire ne constitue pas la zone la plus productive en raison de la forte turbidité des eaux, qui entrave la pénétration de la lumière (Ravail-Legrand, 1993). En revanche, l'estuaire externe, c'est-à-dire à l'ouest de l'île d'Aix, bénéficie d'eaux suffisamment transparentes pour être réellement profitables à la production primaire. Dans cette zone, l'inversion des courants de marée crée un tourbillon, où le temps de résidence des eaux est suffisamment long pour permettre une importante production phytoplanctonique (Ravail-Legrand, 1993). Grâce au courant résiduel, elle est ensuite transportée vers le sud du bassin où elle rencontre des turbidités plus élevées ne permettant plus son développement. Ainsi, toute addition de nutriments apportés par l'eau de la Charente, entraîne une production accrue de plancton, permettant de soutenir la croissance des huîtres dans tout le bassin. Cela est particulièrement important car d'après Soletchnik *et al* (1998), la charge en huîtres est plus importante dans le sud du bassin, avec environ $360 \text{ kg} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^{-3}$, que dans le nord, avec $145 \text{ kg} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^{-3}$. Ces huîtres exploitent largement la ressource trophique de l'écosystème (phytoplancton et microphytobenthos), en effet, elles peuvent filtrer en trois jours l'ensemble du volume d'eau du bassin (Héral, 1989). De plus, l'analyse des tendances pluriannuelles indique que la température de l'eau est montée de $1,5^\circ\text{C}$ en 18 ans (Soletchnik *et al*, 1998), ce qui a pour conséquences un effort de filtration de 4 % plus important pour les huîtres (Bougrier *et al*, 1995). Cette pression environnementale supplémentaire, associée à un cheptel de coquillages en élevage et sauvage déjà important (115'000 tonnes) et en constante augmentation, indique que la capacité trophique du bassin se réduit.

La production induite par les apports d'eau douce de la Charente est donc véritablement essentielle à la pérennité de l'écosystème de Marennes-Oléron. Une aquaculture durable passe par une gestion raisonnée des cheptels, de la ressource trophique du bassin et donc par une pérennisation des apports en eau douce de la Charente.

III.1.4. Rappel de zootechnie ostréicole

En été, après la reproduction naturelle des huîtres dans le milieu, les jeunes larves pélagiques se nourrissent pendant une vingtaine de jours avant d'atteindre une taille approximative de $300 \mu\text{m}$. Elles recherchent alors un support pour se fixer, c'est le stade du naissain. Le captage du naissain sur tuiles chaulées, pieux d'ardoises, lamelles, coupelles ou tubes plastiques, est une activité majeure sur le bassin, qui représente environ 50% du naissain français (Thomas *et al*, 1999; Masson, 2000). Les huîtres sont ensuite cultivées à plat, à même le sol, ou en surélevé, en casiers ou en poches, afin d'atteindre leur taille marchande. Parfois elles se développent sur des rochers et constituent ainsi des gisements naturels (on estime également la production d'huîtres sauvages à 15'000 tonnes). Sur le bassin de Marennes-Oléron (et comme l'exige le règlement de la marque commerciale) le dernier stade d'élevage des huîtres

avant commercialisation, se fait dans les claires : c'est l'affinage. L'affinage est une spécialité de Marennes-Oléron et plusieurs régions ostréicoles y transfèrent leur production. On le pratique sur d'anciens marais salants, les claires, dans lesquelles les mollusques constituent leurs réserves nutritives avant le jeûne hivernal. Les claires sont des bassins creusés dans des sols argileux naturellement imperméables, de faible profondeur et séparés par des talus. Elles sont alimentées en eau de mer par un réseau de chenaux afin de maintenir un certain niveau d'eau pour le développement du plancton et notamment d'une algue microscopique au pigment bleu (*Haslea ostrearia*), très consommée par les huîtres. Ce pigment associé au jaune de la chair donne une coloration verte, signe incontestable du passage en claire. L'affinage améliore donc les qualités gustatives du produit. Deux appellations bien connues sont alors définies : les huîtres « Fines de claire », affinées en claires à raison d'une immersion pendant une durée minimale d'un mois avec une densité maximale de 20 huîtres par mètre carré, et les huîtres « Spéciales de claire », également affinées en claire à raison d'une immersion d'une durée minimale de deux mois, avec une densité de 10 individus par mètre carré (AFNOR, 1985).

III.2. Problématique liée à l'apport d'eau douce

L'apport d'eau douce au bassin de Marennes-Oléron peut entraîner deux problèmes importants vis à vis de la conchyliculture. Le premier se produit généralement à l'automne et concerne la gestion de l'eau dans les marais salés et le second à lieu en période estivale, et concerne plus particulièrement l'apport trophique au bassin.

III.2.1. Problématique automnale : gestion de l'eau dans les marais salés

La gestion automnale de l'eau douce dans les marais salés est un véritable problème dans la région.

En effet, l'affinage nécessite que les claires soient alimentées en eau de mer de bonne qualité, exempte de pollutions, et de salinité convenable (sans variations brusques). L'alimentation en eau des établissements d'expédition obéit aux mêmes règles : elle se fait par marée de coefficient supérieur ou égal à 80, pendant une période allant de deux heures avant la pleine mer et jusqu'à une heure après. Il faut bien sûr éviter l'intrusion d'eau douce dans le système à ce moment là, afin d'échapper aux pollutions et au choc osmotique, mortel pour les huîtres. La période critique pour cette activité se situe d'octobre à décembre, les huîtres étant ramenées de l'estran ou des zones profondes vers le marais salé et les établissements. A ce moment là, toute la récolte de l'année est en claire, sans possibilité de la déplacer en cas de problème.

Les marais du littoral Charentais (comme par exemple celui de Moëze-Brouage) ont une organisation particulière. Ils sont composés de deux zones bien distinctes, le marais doux et le marais salé. Ils sont parcourus par un enchevêtrement de canaux et de fossés équipés de vannes martellières, alimentés en eau douce par la Charente, l'Arnoult et la Seudre, et servant à l'origine de barrières naturelles pour l'élevage extensif bovin et ovin. Or, depuis quelques années, les marais doux ont été convertis à la culture intensive de blé, de maïs, de tournesol ou de colza. Les canaux sont alors utilisés en été pour l'alimentation en eau d'irrigation et pour éviter les remontées d'eau salées, et en hiver pour évacuer les excédents d'eau douce. Le marais salé, en aval du

marais doux, borde le bassin de Marennes-Oléron et accueille la majorité des établissements conchylicoles et des claires ostréicoles. Ces dernières bénéficient d'un réseau de canaux vannés permettant leur remplissage en eau salée lors des pleines mers.

Lorsque les fleuves (Charente, Seudre) sont en crue (en raison des pluies d'automne ou d'hiver), il faut impérativement évacuer l'eau vers la mer, faute de quoi certains quartiers ou certaines agglomérations peuvent être inondés (la sauvegarde des habitants et des habitations étant évidemment une priorité). Les écluses situées sur les deux fleuves sont alors ouvertes, de même que les vannes des marais doux littoraux afin d'éviter la submersion des terres agricoles cultivées (Anras, 1997), ce qui constitue une deuxième priorité pour les agriculteurs. L'arrivée d'eau douce de l'amont entraîne une baisse significative de salinité au niveau du marais salé qui empêche d'alimenter le système hydraulique ostréicole en eau salée.

Dans certains cas (marais doux de Saint-Augustin et zone ostréicole de Chaillevette), il n'y a que très peu de possibilités pour les conchyliculteurs d'échapper à cette baisse de salinité : on assiste à des mortalités d'huîtres dans les claires (jusqu'à 20 %), parfois dans les établissements, jusque sur les chaînes de conditionnement.

Le conflit entre agriculteurs et conchyliculteurs tous en situation économique déjà difficile, peut tourner au trouble à l'ordre public, obligeant l'administration à intervenir pour éviter les désordres, gérer le conflit, obliger à la concertation, et même arbitrer entre les deux professions.

Afin de fournir aux partenaires (et notamment à l'administration) des indications sur l'état du milieu qui ne prêtent pas à la critique ou à la polémique, l'Ifremer réalise à chaque automne pluvieux, un suivi de salinité sur trois points de la Seudre, (zone particulièrement sensible à ce phénomène) dont les résultats sont communiqués en temps réel aux différents acteurs. La gestion des crises passe évidemment par une bonne circulation de l'information entre les acteurs : dates, heures et durée d'ouverture des vannes et des écluses, informations environnementales (pluviométrie, salinité des chenaux...). Outre la sensibilisation des deux professions, les mesures effectuées ont permis de recommander un projet de pompage en profondeur dans la Seudre, pour alimenter une ou plusieurs réserves collectives d'eau salée. Malgré cela, les tensions liées à cette problématique sont toujours présentes, notamment dans la partie Nord du bassin, en raison de la difficulté de trouver une solution à la dessalure naturelle importante généralement causée par la Charente à cette période sur le bord des marais de Moëze-Brouage.

III.2.2. Problématique estivale : apport trophique au bassin

Environ 90 % des apports d'eau douce au bassin de Marennes-Oléron sont représentés par les débits de la Charente. En été, ce pourcentage est encore plus élevé car les apports de la Seudre et de la Gironde sont nuls, et les marais littoraux sont alors consommateurs d'eau douce plutôt qu'exportateurs (Thomas *et al*, 1999). C'est en cette période estivale que les apports d'eau douce par la Charente sont véritablement essentiels au bassin de Marennes-Oléron, bien qu'ils soient aussi très faibles (c'est la période d'étiage).

En effet, ils permettent de soutenir la demande trophique. Les huîtres présentes dans le bassin perdent environ 60 % de leur poids pendant la ponte, de Juin à Juillet, et ont

alors besoin de nourriture pour reconstituer leurs réserves. De plus, la survie des jeunes larves d'huîtres pélagiques, très fragiles à ce stade de développement, dépend directement d'une combinaison des facteurs température et salinité : le développement optimal nécessitant une dessalure significative des eaux marines (seulement 25 de salinité, ce qui signifie un certain apport d'eau douce et donc de nutriments, nécessaires à la croissance des larves) et une température de 20-21°C (Brown et Hartwick, 1988; Héral, 1989). Ainsi, le fonctionnement de l'écosystème conchylicole du bassin de Marennes-Oléron est sous le contrôle direct des apports de la Charente. Par exemple, il a été mis en évidence que les sécheresses des années 1990-1991 ont provoqué une baisse des flux de nitrates de la Charente de 600 tonnes/an et en année moyenne de 200 tonnes/an. Cette baisse a été associée à une baisse de croissance des huîtres de 20 % pour les années considérées alors que les stocks d'huîtres cultivées n'avaient pas augmenté.

En été, l'eau douce en provenance du bassin versant, de part la légère dessalure et les nutriments qu'elle apporte, est véritablement indispensable pour la reproduction et la croissance des huîtres (Thomas *et al*, 1999). En revanche, en automne lors des crues, elle devient généralement un problème et peut-être une cause de mortalité des huîtres dans les claires. Au delà du problème de salinité des eaux, il est nécessaire de rappeler que dans un cas comme dans l'autre, la bonne santé des huîtres adultes, ou à l'état larvaire implique une qualité irréprochable des eaux en provenance du bassin versant.

III.3. Mortalités estivales d'huîtres dans le bassin

Le bassin de Marennes-Oléron, comme plusieurs autres sites ostréicoles français (Pen Bé en Bretagne, le bassin d'Arcachon en Gironde) ou étrangers (Japon, Etats Unis) est le siège, depuis le début des années 80, de mortalités estivales d'huîtres qui surviennent de façon chronique (avec des taux d'environ 15%) ou à l'occasion de crises importantes (mai 1988, juin 1993) pouvant décimer jusqu'à 30 % du cheptel. Ces mortalités constituent un véritable frein économique à l'activité conchylicole qui voit la productivité du bassin diminuer à chaque épisode de mortalité. Des recherches sont menées afin de cibler les causes de ces épisodes tragiques : si certaines mortalités sont identifiées comme étant d'origine pathogène (Beattie *et al*, 1980; Farley, 1992), ou liés à des événements climatiques exceptionnels (Mackin, 1961), à l'heure actuelle, l'origine exacte de la plupart de ces épisodes reste encore inconnue. Des tests relatifs à la qualité des eaux impliquant une toxicité naturelle phytoplanctonique ou d'origine anthropique ont toujours été négatifs. Plusieurs auteurs rapportent qu'au delà de 20°C, la respiration de l'huître *Crassostrea gigas* entraîne une dépense énergétique qui augmente avec la température. Des températures élevées peuvent donc occasionner un véritable stress pour l'huître, qui doit dépenser une importante quantité d'énergie pour sa respiration et donc sa survie. Soletchnik *et al* (1999) indique que la température élevée est bien en relation avec la saisonnalité de la mortalité de *Crassostrea gigas* mais que ce facteur ne peut être évoqué comme unique cause des épisodes de mortalité. Des effets « seuils » ou « synergiques » sont sans doute à rechercher entre plusieurs facteurs. De nombreuses équipes étudient la variation des paramètres physiologiques de l'huître lors des événements de mortalité estivale. En effet, l'activité

de gamétogénèse (fabrication des cellules sexuelles) chez l'huître creuse *Crassostrea gigas* débute au printemps, et s'accompagne d'une accumulation de glucides (glycogène), qui seront ensuite transformés en lipides de réserve pour les gamètes lors de la dernière phase de maturation, avant la ponte. Selon les conditions du milieu, la maturité sexuelle atteint son maximum entre mai et juillet. Les huîtres sont alors dans une phase « instable » où elles vont être sensibles aux stimuli propres à déclencher le frai (température, pression), qui survient généralement un à deux mois plus tard, entre juillet et août. Durant cette période de transition, où les réserves de glycogène chutent, le stress physiologique issu d'un état de maturation sexuelle avancé, et d'une température élevée est souvent évoqué pour expliquer les mortalités d'huîtres (Perdue *et al.*, 1981). En effet, les taux de mortalité sont généralement plus élevés à la fois aux périodes de maturation sexuelle avancée, mais aussi, après la ponte, c'est-à-dire lorsque les réserves en glycogène diminuent ou sont au plus bas (Bayne, 1998). Cela confirme la relation entre mortalité estivale et catabolisme du glycogène qui entraîne une certaine fragilité de l'huître en période printanière et estivale (Soletchnik *et al.*, 1999). De ce fait, les élevages à plat sont généralement plus touchés que ceux sur table par ces phénomènes de mortalité estivale, car ces derniers accumulent des réserves plus importantes. Toutefois, les variations des taux de mortalités d'une année sur l'autre pour des conditions climatiques et physiologiques quasi-semblables laissent penser que d'autres facteurs doivent aussi avoir une influence. Parmi ceux-ci, la limitation de la capacité trophique du bassin est aussi avancée comme cause possible. La diminution de la ressource trophique disponible et l'augmentation du cheptel en élevage pourrait entraîner une diminution des réserves glucidiques emmagasinées par les huîtres, les rendant plus fragiles lors de la gamétogénèse. Une modélisation des capacités trophiques du bassin a été mise en relation avec des chutes de production, notamment dans la partie sud du bassin, mais en aucun cas ces modèles n'ont permis d'expliquer les mortalités chroniques observées (Héral, 1991). La réduction de la capacité trophique du bassin est certes réelle, toutefois, elle doit être retenue davantage comme un phénomène aggravant plutôt que déclencheur des mortalités estivales. De ce fait, la présence d'herbicides dans les eaux du bassin de Marennes-Oléron, apportés principalement par la Charente, est donc véritablement problématique. En effet, ces molécules peuvent avoir un impact sur la ressource trophique en limitant ou pire en stoppant le développement de certaines espèces phytoplanctoniques (Arzul et Durand, 1999), ce qui pourrait avoir un impact direct sur l'alimentation des bivalves, notamment sur la quantité de glucides emmagasinés par les huîtres et donc indirectement sur les épisodes de mortalité estivale.

La faiblesse des larves d'huîtres et des individus adultes pendant et après la gamétogénèse, fait qu'ils sont alors physiologiquement plus sensibles et réceptifs aux perturbations du milieu qui les entoure, à la fois en terme de paramètres physiques (notamment la température) et de niveaux trophiques. Aussi, la présence de polluants dans les eaux à ce stade de leur évolution pourrait être l'une des causes (ou facteur aggravant) des mortalités estivales d'huîtres ou de la faiblesse du captage du naissain observés certaines années dans le bassin de Marennes-Oléron. Un rappel des études réalisées concernant la contamination des eaux du bassin de Marennes-Oléron et la localisation des différentes sources d'apports est donc nécessaire.

III.4. Mise en évidence de la présence de contaminants dans les eaux du bassin de Marennes-Oléron

La plupart des contaminants présents au niveau des eaux littorales sont d'origine anthropique, et sont amenés jusqu'au bassin de Marennes-Oléron par les différents cours d'eau qui s'y jettent.

La présence d'une contamination bactérienne des eaux du bassin de Marennes-Oléron est suivie dans le cadre du Réseau Microbiologie (REMI) opéré par l'Ifremer.

La présence de certains contaminants chimiques dans le bassin est suivie dans le cadre du Réseau National d'Observation (RNO, -Matière Vivante-), mis en place et opéré par l'Ifremer depuis 1974. Les analyses sont réalisées sur des huîtres en élevage dans le bassin. Celles-ci sont utilisées comme organismes bio-indicateurs de la pollution des eaux dans lesquelles elles grandissent en raison de leur capacité à filtrer de grands volumes d'eau de mer et à accumuler certains types de polluants qui s'y trouvent. On fait alors l'hypothèse, que laissées suffisamment longtemps dans une eau, les huîtres intègrent un niveau de contamination qui est le reflet de la contamination du milieu.

III.4.1. Contamination bactérienne

Au niveau microbiologique, le bassin de Marennes-Oléron est classé en zone A, ce qui signifie que la bonne qualité bactériologique de ces coquillages est assurée tout au long de l'année, permettant la commercialisation directe sans passage en bassin d'affinage. De plus, la totalité des eaux portuaires situées autour du bassin de Marennes-Oléron sont d'excellente qualité bactériologique puisque les résultats des comptages réalisés par la DDE et la DDASS sont toujours inférieurs à 10 coliformes fécaux pour 100 ml d'eau. Saujon, sur la Seudre est le seul point médiocre traduisant des apports domestiques chroniques (Ifremer, 2000).

III.4.2. Contamination chimique métallique

Au niveau des contaminants métalliques, le bassin de Marennes-Oléron est caractérisé par une qualité de coquillages « satisfaisante » à « bonne » (Ifremer, 2000). La présence de Cadmium à des niveaux élevés, parfois supérieurs aux valeurs réglementaires, est à relier au panache de la Gironde dont les apports restituent les rejets d'une ancienne usine de traitement de blende (sulfures métalliques) située sur le Riou Mort, un affluent du Lot. Les anciens terrils ont actuellement été confinés, mais les flux polluants persistent toujours en raison d'un re-largage par les sédiments du Lot, qui se sont chargés pendant des années de cadmium. Les coquillages situés à l'embouchure de la Charente présentent globalement de faibles teneurs en métaux lourds, sauf pour le mercure dont les concentrations sont plus élevées que sur le reste du bassin, mais restent satisfaisantes (Gonzalez, 1991). Au vu de ces résultats, on peut estimer que les apports en métaux lourds par la Charente ne sont pas préoccupants pour l'écosystème de Marennes-Oléron. La présence de mercure devrait toutefois faire l'objet de recherches afin d'en déterminer les origines.

III.4.3. Contamination chimique organique

Les niveaux de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et de PCB (PolyChloroBiphényles) sont faibles dans le bassin de Marennes-Oléron et ne sont donc pas préoccupants (Ifremer, 2000).

Au niveau des pesticides, seul le lindane (insecticide organochloré) est retrouvé à des teneurs significatives dans les coquillages. Son usage agricole a été interdit en 1998, mais il reste encore autorisé et largement utilisé en Charente-Maritime pour la lutte anti-termites. La Charente, principal affluent du bassin de Marennes-Oléron est donc susceptible d'apporter du lindane. Néanmoins, il est important de noter que la Charente n'apporte peut-être pas que ce produit, en effet, au niveau des pesticides, seulement deux insecticides, le lindane et de DDT (plus les métabolites DDE et DDD), sont recherchés dans le cadre du RNO matière vivante, ce qui est très peu en comparaison des 142 matières actives utilisées sur le bassin versant de la Charente, d'après le SRPV (Combe et Naffrichoux, 1998).

Parmi toutes les molécules utilisées, les herbicides sont les produits employés sur les plus grandes surfaces et en plus grosses quantités. Mais rares sont les études qui recherchent la présence d'herbicides au niveau des eaux littorales charentaises. Cependant, certaines de ces molécules ont été détectées dans les eaux du bassin de Marennes-Oléron, à des teneurs toutefois relativement faibles (Dupas, 1996). En effet, l'atrazine, la DEA ou la simazine, ont été retrouvées à des concentrations allant jusqu'à 0,04 µg/l en 1992-93 (Munsch, 1995). Tronczynski *et al* (1995) rapportent d'ailleurs l'existence d'une contamination généralisée de l'ensemble des eaux littorales françaises par l'atrazine, à des teneurs comprises entre 0,05 et 0,005 µg/l.

La Charente est de loin le principal apport d'eau douce au bassin de Marennes-Oléron, ces mêmes eaux ont d'ailleurs montré qu'elles pouvaient contenir divers herbicides (GRAP, 2002). Ils sont détectés à des concentrations parfois importantes en différents points de son parcours et jusqu'à son estuaire, mais les études à ce sujet sont encore trop rares et les résultats trop ponctuels. La Charente est donc susceptible d'apporter des herbicides au bassin de Marennes-Oléron. La connaissance détaillée des flux nets d'herbicides et de leur dynamique est donc un enjeu particulièrement important. En effet, le rôle de ces produits est d'inhiber la photosynthèse des plantes terrestres, cependant, ceux qui sont entraînés par les précipitations vers les eaux superficielles (cf § I.4. transfert des produits phytosanitaires vers les milieux aquatiques) peuvent poursuivre leur activité biocide sur des organismes initialement non ciblés. Les végétaux aquatiques dulcicoles sont donc les premières cibles potentielles. Cependant, les molécules dont la durée de vie est suffisamment longue peuvent se retrouver dans les eaux littorales, où elles pourront aussi agir sur des végétaux aquatiques marins. Ainsi, les macrophytes (algues et plantes aquatiques) et les microphytes (phytoplancton et microphytobenthos), qui utilisent la photosynthèse pour se développer, constituent des cibles potentielles pour ces contaminants. Or, si les microphytes, qui constituent la base de l'alimentation des coquillages filtreurs, sont touchés, même partiellement par ce type de contamination, c'est l'équilibre même de l'activité économique du bassin de Marennes-Oléron qui pourrait en pâtir.

III.4.4. Impact de quelques herbicides sur les écosystèmes aquatiques

En raison de la multitude des molécules utilisées, seuls les effets de quelques produits caractéristiques de différentes familles d'herbicides et faisant partie des listes de substances prioritaires définie par le SRPV dans la région, sont présentés ci-dessous.

III.4.4.1. *Atrazine (Triazines)*

L'atrazine est sans doute l'herbicide le plus documenté concernant ses effets sur le milieu aquatique. Solomon *et al* (1996) ont réalisé une synthèse des effets moyens de l'atrazine sur différents organismes d'eau douce, reportés dans la littérature. Le classement qu'ils obtiennent concernant la sensibilité aiguë de ces différents organismes à la présence d'atrazine est le suivant :

phytoplancton > macrophytes > benthos > zooplancton > poissons

Le phytoplancton semble donc être le plus sensible à l'atrazine. Il existe toutefois de nombreuses familles d'algues phytoplanctoniques (diatomées, dinoflagellés...), comprenant de nombreuses espèces, et chaque espèce peut réagir différemment des autres à ce polluant. Il en va de même pour les innombrables espèces de macrophytes, ou de poissons. Aussi, cette conclusion doit sans doute être plus nuancée, car sur l'ensemble des espèces présentes dans la nature, on ne connaît la sensibilité que d'un petit nombre d'entre elles par rapport à la présence d'atrazine. Une généralisation ne peut donc être réalisée qu'avec beaucoup de précautions.

III.4.4.1.a. Impact sur le phytoplancton

Plusieurs auteurs rapportent des concentrations en atrazine allant de 8 à 108 µg/l comme seuils d'inhibition de la photosynthèse pour différentes espèces phytoplanctoniques marines. (Arsalane *et al*, 1993; El Jay *et al*, 1997)

Selon Lackshminarayana *et al* (1992), des concentrations de 1 µg/l à 10 µg/l d'atrazine dans l'eau affecteraient la photosynthèse et donc le développement de communautés phytoplanctoniques et péryphytoniques, ce qui pourrait entraîner des changements dans la structure des communautés phytoplanctoniques (Graymore *et al*, 2001). Les niveaux bas de ces concentrations sont déjà retrouvées occasionnellement sur la Charente (Dupas, 1996), et parfois au niveau du débouché des canaux des marais littoraux de Moëze-Brouage (Munsch, 1995 ; Dupas, 1996). Elles sont en revanche beaucoup plus faibles au niveau du bassin de Marennes-Oléron en raison du phénomène de dilution. Cependant, l'effet à long terme de la présence constante d'un tel herbicide à des concentrations moins élevées, sur le phytoplancton ou même directement sur des larves d'huîtres ou des huîtres adultes fragilisées, n'est à l'heure actuelle pas connu. Des concentrations comprises entre 10 et 20 µg/l occasionneraient la mort des espèces d'algues peu résistantes et entraîneraient des changements importants dans les communautés phytoplanctoniques, avec l'apparition d'espèces plus résistantes (Hamilton *et al*, 1987; De Noyelles *et al*, 1992). La multiplication des alertes du REPHY (le Réseau Phytoplancton opéré par l'Ifremer) en raison de la présence de *Dinophysis* en mai-juin 1987, novembre-décembre 1992, janvier 1993 et mai 1999, est peut-être une conséquence de changements dans les communautés phytoplanctoniques du bassin de Marennes-Oléron. Cette espèce d'algue microscopique « indésirable » sécrète une toxine, qui peut être concentrée dans les

coquillages filtreurs et occasionner des problèmes sanitaires, en cas de consommation par l'homme.

Arzul et Durand (1999) montrent que pour l'atrazine, les concentrations seuils peuvent être considérablement plus basses, si dans le même temps les niveaux de sels nutritifs sont eux aussi très faibles. L'auteur montre une inhibition de 70 % de la photosynthèse de la microalgue *Chaetoceros gracilis* plongée dans un milieu pauvre en nutriments, avec une concentration en atrazine pourtant relativement faible (0,025 µg/l). En revanche, dans un milieu optimal, non limité par les nutriments, les concentrations en atrazine doivent être beaucoup plus élevées, de l'ordre de 500 µg/l, pour entraîner le même taux d'inhibition. Ce niveau de concentration à la fois bas pour les nutriments et pour l'atrazine est courant au niveau du bassin de Marennes-Oléron, notamment en période estivale, et pose maintenant la question de l'inhibition photosynthétique de certaines espèces de phytoplancton en milieu naturel. Cela constitue donc un impact possible des herbicides.

III.4.4.1.b. Impact sur les macrophytes

Solomon *et al* (1996), montrent que des concentrations en atrazine dans l'eau de 5 µg/l causeraient une réduction d'abondance de 60% chez différents types de macrophytes d'eau saumâtre. Forney et Davis (1981) montrent aussi que 1 mg/kg d'atrazine dans le sédiment pourrait causer jusqu'à 50 % de pertes de croissance pour des phanérogames (macrophytes dont les racines s'enfoncent dans les sédiments). D'après cet auteur, une exposition prolongée causerait la mort de la plante aquatique.

III.4.4.1.c. Impact sur les poissons

En ce qui concerne les poissons, des concentrations en atrazine de 3 à 6 µg/l pourraient causer des changements de comportement chez certaines espèces de truite, et des problèmes de fonctionnement des ouïes (Davies *et al*, 1994; Steinberg *et al*, 1995). A partir de 80µg/l d'atrazine, des réductions importantes de mobilité, des troubles de l'équilibre, et l'assombrissement des écailles chez la truite arc-en-ciel sont observés par Davies *et al* (1994). Chez le mulot gris, Biagianni-Risbourg et Bastide (1995) constatent des perturbations hépatiques à partir de 170µg/l.

L'effet croisé de deux polluants a été étudié par Moore *et al* (2003) sur des alevins de saumon atlantique. Cet auteur montre que la présence simultanée d'atrazine et de 4-nonylphénol (un xéno-œstrogène d'origine anthropique) respectivement à des concentrations de 1 et 5 µg/l entraînerait une augmentation significative des mortalités par rapport à des essais où chaque produit, testé séparément avec ces mêmes concentrations, n'a pas d'effet significatif.

III.4.4.1.d. Impact sur les huîtres creuses *Crassostrea gigas*

Moraga et Tanguy (2000), ont montré des taux de mortalité compris entre 60 et 70 % pour des huîtres *Crassostrea gigas* adultes, exposées pendant deux mois à des concentrations en atrazine de 100 µg/l. Cette concentration est toutefois 2000 fois plus élevée que les concentrations moyennes observées dans le bassin de Marennes-Oléron jusqu'à présent.

Récemment, les effets de l'atrazine sur l'aneuploïdie* de l'huître *Crassostrea gigas* ont été démontrés expérimentalement sur des larves et des individus adultes (Bouilly *et al*, 2003). En effet, ces auteurs ont montré que le taux d'aneuploïdie d'huîtres exposées à 10 µg/l et à 100 µg/l d'atrazine était significativement plus important que pour des huîtres non exposées. Ils ont également montré la persistance de l'effet de l'atrazine sur ces huîtres. En effet, les taux d'aneuploïdie élevés constatés chez les huîtres adultes mis en présence d'atrazine (10 et 100 µg/l), ont également été constatés chez la première génération de larves d'huîtres provenant de ces géniteurs par rapport à un naissain de contrôle (Bouilly *et al*, 2004). L'atrazine peut donc causer des dommages génétiques persistants de génération en génération. De plus, Leitão *et al* (2001) ont montré que l'aneuploïdie entraînait une croissance significativement plus faible des huîtres creuses atteintes par rapport aux huîtres normalement constituées, c'est-à-dire diploïdes. L'atrazine, en causant une augmentation du taux d'aneuploïdie chez les huîtres, pourrait contribuer à une diminution de la croissance des huîtres.

Par ailleurs, Vanhoutte-Brunier (2001) a montré que les larves pélagiques d'huîtres *Crassostrea gigas*, au stade « D » de leur développement, soit environ 24 heures après la fécondation, élevées dans des eaux marines contaminées par de l'atrazine, pouvaient conduire à des taux de malformation importants, entraînant ensuite des pertes significatives. L'auteur montre que pour des concentrations en atrazine de 0,25 à 1 µg/l, les taux de malformation larvaire sont presque 20 % plus élevés que les lots témoins. Une relation linéaire n'a cependant pas pu être mise en évidence entre le pourcentage de malformation larvaire et la concentration en atrazine en raison d'un effet plateau. Cependant, d'après cette expérience, le seuil de sensibilité des larves « D » se situerait au-dessous de 0,25 µg/l d'atrazine, c'est-à-dire que des concentrations inférieures à 0,25 µg/l d'atrazine pourraient entraîner un effet sur les malformations larvaires, ce qui constitue une information importante.

III.4.4.2. Alachlor/Métolachlor (Chloroacétanilides)

L'expérience d'Arzul et Durand (1999) citée ci-dessus, réalisée de la même façon avec du métolachlor donne un taux d'inhibition de la photosynthèse de *Chaetoceros gracilis* de 16 % pour une concentration de 0,1 µg/l, dans un environnement pénalisant, pauvre en nutriments. Le métolachlor semble donc avoir un certain impact sur cette espèce de phytoplancton, qui est toutefois sensiblement moins important que l'impact de l'atrazine sur la même espèce.

De même, l'expérience de Moraga et Tanguy (2000) avec les huîtres *Crassostrea gigas* adultes indique que le métolachlor et l'alachlor, qui sont susceptibles de remplacer l'atrazine sur le maïs, lorsque celle-ci sera interdite d'utilisation en 2004, sont bien moins toxiques que cette dernière vis à vis de ces mollusques.

* Aneuploïdie : Anomalie génétique dont l'origine provient de la non-séparation de chromosomes lors de la méiose ou de la mitose et connue pour être relativement courante chez les populations de bivalves. Les huîtres sont naturellement diploïdes, c'est-à-dire qu'elles possèdent $2n = 20$ chromosomes. Or, l'aneuploïdie entraîne la formation d'individus avec un nombre moins important de chromosomes ($2n = 19, 18$ ou 17). Les causes de ce phénomène ne sont pas encore très claires. Cependant cette anomalie est naturellement présente chez les huîtres à un taux assez faible, entraînant souvent la stérilité des coquillages.

III.4.4.3. Isoproturon/Diuron (Phényl-urées)

Pour l'expérience d'Arzul et Durand (1999), le diuron obtient des résultats encore plus mauvais que pour l'atrazine, avec 37 % d'inhibition de la photosynthèse de *Chaetoceros gracilis*, pour une concentration de 0,025 µg/l de diuron dans un environnement optimal en terme de nutriments et 88 % d'inhibition pour la même concentration dans un environnement pauvre en nutriments. D'autres auteurs rapportent des concentrations allant de 1,2 µg/l à 11,6 µg/l en diuron comme seuils d'inhibition pour d'autres espèces phytoplanctoniques (Molander *et al*, 1992; Arsalane *et al*, 1993; El Jay *et al*, 1997).

A la vue de ces résultats, le diuron semble plus nocif que l'atrazine concernant plusieurs espèces de phytoplancton, mais il semble moins nocif en ce qui concerne l'impact sur les huîtres *Crassostrea gigas* adultes. En effet, Moraga et Tanguy (2000) ne montrent pas de mortalités significatives après deux mois d'exposition à 100 µg/l de diuron. En revanche, pour la même expérience, il faut noter que l'isoproturon entraîne 60 % de mortalités au bout des deux mois d'exposition avec la même concentration, ce qui est semblable aux résultats de l'atrazine, même si les concentrations utilisées ne sont pas représentatives des niveaux environnementaux.

IV. DETERMINATION DES FLUX AVALS

Cette partie débute par quelques définitions : qu'est-ce qu'un flux, quelle est la dénomination des flux avals selon le GESAMP (joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) et quel est l'intérêt de leur estimation au niveau de l'exutoire de la Charente ? Un rappel de la problématique générale qui a conduit à la nécessité d'évaluer les flux d'herbicides apportés par la Charente sera réalisé dans un deuxième temps.

IV.1. Définition d'un flux

Un flux est une unité de masse par unité de temps. Dans le cas de la Charente, un flux de pesticides correspond donc à la quantité de pesticides transportée par ce fleuve pendant un temps donné, qui peut être une heure, un jour, un mois ou une année. On parle alors de flux horaire, journalier, mensuel ou annuel... Chaque contaminant possède ses caractéristiques physico-chimiques propres (solubilité, K_{ow} , K_{oc} , demi-vie...), des zones d'utilisation différentes et des doses appliquées qui peuvent être variables et différentes d'un produit à l'autre. C'est pourquoi, le transfert et le devenir dans l'environnement ne seront pas identiques pour tous les produits. Les quantités retrouvées dans les fleuves vont donc varier d'un produit à l'autre. Chaque contaminant possède donc son propre flux pour un fleuve donné.

IV.2. Définition des flux avals

A l'interface entre le milieu fluvial et marin, le GESAMP (1987) distingue deux types de flux, les flux « bruts » et les flux « nets ».

✧ Les flux « bruts » sont définis comme étant les flux apportés par un fleuve jusqu'à son estuaire, c'est-à-dire jusqu'à la limite de l'influence de la marée dynamique ou la limite du passage eau douce/eau saumâtre lorsqu'il n'y a pas de marées.

✧ Les flux « nets » représentent les flux sortant effectivement de la partie estuarienne vers le milieu marin côtier.

Cette distinction est nécessaire car l'estuaire est une zone de gradients qui est susceptible d'interagir fortement sur le transfert des contaminants chimiques (Munsch, 1995). Les deux flux définis ci-dessus peuvent donc être similaires ou différents en fonction du devenir des différentes molécules dans la partie estuarienne. Lorsqu'un produit traverse cette zone sans pertes ni transformations, il possède un comportement dit « conservatif ». Seule la dilution des eaux douces dans les eaux salées influence sa concentration. La quantité de produit qui entre dans l'estuaire en sortira entièrement sous la même forme. Pour ce type de produits, les flux bruts sont alors équivalents aux flux nets. En revanche, si un produit est piégé dans les particules en suspension (bouchon vaseux) ou les sédiments, ou s'il est transformé au cours de son passage dans l'estuaire, alors son comportement est « non conservatif ». C'est-à-dire qu'en plus du phénomène de mélange des eaux douces dans les eaux salées, qui entraîne une dilution, d'autres processus modifient aussi les concentrations dissoutes (dégradation, adsorption, re-largage...). La quantité de produits entrant dans l'estuaire

ne sera pas identique à celle qui sort de l'estuaire. Les flux bruts seront alors différents des flux nets.

IV.3. Intérêt du calcul des flux aval

IV.3.1. Flux bruts

L'intérêt principal de déterminer les flux bruts d'herbicides apportés par la Charente est de réaliser un bilan des apports à l'échelle du bassin versant et pour la période considérée la plus longue possible. Ce qui permet de caractériser l'état du fleuve par rapport à ce type de contamination. La mesure des concentrations dans l'eau est nécessaire mais insuffisante pour donner ce type d'information, en revanche, associée à une mesure hydrométrique (c'est-à-dire en calculant un flux), elle devient le reflet de l'importance de la contamination et permet d'effectuer un véritable diagnostic de l'état du cours d'eau. Des comparaisons entre les fleuves sur une même période d'étude sont alors réalisables.

Le calcul des flux bruts permet de suivre l'évolution des apports du fleuve au cours du temps, de dégager éventuellement une tendance générale sur plusieurs années, de mettre en évidence une variation saisonnière des flux et de la mettre en relation avec des critères environnementaux (climatiques, hydrologiques ou sédimentologiques) ou d'usage (périodes d'épandages agricoles, périodes de désherbage des routes et voies de chemin de fer) afin de dégager des périodes d'apports préférentiels.

IV.3.2. Flux nets

L'intérêt de déterminer les flux nets d'herbicides apportés par la Charente est clair, ils permettront d'évaluer les quantités d'herbicides qui vont effectivement pénétrer dans le bassin de Marennes-Oléron et qui vont s'y disperser. Mais, au delà du calcul des flux nets, c'est véritablement le comportement des pesticides au cours de leur traversée de l'estuaire qui va être primordial. En effet, mieux connaître ce comportement rendra possible l'utilisation du modèle hydrodynamique Mars2D. Ce dernier permettra de simuler le devenir des contaminants dans le bassin et de modéliser leur niveau de concentration dans le temps. Cela pourra alors orienter les futures études écotoxicologiques réalisées par exemple sur le site atelier de la vasière de Brouage, notamment dans le cadre du Programme Environnement Vie et Société (PEVS) du CNRS.

Grâce à l'évaluation de ces flux aval, nous disposerons donc d'une information sur le comportement des herbicides dans l'environnement (au niveau de la partie fluviale puis estuarienne), sur leur mobilité à l'échelle d'un bassin versant de taille moyenne (~10'000 km²), et indirectement aussi sur leur durée de vie (par la prise en compte des éventuels produits de dégradation). Ces informations seront essentielles afin d'apprécier le risque que peuvent représenter ces herbicides pour les organismes aquatiques, fluviaux ou marins, car celui-ci ne dépend pas seulement de la toxicité propre de chaque molécule, mais aussi de sa mobilité, de sa durée de vie, ou de sa capacité à se bioaccumuler.

IV.4. Détermination des flux de pesticides apportés aux eaux littorales, situation au niveau du bassin de Marennes-Oléron

L'évaluation des flux annuels de pesticides apportés par un fleuve aux eaux littorales a été étudiée à plusieurs reprises en France et dans différents pays européens, Espagne, Grèce, Italie, Pays-bas, Angleterre... (Readman *et al*, 1993; Tronczynski *et al*, 1995; Readman *et al*, 1997; Zhou *et al*, 1999; Steen *et al*, 1999b; Steen *et al*, 2001; Steen *et al*, 2002). Les herbicides sont parmi les composés les plus étudiés. Sur la façade méditerranéenne, Tronczynski a évalué en 1995 le flux annuel d'atrazine en provenance du Rhône à près de 6 000 kg par an. Sur le littoral Atlantique, la Loire et la Garonne sont les deux plus importants affluents français en terme de flux hydrique et c'est pourquoi plusieurs études les concernant sont recensées dans la littérature (Dupas *et al*, 1994; Munsch, 1995; Lazure et Jegou, 1998; Veyssy *et al*, 1999). D'après Tronczynski *et al* (1995), la Loire charrierait environ 1 500 kg par an d'atrazine. Concernant la Garonne et la Dordogne, les flux d'herbicides n'ont à l'heure actuelle pas encore été évalués, des concentrations de 0,7 µg/l ont toutefois été enregistrées par Dupas (1994) en mai 1990 en aval de la Garonne à La Réole. Entre ces deux énormes complexes fluviaux ayant pour exutoire l'océan Atlantique, la Charente possède une place importante. Avec un bassin versant de 10 000 km², elle alimente directement en eau douce le bassin de Marennes-Oléron, premier site conchylicole français. Ainsi, malgré la taille moyenne de son bassin versant, sa position stratégique a contribué à faire du bassin de Marennes-Oléron un site unique pour la conchyliculture. Les éléments nutritifs apportés constamment par le fleuve permettent de fertiliser le bassin et rendent possible la production intensive d'huîtres et de moules. Toutefois, les difficultés actuelles de l'activité conchylicole au niveau du bassin de Marennes-Oléron (mortalités estivales, faibles captages...), soulignent la fragilité de cet écosystème, et l'intérêt de mieux connaître les flux de contaminants et de nutriments apportés par le fleuve. En effet, ceux-ci pourraient être à l'origine, directement ou non, de (ces) dysfonctionnements. Pourtant, les apports de pesticides par la Charente n'ont jusqu'à présent fait l'objet d'aucune étude approfondie. La vocation principalement agricole de son bassin versant et l'importante activité ostréicole qui s'est organisée à son exutoire rendent primordiale l'étude des apports de pesticides par la Charente. C'est donc l'objet de ce travail, qui a débuté par la mise en place d'une méthodologie d'évaluation des flux de produits phytosanitaires adaptée à un fleuve comme la Charente (Chapitre II). Cette problématique sera l'occasion de faire le point sur les apports en produits phytosanitaires et en éléments nutritifs, et leur évolution au fil des ans.

Chapitre II

Méthodologie d'évaluation des flux d'herbicides apportés par la Charente

Chapitre II

I. Etablissement de la liste des pesticides à rechercher	110
<i>I.1. Pesticides recherchés dans le cadre de cette étude</i>	<i>110</i>
<i>I.2. Comportement dans l'environnement des herbicides recherchés</i>	<i>112</i>
II. Stratégies d'échantillonnage	114
<i>II.1. Charente aval.....</i>	<i>114</i>
II.1.1. Sites d'échantillonnage et de mesure hydrométrique	114
II.1.2. Mode et périodicité de l'échantillonnage.....	119
II.1.3. Méthode de calcul des flux bruts	125
<i>II.2. Charente Amont</i>	<i>126</i>
II.2.1. Sites d'échantillonnage et de mesure hydrométrique	127
III. Techniques analytiques.....	129
<i>III.1. Pré-traitements et dosage des sels nutritifs et du carbone organique</i>	<i>129</i>
<i>III.2. Pré-traitements des échantillons d'eau pour l'analyse des herbicides.....</i>	<i>129</i>
III.2.1. Extraction et pré-concentration	129
III.2.2. Principe de l'extraction liquide/solide (ELS)	130
III.2.3. Détermination du rendement d'extraction.....	133
III.2.4. Mode Opérateur	134
<i>III.3. Dosage des herbicides par HPLC</i>	<i>135</i>
III.3.1. Caractéristiques techniques, matériel et réglages utilisés.....	135
III.3.2. Détection	136
III.3.3. Composition des séquences analytiques, étalonnage, limites de détection et de quantification.....	138

Méthodologie d'évaluation des flux d'herbicides apportés par la Charente

Afin d'estimer les flux d'herbicides apportés par la Charente, il nous a été nécessaire de mettre en place une méthodologie qui s'est organisée en plusieurs étapes, lesquelles vont constituer l'ossature de ce chapitre.

La première partie définira les produits qui seront recherchés en priorité dans les eaux de la Charente, et les raisons de ce choix (§.I). La deuxième partie traitera des différentes stratégies d'échantillonnage réalisées au cours de cette étude (§.II). Dans un premier temps les stratégies aval seront détaillées. La localisation du point d'échantillonnage et notamment la problématique liée à son positionnement à l'aval de la Charente sera abordée. Une discussion permettra de comprendre comment l'évaluation des flux a été optimisée grâce au choix d'une stratégie de prélèvement véritablement adaptée au suivi d'un fleuve comme la Charente. Puis dans un deuxième temps, les raisons du suivi amont sur la Charente seront explicitées, avec une description des sites et de la méthodologie de prélèvement. Enfin, la troisième et dernière partie de ce chapitre concernera plus particulièrement la description des méthodes analytiques utilisées. Avec notamment un zoom sur la technique de dosage des herbicides dans les eaux naturelles par HPLC. La description complète des protocoles analytiques utilisés sera également détaillée dans cette dernière partie (§.III).

I. ETABLISSEMENT DE LA LISTE DES PESTICIDES A RECHERCHER

La première partie de ce chapitre définit les pesticides qui ont été recherchés dans les eaux de la Charente durant les trois années d'étude (2001-2003), ainsi que les raisons de ce choix (§.I.1). Le comportement dans l'environnement de ces molécules sera précisé dans la deuxième partie par une étude bibliographique (§.I.2). Cette étude montre que le transfert de ces produits s'effectue essentiellement en phase dissoute. C'est donc à ce niveau que les efforts seront fait afin d'améliorer notre méthodologie d'échantillonnage, de traitement et d'analyse en vue d'optimiser la détermination des flux.

I.1. Pesticides recherchés dans le cadre de cette étude

La recherche exhaustive dans les eaux de l'ensemble des matières actives utilisées comme pesticides sur le bassin versant de la Charente ne peut être réalisée dans le cadre de cette thèse. En effet, d'après une étude de la DRAF, plus de 140 molécules sont couramment utilisées, auxquelles on peut y rajouter certains produits de dégradation (Combe et Naffrichoux, 1998). Cela correspond véritablement à un nombre important de produits, surtout compte tenu de la diversité des familles chimiques représentées qui nécessite la plupart du temps des méthodes d'extraction et/ou de dosage différentes. Aussi nous avons donc ciblé des molécules préférentiellement mobiles, parmi celles qu'il nous était possible de doser, et faisant partie des molécules prioritaires définies par le SRPV Poitou-Charentes (Service

Régional de Protection des Végétaux de la DRAF) grâce au système de classement SIRIS (Système d'Intégration des Risques par Interaction des Scores) (chap I. §I.8.3.). Les deux familles d'herbicides que sont les triazines et les phényl-urées, qui comptent des molécules parmi les plus utilisées sur le bassin versant de la Charente, remplissent les trois conditions précédentes. De part leurs propriétés physico-chimiques, elles sont très mobiles (tableau 6), plusieurs d'entre elles font partie de la liste prioritaire éditée par le SRPV en Poitou-Charentes (atrazine, simazine, terbuthylazine diuron, isoproturon sont parmi les molécules ayant obtenu le rang SIRIS le plus élevé (tableau 4)), et nous disposons des moyens analytiques nécessaires à leur dosage à faibles concentrations dans des échantillons d'eau naturelle. En revanche, le glyphosate (organophosphoré) et l'aminotriazole (triazole), herbicides qui comptent également des rangs SIRIS parmi les plus élevés, n'ont pas fait l'objet de recherches dans les eaux. En effet, en dosage par HPLC-fluo/UV, ces deux produits nécessitent des méthodes spécifiques (mono-molécule), dont les développements nécessaires à leur mise en oeuvre effective n'ont pu être réalisés dans le cadre de cette thèse.

FAMILLE D'HERBICIDE	TRIAZINES	PHENYL-UREES	CHLORO-ACETANILIDES	AUTRES
MATIERES ACTIVES	Atrazine (116)	Metoxuron	Acetochlor	Aclonifen (84)
	Simazine (73)	Monuron	Alachlor (85)	Bromacil
	Terbuthylazine (93)	Monolinuron	Metolachlor (120)	
	Cyanazine	Chlortoluron		
	Propazine	Isoproturon (96)		
	Ametryn	Diuron (106)		
	Prometryn	Metobromuron		
	Terbutryn	Linuron		
	Hexazinone			
METABOLITES	DEA	DCPU		
	DIA	DCPMU		
	DET	IPPU		
		IPPMU		

Tableau 08: Liste des herbicides recherchés dans les eaux au cours de cette étude (Rang SIRIS)

Les molécules choisies dans le cadre de cette étude sont les suivantes, il s'agit de la simazine, la cyanazine, l'atrazine et la terbuthylazine, pour la famille des triazines et du metoxuron, du monuron, de l'isoproturon, du diuron, du chlortoluron et du linuron pour la famille des phényl-urées. De plus, trois produits de dégradation sont aussi intégrés au suivi : il s'agit de la déséthylatrazine (DEA), le principal métabolite de l'atrazine, de la désisopropylatrazine (DIA), métabolite commun de l'atrazine et de la simazine, et de la déséthylterbuthylazine (DET), métabolite de la terbuthylazine. Ces treize xénobiotiques ont été recherchés dans les eaux de la Charente sur l'ensemble des campagnes réalisées de 2001 à 2003, grâce à la méthode décrite ci-après (§III.3.). Pour

les campagnes 2002 et 2003, une extension des molécules recherchées a été réalisée, en adaptant notre méthode analytique multirésidus au dosage de seize nouveaux herbicides ou produits de dégradation, en plus des treize molécules précédemment citées. Parmi les nouveaux produits, on retrouve la propazine, l'hexazinone, l'ametryn, la terbutryn et la prometryn, qui viennent compléter la famille des triazines, ainsi que le monolinuron, le metobromuron, la dichlorophényl-urée (DCPU), la dichlorophénylméthyl-urée (DCPMU), l'isopropylphényl-urée (IPPU) et l'isopropylphénylméthyl-urée (IPPMU) pour la famille des urées. Ces quatre derniers composés sont des produits de dégradation respectivement déalkylés et didéalkylés du diuron (DCPMU et DCPU) et de l'isoproturon (IPPMU et IPPU). Il y a aussi l'acétochlor, l'alachlor et le métolachlor qui représentent une nouvelle famille d'herbicides, les chloro-acétanilides. Ces deux derniers produits font aussi partie de la liste des produits à rechercher prioritairement en Poitou-Charente d'après le SRPV. Ainsi que l'acéclonifen et le bromacil (uracil). L'ensemble des molécules recherchées au cours de cette étude figure dans le tableau 08, soit au total vingt-deux matières actives et sept produits de dégradation.

I.2. Comportement dans l'environnement des herbicides recherchés

Les molécules choisies sont des herbicides dont les propriétés physico-chimiques sont globalement semblables, à savoir une solubilité importante (caractère de mobilité aqueuse important), un faible K_{oc} , (faible capacité d'adsorption sur la partie organique des sols et des matières en suspension) et une rémanence moyenne à élevée ($t_{1/2}$ variant de plusieurs semaines à plusieurs mois). Seul l'acéclonifen possède des propriétés qui diffèrent des autres molécules, avec notamment un K_{oc} élevé. En revanche, peu de données sont disponibles concernant les propriétés physico-chimiques des métabolites du diuron et de l'isoproturon. Di Corcia *et al* (1999) décrivent cependant leur dosage par chromatographie liquide.

La majorité de ces herbicides est donc transportée préférentiellement sous forme dissoute. Pour le prouver, Gramatica et Di Guardo (2002) ont réalisé une analyse en composantes principales afin de définir la distribution préférentielle dans les différents compartiments de l'environnement de 135 pesticides par rapport à cinq propriétés physico-chimiques qui caractérisent leur comportement dans l'environnement (pression de vapeur, constante de Henry, coefficient de partage octanol/eau, coefficient de partage carbone organique/eau, solubilité). Il en ressort quatre groupes distincts (figure 23) qui montrent une certaine tendance à se comporter soit comme des substances volatiles (3), soit comme des substances non volatiles (4), soit comme des substances qui se retrouvent préférentiellement sous forme dissoute (1) ou soit sous forme adsorbée (2)(peu importe le substrat).

Le groupe central correspond à des produits chimiques qui n'exhibent pas de comportement véritablement particulier. Dix-sept des vingt-deux matières actives recherchées dans notre travail font partie de l'étude de Gramatica, (seuls l'acéclonifen, l'acétochlor, l'isoproturon, l'hexazinone et le bromacil sont manquants). Ces dix-sept herbicides se situent tous entre la partie droite de la zone centrale et la partie gauche de l'ellipsoïde de droite, c'est-à-dire dans la zone des composés ayant un caractère

soluble modéré à un caractère soluble plus marqué, mais possédant un caractère d'adsorption globalement faible (cf cercle rouge). Même si ce ne sont pas les composés les plus solubles de l'étude (ils ne se situent pas à l'extrême droite du graphique), ces herbicides seront principalement véhiculés par les eaux de ruissellement sous forme dissoute dans l'environnement.

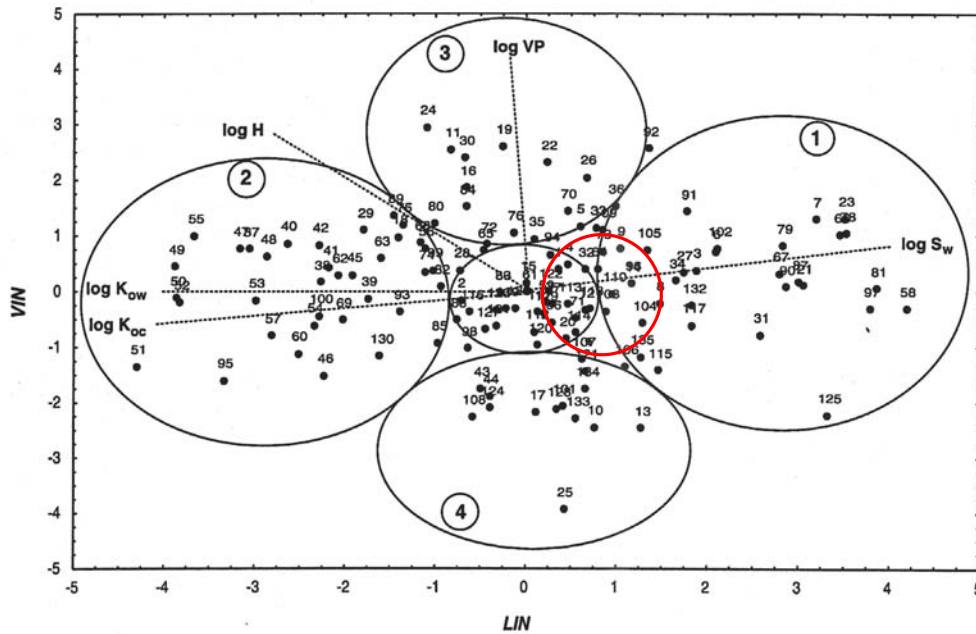


Figure 23 : Analyse en composantes principales d'une centaine de pesticides. Les quatre groupes représentent les différentes tendances concernant le comportement des pesticides dans l'environnement.

Groupe (1) : composés préférentiellement sous forme dissoute. Groupe (2) : composés préférentiellement adsorbés ou bioaccumulable. Groupe (3) : composés volatiles et groupe (4) : composés non volatiles, (d'après Gramatica et Di Guardo, 2002).

Le cercle rouge localise les composés recherchés dans le cadre de cette étude.

NB : les caractéristiques de chacun des composés utilisés sont décrites en annexe I.

De plus, la part des molécules véhiculées par les matières en suspension est proportionnelle à la teneur en MES des eaux échantillonnées (Leonard, 1990). Or, la charge en matières en suspensions au niveau de l'aval de la Charente et de ses affluents est relativement faible, environ 25 mg/l en moyenne sur les prélèvements réalisés en 2002 et 2003, et le coefficient de partition sol/eau (K_d) de ses molécules est globalement faible (par exemple de 2,46 pour l'atrazine sur sol argileux, à 0,2 sur sol sableux, d'après Solomon *et al*, 1996). C'est pourquoi, au regard de ces valeurs, la part de matière active véhiculée sous forme adsorbée sur des particules en suspension semble faible pour les herbicides recherchés, sans doute inférieure à quelques pourcents (figure 06), et nous la négligerons dans la suite de cette étude, par rapport aux apports sous forme dissoute. Cette hypothèse de travail nous permettra ainsi de nous focaliser seulement sur la phase dissoute, qui rassemble l'essentiel de l'information lorsqu'on s'intéresse au transport de ce type d'herbicides.

II. STRATEGIES D'ECHANTILLONNAGE

L'évaluation des flux d'herbicides apportés par la Charente au bassin de Marennes-Oléron nécessite le choix d'un site de prélèvement aval et d'une périodicité de prélèvement. Lesquels doivent être adaptés au régime hydrologique du fleuve afin d'obtenir une estimation réaliste des flux. Cette méthodologie de prélèvement (site et périodicité) ayant évolué au cours de l'étude, il convient de faire le point des changements réalisés. C'est la raison de la présence de cette partie qui permet de clarifier la chronologie des événements qui ont permis l'amélioration progressive de l'estimation des flux (§.II.1). D'autre part, un suivi de l'évolution des apports de la Charente au cours du temps sur une période plus longue d'une dizaine d'années a été réalisé sur la base de prélèvements amont. Une description de la méthodologie appliquée sera donc réalisée dans une deuxième partie.

II.1. Charente aval

II.1.1. Sites d'échantillonnage et de mesure hydrométrique

Les flux avals (herbicides et nutriments) sont bien entendu les plus représentatifs des apports de la Charente au bassin de Marennes-Oléron, c'est pourquoi ils sont particulièrement importants. Plusieurs stratégies ont été utilisées au cours de cette étude afin d'améliorer progressivement leur estimation.

II.1.1.1. Stratégie aval 2001

L'évaluation des flux avals apportés par la Charente nécessite la prise en compte de plusieurs mesures : d'une part des mesures hydrométriques (c'est-à-dire les débits de la Charente) et d'autre part des mesures de concentrations (herbicides ou nutriments). Or, pour obtenir des flux véritablement représentatifs des apports, il est nécessaire de positionner le site de prélèvement avec précautions, ceci est particulièrement vrai lorsqu'on s'intéresse aux flux avals. En effet : le choix du site de prélèvement le plus adapté n'est pas aisé. Plusieurs critères ont été pris en compte dans son positionnement, critères énoncés par rapport à un site idéal : le site de prélèvement idéal doit se situer le plus en aval possible afin d'intégrer le maximum d'apports en provenance du bassin versant, mais toujours au delà des zones de remontées d'eau dues à la marée dynamique. Il doit être facile d'accès, permettre la réalisation de prélèvements représentatifs de la masse d'eau qui passe, sans entraîner de risques pour l'agent préleveur. Enfin, il faut pouvoir associer à ce site, une mesure hydrométrique, l'idéal étant qu'elle soit réalisée au même niveau que le prélèvement d'eau.

II.1.1.1.a. Site de prélèvement

Dans un premier temps, le « pont de la Cepe », situé moins d'un kilomètre en aval de la confluence entre la Charente et son dernier affluent important, la Boutonne, a été choisi comme site de prélèvement pour l'évaluation des flux bruts (figure 24). Ce site

répondait à cette période là (premier semestre 2001) à la plupart des critères retenus, tout en ayant deux principaux avantages :

- ❖ d'une part, les vitesses de courant étaient constamment positives, aucune inversions de courant n'avaient été constatées durant l'hiver 2000/2001, ce qui correspondait à l'une des principales caractéristiques du site « idéal » défini ci-dessus.
- ❖ et d'autre part, un seul prélèvement permettait de suivre les apports d'une surface de bassin versant drainée équivalente à 90% du bassin versant de la Charente. Ce qui permet de répondre pleinement à notre objectif qui est de calculer des flux réellement significatifs des apports de la Charente. Le fait qu'au niveau analytique, un seul prélèvement hebdomadaire soit à traiter, fut aussi un point supplémentaire de satisfaction.

Le seul inconvénient de ce site de prélèvement était le suivant :

Nous savions que l'étiage estival allait entraîner une chute naturelle des débits. Cette diminution attendue des volumes d'eau en provenance de l'amont pouvant entraîner une remontée progressive de la limite de l'influence de la marée dynamique jusqu'à St Savinien. Des inversions de courant pourraient alors apparaître au niveau du Pont de la Cepe. Afin d'éviter de prélever des eaux diluées, ou d'échantillonner deux fois la même masse d'eau, nous nous sommes alors appliqués à ne prélever que lorsque l'écoulement des eaux était positif (dans le sens de l'amont vers l'aval) et toujours autour de l'étape de basse mer, afin que les eaux remontées, aient le temps de redescendre et donc que le prélèvement se réalise dans une eau en provenance directe de l'amont. Le postulat de départ était que ces conditions de prélèvement ne seraient réunies que durant la période estivale, lorsque les niveaux d'eau sont typiquement très bas et les apports réduits. Aussi, les éventuelles erreurs associées à ces prélèvements n'auraient finalement que peu d'influence sur les flux totaux.

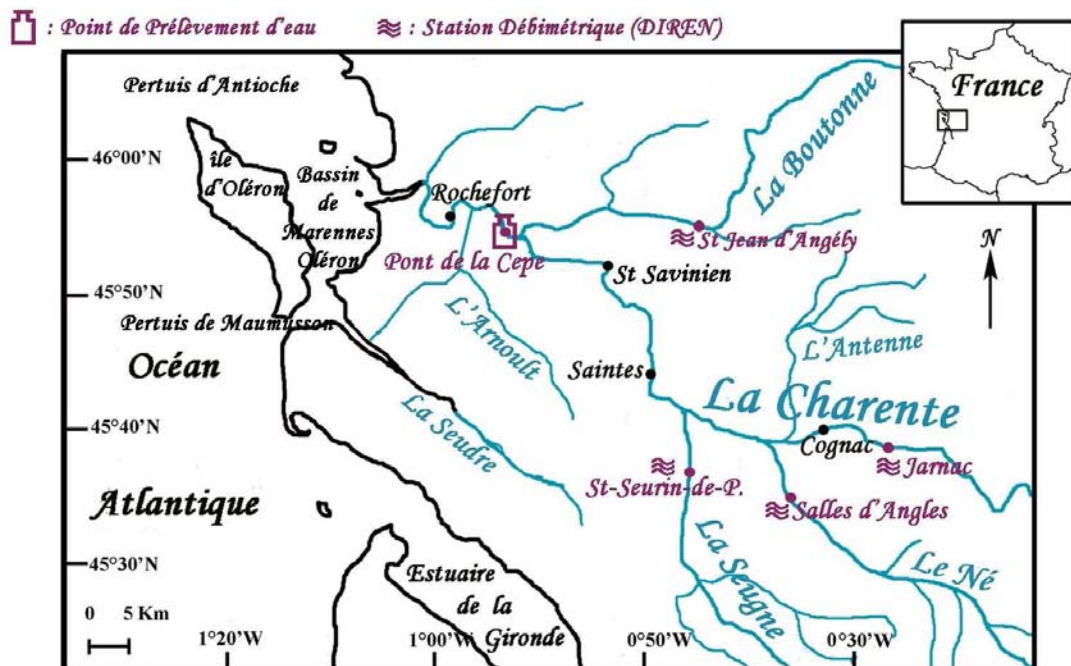


Figure 24 : Localisation du point d'échantillonnage sur la Charente et des sites de mesures hydrométriques (DIREN) utilisés au cours de l'année 2001.

II.1.1.1.b. Hydrométrie 2001

En 2001, aucune mesure hydrométrique n'est disponible au niveau de l'aval de la Charente. Les premières stations fournissant ce type de données sont situées beaucoup plus en amont que le pont de la Cepe. Elles sont gérées par la DIREN : il s'agit de Jarnac (Charente), de St Seurin de Palennes (Seugne), de Salles d'Angle (Né) et de St Jean d'Angély (Boutonne)(figure 24). Les mesures fournies par ces quatre stations sont des débits moyens journaliers. En raison du positionnement amont de ces stations, les débits calculés ne seront pas réellement représentatifs des débits au pont de la Cepe, mais ils constituent à ce moment là, la seule information hydrométrique disponible pour estimer les débits aval. Aussi ce problème n'est pas spécifique au pont de la Cepe, c'est un problème général pour l'ensemble des stations avals qui ne disposent pas de véritables données hydrométriques associées.

II.1.1.1.c. Causes du changement de point de prélèvement

Au niveau hydrologique, l'année 2001 a été une année exceptionnelle pour la Charente. Plusieurs crues importantes se sont succédées au cours du premier semestre, ce qui a conduit pendant le printemps 2001 à des niveaux d'eau particulièrement élevés (le débit moyen de la Charente au cours du premier semestre a été de 192 m³/s). Les prélèvements d'eau se sont déroulés sans difficultés durant toute cette période. Aucune inversion de courant n'étant possible au « pont de la Cepe », compte tenu des importants volumes d'eau apportés par le fleuve. Puis, comme on pouvait s'y attendre, la période estivale a vu les débits chuter (le débit moyen au cours des deux mois d'été à été de 33 m³/s). Les prélèvements se sont donc poursuivis en tenant compte de la méthodologie expliquée ci-dessus (§III.1.1.1.). Toutefois, cette période d'étiage s'est rapidement transformée en une période de véritable sécheresse. En effet, à la fin de l'été, la reprise des écoulements attendue n'a pas eu lieu. Les débits du fleuve sont restés au plus bas pendant de longs mois. La moyenne des débits des quatre derniers mois de l'année à été seulement de 23 m³/s. A ce moment là, nous n'avions plus l'assurance que les débits extrêmement faibles de la Charente, permettaient toujours de prélever des échantillons représentatifs des apports du fleuve au niveau du Pont de la Cepe. C'est pourquoi, ne voyant aucune amélioration se dessiner à court terme sur le plan météorologique, nous avons décidé de modifier notre stratégie d'échantillonnage en déplaçant le site de prélèvement au-delà des remontées d'eau liées à la marée dynamique. Ce changement s'est effectué au début de l'année 2002.

II.1.1.2. Stratégies avals 2002-2003

II.1.1.2.a. Sites de prélèvement

A la fin de l'année 2001, la persistance des remontées d'eau liées à la marée est devenue une véritable contrainte qui a conduit au choix d'un nouveau site de prélèvement : le barrage de St Savinien. Ce barrage constitue une véritable entrave à la remontée des eaux, il détermine ainsi la limite entre la partie fluviale de la Charente et sa partie estuarienne. De cette façon, il assure à notre prélèvement une réelle représentativité quels que soient les débits de la Charente, les coefficients de marée ou l'heure du prélèvement. Le barrage de St Savinien possède donc tous les avantages du

pont de la Cepe à l'exception d'un seul : il est situé en amont de la confluence avec la Boutonne. Il ne prend donc pas en compte les apports du principal affluent en rive droite de la Charente. Ce manque pourrait donc être préjudiciable à la représentativité des flux calculés. Aussi, il a donc été décidé qu'un deuxième échantillon serait prélevé au niveau de l'aval de la Boutonne, conjointement à celui de St Savinien. Le site choisi, protégé de l'influence de la marée par un ouvrage à vannes se nomme : les « Ecluses de Carillon ». La figure 25 permet de localiser ces deux nouveaux points sur le chevelu des cours d'eau. Afin de garder une certaine continuité dans les mesures et permettre une comparaison des flux entre la stratégie de l'année 2001 (basée sur un échantillonnage au pont de la Cepe) et celle des années suivantes (basées sur un échantillonnage couplé à St Savinien et sur la Boutonne), les prélèvements au pont de la Cepe se sont poursuivis pendant encore un semestre (jusqu'en juin 2002), en parallèle avec les nouveaux prélèvements.

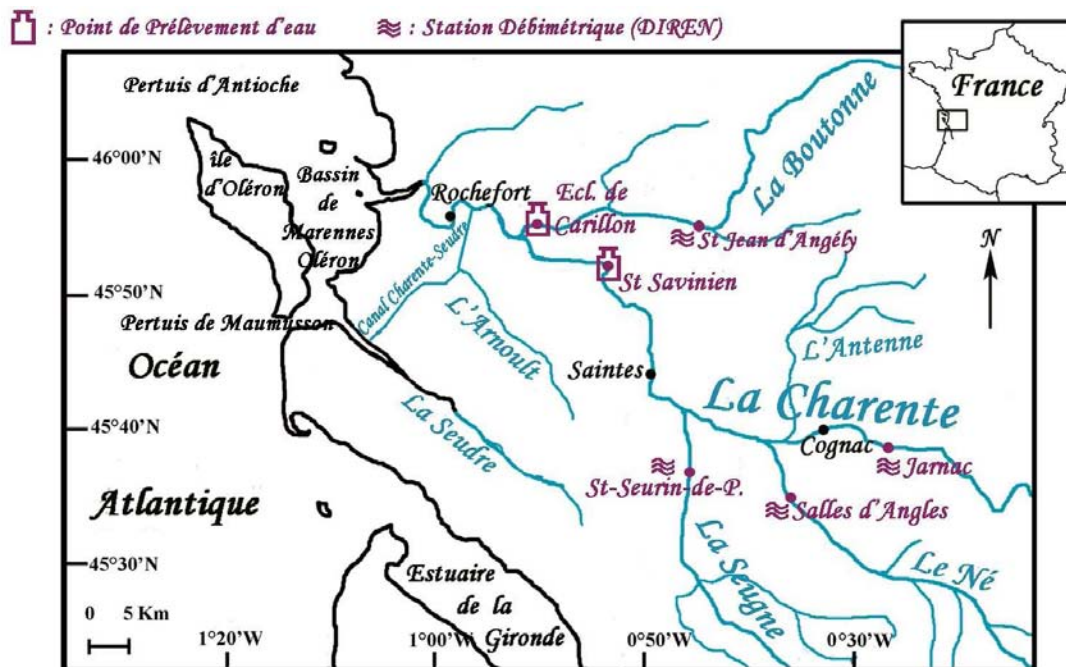


Figure 25 : Localisation des points d'échantillonnage sur la Charente et des sites de mesures hydrométriques (DIREN) utilisés au cours de l'année 2002.

II.1.1.2.b. Hydrométrie 2002-2003

Au cours de l'année 2002, aucune nouvelle station hydrométrique n'est venue compléter celles déjà disponibles sur l'amont de la Charente. Les données hydrométriques ont donc été recueillies grâce aux mesures des mêmes stations qu'en 2001 (figure 25). Ces stations sont gérées par la DIREN Poitou-Charentes. Celle-ci a été alertée depuis plusieurs années par les débits extrêmement faibles de la Charente en période estivale et par le rallongement à l'extrême des périodes d'étiage (par exemple, de septembre 2001 à septembre 2002, la moyenne des débits a été de seulement 34 m³/s). La pression croissante liée aux prélèvements de la ressource en eau (irrigation,

AEP...), notamment lors de la période sèche, en est sans doute l'une des principales causes. Lors de tels événements, la chute des débits peut-être extrêmement prononcée mais ne doit jamais atteindre le débit de crise fixé à $5 \text{ m}^3/\text{s}$. Aussi, avant que des dégâts irréversibles ne soient causés aux écosystèmes estuariens (et côtiers), la DIREN a décidé d'installer au début de l'année 2003, deux stations de mesure débitimétrique à l'aval de la Charente et de la Boutonne. Leur objectif est de donner l'alerte lorsque les débits sont trop faibles. Un arrêté préfectoral peut alors interdire les prélèvements d'eau dans la Charente, dans ses affluents ou dans les aquifères en communication avec elle jusqu'à ce que le débit soit redevenu normal. Ces nouvelles stations ont été implantées à St Savinien et aux Ecluses de Carillon sur la Boutonne. Cela signifie que pour l'année 2003, les débits moyens journaliers ont été disponibles à l'aval de la Charente, au même niveau que les sites de prélèvement d'eau. Ces nouvelles données ont permis l'établissement de flux aval véritablement représentatifs des apports de la Charente. L'enregistrement des mesures amont s'est toutefois poursuivi simultanément dans le but de pouvoir corriger retro-activement les mesures de 2001. La figure 26 permet de synthétiser la situation des sites de prélèvement et des points de mesure hydrométrique utilisés au cours de l'année 2003. Les nouvelles stations hydrométriques mises en place en 2003 sont différentes des précédentes : les stations amont étaient constituées de simples seuils calibrés où la mesure de la hauteur d'eau permettait d'estimer un débit. Alors que les stations aval sont constituées de débitmètres à ultrasons à quatre cordes (figure 27), c'est-à-dire avec une technologie permettant d'intégrer les vitesses de courant simultanément sur quatre profils différents d'une même section de cours d'eau. La connaissance de la section du cours d'eau au niveau de l'appareillage et la mesure en continu de la hauteur d'eau (profondeur) permettent ensuite de calculer les débits de manière fine. Les données fournies par ces stations correspondent à des débits moyens par minute.

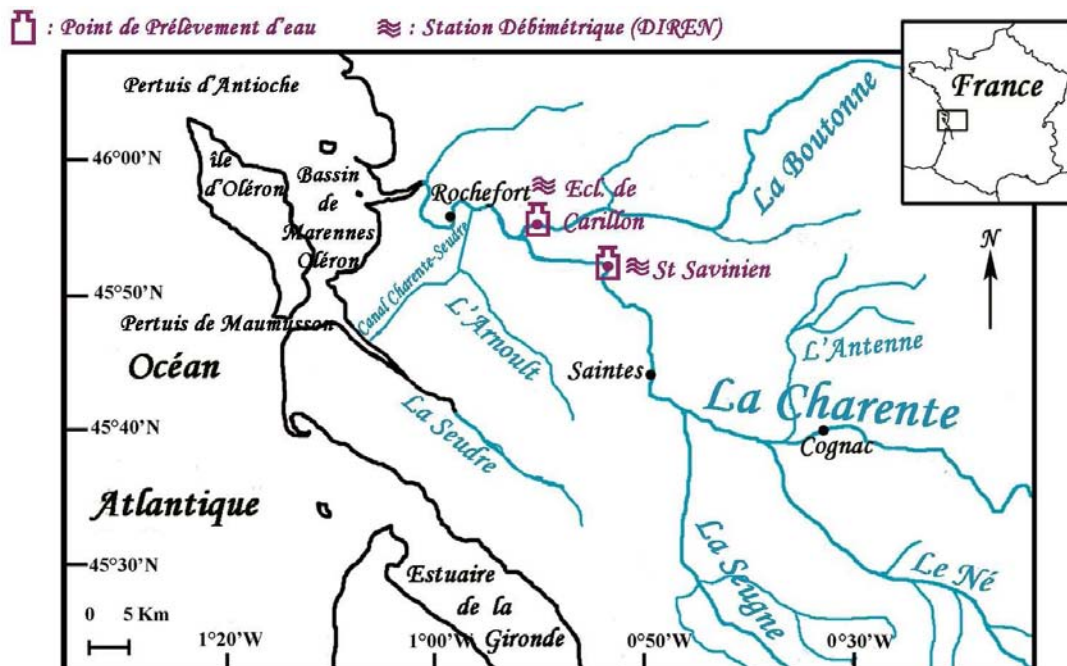


Figure 26 : Localisation des points d'échantillonnage sur la Charente et des sites de mesures hydrométriques (DIREN) utilisés au cours de l'année 2003.

II.1.2. Mode et périodicité de l'échantillonnage

L'évaluation des flux aval d'herbicides apportés par la Charente a nécessité l'utilisation d'une méthodologie de prélèvement adaptée à son régime hydrologique. En effet, elle possède un bassin versant d'environ 10'000 km² soumis à un climat à la fois océanique dans sa partie littorale et continental dans sa partie amont. Ces deux influences climatiques font que les débits de la Charente sont continus tout au long de l'année, avec une période plus sèche (en été) et des périodes de haut niveau d'eau renforcées par la présence de crues. L'inertie du bassin versant fait que certaines crues à la fin de l'hiver ou au printemps, peuvent s'étaler sur plus d'un mois (par exemple la crue du 08 janvier au 11 février 1998, qui a atteint 400 m³/s à Bourg). En revanche, certains orages d'été plus localisés peuvent entraîner des épisodes de hausse des niveaux d'eau (et donc des apports) relativement fugaces (par exemple la crue du 24 juin au 04 juillet 1994, avec un pic de crue qui a atteint 67 m³/s à Bourg). De ce fait, la Charente nécessite un suivi régulier et rapproché tout au long de l'année, afin d'obtenir une estimation réaliste de ses flux, aussi bien en période de crue qu'en période sèche. Au début de cette étude, le choix d'un prélèvement ponctuel hebdomadaire a été admis comme le meilleur compromis entre une cadence de prélèvement fine et un nombre d'échantillons réaliste, à la fois en terme opérationnel pour le traitement au laboratoire et en terme de coût analytique. Ce mode de prélèvement a été réalisé durant la totalité de l'étude, c'est-à-dire de 2001 à 2003. Il a toutefois été complété par un échantillonnage intégré par rapport aux volumes passés, durant la dernière année de suivi (2003). Une description de ces deux modes de prélèvement est faite ci-dessous :

II.1.2.1. Echantillonnage ponctuel

Tous les échantillons d'eau prélevés de manière ponctuelle, et avec un pas de temps hebdomadaire (de 2001 à 2003), ont été prélevés avec des bouteilles à prélèvement métalliques de 1 litre (pesticides) ou 2 litres (sels nutritifs, CO), en suivant la procédure détaillée ci-dessous :

- A. Placer les sondes de mesure de température, pH et conductivité (WTW LF 330) dans l'eau de la rivière, à un mètre de profondeur au même niveau où vont être effectués les prélèvements. Une fois les appareils stabilisés, noter la valeur de chacun des paramètres mesurés sur une fiche terrain.
- B. La bouteille à prélèvement est mise à l'eau en position ouverte en prenant soin lors de son ouverture, de ne pas toucher la partie intérieure ou les clapets situés de par et d'autre afin d'éviter toute contamination.
- C. Une fois la bouteille dans l'eau, la faire remonter puis redescendre dans le courant afin de la rincer avec l'eau à prélever.
- D. La stabiliser dans le courant à un mètre sous la surface, puis effectuer un premier prélèvement en libérant le messageur pour emprisonner un échantillon d'eau.
- E. Remonter la bouteille et rincer trois fois les différents flacons et/ou bouteilles de stockage (verre teinté pour les pesticides, plastique pour les sels nutritifs et le CO) avec cette eau. Rejeter le reste de l'eau.

- F. Renouveler ensuite le prélèvement d'eau autant de fois que nécessaire afin de remplir les différents flacons.
- G. Les échantillons d'eau prélevés pour le dosage des pesticides sont placés dans des bouteilles en verre teinté de un litre, avec un bouchon à vis muni d'un joint téflonné, préalablement nettoyées au laboratoire par des lavages successifs à l'eau déminéralisée, puis à l'eau ultrapure, à l'acétonitrile et enfin au méthanol. Les échantillons d'eau prélevés pour le dosage des sels nutritifs (NO_3 , NO_2 , NH_4 , PO_4) sont placés dans des flacons plastique neufs et stériles. Pour le dosage du carbone organique, les échantillons prélevés sont placés dans des flacons en verre préalablement nettoyés à l'acide et à l'eau ultrapure (Merck). Une fois rincées, puis remplies avec les échantillons, ces bouteilles sont placées dans des glacières chargées de glace pilée ou de pains de glace.
- H. Au retour de mission, la bouteille à prélèvement est rincée à l'eau du robinet, puis mise à sécher en position ouverte afin d'éviter tout dépôt ou incrustations qui pourraient éventuellement interférer ou contaminer les échantillons suivants. Les échantillons prélevés sont conservés au réfrigérateur à 4°C avant les pré-traitements effectués le jour même ou à défaut, le lendemain au matin.

II.1.2.2. Échantillonnage intégré

La réalisation d'un échantillonnage intégré a débuté au début de l'année 2003 parallèlement à la mise en place par la DIREN d'une station de mesure hydrométrique à St Savinien. Ce type d'échantillonnage n'a cependant pas remplacé l'échantillonnage ponctuel hebdomadaire qui s'est poursuivi jusqu'en juin 2003, permettant ainsi une comparaison des deux modes de prélèvement effectués sur le même site.

II.1.2.2.a. Avantages de l'échantillonnage intégré

La principale raison qui a poussé au développement d'un échantillonnage intégré provient du fait que l'on ne peut suivre en continu les concentrations en polluants dans un fleuve. Lorsqu'on effectue un échantillonnage ponctuel, on sait pertinemment qu'entre deux prélèvements, il existe une zone d'ombre, c'est-à-dire une période où l'on a aucune idée de l'importance des apports. Durant cette période, un évènement polluant relativement fugace pourrait se produire et passer inaperçu entre les deux prélèvements. En théorie, plus l'échantillonnage ponctuel est resserré, et plus le fleuve échantillonné est important, (c'est-à-dire plus son temps de réponse est grand), plus on diminue les chances que cela se produise. Toutefois, le meilleur moyen de s'assurer qu'aucun évènement important n'est passé entre les mailles du filet, est de réduire la maille, autrement dit d'augmenter la fréquence de l'échantillonnage. Cependant, on se heurte vite à un problème majeur : le nombre d'échantillons à traiter peu vite devenir ingérable. L'échantillonnage intégré constitue alors une technique commode pour résoudre ce problème : elle consiste à multiplier les prélèvements que l'on mélange afin d'obtenir un échantillon unique, composite, et plus représentatif de la période passée qu'un seul prélèvement réalisé de manière ponctuelle. Cela permet de conjuguer une fréquence de prélèvement élevée avec un nombre réduit d'échantillons à analyser. Il existe deux types d'échantillonnages intégrés : l'échantillonnage intégré à pas de temps régulier et l'échantillonnage intégré proportionnel aux volumes passés. Le premier permet, grâce à un préleveur automatique de prélever des échantillons à un

pas de temps fixe, afin de réaliser un échantillon moyen durant une période donnée. C'est une technique qui a fait ses preuves mais qui peut entraîner une erreur importante lorsque les débits ne sont pas stables, notamment lors des crues. En effet, les crues sont composées de deux phases aux caractéristiques différentes : la montée de crue et la décrue. Les montées de crues peuvent être rapides, alors que les décrues sont généralement lentes et s'étalent dans le temps. De plus, les pics de concentration (MES, MO, polluants divers...) sont observés en montée de crue. Donc si l'on garde un pas de temps d'échantillonnage régulier lors d'une crue, la décrue sera sur-échantillonnée par rapport à la montée, or, comme les concentrations observées y sont généralement plus basses, cela entraînera une dilution des concentrations retrouvées dans l'échantillon. Pour pallier à ce problème, la solution la plus adaptée est l'échantillonnage intégré, proportionnel aux volumes passés. Cela signifie qu'un échantillon est prélevé à chaque fois que $X \text{ m}^3$ d'eau sont passés. Lorsque les débits sont constants, les prélèvements sont donc réalisés à un pas de temps constant (cela s'apparente donc à l'échantillonnage intégré à pas de temps régulier décrit ci-dessus), en revanche, lorsqu'une crue survient, les volumes d'eau passés augmentent et la fréquence d'échantillonnage augmente aussi. Puis lorsque la décrue se produit, les volumes d'eau passés diminuent progressivement et le pas de temps d'échantillonnage se rallonge. L'échantillon composite final est alors parfaitement représentatif des volumes d'eau passés durant la période d'étude. Les concentrations en polluants obtenues dans cet échantillon composite correspondent véritablement aux concentrations moyennes de la période étudiée. L'échantillonnage intégré, proportionnel aux volumes passés constitue donc la technique de prélèvement la plus adaptée au suivi d'un cours d'eau comme celui de la Charente, dont les débits peuvent s'étaler dans une large gamme allant de 10 à 400 m^3/s . Toutefois ce type d'échantillonnage, pour être utilisable, nécessite de disposer d'une mesure de débits en continu sur le site même de prélèvement et d'un appareillage de prélèvement automatisé, asservi aux débits. C'est pour cette raison que l'échantillonnage intégré, proportionnel aux volumes passés n'a pu être mis en place à St Savinien qu'au début de l'année 2003, car avant cette date, il n'existait pas de station de mesure des débits à St Savinien.

II.1.2.2.b. Caractéristiques techniques de la station de prélèvement automatisée

C'est grâce à une collaboration entre la DIREN Poitou-Charentes et le Cemagref de Bordeaux qu'une station de prélèvement automatisée a pu être mise en place à St Savinien. En effet, fin 2002, pour des raisons de police de l'eau, la DIREN a installée une station de mesure hydrométrique en aval du barrage. Profitant de cette opportunité, le Cemagref a donc installé à proximité une station de prélèvement automatisée qui grâce aux mesures hydrométriques de la DIREN a pu être asservie aux débits. Le fonctionnement de chacune des deux entités de cette station (mesure hydrométrique et prélèvement automatique) est décrit ci-dessous.

➤ Principe de fonctionnement de la station de mesure hydrométrique

Cette station est constituée d'une centrale d'acquisition qui enregistre les données hydrométriques issues d'un débitmètre à ultrasons installé au préalable par une

entreprise spécialisée dans le lit de la Charente (figure 27). Le débitmètre à ultrasons est constitué de quatre cordes. Chaque corde est constituée de deux sondes placées l'une en face de l'autre dans le lit de la rivière, sur chacune des pentes. Les quatre cordes sont donc placées à des profondeurs différentes (figure 27). La méthode dite « par différence du temps de transit » est alors utilisée pour mesurer les vitesses d'écoulement par ultrasons. Elle permet de réaliser une véritable intégration du profil des vitesses le long de chaque trajet acoustique. La mesure du débit s'effectue en deux opérations successives, d'abord la mesure de la vitesse sur l'ensemble des cordes disponibles puis le calcul du débit à partir des vitesses mesurées.

Mesure de la vitesse :

Chaque sonde est à la fois émettrice et réceptrice. Elle émet alternativement un signal acoustique qui est recueilli par la sonde opposée. Les cordes ne sont pas placées perpendiculairement au lit de la Charente mais en biais, de manière à former un angle avec la perpendiculaire (figure 28). Les temps de propagation du signal amont/aval et aval/amont sont mesurés avec une grande précision (de l'ordre de 0,2 seconde). Lorsque le fleuve coule, le temps de trajet aller (amont-aval) du signal acoustique est plus court que le temps de trajet retour (aval-amont). Ceci est dû au déplacement de la masse d'eau qui favorise la propagation du signal dans un sens et le freine dans l'autre sens. Pour chaque corde, le temps de transit aller (T_{AB}), le temps de transit retour (T_{BA}), et la différence de temps de transit (ΔT) sont mesurés toutes les secondes. Ils sont équivalents à :

$$T_{AB} = L / (C + V \cdot \cos \theta) \quad (1)$$

$$T_{BA} = L / (C - V \cdot \cos \theta) \quad (2)$$

$$\Delta T = T_{BA} - T_{AB} \quad (3)$$

Où L est la longueur en mètres du trajet acoustique, C , la Célérité du son dans l'eau (m/s), V , la vitesse moyenne de l'eau intégrée le long du trajet acoustique AB (m/s) et θ , l'angle entre le vecteur vitesse et sa composante sur le trajet acoustique AB . Connaissant la position géométrique des sondes, la vitesse moyenne sur le trajet acoustique peut être calculée de la manière suivante :

$$V = (L^2 / 2D)(\Delta T / (T_{AB} \cdot T_{BA})) \quad (4)$$

avec D , la distance entre une sonde et la perpendiculaire à la deuxième sur la même berge (mètres) (figure 29). On note que la vitesse est finalement indépendante de la célérité du son dans le fluide considéré. Chacune des quatre cordes permet d'intégrer la vitesse sur des transects situés à différentes profondeurs, ce qui permet de gagner en précision sur le calcul des débits.

Calcul des débits :

Les vitesses mesurées sont enregistrées au niveau d'une centrale d'acquisition dans laquelle le profil bathymétrique transversal de la Charente au niveau des cordes est pré-enregistré. D'autre part, la hauteur d'eau est mesurée en continu par un capteur indépendant. Ainsi, en associant une mesure de niveau aux mesures de vitesses, le débit global est obtenu par sommation des débits dans chacune des quatre tranches de section mouillée, cela même si une des cordes est découverte en raison de la variation

de niveau due à la marée ou lors des remontées d'eau. Le calcul du débit s'effectue alors de la manière suivante :

$$Q = \sum(S_i.V_i) \quad (5)$$

Où S_i est la surface de la tranche i (m^2) et V_i , la vitesse mesurée dans la tranche i (m/s).

➤ *Principe de fonctionnement de la station de prélèvement*

Deux préleveurs automatiques ont été installés dans un abri fermé, surélevé de 1m60 par rapport au sol (pour être au dessus du niveau de crue centenal), et situé à coté de la centrale de la DIREN. Deux tuyaux de prélèvement de 30 mètres chacun ont été enterrés et installés par des plongeurs au niveau du deuxième émetteur à ultrason soit 8 mètres plus bas par rapport au socle de l'abri, ce qui correspond aux limites de la capacité d'aspiration des préleveurs automatiques utilisés. Les données de débits bruts envoyées toutes les secondes par la centrale de la DIREN sont recueillies par une centrale DataTaker50 qui est programmée pour convertir les débits en volumes d'eau et sommer les volumes passés. Au delà d'un certain volume préalablement défini, elle envoie les impulsions de prélèvement aux préleveurs automatiques concernés et remet son compteur à zéro. Le premier préleveur est un préleveur réfrigéré équipé d'une touque de dix litres permettant de réaliser un échantillon moyen hebdomadaire. Il prélève des volumes de 50 ml. Le second préleveur est dédié à l'échantillonnage des crues, il ne se déclenche qu'au delà d'un certain seuil de débit préalablement défini. Il est équipé d'un système rotatif de 24 flacons plastique de un litre et prélève des échantillons composites à raison de six prélèvements de 150ml par flacon. Ce système permet d'échantillonner les crues de manière plus détaillée.

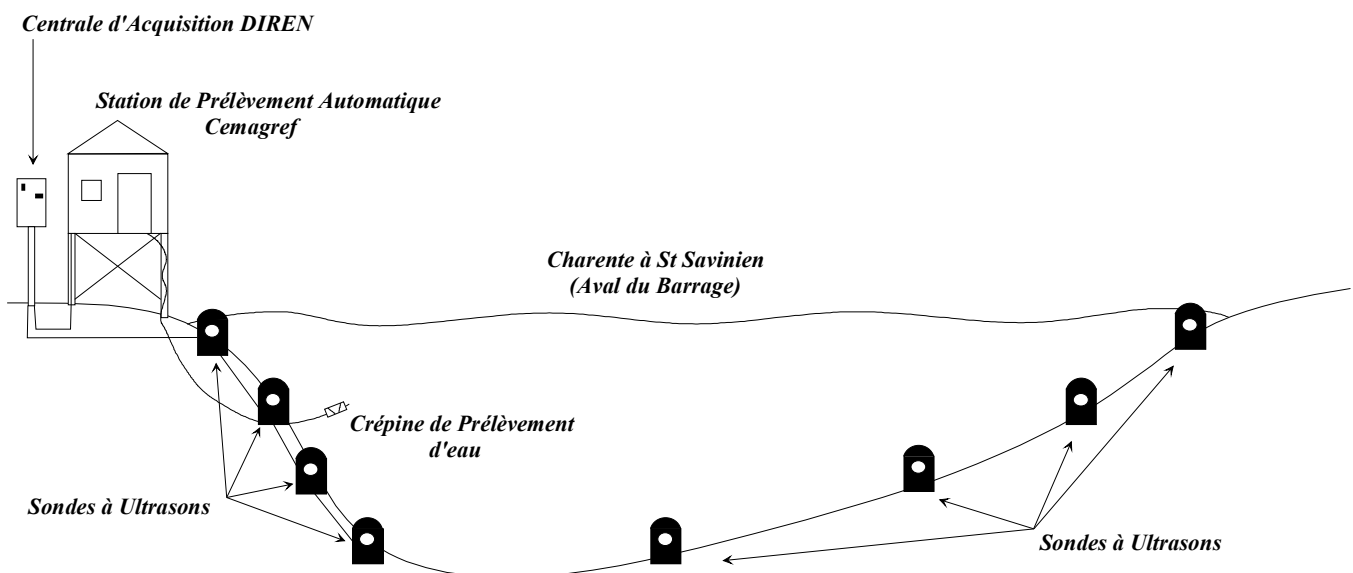


Figure 27 : Schéma de la section de la Charente instrumentée par la DIREN et le Cemagref à St Savinien (échelles non conservées)

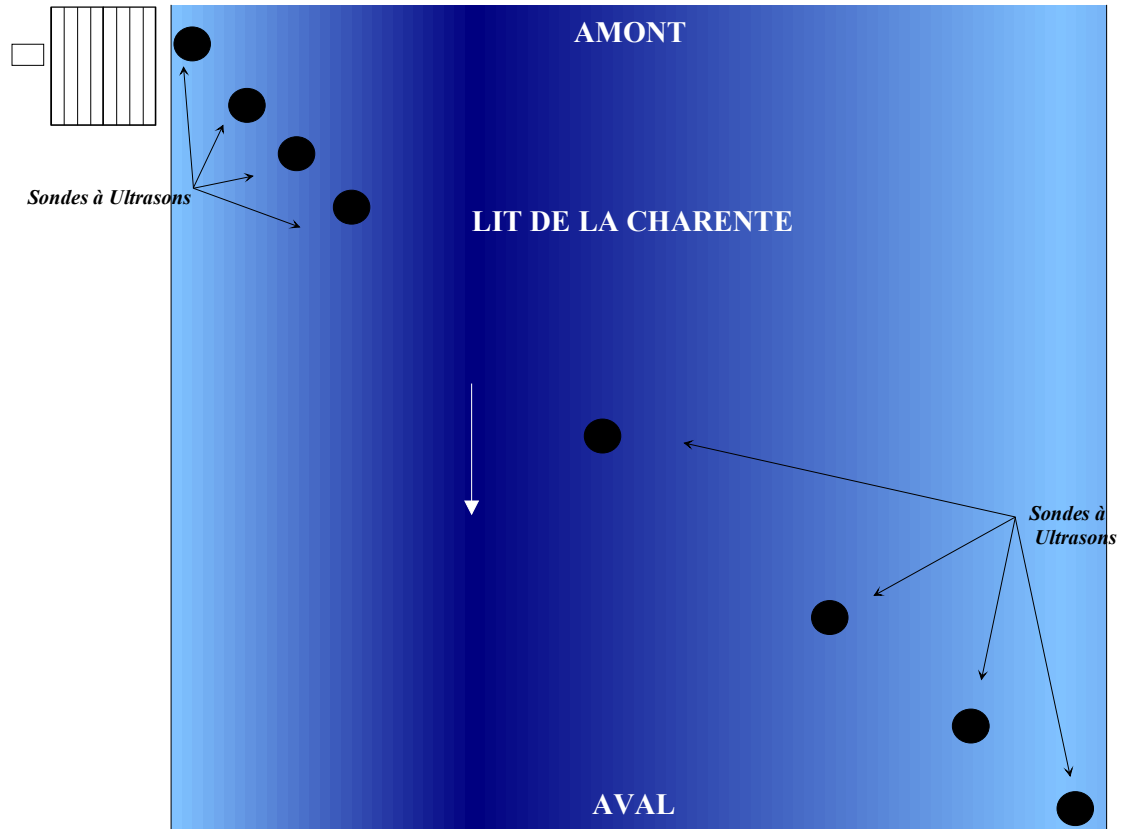


Figure 28 : Schéma représentant une vue du dessus de la Charente instrumentée par la DIREN et le Cemagref à St Savinien (échelles non conservées)

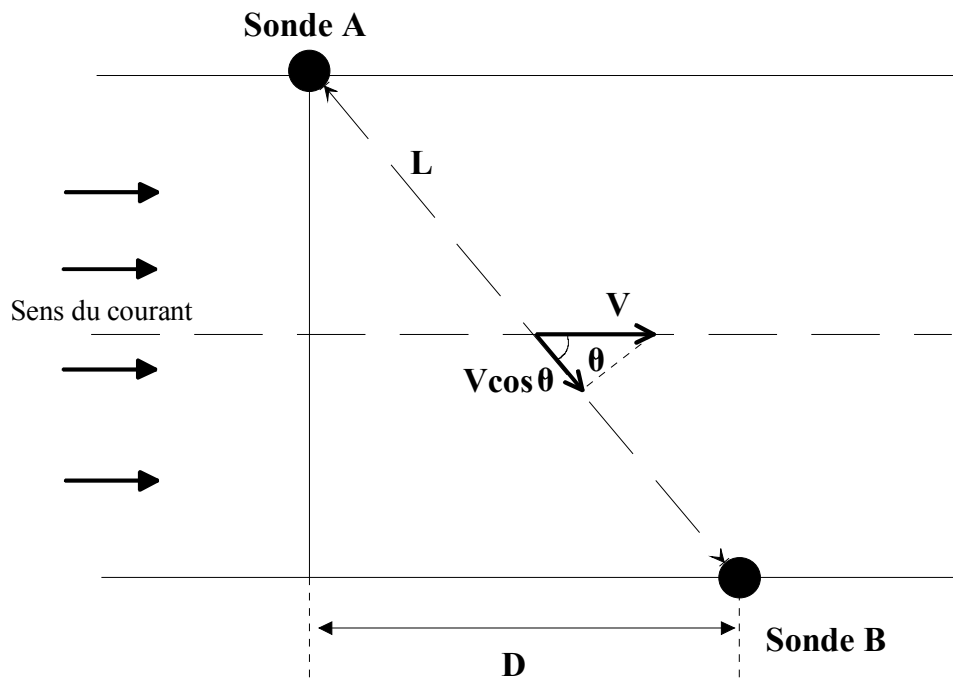


Figure 29 : Schéma explicatif de la mesure des vitesses par ultrasons le long d'une corde AB

La station de mesure débitimétrique est située quelques centaines de mètres à l'aval du barrage de St Savinien. A cet endroit, le niveau de la Charente peu fluctuer en raison des variations dues à la marée dynamique, et parfois, lors des coefficients de marée importants, le courant peu s'inverser. Cela ne pose pas de réels problèmes pour l'échantillonnage automatique car le système à quatre cordes permet de toujours bénéficier d'une mesure de débit même lorsque les capteurs les plus hauts ne sont plus immergés. Il permet aussi de calculer des débits négatifs lorsque le courant s'inverse. Dans ce cas précis, la DataTaker50 est programmée pour retrancher les volumes d'eau qui remontent à son compteur de prélèvement, ce qui évite le prélèvement d'eau lors des remontées et oblige les prélèvements à se faire une fois que le volume d'eau remonté est effectivement redescendu. L'erreur commise en raison de la remontée des eaux est alors minimisée.

Ce couplage d'une station débitimétrique et d'une station de prélèvement automatisée en aval d'un fleuve, à la limite entre sa partie fluviale et sa partie estuarienne permet donc de réaliser un échantillonnage intégré, proportionnel aux volumes passés. Cette technique permet d'obtenir des échantillons réellement représentatifs des apports de la Charente et ainsi d'éviter les « zones d'ombre » entre deux prélèvements, principale lacune de la stratégie d'échantillonnage ponctuelle. Une comparaison de ces deux modes de prélèvement pourra être réalisée sur le premier semestre 2003 au cours duquel ces deux techniques ont été mises en oeuvre simultanément.

II.1.3. Méthode de calcul des flux bruts

Plusieurs auteurs se sont penchés sur la question de l'évaluation des flux de matériaux fluviaux (produits chimiques, MES...) à l'aval des grands fleuves (Webb *et al*, 1997; Meybeck et Ragut, 1998; Webb *et al*, 2000). Différentes méthodes ont été proposées dont les auteurs Walling et Webb (1985) ont récapitulé les principes, les avantages et les inconvénients. Pour notre étude, nous avons donc choisi la méthode la plus adaptée, dont voici le principe. Afin d'évaluer les flux bruts d'herbicides apportés par la Charente jusqu'à son estuaire, deux informations sont indispensables, d'une part la mesure des concentrations en herbicides dans les eaux et d'autre part la mesure des débits de la Charente au niveau des points de prélèvement. La localisation des sites de mesure ayant quelque peu évoluée au cours de cette étude, un rappel de la chronologie des changements dans la méthodologie de prélèvement est résumée dans le tableau 09. Ainsi, les chroniques de débits journaliers obtenues durant ces trois années, associées aux mesures hebdomadaires des concentrations nous ont permis de calculer les flux bruts d'herbicides dissous apportés jusqu'à l'estuaire par la méthode d'estimation pondérée (6) de Verhoff *et al* (1980), reprise par Walling et Webb (1985) :

$$F_B = (\sum C_i Q_i / \sum Q_i) V_t \quad (6)$$

Où F_B est le flux brut (en kg), C_i est la concentration d'un échantillon au jour i (en kg/m^3), Q_i est le débit moyen journalier du jour i (m^3/s) et V_t est le volume total d'eau passée pendant la période d'étude (m^3). Cette méthode a été largement acceptée pour le calcul des flux bruts par le GESAMP (1987) puis par la suite reprise lors de HELCOM (1993) comme une méthode de référence.

ANNEE	ECHANTILLONNAGE AVAL HEBDOMADAIRE		DEBITS JOURNALIERS (DIREN)
2001	<i>PONCTUEL</i> <i>Pont de la Cepe (Charente)</i>		<i>Jarnac (Charente)</i> <i>St Seurin de P. (Seugne)</i> <i>Salle d'Angle (Né)</i> <i>St Jean d'Angely (Boutonne)</i>
2002	<i>PONCTUEL</i> <i>St Savinien (Charente) &</i> <i>Ecl. Carillon (Boutonne)</i>		
2003	<i>PONCTUEL</i> <i>St Savinien &</i> <i>Ecl. Carillon</i>	<i>INTEGRE</i> <i>St Savinien</i> <i>(Charente)</i>	<i>St Savinien (Charente)</i> <i>Ecluses de Carillon (Boutonne)</i>

*Tableau 09 : Chronologie des points d'échantillonnage aval et des débits journaliers utilisés pour le calcul des flux de produits phytosanitaires.
Entre parenthèses figurent les noms des cours d'eau concernés.*

Au cours de l'année 2001 et 2002, les seules stations de mesures hydrométriques disponibles étaient situées beaucoup plus en amont que les points de prélèvement utilisés. Aussi, les flux ont été évalués dans un premier temps en utilisant un débit calculé comme étant la somme des débits de la Charente à Jarnac, du Né à Salle d'Angle, de la Seugne à St Seurin de Palenne et de la Boutonne à St Jean-d'Angély (figures 24 et 25). Depuis novembre 2002, la DIREN a installé des stations beaucoup plus en aval, permettant de mesurer des débits à St Savinien sur la Charente et aux écluses de Carillon sur la Boutonne (figure 26). Ceci nous a permis pour l'année 2003, d'obtenir les débits réels par rapport à nos points de prélèvement mais aussi, à posteriori, grâce à la comparaison des écarts entre les débits aval et les débits reconstitués (somme des débits amonts), d'affecter un coefficient correctif aux débits des deux années précédentes. Des flux plus réalistes ont donc été recalculés pour les années 2001 et 2002 afin de tenir compte de l'écart entre le point de mesure des concentrations et le point de mesure des débits à ce moment là. La description détaillée de la méthode de correction sera réalisée au chapitre III, paragraphe II.3.1.

II.2. Charente Amont

Notre stratégie amont a été quelque peu différente de celle appliquée à l'aval. En effet, le suivi en amont de la Charente a débuté dès 1992 par des prélèvements mensuels réalisés par le Cemagref indépendamment de toute considération climatique. Ce suivi c'est donc poursuivi dans le cadre de ce travail. L'instrumentation progressive de la Charente au niveau hydrométrique par la DIREN a peu à peu permis d'évaluer des flux (en polluants ou éléments nutritifs). Toutefois, l'intérêt de cette stratégie de prélèvement ne réside pas dans un calcul de flux (bien qu'il puisse être intéressant pour des applications locales), car ils ne sont représentatifs que d'une partie du bassin versant (la partie qui est drainée), ce qui donne une information plus localisée. En

revanche, l'antériorité plus importante du suivi amont par rapport au suivi aval permet de donner une idée de l'évolution pluriannuelle, à la fois inter-annuelle et saisonnière des apports et des concentrations présentes dans les eaux de la Charente, cela malgré un pas de temps d'échantillonnage de l'ordre du mois.

II.2.1. Sites d'échantillonnage et de mesure hydrométrique

Pour la partie amont de la Charente, les contraintes liées au prélèvement sont moindres par rapport à la partie aval. Le positionnement n'est plus aussi important, car le niveau de la Charente est stable, il n'est plus sous l'influence de la marée dynamique (sauf en de très rares exceptions où les coefficients de marée sont tels que le niveau de l'eau peu dépasser le seuil de St Savinien et faire fluctuer le niveau de la Charente jusqu'à Saintes). Toutefois, il n'y a jamais d'inversions de courant au-delà de St Savinien. Entre St Savinien et Angoulême, la Charente est donc toujours en eau, ce qui n'est pas forcément le cas en plein été en amont d'Angoulême, ou pour certains de ses affluents comme le Né. Le positionnement des points d'échantillonnage est donc réalisé en fonction de l'information que l'on souhaite obtenir concernant les apports (en terme de polluants ou d'éléments nutritifs) d'une zone spécifique du bassin versant.

II.2.1.1. Sites de prélèvement

Cinq points de prélèvement constituent l'ossature du suivi mensuel sur la Charente amont effectué par le Cemagref depuis 1992, et poursuivi dans le cadre de ce travail jusqu'à nos jours. Chacun des points est situé au niveau d'un pont sur la Charente (Figure 30). Les prélèvements s'effectuent au milieu du cours d'eau (comme décrits au paragraphe II.1.2.1 : Echantillonnage ponctuel).

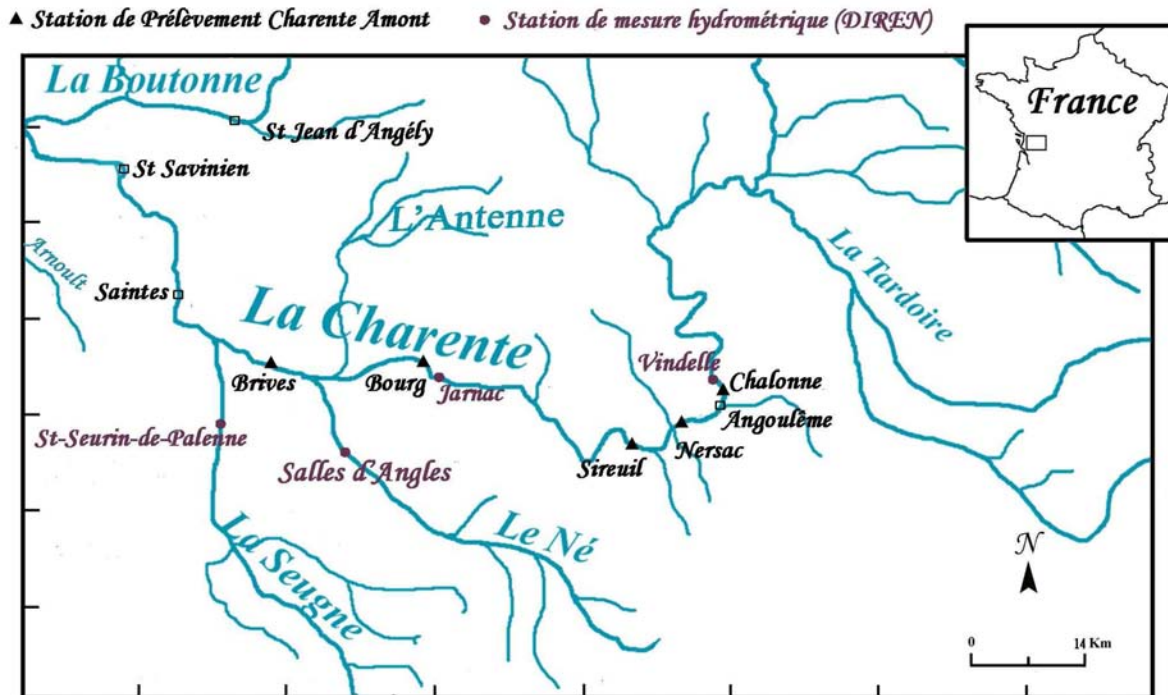


Figure 30 : Carte de localisation des points de prélèvement et de mesure hydrométrique situés sur l'amont de la Charente.

Le point le plus amont est situé à Chalonne, juste en amont d'Angoulême. Sa proximité avec la station hydrométrique de Vindelle permet le calcul de flux représentatifs des apports de la partie la plus amont de la Charente. Ensuite, plus en aval, le point de Nersac permet de donner une idée des apports conjoints de la zone urbaine angoumoisine et de la résurgence de la Touvre qui fourni en été, l'essentiel des débits de la Charente en aval d'Angoulême. Toujours plus en aval, le point de Sireuil draine quelques petits affluents supplémentaires. Plus loin, le point de Bourg, situé à proximité de la station hydrométrique de Jarnac, permet là encore de faire le point des flux apportés. Enfin le point de Brives draine en plus deux affluents importants, le Né et l'Antenne.

II.2.1.2. Sites de mesure hydrométrique

Les sites de mesure hydrométriques disponibles pour compléter les données de concentration obtenues sur l'amont de la Charente sont au nombre de quatre, St-Seurin-de-Palenne sur la Seugne, Salles d'Angle sur le Né, Jarnac et Vindelle sur la Charente (figure 30). Ils sont gérés par la DIREN Poitou-Charente et correspondent à des seuils calibrés. Seule la station de Jarnac dispose de chroniques journalières des débits depuis 1990. Celles de Vindelle et St-Seurin-de-Palenne sont disponibles depuis respectivement 1993 et 1998. Enfin, les données de Salles d'Angle sont disponibles pour l'année 1994 puis sont indisponibles jusqu'en 1998.

III. TECHNIQUES ANALYTIQUES

Cette partie décrit dans un premier temps les méthodes analytiques utilisées dans le cadre de cette étude pour doser les sels nutritifs et le carbone organique (§.III.1.), puis dans un deuxième temps, l'ensemble des pré-traitements réalisés pour la pré-concentration des herbicides présents à l'état de traces dans les eaux naturelles (§.III.2.). La troisième partie explique la technique de dosage par HPLC utilisée pour la séparation et la quantification des herbicides et de leurs métabolites recherchés dans le cadre de cette étude (§.III.3.).

III.1. Pré-traitements et dosage des sels nutritifs et du carbone organique

Le pH et la conductivité des échantillons mesurés sur le terrain sont confirmés au laboratoire à l'aide d'un pHmètre/Conductimètre Mettler. Plusieurs aliquotes d'échantillon bruts sont ensuite réalisées pour le dosage du COT (carbone organique total), dosé depuis 2003 grâce à un analyseur Bioritech, ainsi que pour le dosage du phosphore total (AFNOR, 1997). Puis le reste des échantillons (flacons plastiques) sont filtrés sur filtres GFF, 47 mm, 0,7µm, pour l'analyse des sels nutritifs (nitrites, nitrates, orthophosphates) et de l'azote kjeldahl. Les sels nutritifs sont ensuite analysés à l'aide d'un autoanalyseur à macro-flux continu Alliance (AFNOR, 1984, 1996, 1997).

III.2. Pré-traitements des échantillons d'eau pour l'analyse des herbicides

La première étape des pré-traitements consiste à filtrer les échantillons d'eau prélevés sur filtres Whatman, GF/F, 0,7µm. Ensuite chaque échantillon filtré est traité par "SPE off line" HPLC-UV (Reupert *et al*, 1990; Dupas *et al*, 1996c; AFNOR, 1997); Cette technique est composée d'une extraction sur phase solide (SPE ou Extraction Liquide/Solide : ELS) suivie d'une analyse par chromatographie liquide haute pression (HPLC) en différé avec une détection par spectrophotométrie UV. Elle est pratiquée en routine depuis plusieurs années au laboratoire « Micropolluants » de l'unité de recherche « Qualité des Eaux » du Cemagref de Bordeaux pour le dosage de treize herbicides. Cette technique a été utilisée durant la première partie de cette étude, en 2001, avant d'être adaptée à la recherche et à l'identification de seize nouveaux produits.

III.2.1. Extraction et pré-concentration

Dans les eaux, les pesticides sont présents à l'état de traces, à des concentrations inférieures au µg/l (10^{-6} g/l), et parfois proches, voire inférieures au ng/l (10^{-9} g/l), si bien qu'on peut difficilement les détecter par injection directe des échantillons d'eau dans le chromatographe. C'est pour cette raison qu'on exécute une pré-concentration pour chaque échantillon d'eau naturelle. Le but de cette technique est de concentrer les herbicides contenus dans 200 ml d'échantillon dans le plus petit volume de solvant organique (généralement 500 ou 1000 µl). Cette nouvelle fraction d'échantillon pourra

ainsi être dosée plus facilement, car elle sera 200 à 400 fois plus concentrée que l'échantillon de départ. Le dosage de cette fraction permettra de retrouver la teneur initiale de l'échantillon de départ.

Cependant, les eaux naturelles sont constituées d'un florilège de composés organiques d'origine naturelle ou anthropique, présents aussi à l'état de traces et aux propriétés physico-chimiques variées. On peut citer par exemple des acides humiques, fulviques, hydrophiles, acides aminés et carboxyliques, des oses et des polyols, des composés neutres et d'autres micropolluants organiques (HAP, PCB, pesticides, dioxines...). Ainsi, lors d'une pré-concentration, une multitude d'autres composés organiques de polarité semblable peuvent aussi être concentrés de la même façon que les pesticides que l'on recherche. Les analyses chromatographiques sont alors complexes, car la présence de ces produits crée un bruit de fond qui perturbe le chromatogramme en interférant, ou en masquant les pesticides recherchés.

Afin d'éviter au maximum la concentration de composés « inutiles » qui peuvent ensuite interférer avec les pesticides lors de l'analyse, une extraction liquide/solide est réalisée sur les échantillons d'eau naturelle (aliquote de 200 ml dont le pH est ajusté à 7 avec HCl 1N). Cette technique permet d'assurer la neutralité de l'aliquote afin d'éviter l'ionisation des herbicides recherchés et faciliter leur extraction du milieu aqueux. Elle limite aussi considérablement la présence d'autres composés de la matrice de l'échantillon comme les acides humiques ou carboxyliques (Reupert *et al*, 1990).

III.2.2. Principe de l'extraction liquide/solide (ELS)

C'est une technique basée sur un processus chromatographique simple : l'échantillon d'eau (la phase mobile) percole au travers d'une cartouche remplie de microbilles (la phase stationnaire). Ces microbilles, choisies pour leur affinité avec les pesticides recherchés, permettent de les retenir pendant que l'eau et la plupart des autres solutés passent au travers (figure 31). Une fois l'échantillon passé, les composés adsorbés sont élués (c'est-à-dire désorbés) par un petit volume de solvant organique choisi pour avoir plus d'affinité pour les pesticides que la phase stationnaire. L'éluat est récupéré puis évaporé pour concentrer les produits avant l'analyse.

L'extraction liquide/solide est donc adaptée à l'extraction d'échantillons filtrés ou très peu chargés. Elle ne permet de travailler que sur la phase dissoute, car les particules pourraient colmater le haut de la cartouche et donc compromettre l'adsorption des herbicides sur la phase stationnaire. Pour réaliser des extractions sur des échantillons bruts (dissous + particulaire), l'extraction liquide/liquide (ELL) est plus adaptée. Elle consiste à extraire les composés recherchés en mélangeant l'échantillon brut avec un solvant organique liquide (ou un mélange de solvants) ayant plus d'affinité avec les produits recherchés que l'eau ou les matières en suspension sur lesquelles ils sont adsorbés. Toutefois, l'ELS est nettement plus « écologique ». En effet, contrairement à l'ELL, elle nécessite l'utilisation de faibles volumes de solvants aux vapeurs souvent toxiques. De plus, sa mise en oeuvre est rapide, elle est facilement automatisable et permet de traiter plusieurs échantillons simultanément.

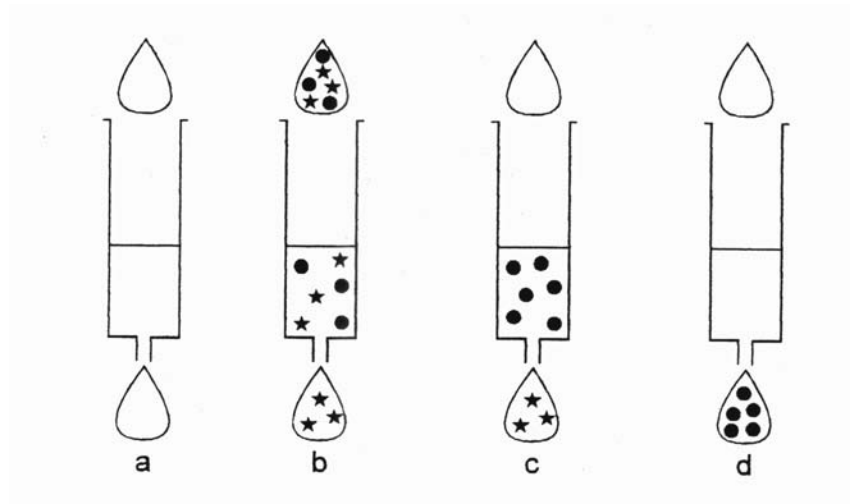


Figure 31 : Séquence type de l'extraction liquide/solide

a : Conditionnement de la cartouche

b : Extraction des solutés de l'échantillon

c : Clean-up (Rinçage) de la cartouche

d : Elution

La phase stationnaire peut être de nature variée, par exemple en silice greffée, en copolymères poreux (Pichon *et al*, 1996a; Pichon *et al*, 1996b), en carbones graphitisés (Hennion *et al*, 1995; Hennion, 2000) ou encore en résines échangeuses d'ions (Lerch et Li, 2001)... Chaque phase possède des propriétés et des capacités d'adsorption différentes (Pichon *et al*, 1995), qui permettent de cibler préférentiellement tel ou tel type de molécules (Hennion *et al*, 1998). Les solutés les plus apolaires, composés aromatiques hydrocarbonés ou herbicides, sont particulièrement bien retenus par les silices greffées c'est pourquoi nous utiliserons ce type de cartouche dans cette étude (Barcelo et Hennion, 1997). D'autres absorbants comme les copolymères poreux du type PRP-1 ou PRP-2 ont aussi des rendements excellents avec les herbicides, cependant afin de garder une continuité dans le type de traitement réalisé sur les échantillons de la Charente antérieurs à ce travail par le laboratoire du Cemagref de Bordeaux et ceux utilisés pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser des cartouches de silice greffée. Le tableau 10 indique les rendements obtenus avec des cartouches *Supelclean LC-18 SPE*, 500mg, de Supelco, (Silice greffée n-octadécyle) pour les différents pesticides recherchés.

N = 66 * : N = 16 ” : N = 2	RENDEMENT D'EXTRACTION	ECART TYPE
	MOYEN (1999-2003)	
DIA	0,59	0,14
DEA	0,78	0,16
METOXURON	0,83	0,08
BROMACIL”	0,70	0,07
HEXAZINONE”	0,70	0,09
SIMAZINE	0,84	0,08
CYANAZINE	0,85	0,06
MONURON	0,82	0,09
DET	0,80	0,06
IPPU*	0,64	0,24
DCPU”	0,79	0,10
IPPMU*	0,78	0,09
DCPMU*	0,85	0,08
CHLORTOLURON	0,79	0,08
ATRAZINE	0,86	0,05
MONOLINURON*	0,78	0,08
ISOPROTURON	0,77	0,04
DIURON	0,85	0,09
METOBROMURON*	0,79	0,09
PROPАЗINE*	0,72	0,05
AMETRYN*	0,68	0,04
TERBUTHYLАЗINE	0,83	0,05
LINURON	0,75	0,04
PROMETRYN*	0,49	0,03
TERBUTRYN*	0,47	0,10
METOLACHLOR*	0,35	0,08
ACETOCHLOR”	0,63	0,02
ACLONIFEN”	0,44	0,01

Tableau 10 : Rendement d'extraction moyen des herbicides recherchés au cours de ce travail, avec des cartouches en silice greffée C18 (Supelco, 500mg, 6ml). Volume extrait : 200ml d'une eau dopée à 0,05 µg/l.

III.2.3. Détermination du rendement d'extraction

La technique d'extraction liquide/solide est utilisée au laboratoire pour concentrer les éléments traces contenus dans un échantillon sur un adsorbant, toutefois, l'adsorption peut ne pas être totale. Aussi est-il nécessaire de déterminer un rendement d'extraction pour chaque composé. Celui-ci reflète le rapport de la quantité extraite par la cartouche en fonction de la quantité percolée. Une adsorption non totale peut être due à un entraînement trop important des composés dans l'eau (rétention insuffisante par l'adsorbant) ou à un dépassement de la capacité d'adsorption de la cartouche, auquel cas, l'adsorbant est saturé. Théoriquement, lors de la percolation d'un échantillon, trois cas peuvent se présenter (figure 32) :

- Soit le volume percolé (V_p) est inférieur au volume de fuite « V_f » (ou « breakthrough volume » : volume à partir duquel une percolation supplémentaire entraîne une élution du soluté par l'eau elle-même). Dans ce cas, la quantité de soluté extraite correspond à la quantité de soluté présente dans l'échantillon, le rendement après élution est de 100 %, mais la quantité adsorbée par la cartouche n'est pas maximale.
- Soit le volume percolé (V_p) est supérieur au volume « V_m » (volume percolé à partir duquel l'éluat possède la même composition que l'échantillon entrant dans la cartouche). Alors la capacité d'adsorption maximale de la cartouche est atteinte, elle ne peut adsorber plus de soluté si bien qu'il n'est pas nécessaire de faire percoler plus d'échantillon dans la cartouche. Le rendement d'extraction est égal à V_r/V_p , où V_r correspond au point d'inflexion du front d'élution. La quantité adsorbée sur la cartouche est maximale mais le rendement est généralement faible car le volume extrait est élevé.
- Soit le volume percolé est compris entre « V_f » et « V_m », auquel cas, le soluté commence à être élué de la cartouche, le rendement est inférieur à 100 % mais la quantité adsorbée sur la cartouche augmente ce qui peut-être utile lorsqu'on analyse des éléments traces. Le rendement d'extraction est alors difficile à estimer. En pratique, c'est généralement dans cette partie que se situe le meilleur rapport entre un bon rendement d'extraction, une quantité extraite sur la cartouche suffisamment importante et un volume d'échantillon utilisé réaliste. D'autant plus que chacun des composés possède son propre front d'élution, qui est différent des autres. Il faut donc utiliser un volume à extraire qui optimise les meilleurs résultats pour tous les produits recherchés à la fois. Ce volume a été défini à 200ml d'échantillon (Reupert *et al*, 1990; Dupas *et al*, 1996c; AFNOR, 1997).

En pratique, le rendement d'extraction de chaque composé est obtenu par passage sur cartouches d'échantillons dopés avec chacun des herbicides recherchés (à des concentrations de 0,05 et 0,2 $\mu\text{g/l}$), dans les mêmes conditions (volume identique...) que les échantillons à doser. Les quantités présentes dans ces échantillons dopés sont connues (dans 200ml d'un tel échantillon on aura respectivement 0,01 et 0,04 μg de chacun des herbicides). Elles sont comparées aux quantités retrouvées ensuite lors de

l'analyse ce qui permet d'évaluer le rendement d'extraction (= Concentration obtenue/ concentration attendue) à appliquer à tous les échantillons pour obtenir leur concentration réelle de départ.

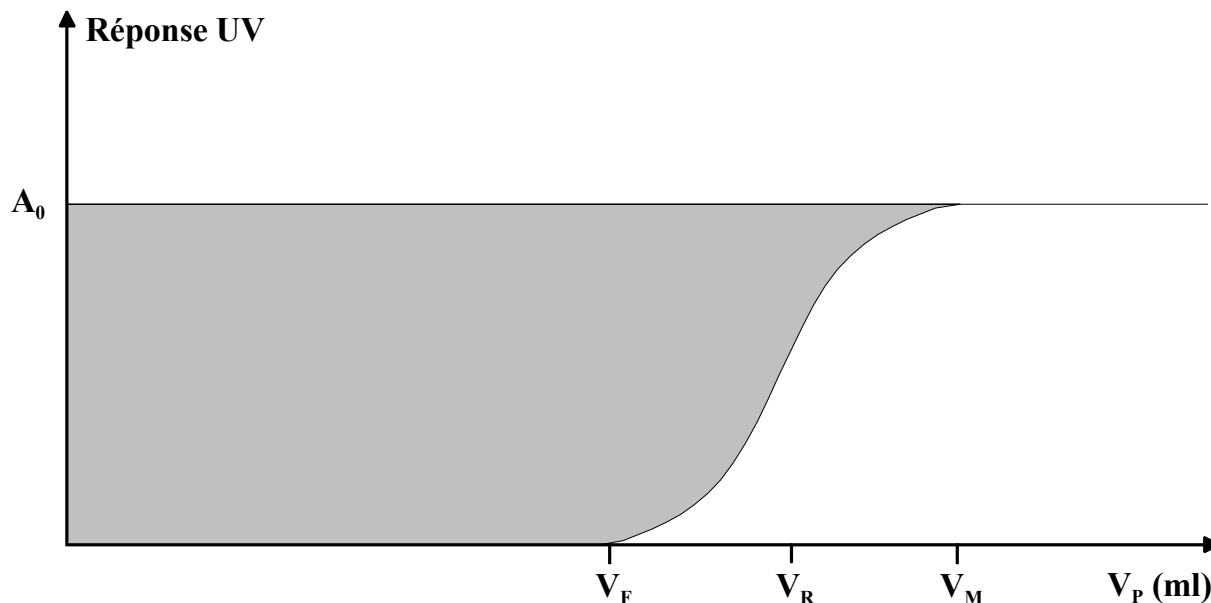


Figure 32 : Front d'éluion théorique obtenu par percolation d'un volume « V_p » d'échantillon dopé (absorbance initiale A_0) à travers une cartouche d'extraction. La réponse UV correspond à l'absorbance de l'éluat en sortie de cartouche.

III.2.4. Mode Opératoire

Opérationnellement, la phase de pré-traitement est composée de plusieurs étapes détaillées ci-dessous. Tous les solvants organiques et l'eau utilisés sont de qualité analytique, pour HPLC.

- ✧ 1. Filtration/Ajustement du pH : l'échantillon brut est filtré sous filtre Whatman GF/F, 47mm de diamètre, 0,7 μ m, en fibres de verre, afin d'éliminer la phase particulaire. Puis on prélève une aliquote de 200 ml du filtrat dans une fiole jaugée, que l'on ajuste à pH 7 avec HCl 1N.
- ✧ 2. Conditionnement des cartouches d'extraction (figure 31): le conditionnement permet de préparer l'adsorbant (phase stationnaire) à la percolation de l'échantillon en passant au préalable 10 ml de méthanol à travers la cartouche à l'aide d'une pompe à vide (le débit n'excédant pas 20-25 ml/min). A partir de cette étape, l'adsorbant ne devra plus être à sec, c'est-à-dire qu'il faudra passer de l'étape 2 à 3, puis 3 à 4 sans jamais laisser la pompe faire pénétrer de l'air dans la/les cartouche(s). En effet, cela risque de sécher l'adsorbant et d'induire des chemins préférentiels pour l'échantillon dans la cartouche, entraînant des diminutions du

rendement d'extraction. Après passage du méthanol, rincer la cartouche par passage de 10 ml d'eau ultrapure, toujours sans passage d'air.

✧ 3. Extraction liquide/solide : elle correspond au passage dans la cartouche de l'aliquote de 200 ml d'échantillon préalablement mis à pH 7, et à la fixation des herbicides sur la phase stationnaire adsorbante, ici la silice greffée.

✧ 4. Rinçage : consiste à faire passer 20 ml d'eau ultrapure dans la cartouche afin d'éliminer de la phase stationnaire les résidus de sels adsorbés lors de l'extraction.

✧ 5. Séchage des cartouches : il est réalisé à température ambiante, au laboratoire, par passage dans les cartouches d'un courant d'azote pour chromatographie gazeuse, à la pression de 1,5 bar, pendant 45 minutes. Ce séchage permet d'éviter la désorption d'impuretés (principalement des substances à forte polarité ou à fort poids moléculaire) lors de l'étape suivante.

✧ 6. Elution : elle permet de désorber les herbicides fixés sur la phase stationnaire de la cartouche, en faisant passer, par gravité, 3 ml d'acétonitrile. L'éluat est récupéré dans des tubes à centrifuger gradués de 10 ml. Lorsque les 3 ml sont passés, on force le reste de solvant piégé dans la cartouche à s'écouler par ouverture de la source d'azote.

✧ 7. Concentration : elle consiste à évaporer à sec l'éluat, sous flux d'azote ou à l'évaporateur rotatif (30°C). Les herbicides recherchés n'étant pas des produits volatils, l'évaporation à sec n'entraîne aucune perte. Ensuite le résidu sec est redissous dans 500 µl ou 1 ml de solution eau/acétonitrile (80/20 v/v) afin de le placer dans les conditions du mélange initial de la phase mobile à l'HPLC. L'extrait est homogénéisé par centrifugation puis transféré dans un vial de 1,5 ml pour passeur automatique. Il est alors prêt à être analysé par HPLC.

III.3. Dosage des herbicides par HPLC

La Chromatographie Liquide Haute Pression (ou Haute Performance), l'HPLC, est une technique de choix, pratique et facile à mettre en oeuvre pour la recherche de nombreux herbicides dans des échantillons d'eau naturelle. En effet, elle permet lors d'analyses multirésidus, la séparation et la quantification directe de nombreux composés sans réactions préalables de dérivation (en chromatographie gazeuse par exemple, les phényl-urées se dégradent facilement en anilines à la température d'analyse si bien que pour pouvoir les séparer avant leur dégradation, il est nécessaire d'effectuer une réaction de dérivation pour rendre les composés moins thermolabiles).

III.3.1. Caractéristiques techniques, matériel et réglages utilisés

L'analyse chromatographique des pesticides et des produits de dégradation listés dans le tableau 07 a été réalisée sur un chromatographe liquide « Thermoquest » équipé d'un dégazeur, d'une pompe quatre solvants (« P1000 XR », Thermofinnigan), d'un

passeur/préparateur/injecteur automatique d'échantillons (« AS3000 », Thermofinnigan) et d'un détecteur UV à barrettes de diodes (« UV6000 », Thermofinnigan). L'enregistrement et le post-traitement des résultats s'effectuent sur un ordinateur équipé du logiciel de traitement « Chromquest », sous environnement windows.

La séparation des pesticides est réalisée par chromatographie de partage à polarité de phase inversée avec pour phase stationnaire une colonne C18, ODS2 (250 x 4,6 mm D.I.) remplie de microbilles de silice greffée n-alkylée de 3µm de diamètre (Bischoff Chromatography). Une pré-colonne (10 x 4,6 mm) remplie avec la même phase adsorbante C18, est installée avant la colonne analytique pour la protéger d'un éventuel colmatage. La phase mobile est composée initialement d'un mélange binaire d'eau ultrapure et d'acétonitrile (80/20 en volume) (solvants certifiés pour analyses HPLC). L'élution est réalisée grâce à un gradient analytique linéaire comme indiqué dans le tableau 11. Le temps d'analyse est de 100 minutes par échantillon. Le volume d'échantillon injecté est de 75 µl. Le débit de la pompe est de 0,7 ml/min.

III.3.2. Détection

La plupart des herbicides recherchés dans cette étude possèdent des noyaux aromatiques qui leur confèrent la capacité d'absorber la lumière à certaines longueurs d'onde, lesquelles sont souvent caractéristiques de la famille chimique des molécules, c'est-à-dire du nombre, du type et de la position des noyaux aromatiques. Par exemple pour les triazines, le maximum d'adsorption se situe vers 220 nm, pour les chloro-acétanilides, vers 210 nm et pour les phényl-urées, vers 240 nm (Figure 33).

C'est pourquoi la détection de ces herbicides est réalisée grâce à un détecteur UV multicanaux. Les solutés qui entrent dans le détecteur sont soumis à un rayonnement UV (de 190 à 360 nm). Ils absorbent une partie du rayonnement à certaines longueurs d'onde. Le spectre d'adsorption est alors enregistré en continu par le détecteur. Seules quelques longueurs d'onde correspondant aux maxima d'adsorption des solutés recherchés seront visualisées en continu sur les chromatogrammes de l'écran de contrôle. Chaque produit sera repéré par un pic chromatographique dont l'aire (et/ou la hauteur) est proportionnelle à l'adsorption du produit à la longueur d'onde choisie, elle-même proportionnelle à la concentration du produit qui passe dans le détecteur.

	TEMPS D'ANALYSE (MINUTES)	EAU ULTRAPURE (%)	ACETONITRILE (%)
GRADIENT ANALYTIQUE	0	80	20
	70	45	55
	75	45	55
RINÇAGE	80	10	90
	85	10	90
REMISE A L'ÉQUILIBRE	95	80	20
	100	80	20

Tableau 11 : Gradient analytique utilisé pour la séparation et la quantification des herbicides par HPLC-UV.

Avec le gradient défini ci-dessus (tableau 11) et la colonne analytique choisie, les vingt-neuf herbicides injectés dans une solution étalon sont dans l'ensemble, bien séparés les uns des autres avant leur entrée dans le détecteur. Cependant, on ne peut éviter quelques juxtapositions de pics chromatographiques qui indiquent des temps de rétention trop proches pour certains composés (exemple : cyanazine/monuron). Dans ce cas là, la quantification est quand même réalisable car le maximum d'adsorption de la cyanazine se situe à 220 nm et celui du monuron à 240 nm, et ces deux composés possèdent une faible adsorbance au maximum de l'autre.

Dans les échantillons d'eau naturelle, malgré toutes les précautions prises, des pics interférants se glissent toujours parmi les produits recherchés. Adsorbant parfois aux mêmes longueurs d'onde que les herbicides, et sortant quasiment aux même temps de rétention. Aussi, l'enjeu est de bien identifier chaque pic du chromatogramme dont le temps de rétention est susceptible de correspondre à un herbicide. Pour cela, chaque pic est validé grâce à son spectre d'absorption dans l'UV/visible (de 190 à 400 nm) par rapport à des spectres étalons préalablement enregistrés et obtenus dans les mêmes conditions chromatographiques que les échantillons analysés. Chaque herbicide ou chaque composé interférant présente un spectre d'adsorption différent en fonction de sa structure moléculaire propre, c'est-à-dire de l'agencement dans l'espace des atomes qui le composent. Il peut arriver que dans une même famille, des composés aux formules chimiques quasi-similaires possèdent des maxima d'adsorption et des spectres très proches, dans ce cas, c'est le temps de rétention qui permettra de les différencier. Les spectres des pics interférants sont généralement bien différents de ceux des herbicides, ce qui permet une caractérisation fiable des composés recherchés. Un coefficient de similarité permet d'évaluer la ressemblance avec les spectres étalons. La présence d'un produit est validée si son maximum d'adsorption se situe dans une fenêtre de 1 minute autour du temps de rétention attendu et si son seuil de similarité est supérieur ou égal à 0,995 (1,000 étant une correspondance parfaite des spectres d'adsorption). La détermination de la nature d'un pic chromatographique se fait donc à la fois par son temps de rétention et par une comparaison de son spectre d'adsorption avec celui d'un étalon enregistré au préalable dans une bibliothèque de spectres.

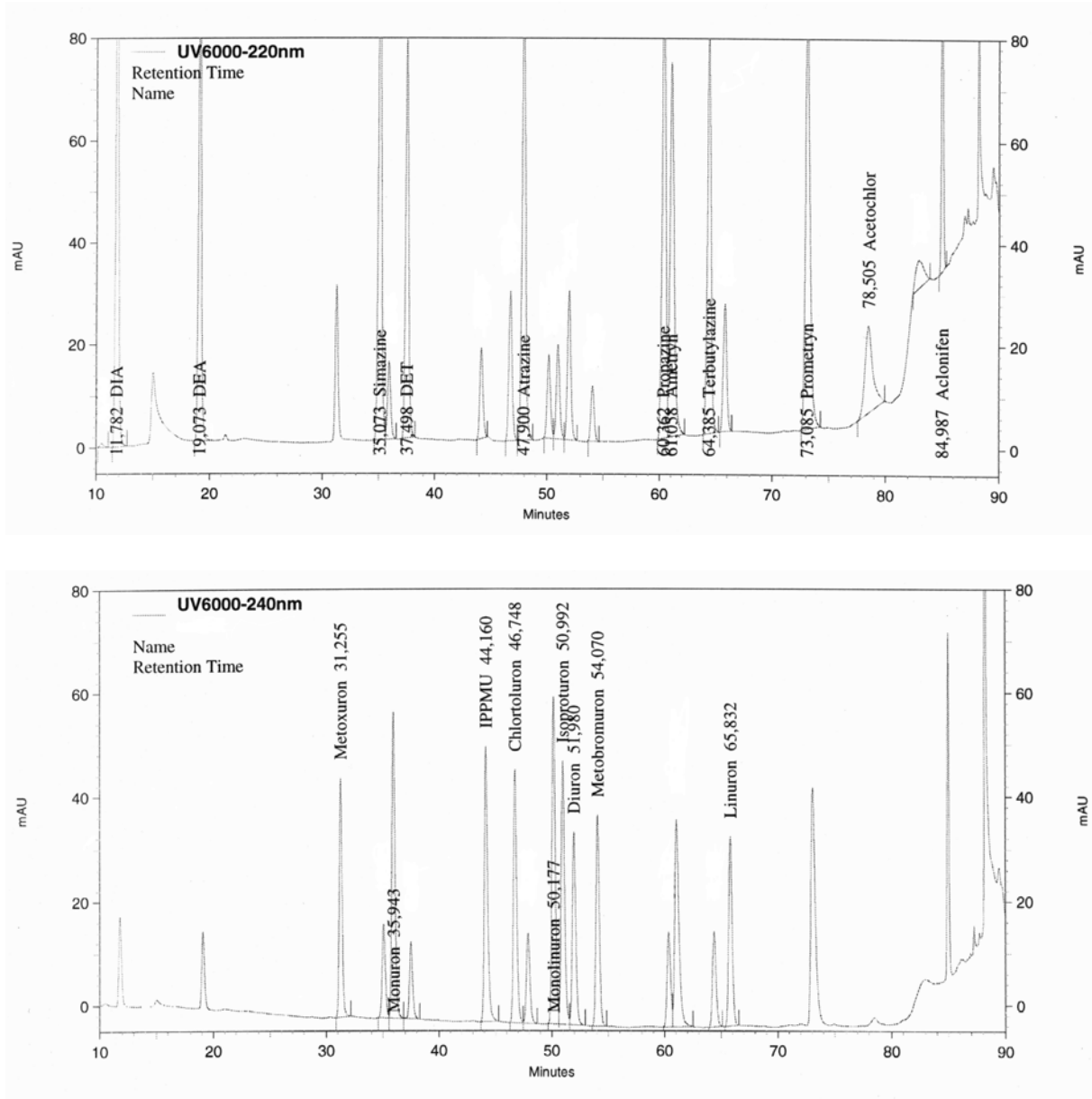


Figure 33 : Chromatogrammes à 220 nm (haut) et à 240 nm (bas) d'une eau dopée à 1 $\mu\text{g/l}$ avec l'ensemble des herbicides recherchés (cf tableau 08)

III.3.3. Composition des séquences analytiques, étalonnage, limites de détection et de quantification

Les analyses HPLC peuvent être enchaînées les unes à la suite des autres grâce à un passeur/injecteur automatique et une pompe programmable qui permettent la conception de séquences analytiques pré-enregistrées, ce qui facilite le passage de grandes quantités d'échantillons. Chaque séquence comporte plusieurs type d'échantillons :

- Un étalon qui est placé en début de séquence et injecté trois fois afin de stabiliser les conditions chromatographiques, puis passage de la gamme d'étalonnage
- les échantillons dopés qui permettent de s'assurer du bon déroulement de l'extraction liquide-solide, et qui permettent de calculer les rendements d'extraction,
- les échantillons de contrôle placés à intervalles réguliers, qui permettent de contrôler les éventuelles dérives liées à la chimie, ou à la colonne chromatographique ou encore à la réponse du détecteur,
- et enfin les véritables échantillons à doser.

Le dosage s'effectue par étalonnage externe, c'est-à-dire par passage en tête de séquence de quatre étalons aux concentrations s'étalant dans la gamme des concentrations des échantillons à doser (0,025, 0,05, 0,1 et 0,25 mg/l). Ces étalons sont préparés automatiquement par dilutions successives d'une solution fille à 1 mg/l contenant l'ensemble des herbicides à doser. Cette solution fille a été préparée au préalable de façon manuelle en prenant 15 µl de chacune des solutions mères d'herbicides à 100 ppm stockées au congélateur dans l'acétonitrile (ou plus rarement dans le méthanol, en fonction de la solubilité de chaque composé). Puis en complétant le tout à 1500 µl avec de l'eau ultrapure et de l'acétonitrile afin que la solution fille conserve bien les proportions 80/20 (eau ultrapure/solvant organique, v/v) nécessaires à la parfaite homogénéité du mélange avec la phase liquide lors de l'injection. En fonction du nombre d'étalons que l'on met pour réaliser la solution fille, il n'est pas forcément nécessaire de rajouter de l'acétonitrile pour atteindre les 20 % de solvant organique.

Avec cet appareillage, et grâce aux méthodes utilisées, la limite de quantification* est de 0,02 µg/l pour la plupart des herbicides recherchés (sauf chloroacétanilides et aclonifen pour lesquels elle est de 0,05 µg/l), ce qui est suffisamment bas pour notre étude. Chaque valeur supérieure à ce seuil est donc parfaitement quantifiable avec une précision de l'ordre de 0,005 µg/l. En revanche, au delà de ce seuil, en raison même des limites opérationnelles de la détection UV, nous ne risquons pas une quantification des pics observés, même si la limite de détection† peut-être fixée à 0,005 µg/l pour ces mêmes composés (0,04 µg/l pour chloroacétanilides et aclonifen). Ainsi, dans cette étude, pour toutes concentrations détectées en deçà de la limite de quantification, la teneur calculée sera remplacée par « < 0,02 µg/l » car la validité d'une mesure à de tels niveaux de concentrations de l'ordre du ppt (qui équivaut au nanogramme par litre soit 10⁻⁹g/l) n'est pas assurée avec une détection UV. En effet, l'effet de matrice de l'échantillon ainsi que le bruit de fond des solvants d'élution peuvent masquer le spectre UV des herbicides à de si basses concentrations.

* Limite de quantification : concentration limite au delà de laquelle les pesticides dosés peuvent être identifiés de manière sûre et quantifiés précisément et en deçà de laquelle leur quantification n'est pas assurée en raison des limites techniques de l'appareillage.

† Limite de détection : concentration limite qui peut être détectée avec l'appareillage et la méthode utilisés sans toutefois pouvoir bénéficier d'une quantification précise compte tenu des faibles niveaux de concentration dosés.

Chapitre III

*Estimation des flux bruts d'herbicides et de
nutriments apportés par la Charente et étude de
leur variabilité*

Chapitre III

ESTIMATION DES FLUX BRUTS D'HERBICIDES ET DE NUTRIMENTS APPORTES PAR LA CHARENTE ET ETUDE DE LEUR VARIABILITE 144

I. Suivi amont de la Charente de 1992 à 2002 144

I.1. Description des données brutes 144

I.2. Comportement hydrologique de la Charente..... 146

I.2.1. Evolution annuelle des précipitations 146

I.2.2. Comportement hydrologique général..... 148

I.2.3. Particularités hydrologiques des années 2001 et 2002..... 152

I.3. Etude de l'enrichissement en sels nutritifs de la Charente amont 156

I.3.1. Niveaux de concentration au fil de la Charente 156

I.3.2. Evolution annuelle des concentrations..... 163

I.4. Flux de nutriments apportés par la Charente 169

I.4.1. Evolution pluriannuelle des flux 169

I.4.2. Part des différentes formes de l'azote et du phosphore dans le bilan des apports des années 2001 et 2002 172

I.4.3. Relation flux annuels de nutriments et volumes d'eau écoulés annuellement à Bourg 175

I.5. Etude de la contamination de l'amont de la Charente par des herbicides..... 178

I.5.1. Saisonnalité des teneurs en herbicides à Bourg sur Charente 178

I.5.2. Evolution longitudinale des concentrations en herbicides 188

I.5.3. Situation de la Charente « amont » par rapport à la réglementation concernant la présence de pesticides dans les eaux naturelles..... 193

I.6. Flux de pesticides apportés par la Charente..... 196

I.6.1. Mise en évidence de l'évolution saisonnière des flux..... 196

I.6.2. Evolution pluri-annuelle des flux..... 201

II. Suivi aval de la Charente de 2001 à 2003 204

II.1. Rappel méthodologique..... 204

II.2. Etude des teneurs en sels nutritifs et en pesticides au niveau de l'aval de la Charente.....	205
II.2.1. Evolution des concentrations en sels nutritifs de 2001 à 2003	205
II.2.2. Evolution des concentrations en herbicides de 2001 à 2003	211
II.3. Etude des flux bruts de sels nutritifs et d'herbicides apportés par la Charente. 223	
II.3.1. Débits aval et correction utilisée pour le calcul des flux	223
II.3.2. Flux bruts d'éléments nutritifs apportés par la Charente.....	225
II.3.3. Flux bruts d'herbicides apportés par la Charente	230
III. Suivi intégré de la Charente aval en 2003.....	238
III.1. Résultats du suivi aval 2003 intégré.....	238
III.2. Comparaison des différentes méthodologies d'estimation des flux utilisées	240
III.2.1. Comparaison des méthodologies de prélèvement ponctuel mensuelle et hebdomadaire	240
III.2.2. Comparaison des méthodologies de prélèvements hebdomadaires ponctuels et intégrés.	243
IV. Conclusions	246

Estimation des flux bruts d'herbicides et de nutriments apportés par la Charente et étude de leur variabilité

Ce chapitre présente les résultats de l'estimation des flux d'herbicides et de nutriments apportés par la Charente au bassin de Marennes-Oléron. Il s'organise en trois parties. Chacune décrit les résultats liés à la méthodologie d'acquisition des données utilisée (cf chapitre II) :

La première partie se focalise sur le suivi amont de la Charente réalisé de 1992 à 2002 sur la base de prélèvements mensuels (§.I). La durée de ce suivi permet de mieux caractériser le comportement hydrologique du fleuve et ses problèmes de contamination et/ou d'eutrophisation. Les flux amonts ont été évalués et leurs variabilités saisonnière et inter-annuelle discutées. La deuxième partie traite de l'estimation des flux bruts (herbicides et nutriments) apportés au bassin de Marennes-Oléron de 2001 à 2003 sur la base de prélèvements hebdomadaires (§.II). Les résultats de ce suivi aval seront discutés et comparés aux bilans aval d'autres fleuves afin de mieux situer les apports de la Charente. Enfin, la troisième partie rassemble les résultats du premier semestre 2003 durant lequel le suivi des flux aval a été réalisé à l'aide d'un prélèvement intégré proportionnel aux volumes passés (§.III). Des comparaisons sont ensuite esquissées entre les différentes méthodologies utilisées sur les mêmes périodes d'étude. Les points forts et/ou les faiblesses de chaque méthode et leur pertinence en terme d'outil d'aide à la gestion (pour le suivi environnemental de la qualité de l'eau de la Charente et par conséquent l'évaluation du risque chimique) seront débattues à la fin de ce chapitre.

I. SUIVI AMONT DE LA CHARENTE DE 1992 A 2002

Ce chapitre débute par un rappel des données acquises par le Cemagref dans le cadre du suivi amont de la Charente, et qui vont servir de base à l'analyse des tendances saisonnières et pluri-annuelles des apports en sels nutritifs et en herbicides. Une description du comportement hydrologique de la Charente sera réalisée dans un deuxième temps, elle permettra de mieux comprendre le moteur du transfert de ces produits du bassin versant vers le fleuve. Puis la description et l'analyse détaillée des concentrations et des flux d'éléments nutritifs et d'herbicides apportés par le fleuve jusqu'à Brives, sera effectuée au regard des éléments d'interprétation dont nous disposons.

I.1. Description des données brutes

Les données concernant le suivi amont de la Charente sont constituées par les débits moyens journaliers (fournis par la DIREN de 1993 à 2002, l'année 1997 étant manquante pour des raisons de pannes successives concernant la chaîne hydrométrique et la centrale d'acquisition), par les concentrations mensuelles en herbicides (de 1992 à 2002) et par les données physico-chimiques (nutriments, NKJ, Pt..., de 1993 à 2002).

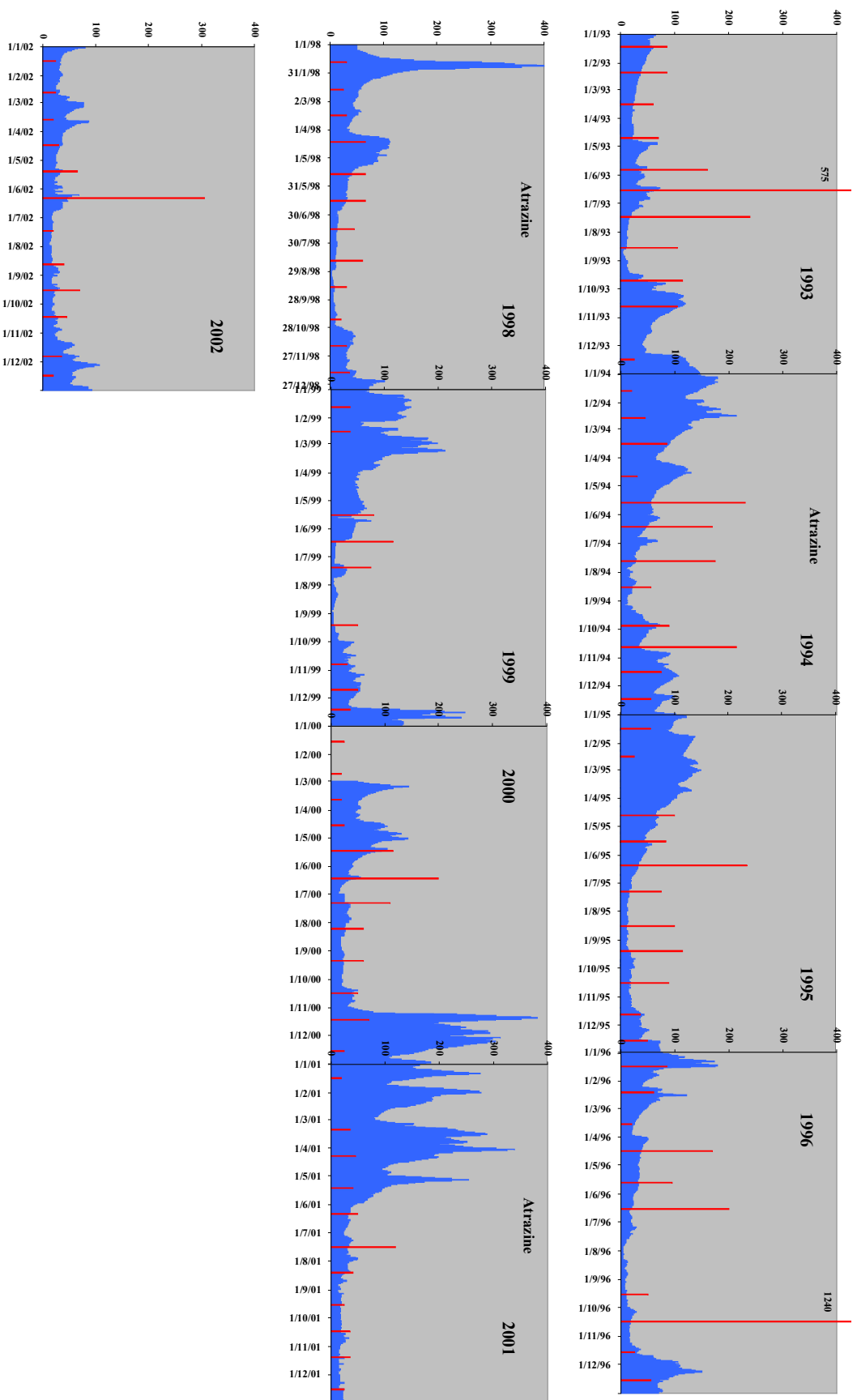


Figure 34 : Représentation graphique des chroniques de débits de la Charente à Jarnac et des concentrations en atrazine mesurées à

Bourg de 1993 à 2002

(NB : débits et concentrations sont représentés sur la même échelle, respectivement en m^3/s et en ng/l . Les débits de l'année 1997 et du début de l'année 2000 sont manquants).

Dans l'intégralité du chapitre, les années qui seront définies sont des années administratives, de janvier à décembre, et non des années hydrologiques plus classiquement calées sur la reprise automnale des débits.

Chaque série de données est disponible en cinq points de la Charente amont ; respectivement de l'amont vers l'aval : Chalonne, Nersac, Sireuil, Bourg et Brives. La localisation des points de prélèvement « amont » et des points de mesure hydrométrique est disponible sur la figure 30. Il est essentiel de rappeler que les prélèvements ponctuels réalisés dans le cadre de cette étude ont été effectués sans tenir compte de la météo, et en conservant un pas de temps d'échantillonnage constant (mensuel) afin d'éviter le sur-échantillonnage en période d'épandage. Cette série de onze années de suivi de la Charente est donc homogène. Sa principale faiblesse réside dans une mauvaise interprétation des phénomènes transitoires de courte durée (crues). Cependant, le fait qu'elle ait été réalisée indépendamment des facteurs météorologiques, hydrologiques ou socio-économiques fait d'elle une chronique très utile pour une analyse d'ambiance in situ et des tendances saisonnières ou pluri-annuelles relativement lourdes (non focalisées sur une dynamique interne des crues). L'évolution des débits parallèlement aux données mesurées pour chaque contaminant (ou élément nutritif) peut être représentée graphiquement comme par exemple sur la figure 34 ; Il s'agit des concentrations en atrazine mesurée à Bourg (station Cemagref) de 1993 à 2002 et des débits de la Charente mesurés à Jarnac, station hydrométrique la plus proche et sans apports significatifs en provenance d'affluents. De telles chroniques sont disponibles pour l'ensemble des herbicides et éléments nutritifs analysés. La totalité des données brutes y est intégrée, ce qui est certes complet mais difficile à interpréter dans l'état. Pour nous y aider, l'usage de graphiques en boîtes à moustaches est plus adapté. Ils permettent de synthétiser les données et de faire apparaître les tendances issues de longues séries de mesures. Une explication de la lecture des graphiques en boîte à moustache est donnée en annexe II. Les deux sites de prélèvement de Chalonne (amont d'Angoulême) et de Bourg (aval d'Angoulême) sont situés à proximité de stations hydrométriques (respectivement, les stations DIREN de Vindelle et de Jarnac) ce qui rend possible l'estimation de flux sans passer par des calculs d'ajustement des débits qui pourraient introduire une erreur supplémentaire. Les tableaux de données brutes concernant les concentrations en herbicides et en nutriments pour ces deux points sont donnés en annexe III.

I.2. Comportement hydrologique de la Charente

I.2.1. Evolution annuelle des précipitations

L'étude de l'hydrologie de la Charente est indissociable de la pluviométrie, c'est pourquoi nous débutons cette partie par une description des tendances annuelles en matière de précipitations sur la zone concernée. La figure 35 présente la pluviométrie mensuelle à la station météorologique d'Angoulême, entre 1992 et 2002. Même si cette station ne peut être à elle seule être considérée comme représentative de la pluviométrie de l'ensemble du sous bassin versant amont de la Charente, elle est cependant, de par sa position centrale, un indicateur pertinent de la tendance moyenne

des précipitations. On peut noter que le régime des précipitations au niveau d'Angoulême sur les onze années de suivi est relativement homogène sur une année. Avec une période légèrement moins pluvieuse de juin à août (médiane de 53 mm d'eau en moyenne par mois) et une période plus humide, de septembre à mai pendant laquelle la médiane mensuelle est de 81 mm d'eau en moyenne par mois. Seul le mois de mars semble étonnamment sec (sa médiane mensuelle est la plus basse de l'année avec seulement 35 mm d'eau). Ce déficit pluviométrique en mars semble se répercuter plus sur les débits de Jarnac (station en aval d'Angoulême) que sur ceux de Vindelle (station en amont d'Angoulême), ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'une anomalie pluviométrique propre à la région d'Angoulême.

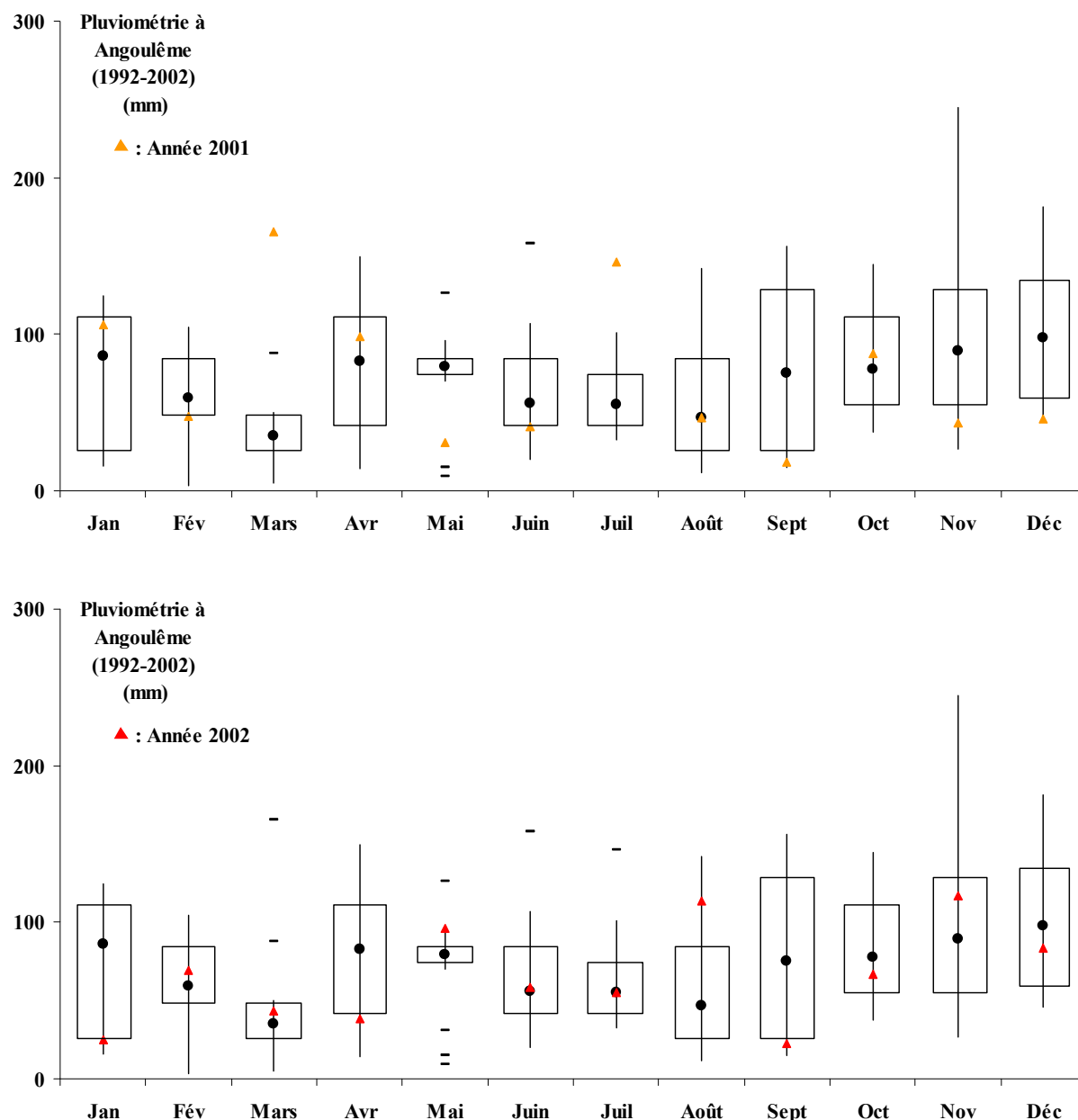


Figure 35 : Représentations graphiques en boîtes à moustaches de la pluviométrie mensuelle à Angoulême de 1992 à 2002 et comparaison avec la pluviométrie particulière des années 2001 (haut) et 2002 (bas)

1.2.2. Comportement hydrologique général

Le comportement hydrologique général de la Charente dépend de deux paramètres, d'une part la pluviométrie dont les variations ont été décrites ci-dessus et d'autre part la réserve hydrique du sol. Le niveau d'eau de la Charente est en relation étroite avec le niveau de saturation en eau des réservoirs souterrains (réserve utile du sol, niveau des nappes d'eau souterraines superficielles ou nappes d'accompagnement). C'est pourquoi, lorsque nous décrivons le comportement hydrologique de la Charente, nous ne pourrions nous passer d'une description simultanée de l'état de saturation de la réserve en eau des sols et de l'état des aquifères en communication avec elle, description au demeurant très schématique et simplifiée, mais véritablement indispensable pour une bonne compréhension des choses.

La figure 36 correspond à une présentation en boîte à moustaches des moyennes mensuelles comparées des débits de la Charente à Vindelle (et à Jarnac) de 1992 à 2002. Sur cette base, nous pouvons donc décrire le régime hydrologique de la Charente, qui peut être découpé en plusieurs périodes bien distinctes :

- ✧ A la fin de l'été, après les mois de **juin, juillet et août**, le niveau de la Charente atteint son plus bas niveau annuel (médiane $< 10 \text{ m}^3/\text{s}$, les valeurs de débits sont peu dispersées, l'écart interquartile est peu important) (figure 36). Il en est alors de même pour le niveau des nappes d'eau souterraines. La chaleur entraîne une évaporation et un stress hydrique importants qui peuvent être représentés par l'évapotranspiration potentielle (ETP) qui est maximale durant ces trois mois (ETP moyenne de 4 mm d'eau par jour entre 2000 et 2003). Aussi, malgré une pluviométrie modérée pendant tout l'été (médiane de 53 mm d'eau par mois), le volume d'eau « utile » permettant de ré-augmenter le niveau de réserve hydrique des sols reste très faible, voir nul. Les précipitations qui tombent n'influencent que très peu les débits de la Charente qui restent extrêmement bas comme le montre la figure 37, sauf en cas de pluies torrentielles qui peuvent ruisseler sur les sols secs.
- ✧ Durant les mois de **septembre et d'octobre**, les débits de la Charente sont toujours extrêmement bas (médiane inférieure à $50 \text{ m}^3/\text{s}$, valeurs peu dispersées), pourtant, la pluviométrie est plus intense (76 mm de pluie par mois) et la chaleur relâche son étreinte (l'ETP est en moyenne de 1,9 mm par jour). Le volume d'eau « utile » pour reconstituer les réservoirs du sol est théoriquement plus important, pourtant tant que l'on n'arrive pas encore à la saturation de la réserve utile des sols, ces pluies n'influencent là encore que très peu les débits de la Charente sauf dans le cas de pluies torrentielles entraînant du ruissellement de surface (vitesse d'infiltration dans le sol inférieure à la vitesse d'augmentation de la lame d'eau précipitée). Cette période intermédiaire (septembre/octobre) correspond donc à une période de reconstitution des réserves en eau des sols. L'incidence des pluies à ce moment là sur les écoulements superficiels peut être négligeable. Ce n'est qu'une fois que la capacité utile des sols sera remplie que des écoulements de subsurface interviendront en zones pentues et permettront d'alimenter les linéaires de cours d'eau (reprise des débits), et qu'une certaine recharge des aquifères souterrains pourra commencer par écoulement gravitaire vers le sous-sol. C'est à partir de cette reconstitution de réserve et de saturation de la capacité utile que le débit de la

Charente pourra véritablement augmenter. La reprise de débit étant fonction de la climatologie et pouvant classiquement se situer entre la deuxième quinzaine d'octobre (début d'automne relativement pluvieux) et le mois de décembre, voire janvier (automne et début d'hiver secs). On appréhende ici toute la complexité liée à l'interconnexion des linéaires de cours d'eau avec les réservoirs d'eau superficiels (sols) et souterrains (nappe d'accompagnement).

- ✧ En moyenne, le mois de **novembre** correspond classiquement à la reprise des écoulements de la Charente, comme le montre la figure 36. Les réserves du sol se sont reconstituées pendant les deux mois précédents et les pluies abondantes du mois de novembre (médiane de 90 mm)(figure 35) bénéficient alors aux écoulements superficiels. En effet, lorsque les sols sont saturés, l'eau qui arrive en excès est évacuée par deux voies préférentielles : 1) la voie superficielle (ruissellement), qui domine en pluies soutenues en raison d'une baisse de conductivité hydraulique des sols (moins de porosité disponible, parfois accompagnée d'une altération physique de la structure superficielle des sols assimilable à de la battance) ; 2) un phénomène plus lent, la percolation. L'eau qui se retrouve dans la macro-porosité des sols, intervient vers le sous-sol et permet une certaine recharge des aquifères souterrains. Une période de hauts niveaux d'eau dans la Charente débute alors, elle s'étend de **décembre à février**. Les débits observés pour ces trois mois d'hiver sont très variables (élargissement important des boîtes à moustache)(figure 36) mais restent globalement élevés (médiane > 60 m³/s). Ils atteignent leur maximum en janvier (médiane supérieure à 100 m³/s). Cette période de hauts niveaux d'eau correspond aussi à la période la plus humide de l'année (novembre à janvier) au cours de laquelle il pleut en moyenne 91 mm d'eau par mois et où l'ETP est la plus faible de l'année (0,7 mm d'eau/jour en moyenne). D'importantes crues de la Charente peuvent donc survenir à cette période de l'année.
- ✧ De **mars à mai**, la Charente rentre ensuite dans une nouvelle phase de transition durant laquelle les hauts niveaux d'eau de l'hiver peuvent se maintenir plus ou moins longtemps, en fonction de la climatologie et du soutien de débit lié à la reconstitution complète ou non des nappes au cours de l'hiver précédent, avant de diminuer inexorablement à l'approche de l'été (la médiane des débits de cette période se situe autour de 50 m³/s, et l'écart interquartile, d'abord important en mars* diminue progressivement en avril et en mai). Certaines années voient donc d'importantes crues se produire à cette époque sous l'impulsion d'une pluviométrie soutenue et de nappes d'eau souterraines encore bien remplies, d'autres années sont au contraire beaucoup plus « sèches » avec de faibles débits de la Charente reflétant un niveau déjà très bas des eaux souterraines. Cette variabilité inter-annuelle importante du comportement hydrologique de la Charente est donc à relier à une conjonction des caractéristiques de la climatologie printanière et du niveau de remplissage des nappes d'eaux souterraines. En effet, durant ces trois mois la pression hydrique liée à la chaleur augmente progressivement (l'ETP passe

* C'est plus le cas pour les débits à Vindelle que pour les débits à Jarnac en raison d'un déficit pluviométrique net mis en évidence dans la région d'Angoulême au mois de mars (seulement 35 mm d'eau en moyenne). Ce déficit a tendance à entraîner une chute des débits à Jarnac le même mois qui est rattrapée par la pluviométrie plus abondante d'avril. Les débits à Vindelle (amont d'Angoulême) ne semblent pas touchés par ce phénomène, ce qui semble encourager la thèse d'une anomalie pluviométrique locale.

respectivement de 1,9 à 2,7 puis 3,3 mm/mois de mars à mai), ce qui entraîne une diminution de l'eau réellement disponible pour les écoulements superficiels et souterrains, d'autant plus sévère que les prélèvements d'eau pour l'arrosage des cultures, l'irrigation et l'adduction en eau potable s'intensifient à la fois dans les nappes et en rivière.

Il est intéressant de constater qu'en été, l'intensité des pluies peut être parfois aussi importante qu'en hiver (figure 37). Mais l'impact des précipitations estivales sur le débit de la Charente est atténué par des prélèvements d'eau plus importants dans le fleuve et les eaux souterraines, par une demande hydrique et une évapotranspiration plus importantes et par le faible niveau des nappes d'eaux souterraines. Les débits restent alors très bas et ne sont pratiquement pas affectés par les orages. En revanche, le même évènement pluvieux qui se produit en pleine période hivernale, lorsque les nappes sont déjà rechargées, entraîne une réponse directe du débit de la Charente. Celle-ci entre alors rapidement en crue sous la double influence d'écoulements superficiels ou sub-superficiels rapides et d'une remontée de niveau progressive des aquifères d'accompagnement (phénomène plus lent). Lorsque la capacité de rétention des sols est saturée et que les pluies intenses persistent, l'eau qui arrive en excès est évacuée préférentiellement par la voie superficielle ou subsuperficielle et rejoint rapidement les linéaires de rivières.

Il est à noter que selon le débit de la rivière et le sens du gradient hydraulique (rivière vers nappe, ou nappe vers rivière), les nappes d'eau souterraines dites d'accompagnement (nappes d'eau relativement superficielles, en relation avec le fleuve) peuvent jouer un rôle double, tantôt de source (niveau de nappe plus haut que la ligne d'eau de rivière), tantôt de puit (niveau d'eau de la rivière en crue recharge la nappe alluviale). Les nappes jouent surtout un rôle de source dans la période de fin d'hiver ainsi qu'au printemps (période de diminution des niveaux dans les rivières, avec un soutien de débit plus ou moins durable) et de puit durant tout le reste de l'année, y compris dans la phase de fort accroissement des débits correspondant à la première moitié des crues.

Les variations annuelles des débits moyens de Vindelle et Jarnac sont tout à fait semblables. Seules des crues exceptionnelles de printemps et d'hiver ont tendance à être moins marquées à Vindelle qu'à Jarnac, sans doute en raison de la position plus aval de cette dernière qui s'assortit d'une surface contributive de bassin versant plus importante.

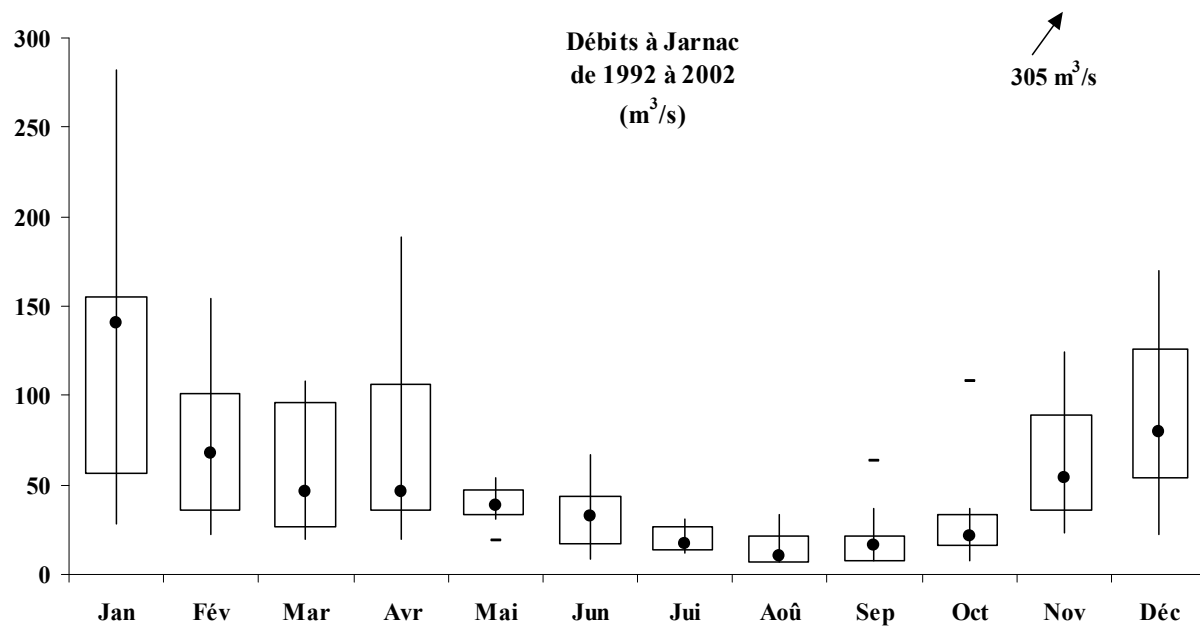
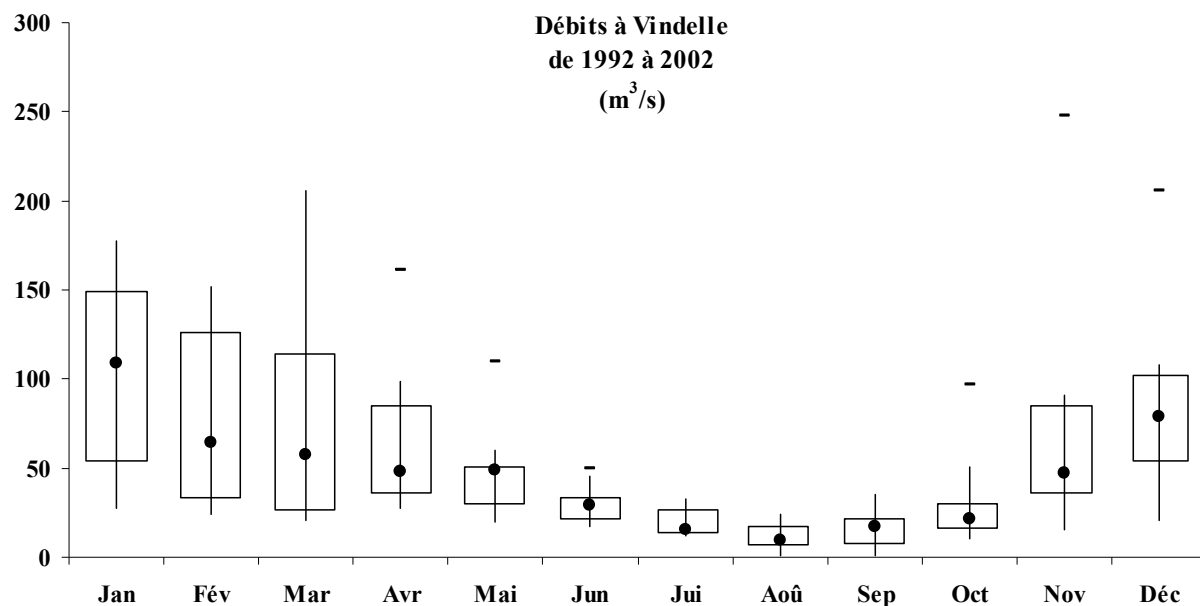


Figure 36 : Représentations graphiques en boîtes à moustaches* des moyennes mensuelles des débits de la Charente respectivement à Vindelle (amont d'Angoulême) et à Jarnac (aval), de 1992 à 2002.

* Graphiques en boîtes à moustaches : pour une meilleure compréhension de la lecture de ce type de figures, consulter l'annexe II.

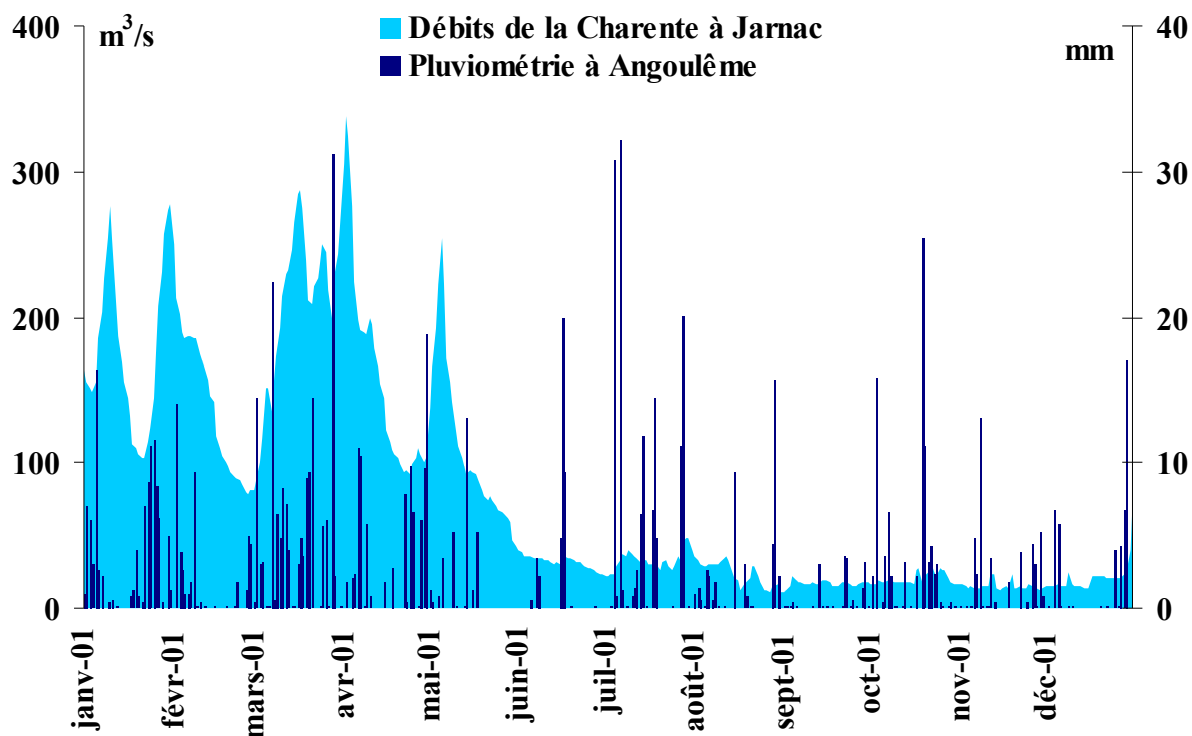


Figure 37: Représentation graphique conjointe de la pluviométrie journalière à Angoulême (mm) et du débit de la Charente à Jarnac (m^3/s) au cours de l'année 2001.

1.2.3. Particularités hydrologiques des années 2001 et 2002

Il est intéressant maintenant de comparer sur le plan hydrologique, les années 2001 et 2002 entre elles et par rapport aux onze années de chroniques disponibles, afin de mieux caractériser les situations hydrologiques dans lesquelles a pris place l'étude des flux aval. Une comparaison à partir de la base de données aval serait plus intéressante mais ces chroniques trop récentes n'offrent pas le recul suffisant pour asseoir ce type d'analyses, c'est pourquoi nous nous appuyons sur les données amont.

Pour cela, les figures 38 et 39 reprennent l'information de base de la figure 36 (c'est-à-dire les données hydrométriques de Jarnac, les données de qualité de l'eau de Bourg seront traitées ultérieurement), mais en faisant figurer respectivement les valeurs de l'année 2001 et 2002.

1.2.3.1. Hydrologie de l'année 2001

Au niveau hydrologique, l'année 2001 a été véritablement particulière (figure 38). Elle débute pourtant de manière tout à fait « normale » : janvier et février enregistrent des débits importants, supérieurs à la médiane mais toujours dans la gamme des débits attendus pour ces deux mois d'hiver. Elle se poursuit ensuite de manière moins conventionnelle. En effet, la période de transition qui suit, de mars à mai, s'est poursuivie par des crues exceptionnelles, qui se sont soldées par les débits moyens mensuels les plus élevés de ces onze dernières années pour ces trois mois consécutifs.

Ces débits ont été supérieurs à une fois et demie l'écart interquartile pour les mois de mars et de mai (respectivement 222 et 92 m³/s), ce qui signifie qu'ils sont véritablement exceptionnels en cette période, et en limite supérieure des valeurs relativement usuelles pour le mois d'avril (188 m³/s). La période d'étiage s'est ensuite déroulée de manière plus conventionnelle. Les valeurs des mois de juin, juillet, août, septembre et octobre sont globalement rentrées dans la gamme des valeurs habituelles pour cette époque. Les mois de juillet et d'août montrant tout de même des débits moyens toujours supérieurs aux tendances pluriannuelles. A l'inverse, la fin de l'année 2001, qui aurait du enregistrer une reprise des écoulements s'est poursuivie sur le même niveau hydrométrique que la période estivale, avec les débits moyens mensuels les plus bas enregistrés depuis onze ans pour novembre et décembre.

2001 a donc été une année tout à fait particulière au niveau hydrologique avec une première moitié d'année ayant enregistré des débits exceptionnellement élevés, à relier avec une pluviométrie soutenue pendant toute la période hivernale et printanière, et une deuxième moitié d'année ayant enregistré des débits exceptionnellement bas, en liaison avec une très faible pluviosité persistante jusqu'à une période très avancée de l'automne. Ces particularités hydrologiques de l'année 2001 vont donc entraîner, nous le verrons par la suite, certaines particularités dans les apports en éléments nutritifs ou en micro-polluants.

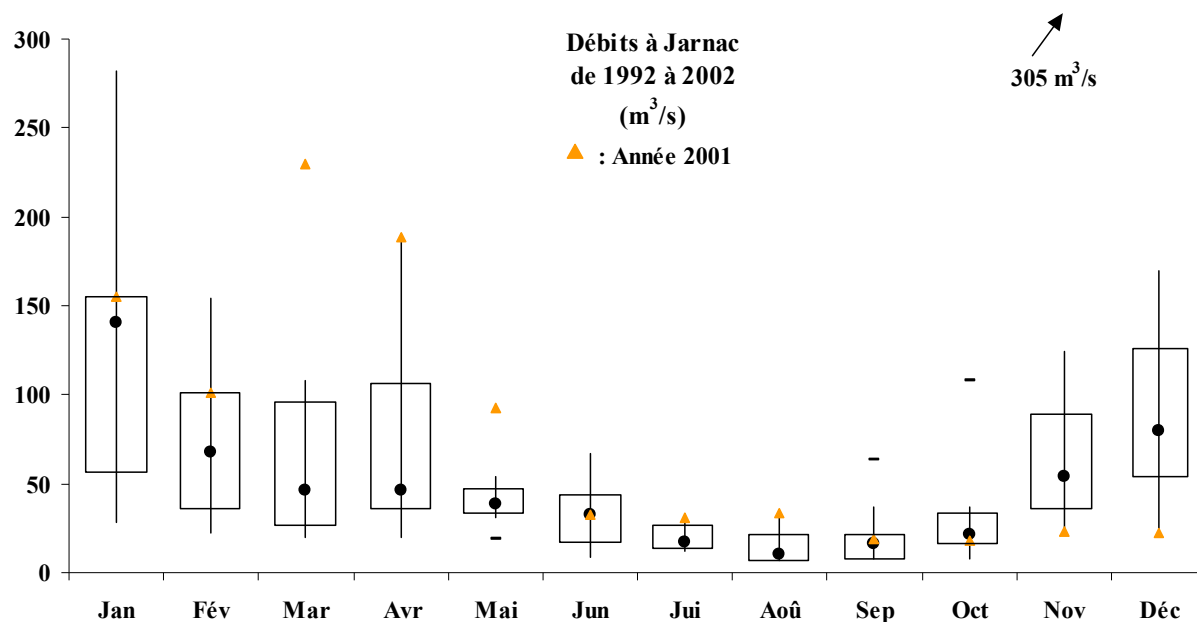


Figure 38 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des moyennes mensuelles des débits de la Charente à Jarnac de 1992 à 2002, et comparaison avec les valeurs de l'année 2001.

1.2.3.2. Hydrologie de l'année 2002

Au niveau hydrologique, l'année 2002 a été très différente de 2001, mais tout aussi particulière (figure 39). En effet, la première partie de l'année débute dans la continuité du 2^e semestre 2001, c'est-à-dire par les débits moyens mensuels les plus bas enregistrés depuis onze ans pour un mois de janvier. En effet, la faible pluviométrie de la fin de l'année 2001 (seulement 50 mm d'eau/mois en moyenne entre août et décembre) a été également prolongée par un déficit pluviométrique net au cours du début de l'année 2002 (seulement 45 mm d'eau/mois en moyenne entre janvier et avril), comme le montrent les figures 39 et 40. Loin d'inverser la tendance, février, mars, avril et mai poursuivent dans ce sens avec des débits toujours très faibles, situés parfois bien en dessous de la médiane mensuelle. Un certain retour à la normale s'effectue pour les mois de juin à octobre, avec des valeurs en 2002 qui rentrent dans la gamme habituelle des débits d'été, c'est-à-dire toujours très bas. Puis les débits amorcent en novembre une nette remontée sous l'impulsion d'une pluviométrie plus soutenue. Toutefois, la fragilité de la reprise des écoulements est mise en lumière par un mois de décembre également trop sec, qui au lieu de confirmer la tendance à la hausse des débits, entraîne une chute du débit moyen mensuel au-delà de la médiane.

Au niveau hydrologique, l'année 2002 a été bien différente de 2001. En effet, elle s'est soldée par des débits extrêmement faibles quasiment tout au long de l'année, et notamment lors des périodes caractérisées habituellement par des hauts niveaux d'eau de la Charente (de janvier à avril et en décembre). 2002 étant l'une des années les plus « sèches » depuis 1992, il sera intéressant de constater quelle incidence cela pourra avoir sur les apports de la Charente, notamment en comparaison de l'année 2001.

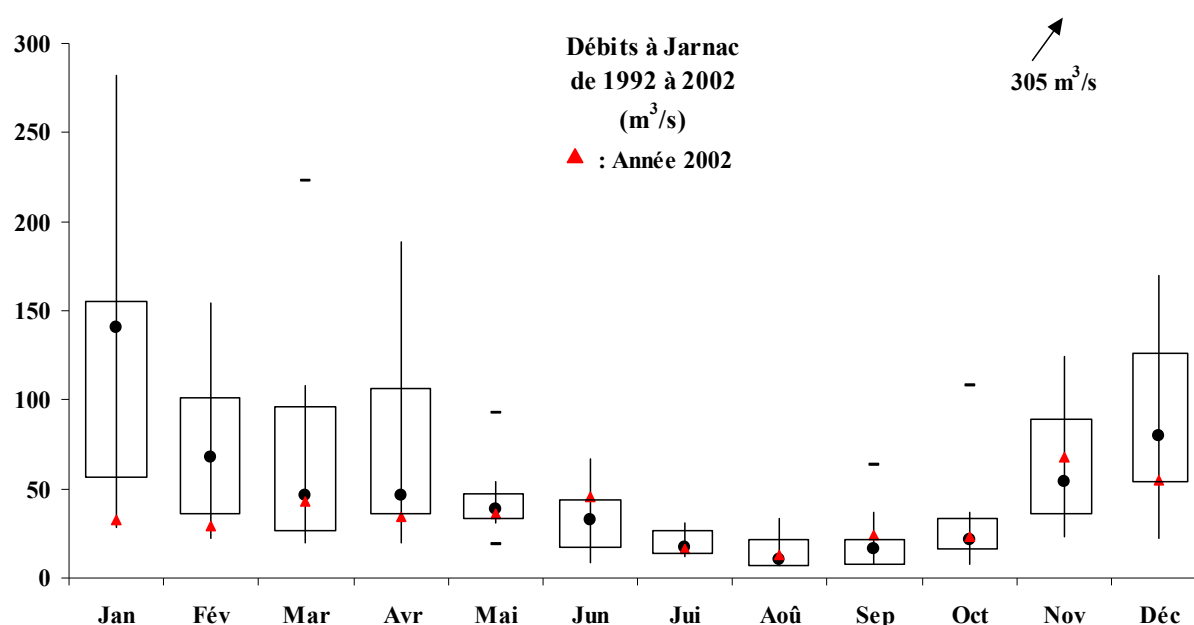


Figure 39 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des moyennes mensuelles des débits de la Charente à Jarnac de 1992 à 2002, et comparaison avec les valeurs de l'année 2002.

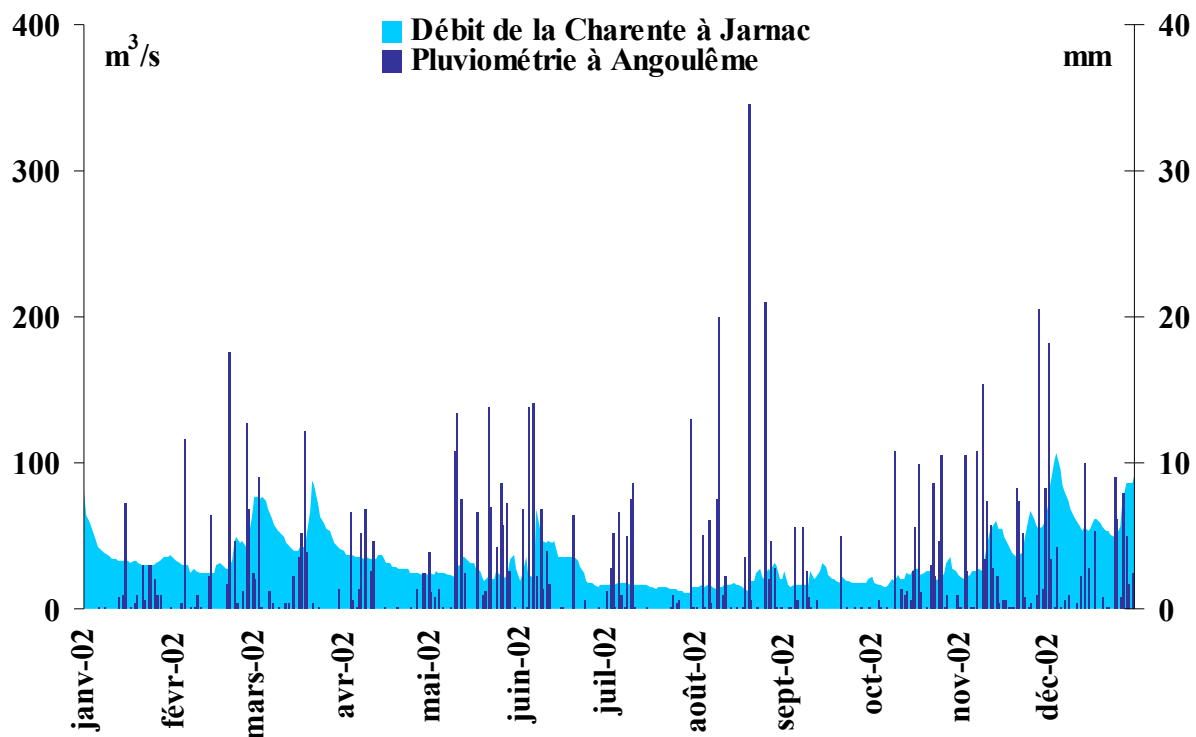


Figure 40: Représentation graphique conjointe de la pluviométrie journalière à Angoulême (mm) et du débit de la Charente à Jarnac (m^3/s) au cours de l'année 2002.

I.3. Etude de l'enrichissement en sels nutritifs de la Charente amont

Au cours du suivi amont de la Charente, le dosage des sels nutritifs (nitrates, nitrites, ammonium et orthophosphates), de l'azote Kjeldahl, du phosphore total et du phosphore dissous, a été réalisé sur l'ensemble des échantillons des cinq stations amont de 1993 à 2002. Les résultats de ce suivi sont présentés ci-dessous.

I.3.1. Niveaux de concentration au fil de la Charente

I.3.1.1. Nitrates

La figure 41 synthétise l'ensemble des résultats obtenus pour les nitrates sur les cinq stations suivies sur l'amont de la Charente de 1993 à 2002. Les concentrations sur l'ensemble des points varient de 10 à 40 mg/l. Les valeurs médianes pour Chalonne se situent au voisinage de 30 mg/l, et pour Nersac, Sireuil, Bourg et Brives près de 25 mg/l. Les valeurs retrouvées sont donc dans une gamme de concentrations moyenne à forte. Afin de les situer par rapport à des seuils réglementaires, on pourra par exemple citer le seuil du code de la santé publique pour les eaux destinées à la consommation humaine qui est actuellement de 50 mg/l (eaux brutes destinées à la potabilisation) (Ministère de la santé publique et de l'assurance maladie, 1995) alors que la valeur guide fixée par l'Union Européenne concernant la qualité des eaux brutes destinées à la consommation humaine est de 25 mg/l (Miquel et Revol, 2003). Toute la difficulté pour définir la qualité de l'eau brute de la Charente vis à vis des nitrates, lorsqu'elle est utilisée comme eau de boisson, réside donc dans le choix du référentiel que l'on adopte.

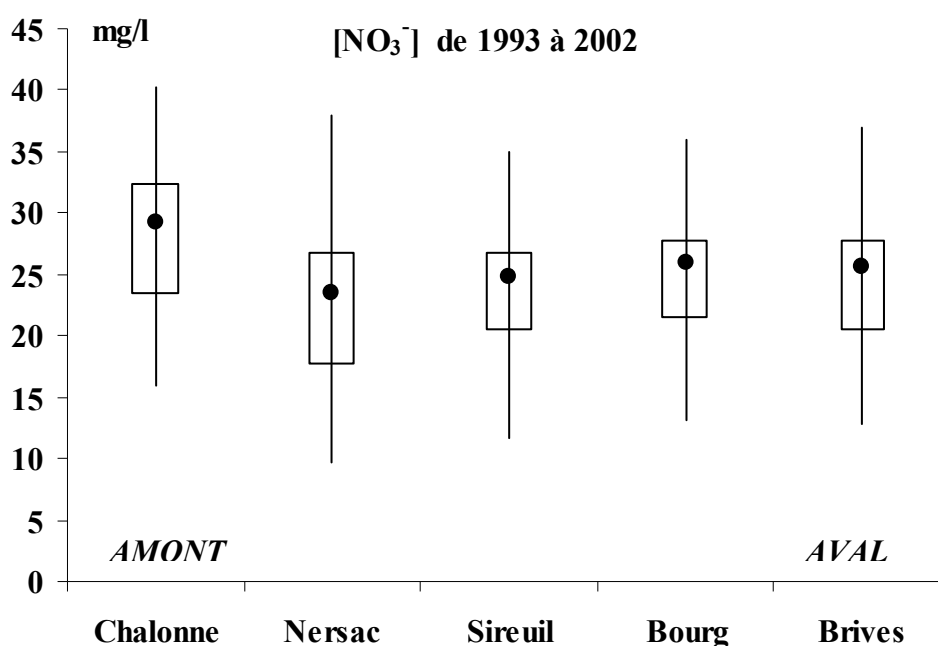


Figure 41 : Représentation en boîte à moustache des concentrations en nitrates relevées au niveau des stations « Charente amont » entre 1993 et 2002 (n=117).

Quoiqu'il en soit, sur un plan strictement environnemental, les teneurs en nitrates observées sur l'amont de la Charente sont élevées, on estime généralement les teneurs naturelles dans une gamme comprise entre 5 et 10 mg/l. Aussi, si elles s'accompagnent de la présence suffisante d'orthophosphates, nutriment le plus limitant en eaux douces, les concentrations en nitrates retrouvées sur la Charente sont largement suffisantes pour entraîner l'eutrophisation* du cours d'eau. Toutefois, l'écoulement quasi-continu des eaux de la Charente, allié à une présence souvent importante de phanérogames (plantes aquatiques) et de biofilms périphtiques qui mobilisent temporairement une masse importante de nutriments, sont deux facteurs qui limitent considérablement le développement algal (principale manifestation de l'eutrophisation) et permettent ainsi au fleuve de supporter une charge nutritive importante qui serait véritablement nuisible à un plan d'eau stagnante. Vis à vis des concentrations élevées en nitrates, le risque d'eutrophisation de la Charente est donc réel en période estivale, c'est-à-dire lorsque ses écoulements sont réduits, que ses eaux ont tendance à stagner et que les températures augmentent (sous réserve de la présence conjointe de phosphates).

Si l'on décrit l'évolution longitudinale des concentrations en nitrates, de l'amont vers l'aval, on observe que les valeurs maximales sont relevées à Chalonne, station la plus amont, puis chutent entre Chalonne et Nersac, et paraissent relativement stables ensuite, de Nersac jusqu'à Brives. Les nitrates possèdent différentes origines, toutefois, les fortes concentrations observées à Chalonne, station en amont d'Angoulême ne laissent pas de doutes sur l'origine essentiellement agricole de l'azote nitrique. En effet, il n'y a pas d'agglomération importante en amont de Chalonne (seulement 2% de zones urbaines) et les surfaces agricoles représentent 81% du bassin versant amont, dont 9% sont des surfaces irriguées. On y cultive, maïs, tournesol, colza, céréales à paille et orge, et l'utilisation d'engrais azotés y est pratique courante. Après Chalonne, la Charente traverse Angoulême avant d'arriver à Nersac. Les teneurs en nitrates diminuent brusquement entre ces deux points. Cette zone fortement urbanisée, comme le montre la figure 42, peut constituer une source d'apports en azote conséquente, mais essentiellement sous forme d'azote organique et d'azote inorganique réduit (rejets de STEP, déversoirs pluviaux...), ce qui peut être une partie de l'explication de ce constat. D'autre part, en plein coeur d'Angoulême, la Charente reçoit la contribution en eau karstique de la Touvre, forte résurgence aux eaux de bonne qualité qui contribue pour beaucoup au débit du fleuve en période d'étiage. Cette chute des concentrations en nitrates à Nersac trouve une bonne partie de son origine dans le fort effet de dilution provoqué par cette résurgence. Ensuite, de Nersac jusqu'à Brives, les concentrations restent stables, ce qui indique que les apports sont compensés par la dilution ou l'assimilation le long de cette portion. Plus en aval, le Né, qui rejoint la Charente entre Bourg et Brives ne semble pas avoir d'influence notable sur les concentrations en nitrates, ce qui laisse penser que la Charente et cet affluent possèdent des teneurs en nitrates du même ordre de grandeur. Ce dernier possède effectivement un bassin versant particulièrement agricole.

* Eutrophisation : Phénomène d'enrichissement en éléments nutritifs (azote, phosphore) d'un milieu aquatique, dont l'origine est principalement anthropique (utilisation d'engrais azotés, de lessives à base de phosphate, rejets des stations d'épuration ou liés à l'exploitation animale intensive ...) et pouvant aboutir à des déséquilibres des écosystèmes tels que des marées vertes en Bretagne, ou des malaïgues en Languedoc-Roussillon....

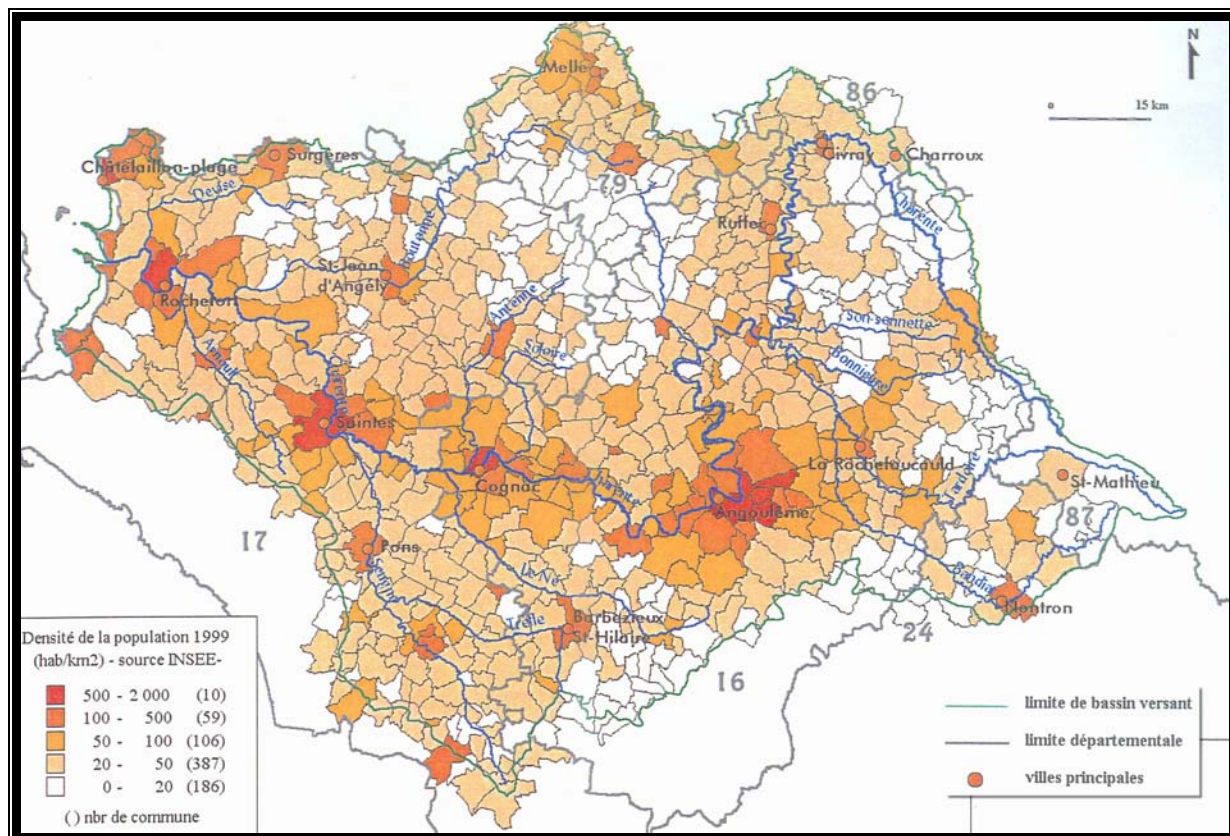


Figure 42 : Densité de population sur le bassin versant de la Charente en 1999

1.3.1.2. Ammonium

La figure 43 résume les données concernant le suivi mensuel de l'ammonium, de la même manière que pour les nitrates. La gamme des concentrations en ammonium s'étend de 0 à presque 0,6 mg/l. Les concentrations les plus basses sont relevées à Chalonne, la station la plus amont (médiane = 0,03 mg/l). On observe ensuite une hausse importante des teneurs entre Chalonne et Nersac (médiane = 0,18 mg/l) puis une diminution progressive de Nersac à Brives (médianes respectivement de 0,13, 0,07 et 0,08 mg/l pour Sireul, Bourg et Brives). Mais globalement, les niveaux d'ammonium sont faibles. A titre indicatif, le seuil pour les eaux brutes destinées à la consommation humaine est fixé à 0,5 mg/l. L'ammonium est issu naturellement de la décomposition biologique de la matière organique, c'est la forme dissoute d'azote minéral la plus réduite et la plus vite produite lors de la minéralisation. Elle est donc également caractéristique des rejets domestiques comme ceux des stations d'épuration dont le but est de reproduire de manière forcée avec plus ou moins d'efficacité, ce qui se passe naturellement dans le milieu. Les eaux traitées des STEP contribuent donc à l'enrichissement des eaux naturelles en matières organiques et en ammonium. Ainsi, il n'est pas étonnant d'observer une augmentation des concentrations en ammonium après le passage d'une grande agglomération comme celle d'Angoulême. Les teneurs diminuent ensuite rapidement après Nersac, sans doute sous l'effet conjoint de la poursuite de la minéralisation et de la dilution. Elles montrent toutefois une certaine inflexion entre Bourg et Brives, signe que les apports du Né ne sont pas totalement

vierges de cet élément (cf volumes d'eau restitués par les STEP à l'aval du Né, figure 44).

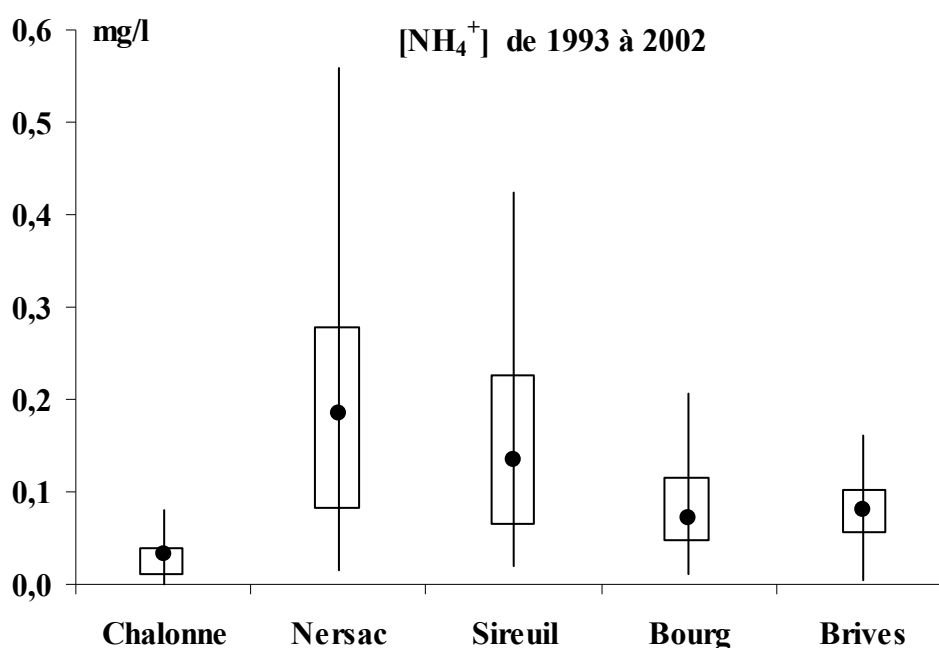


Figure 43 : Représentation en boîte à moustache des concentrations en ammonium relevées au niveau des stations « Charente amont » entre 1993 et 2002 (n=117).

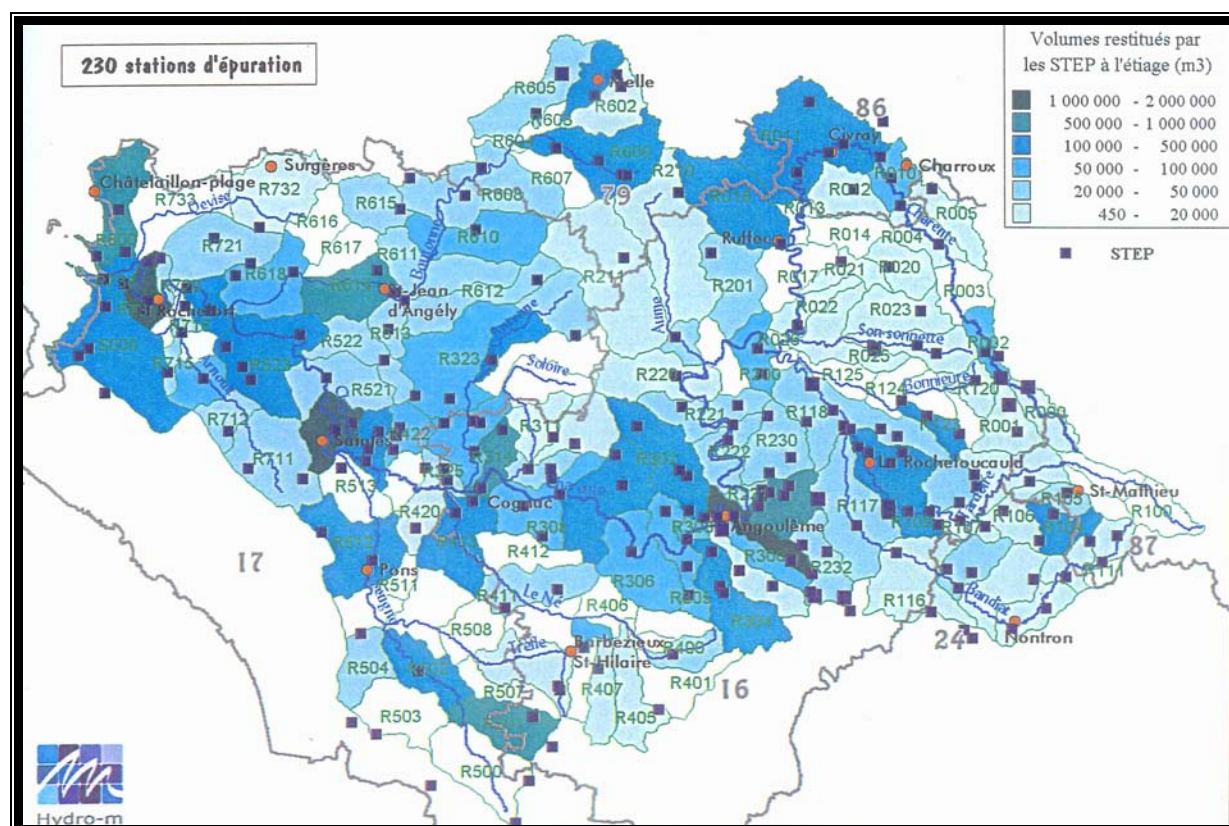


Figure 44 : Localisation des stations d'épuration sur le bassin versant de la Charente et importance des volumes d'eau qu'elles restituent, par sous bassins versants.

1.3.1.3. Nitrites

La figure 45 synthétise les résultats concernant le suivi mensuel des nitrites de 1993 à 2002 sur les cinq stations amont. Les concentrations en nitrites se situent dans la gamme 0,01 à 0,4 mg/l. La médiane de Chalonne est relativement basse (0,04 mg/l) alors qu'après le passage de l'agglomération Angoumoise, les médianes de Nersac, Sireuil, Bourg et Brives sont autour de 0,1 mg/l. A titre indicatif, pour les nitrites, la valeur réglementaire concernant les eaux brutes destinées à la consommation humaine est fixée à 0,1 mg/l. Sur l'homme, les nitrites sont considérés comme des composés toxiques en raison de leur action oxydante sur l'hémoglobine qui peut inhiber le transport de l'oxygène, notamment chez les nourrissons, ou en raison de la formation de composés N-nitrosés dans l'appareil digestif, qui sont suspectés d'être cancérigènes. Comme pour l'ammonium, et contrairement à l'évolution des nitrates, les valeurs les plus faibles en nitrites sont observées à la station la plus amont. D'importants apports en nitrites sont enregistrés entre Chalonne et Nersac, les teneurs paraissent stables de Nersac à Sireuil, puis elles entament une lente diminution vers l'aval. Les nitrites constituent une forme intermédiaire de l'azote, créée par oxydation de l'ammonium à la suite de la minéralisation de la matière organique, ou bien, dans une moindre mesure, à la suite de la réduction des nitrates sous l'influence d'une action dénitrifiante dans des conditions anaérobies. Les fortes teneurs en nitrites caractérisent donc aussi des rejets de stations d'épuration et de manière plus large des zones urbaines. C'est effectivement ce que l'on observe de l'examen de la figure 43.

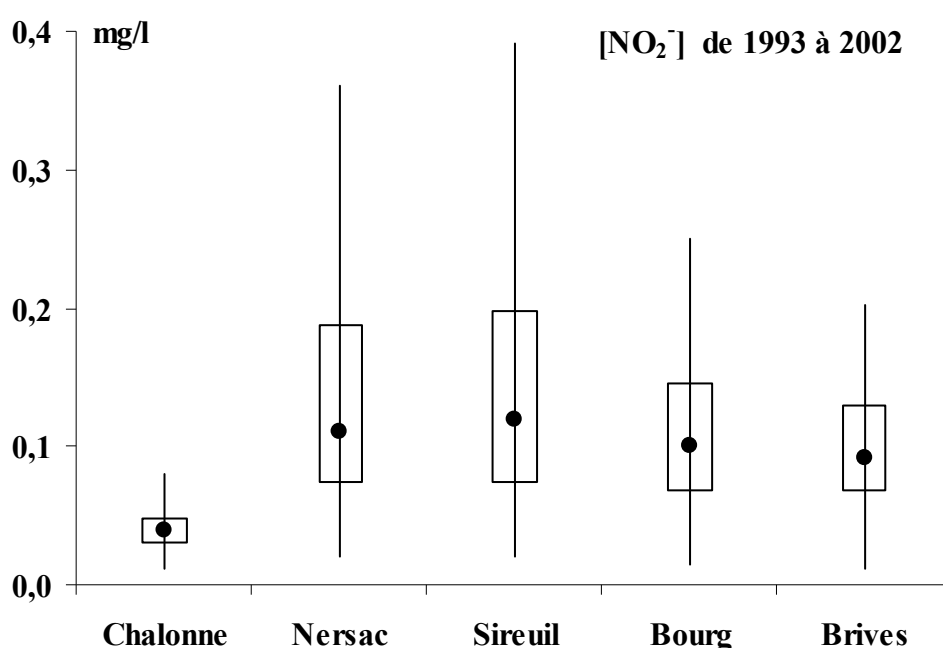


Figure 45 : Représentation en boîte à moustache des concentrations en nitrites relevées au niveau des stations « Charente amont » entre 1993 et 2002 (n=117).

Les teneurs en nitrites à Chalonne sont faibles, mais après le passage de l'agglomération angoumoise, elles explosent littéralement à Nersac. L'origine urbaine

des apports ne fait donc aucun doute. Les volumes d'eau restitués à la Charente par des stations d'épuration sont en effet particulièrement importants au niveau d'Angoulême comme le montre la figure 44. Entre Nersac et Sireuil, les concentrations restent stables, puis diminuent progressivement jusqu'à Brives, sans toutefois retrouver leur niveau initial.

1.3.1.4. *Phosphates*

De la même façon que pour les sels d'azote, la figure 46 synthétise les résultats concernant les phosphates. Globalement, les concentrations varient entre 0 et 0,3 mg/l. Les médianes montrent une tendance croissante de l'amont vers l'aval, de 0,08 mg/l à Chalonne à 0,14 mg/l à Brives. En référence à la valeur plafond utilisée pour les eaux brutes destinées à la consommation humaine (5 mg/l de P_2O_5), qui constitue une sécurité plutôt orientée vers la prévention des risques toxiques, les valeurs rencontrées sur la Charente, si on les transforme en teneur de P- PO_4 , se situent toutes largement en deçà de cette valeur. Par contre, cette valeur plafond pour la potabilisation n'est pas pertinente vis à vis de l'effet de ce nutriment sur le fonctionnement écologique de l'hydrosystème, et il est notoire que des teneurs de cet ordre de grandeur, voire sensiblement plus faibles jouent un rôle biologique indéniable, et sont de nature à renforcer et déséquilibrer la production primaire de la rivière. Principalement d'origine anthropique, les phosphates sont à 90 % d'origine urbaine (rejets organiques domestiques, formulations lessivielle marquant fortement les eaux de STEP...) et à 10 % d'origine agricole (fertilisants chimiques phosphatés, déjections animales en élevages intensifs...) (IFEN, 2002; Dupré, 2003; Miquel et Revol, 2003).

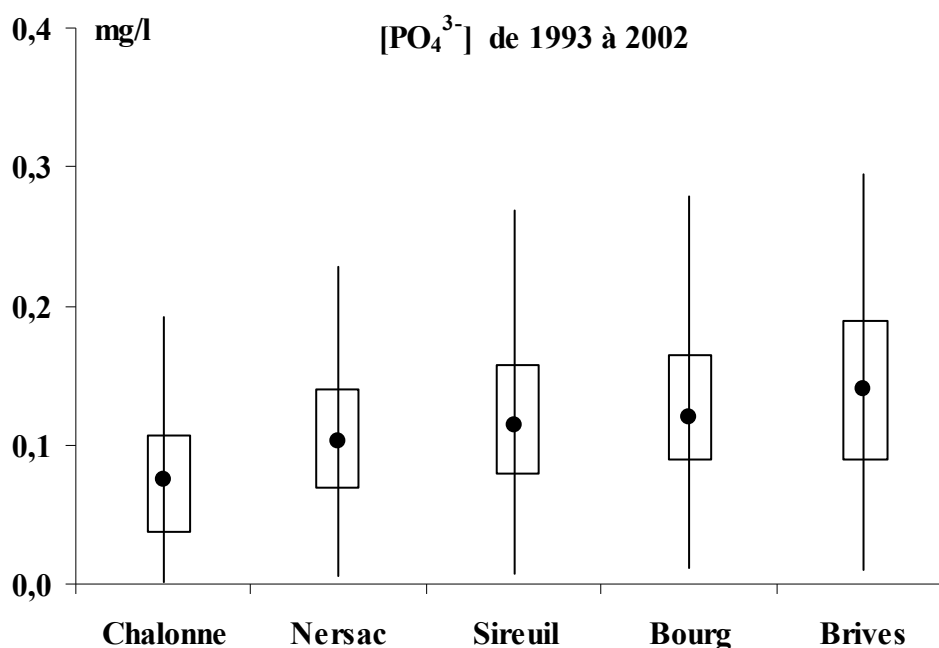


Figure 46 : Représentation en boîte à moustache des concentrations en ortho-phosphates relevées au niveau des stations « Charente amont » entre 1993 et 2002 ($n=120$).

Pour la majorité des cours d'eau, le phosphore est un facteur limitant à l'amont puis devient de plus en plus présent au fur et à mesure des apports des grandes métropoles (généralement situées plus en aval). En ce qui concerne la partie amont de la Charente, cette constatation est respectée, les niveaux sont faibles à Chalonne (activité essentiellement agricole). Ils augmentent nettement entre Chalonne et Nersac lors du passage de l'agglomération Angoumoise. Après Angoulême, les teneurs continuent toutefois d'augmenter légèrement signe que des apports persistent modérément (probablement liés à la succession de villages et petites villes qui possèdent des systèmes d'assainissement diffus (fosses septiques individuelles) ou des petites STEP, et qui rejettent indirectement ou directement (plus rare) leurs effluents dans la Charente). En raison de ces faibles concentrations, le phosphore minéral peut donc devenir en période de bloom un facteur limitant sur les stations amont de la Charente, ce qui peut par conséquent, limiter le risque d'eutrophisation dans cette partie du cours d'eau, malgré la présence importante de nitrates.

1.3.1.5. Rapport N/P

Le rapport N/P (N_{total}/P_{total}) permet de donner une indication de l'équilibre trophique d'un milieu. Un rapport proche de 16, avec des valeurs d'azote et de phosphore modérées, est le signe d'un milieu équilibré. Pour la Charente, fortement sous influence de pollutions diffuses agricoles occasionnées par l'utilisation intensive d'engrais minéraux de synthèse, la médiane des rapports N/P calculés de 1993 à 2002 est largement supérieure à 75 sur toutes les stations amont (figure 47). Les valeurs maximales pour chaque point sont même comprises entre 180 et 460 ce qui indique un réel déséquilibre trophique du fleuve. Ces valeurs excessives dénotent le réel enrichissement en azote des eaux de la Charente, dont l'origine provient de pertes des terres agricoles sur lesquelles des engrais azotés sont utilisés de manière intensive. Les valeurs maximales sont observées pour la station la plus amont, c'est-à-dire pour celle où les concentrations relevées en azote sont les plus fortes, et les concentrations en phosphore les plus basses. Après le passage d'Angoulême, les rapports N/P diminuent fortement (on passe d'une médiane pluriannuelle de 135 pour Chalonne à une médiane de 75 pour Nersac), ceci en raison de la stagnation des niveaux d'azote et de l'augmentation des teneurs en phosphore liées aux rejets urbains de l'agglomération angoumoise. Par la suite, les rapports N/P ont tendance à rester relativement stables mais toujours avec des valeurs élevées (médiane pluriannuelle de 80 à Sireuil, 87 à Bourg puis 83 à Brives), signe que les apports d'azote sont toujours importants, et majoritairement d'origine agricole. On aurait pu s'attendre à une diminution des rapports N/P vers l'aval, comme c'est le cas généralement pour les cours d'eau, mais dans le cas de la Charente, il semble que la vocation fortement agricole du bassin versant retarde considérablement ce phénomène. Ces valeurs si importantes des rapports N/P indiquent aussi une nette limitation trophique par le phosphore. La consommation des nutriments dans les macro ou microalgues se fait dans un rapport molaire N/P de 16 (le rapport de Redfield (1934)), si les concentrations en phosphore viennent à manquer, alors l'azote excédentaire ne sera pas consommé par la biologie et s'accumulera dans les eaux. En raison de l'enrichissement en azote, la Charente est donc potentiellement eutrophisable, toutefois, la limitation par le phosphore contribue

à freiner le développement excessif du phénomène dans la partie amont, notamment en période de bloom. Ceci montre que les causes de l'eutrophisation peuvent être présentes dans les cours d'eau sans que ceux-ci soient réellement eutrophisés, d'autres facteurs hydrodynamiques, climatiques ou physico-chimiques entrant en jeu dans la mise en place du phénomène. Toutefois, en raison de l'importance des teneurs en nitrates dans les eaux de la Charente amont et de l'augmentation des teneurs en phosphates vers l'aval liée aux apports anthropiques, on peut raisonnablement penser que ce phénomène sera susceptible de se développer à l'aval, et la question des éventuels effets sur l'écosystème du fleuve Charente et sur celui du bassin de Marennes-Oléron est donc posée. Il sera donc intéressant de comparer les données amont avec les données du suivi aval, même si celles-ci ne comprennent que les années 2001 et 2002.

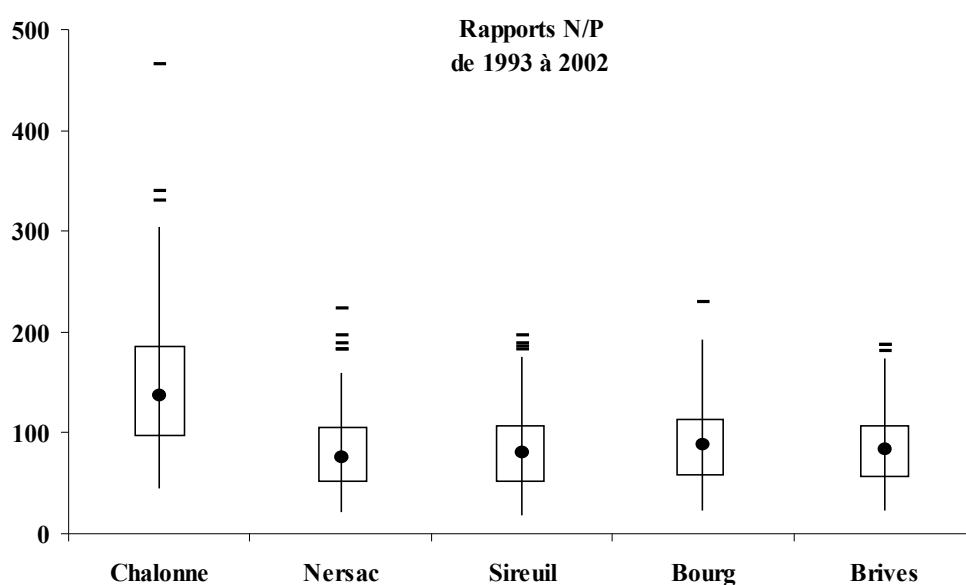


Figure 47 : Représentation graphique en boîtes à moustache des rapports N/P pour les cinq stations de la Charente amont. (n=117).

1.3.2. Evolution annuelle des concentrations

1.3.2.1. Description générale

L'évolution annuelle des sels nutritifs dans les eaux de la Charente est sensiblement la même sur l'ensemble des stations étudiées, même si les niveaux de concentration pour chacune des stations diffèrent. Cette évolution dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : les cycles biologiques liés à l'assimilation ou à la reminéralisation benthique des nutriments, les apports en provenance du bassin versant liés aux événements climatiques et aux périodes d'utilisation des engrais, et les niveaux d'eau dans la Charente. Globalement, les tendances étant semblables pour chacun des points, seul l'exemple de l'évolution annuelle à la station de Bourg sur Charente sera traité. Les figures 48 et 49 représentent l'évolution annuelle des niveaux de nitrates et de

phosphates à bourg, sur la période 1993-2002. Les données synthétiques obtenues par l'utilisation de représentations en boîtes à moustache permettent de visualiser les tendances qui se dégagent des dix dernières années de suivi.

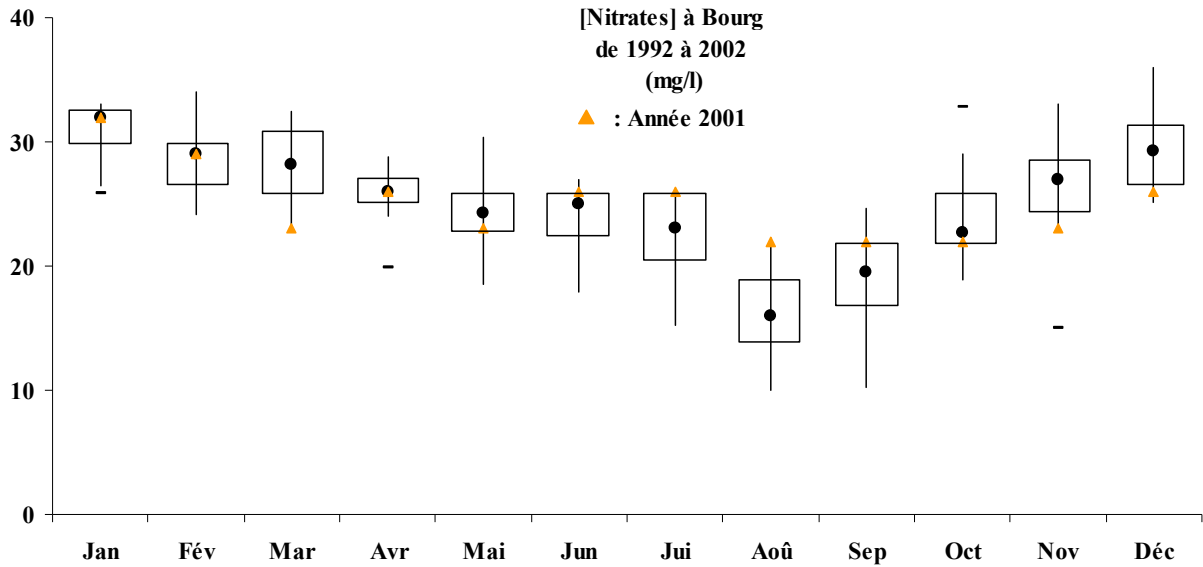


Figure 48 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en nitrates relevées à Bourg de 1993 à 2002 dans l'eau de la Charente, et comparaison avec les valeurs de l'année 2001.

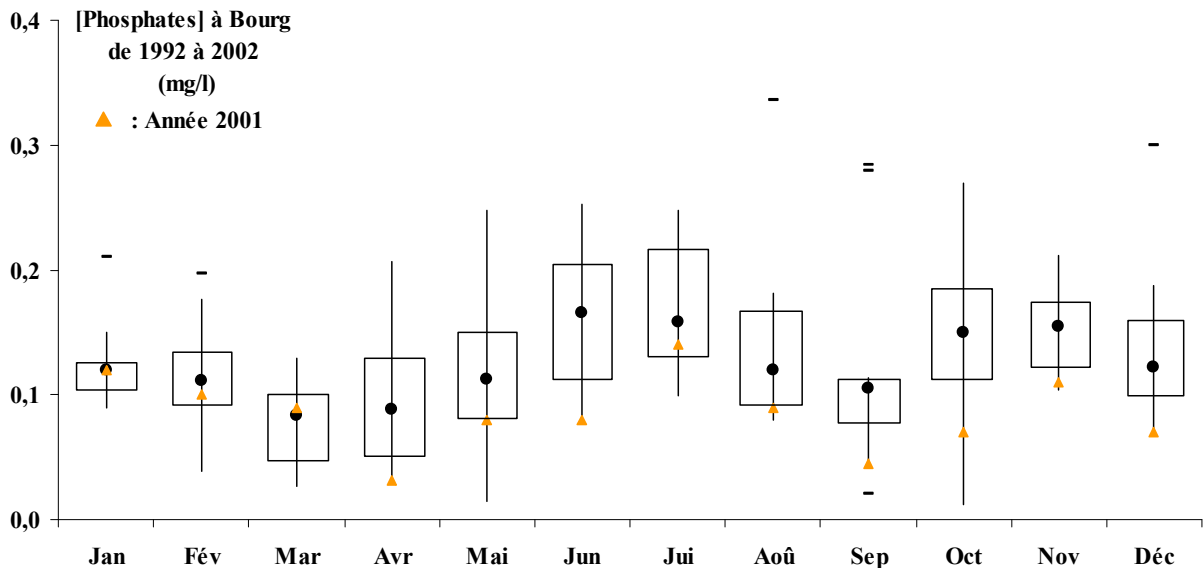


Figure 49 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en phosphates relevées à Bourg de 1993 à 2002 dans l'eau de la Charente, et comparaison avec les valeurs de l'année 2001.

Les teneurs les plus faibles en nitrates sont observées en août, alors que la période où les concentrations sont les plus élevées correspond à la période hivernale, de novembre à mars.

Pour les phosphates, deux périodes de concentrations minimales sont observables dans l'année, la première en mars/avril et la seconde en août/septembre. Après chacun de ces événements, les teneurs en phosphates entament une remontée progressive jusqu'au prochain événement.

La tendance observée pour les phosphates est sans aucun doute liée aux cycles biologiques et principalement à la croissance des micro-algues (phytoplancton), qui viennent consommer les sels nutritifs en période de bloom printanier et automnal. Cette explication peut aussi être avancée pour les nitrates car ils sont aussi consommés dans un rapport molaire N/P de 16/1 (selon le rapport de Redfield (1934)), toutefois dans le cas des nitrates, l'influence des blooms de printemps est moins visible sur les concentrations (figure 48) qui restent très élevées à cette époque. Cela peut s'expliquer par le fait que les concentrations en nitrates dans l'eau, particulièrement importantes à cette période de l'année, peuvent masquer l'effet biologique, qui lui-même doit être relativement restreint en raison de la limitation par les phosphates. L'importance des terres agricoles et de l'usage d'engrais azotés sur le bassin versant amont de la Charente, fait que les concentrations en nitrates relevées dans les eaux dépassent 25 mg/l durant la moitié de l'année sur l'ensemble des stations échantillonnées. Le dépassement régulier de ce seuil, qui correspond à une valeur guide fixée par l'Union Européenne concernant la qualité des eaux brutes destinées à la consommation humaine (Miquel et Revol, 2003), indique une fois de plus que la Charente est enrichie en azote nitrique. Cet enrichissement semble être de plus en plus marqué avec le temps. En effet, lorsqu'on calcule la moyenne annuelle des rapports N/P à Bourg, on note une augmentation nette de celle-ci de 1993 à 2002 (figure 50). Cette augmentation révèle que la part d'azote par rapport au phosphore est de plus en plus importante sans toutefois indiquer si les quantités d'azote augmentent véritablement ou si c'est le phosphore qui diminue (ou si c'est un peu des deux). L'étude des flux amont permettra de répondre à cette question.

Les nitrites, qui constituent une forme intermédiaire entre nitrates et ammonium, sont présents en de très faibles concentrations toute l'année, de même que l'ammonium, qui reste bien en deçà des seuils établis pour les eaux destinées à la consommation humaine.

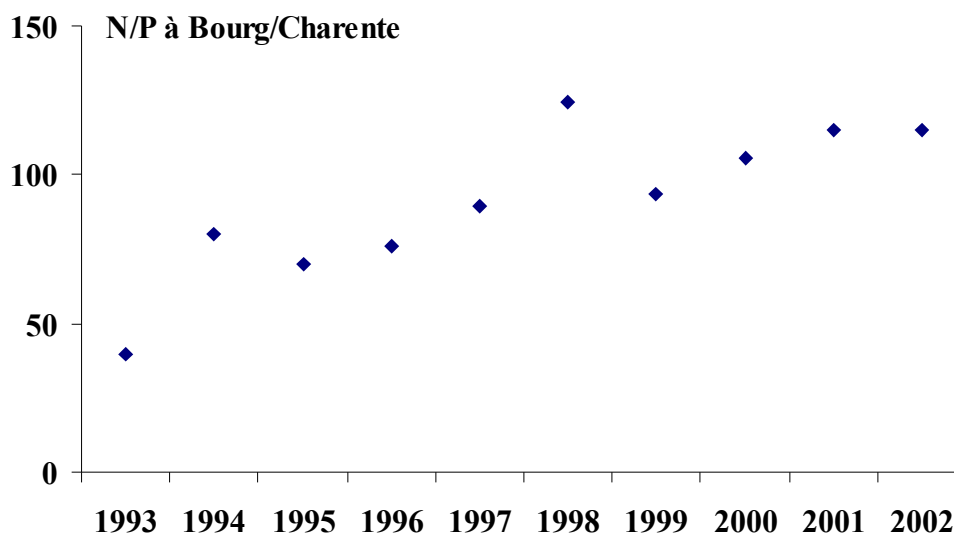


Figure 50 : Evolution du rapport N/P moyen annuel à Bourg de 1993 à 2002

1.3.2.2. Année 2001

Comme le montrent les figures 48 et 49, respectivement pour les nitrates et les phosphates, l'année 2001 aura été assez particulière vis à vis des concentrations en sels nutritifs relevées à Bourg, par rapport aux dix années de suivi.

Pour les nitrates, la répartition des concentrations durant l'année est étonnante. Les valeurs des mois de juin, juillet, août et septembre, généralement basses sont en 2001 au-dessus des médianes pluriannuelles, alors que les valeurs de mars, mai, octobre, novembre et décembre, qui sont d'habitude plus élevées, ont été cette année bien au-dessous des médianes décennales. Il en résulte un lissage des concentrations en nitrates tout au long de l'année, et une diminution de l'amplitude des écarts entre les concentrations les plus fortes (en janvier avec 32 mg/l) et les plus faibles (en août, septembre et octobre avec 22 mg/l).

De même, pour les phosphates, l'année 2001 a été une année complètement atypique (figure 49). Les teneurs ont été systématiquement plus faibles que les médianes pluriannuelles, avec notamment des valeurs qui pendant huit mois sur douze ont été en deçà du premier quartile. Seuls les mois de janvier et mars ont vu des teneurs en phosphates équivalentes à la médiane de ces dix dernières années.

Malgré le caractère atypique de l'année 2001 vis à vis des concentrations en nutriments, les périodes correspondant aux concentrations les plus basses en nitrates se superposent à celles correspondant aux teneurs les plus basses en phosphates (mars/avril et août/septembre), ce qui indique une origine biologique de ces diminutions. Toutefois, la consommation des nitrates durant ces périodes de bloom est certainement limitée par les faibles teneurs en phosphates, c'est sans doute pourquoi la baisse des nitrates en août a été aussi peu marquée. Le premier semestre 2001

correspond à une période de forts débits, liés à des précipitations intenses qui ont eu pour conséquence de diluer les concentrations en phosphates. En effet, l'origine principale des phosphates est urbaine, les rejets sont ponctuels et peu dépendants de la pluviométrie. Un évènement orageux a donc plutôt tendance à diluer les concentrations en phosphates que l'inverse. En revanche, durant la même période, les teneurs en nitrates sont restées assez stables. Cette fois, deux phénomènes ont affecté simultanément les concentrations, mais de façon inverse : le phénomène de dilution (lié aux volumes d'eau tombés et qui gonflent les débits de la Charente). Il a tendance à faire baisser les concentrations en nitrates. Et le phénomène de lessivage des zones agricoles lors des pluies, qui entraîne une mobilisation plus importante des nitrates épandus sur les sols et qui a tendance à augmenter les concentrations dans l'eau. En ce début d'année 2001, la résultante de ces deux phénomènes est une concentration moyenne en nitrates, relativement proche de la concentration médiane des mois de janvier, février, avril, mai et juin. Seul le mois de mars révèle une concentration en nitrates nettement plus basse qu'à l'habitude, révélant l'action de la biologie qui s'ajoute aux deux phénomènes cités précédemment, dans le sens de la diminution (assimilation) des teneurs en nitrates.

Au cours du second semestre 2001, en revanche, les apports de phosphates sont toujours extrêmement faibles. Ils limitent sans doute considérablement la consommation des nitrates ce qui entraîne une élévation des teneurs en août et septembre par rapport aux médianes pluriannuelles. La faiblesse des précipitations durant la fin de l'année 2001, entraîne une diminution du lessivage des sols, et donc une diminution des apports en nitrates aux eaux de la Charente. De ce fait, les teneurs en nitrates s'écroulent en fin d'année par rapport aux médianes décennales.

1.3.2.3. Année 2002

Les figures 51 et 52 représentent les teneurs en nitrates et en phosphates recueillies au cours de l'année 2002, comparées aux tendances, et aux médianes des années 1993 à 2002. Globalement pour 2002, les teneurs en phosphates et en nitrates sont toujours relativement basses par rapport aux dix années précédentes. Le début d'année 2002 se poursuit comme avait fini 2001 à la fois sur le plan hydrologique, mais aussi en terme de concentrations en nitrates et en phosphates, qui restent exceptionnellement basses pour un début d'année (cf janvier). De février à juin, les niveaux de phosphates sont globalement dans la gamme des valeurs décennales alors que les nitrates sont plus bas, sans doute en raison de conditions climatiques plus défavorables à leur transfert des parcelles agricoles au cours d'eau cette année. Puis durant l'été, en raison de l'assimilation biologique des sels nutritifs, nitrates et phosphates atteignent les valeurs les plus basses de l'année, également plus basses que les médianes décennales (cf août). Le mois de juillet voit les valeurs de nitrates remonter sans doute en raison des pluies plus abondantes tombées en juin. La fin de l'année 2002 est comme 2001, caractérisée par des teneurs en phosphates dans la Charente bien plus basses que les années précédentes, alors que les nitrates retrouvent des valeurs de saison.

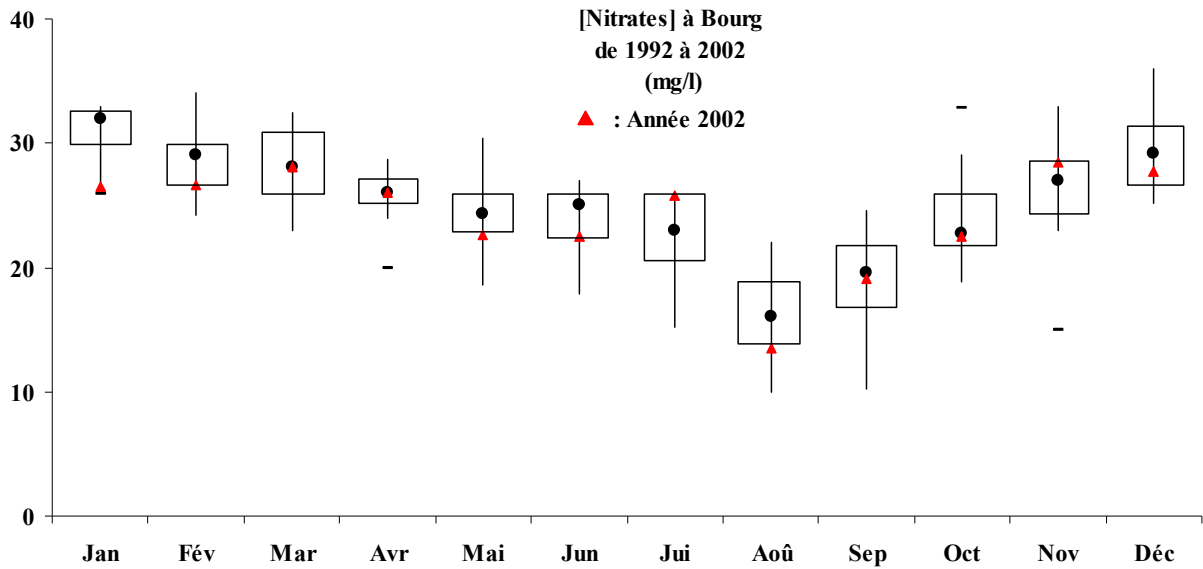


Figure 51 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en nitrates relevées à Bourg de 1993 à 2002 dans l'eau de la Charente, et comparaison avec les valeurs de l'année 2002.

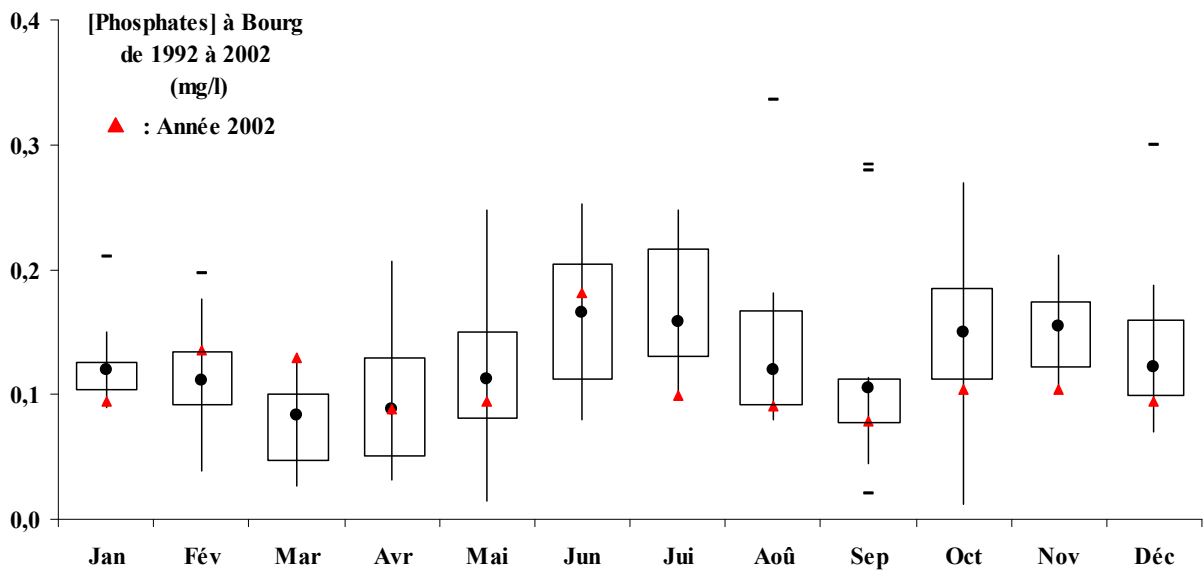


Figure 52 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en phosphates relevées à Bourg de 1993 à 2002 dans l'eau de la Charente, et comparaison avec les valeurs de l'année 2002.

I.4. Flux de nutriments apportés par la Charente

Grâce aux débits journaliers disponibles à Jarnac, il nous a été possible d'évaluer des flux de nutriments apportés par la Charente jusqu'à Bourg. De même, les débits de Vindelle ont été utilisés pour calculer les flux à Chalonne. Les bilans quantitatifs présentés au paragraphe I.4.1., ont été réalisés pour la station de Bourg car la position plus amont de Chalonne n'apporte pas d'avantage d'informations en terme d'apports vers la partie aval de la Charente. En revanche, concernant les bilans qualitatifs présentés au paragraphe I.4.2., il sera intéressant de comparer les apports du sous bassin versant amont de la Charente, dont l'exutoire est Chalonne, avec ceux d'un sous bassin versant intermédiaire et situé plus à l'aval, dont l'exutoire est Bourg.

I.4.1. Evolution pluriannuelle des flux

Les flux de nutriments ont été calculés grâce à la méthode de Walling et Webb (1985), décrite au chapitre II.

Avant tout, il est important de rappeler que l'évaluation des flux « amont » a été réalisée sur la base de prélèvements mensuels. Or les concentrations en éléments nutritifs dans la Charente varient au cours d'un mois. Aussi, les flux annuels calculés ci-dessous ne peuvent être considérés comme des bilans absolus. Ils sont indiscutablement soumis à une erreur importante, indépendante et largement supérieure aux erreurs de mesure (débits et concentrations). Ces flux doivent donc être considérés, dans un premier temps, de manière relative, les uns par rapport aux autres, par exemple une année par rapport à une autre, ou un élément par rapport à un autre la même année. Plus la période d'étude sera longue plus leur évaluation sera intéressante car elle deviendra statistiquement représentative des tendances réelles. En effet, les variations ponctuelles ou exceptionnelles s'effacent progressivement lorsqu'on traite de longues séries de données. Notre étude porte sur dix années de suivi, de 1993 à 2002, soit 117 échantillons, ce qui est tout à fait suffisant pour dégager des tendances réalistes.

Les bilans annuels réalisés par éléments sont présentés sur les figures 53 et 54 respectivement pour les nitrates et les phosphates.

I.4.1.1. Bilan des nitrates

Au regard de la figure 53, il apparaît que la Charente a transporté plus de nitrates jusqu'à Bourg durant les années 1994 et 2001 qu'aucune autre année depuis dix ans, à l'exception peut-être de l'année 2000, dont les bilans, calculés sur seulement dix mois, atteignent des quantités presque aussi importantes. Globalement, la gamme haute des apports annuels en nitrates est comprise entre 55'000 et 70'000 tonnes. A l'inverse, la gamme basse est comprise entre 25'000 et 35'000 tonnes. Elle correspond aux années 1993, 1996 et 2002, qui sont les plus timides en terme d'apports de nitrates. Le flux moyen annuel calculé sur la base de ces valeurs est d'environ 45'000 tonnes par an de nitrates soit environ 10'200 tonnes d'azote nitrique ($N-NO_3^-$), ce qui est considérable compte tenu de la taille modeste du bassin versant de la Charente et du fait que ces flux ne sont pas des flux bruts « aval », autrement dit ils ne représentent pas les apports de l'ensemble du bassin versant. De la même manière, nous pouvons calculer la

quantité moyenne d' N-NO_3^- apportée par hectare de bassin versant drainé et par an sur les dix années de suivi à Bourg. Elle est égale à 24,5 kg d' $\text{N-NO}_3^-/\text{ha}/\text{an}$, ce qui est une valeur importante, signe, une fois de plus, de la forte pression en azote liée aux pertes par lessivage des terres agricoles. Il serait intéressant de comparer ces données avec d'autres fleuves français ou étrangers, cependant, ces comparaisons ne pourront être réalisées que sur la base de bilans avals, prenant en compte l'ensemble (ou la plus grande partie) du bassin versant de la Charente (elles seront donc réalisées dans le chapitre flux aval : Cf §II Chap III).

Sur la base des figures 39 et 48, qui montrent l'évolution mensuelle des débits à Jarnac et des concentrations en nitrates à Bourg, de 1993 à 2002. On peut affirmer que les flux de nitrates atteignent leur maximum entre novembre et avril de chaque année, c'est-à-dire en période hivernale et au début du printemps. En effet cette période correspond à la fois à la période des hauts niveaux d'eau dans la Charente (figure 39) et à la période des hautes concentrations en nitrates dans les eaux (figure 48). Durant ce semestre, les flux mensuels de nitrates (moyennés sur les dix ans de suivis) sont supérieurs à 4 500 t (i-e supérieurs à $\sim 1\,000$ t d' N-NO_3^-), avec un maximum pour le mois de janvier qui correspond au maximum à la fois pour les débits et les concentrations, et qui atteint en moyenne environ 10 000 t de nitrates pour ce seul mois (soit $\sim 2\,200$ t d' N-NO_3^-). En moyenne, 80 % des quantités annuelles de nitrates apportées par la Charente jusqu'à Bourg, le sont en un semestre (de novembre à avril). La période estivale (de mai à octobre) ne fournit donc que 20 % des apports annuels.

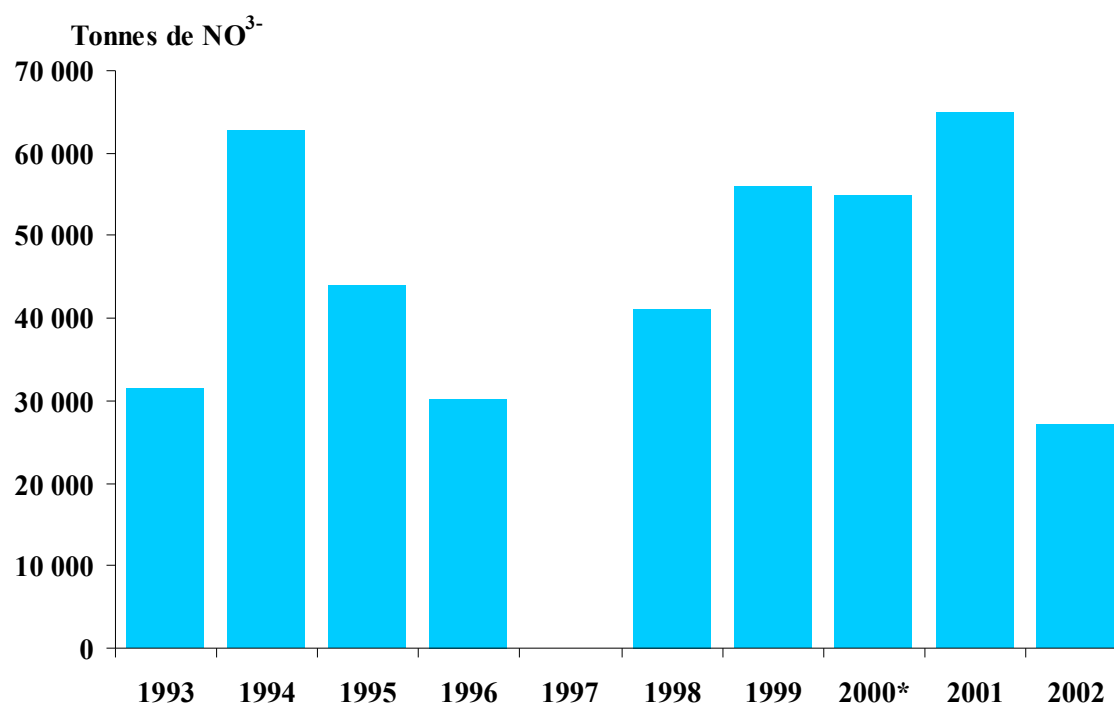


Figure 53 : Flux annuels de nitrates à Bourg sur Charente.

(*: les débits de l'année 1997 et de janvier/février 2000 étant indisponibles, les flux n'ont pu être calculés pour ces deux périodes. 2000 correspond donc à un bilan sans les apports des deux premiers mois de l'année).

1.4.1.2. *Bilan des phosphates*

Au regard de la figure 54, il apparaît clairement que l'année 2000 a été l'année qui a apporté le plus de phosphore sous forme d'orthophosphates par rapport aux dix années de suivi. D'autant plus que le bilan de 2000 a été réalisé sur dix mois seulement en raison de l'indisponibilité des débits de janvier et de février. Les années 1993, 1994, 1995 et 1999 ont été également relativement élevées. La gamme haute des apports en orthophosphates se situe entre 250 et 300 tonnes par an. La gamme basse, sur la base du bilan de l'année 2001, est comprise entre 100 et 150 tonnes par an. Le flux moyen annuel en phosphates de 1993 à 2002 est de 215 tonnes, ce qui est globalement faible, preuve que la Charente n'est pas soumise à d'importants apports d'origine domestique. Les flux mensuels calculés sur la base des concentrations en orthophosphates (figure 49) et des débits mensuels (figure 39), montrent une évolution tout à fait comparable à l'évolution des débits. Il n'existe pourtant pas de relation nette entre les concentrations en phosphates dans l'eau et les débits en raison des différentes origines possibles du phosphore, pour cette raison, il n'existe généralement pas de relation entre les flux de phosphore et les débits. Toutefois, dans le cas de la Charente, l'amplitude de variation des concentrations en phosphates est si faible qu'elle n'a pas de poids dans le calcul des flux par rapport à l'amplitude de variation des débits. C'est donc le signal des débits qui transparait le plus dans l'évolution saisonnière de la valeur des flux de phosphates sur la Charente. Ainsi, chaque année, les principaux apports en phosphates se font de novembre à avril, ce qui correspond à la période des valeurs maximales des débits mais aussi, des concentrations en phosphates les plus faibles. Cette période contribue tout de même pour environ 70 % de la charge annuelle, alors que le deuxième semestre (de mai à octobre), qui enregistre les débits les plus bas et les concentrations les plus élevées en phosphates, contribue pour seulement 30 % des apports annuels. Ces tendances confirment que le bassin versant amont de la Charente subit une faible pression d'origine domestique et urbaine.

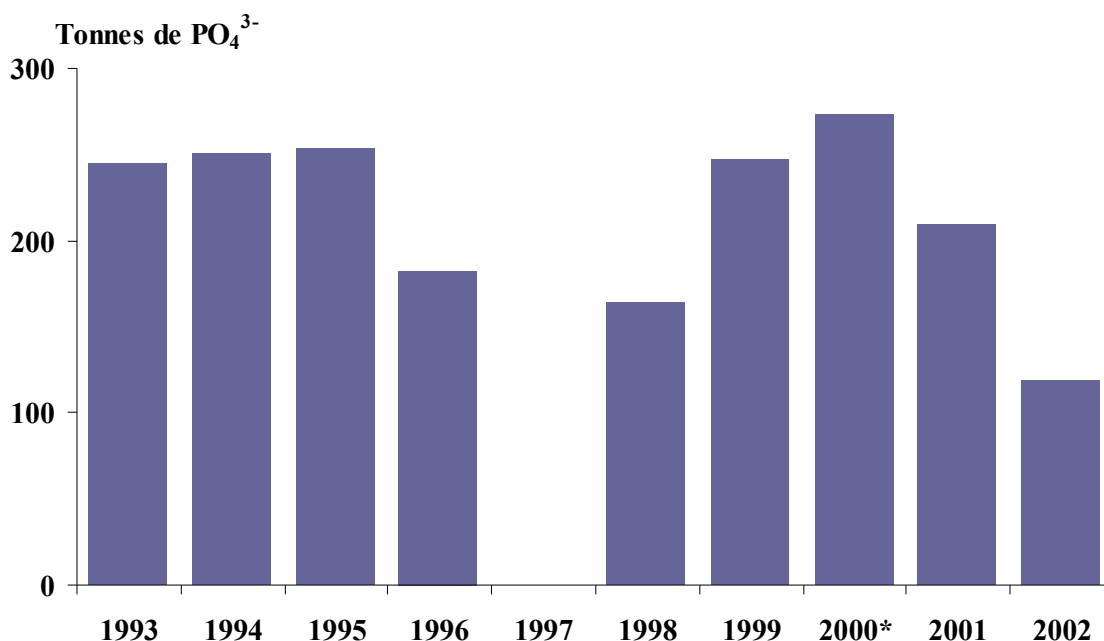


Figure 54 : Flux annuels de phosphates à Bourg sur Charente.

(*: les débits de l'année 1997 et de janvier/février 2000 étant indisponibles, les flux n'ont pu être calculés. 2000 correspond donc à un bilan sans les apports des deux premiers mois de l'année).

1.4.2. Part des différentes formes de l'azote et du phosphore dans le bilan des apports des années 2001 et 2002

1.4.2.1. Année 2001

En 2001, la part d'azote nitrique a été prépondérante dans les flux d'azote apportés par la Charente. Elle a atteint 92% des apports d'azote à Bourg (figure 55), et 94% à Chalonne (figure 56). Une part si importante d'azote nitrique montre la forte vocation agricole (notamment des grandes cultures) sur ce bassin versant. Entre Chalonne et Bourg, la zone urbaine d'Angoulême entraîne une certaine dilution de la part d'azote nitrique apportée, au profit d'apports d'azote organique, de nitrites et d'ammonium. Sur ces trois éléments, seul l'azote organique indique une tendance nette à la hausse entre Chalonne et Bourg (il passe de 5 à 7%), ce qui confirme l'augmentation des apports domestiques lors du passage de la Charente par Angoulême. Les deux autres, nitrites et ammonium, représentent une part si faible de l'azote qu'il est difficile de dégager une tendance entre le point amont et celui plus aval. Notons que la part d'azote inorganique particulière étant généralement très faible, elle a été négligée dans ces bilans. Toutefois on notera que les apports de nitrites, même s'ils restent faibles, quadruplent entre Chalonne et Bourg (passant de 10 à 43 tonnes par an). Concernant les différentes formes du phosphore, on remarque en 2001, une diminution de la part des orthophosphates dans les apports entre Chalonne et Bourg (figures 57 & 58). Cette diminution (de 47 à 43%) s'accompagne d'une augmentation du phosphore organique dissous et du phosphore particulaire total. Ils passent respectivement de 8 à 11% et de 45 à 46% en allant de l'amont vers l'aval. Cette tendance confirme là encore la signature domestique des apports, notamment autour de la zone urbaine d'Angoulême. En 2001, 159 tonnes de phosphore total ont été apportées jusqu'à Bourg, ce qui correspond sur la base d'une densité moyenne de population de 58,7 hab/km² (Hydro-m, 2002), à un apport de 1,78 g de P/hab/jour, ce qui est assez faible.

1.4.2.2. Année 2002

Au cours de l'année 2002, de la même façon que pour 2001, les apports d'azote se sont fait principalement sous forme d'azote nitrique en raison de la prédominance de zones agricoles sur le bassin versant amont de la Charente. De 92% d'azote nitrique à Chalonne, on passe à 89% à Bourg (figures 59 & 60). Cette légère diminution de la part des nitrates de l'amont vers l'aval, est sans doute à mettre en relation avec le passage de l'agglomération angoumoise qui a tendance à charger les eaux en azote organique (de 7,5% à Chalonne, on passe à 9% à Bourg), ce qui a pour conséquence de faire diminuer la part des nitrates dans le calcul global. Au niveau du phosphore, la part apportée sous forme d'orthophosphates (de 34% à Chalonne à 56% à Bourg) montre une nette augmentation de l'amont vers l'aval, liée à une baisse conjointe de la part du phosphore organique dissous (33% à 14,5%) et du phosphore particulaire (de 33% à 29,8%)(figures 61 & 62). Cette situation est sans doute à relier aux bas niveaux d'eau enregistrés sur la Charente en 2002. En effet, 70 tonnes de phosphore total ont été apportées à Bourg, ce qui équivaut à une valeur de 0,8 g/hab/jour, ce qui est encore plus bas que pour l'année 2001. Ces valeurs particulièrement faibles dénotent incontestablement la dominance rurale dispersée du bassin versant amont de la Charente.

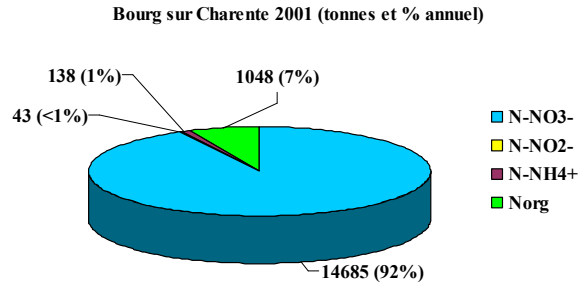


Figure 55 : Part des différentes formes de l'azote dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Bourges en 2001.

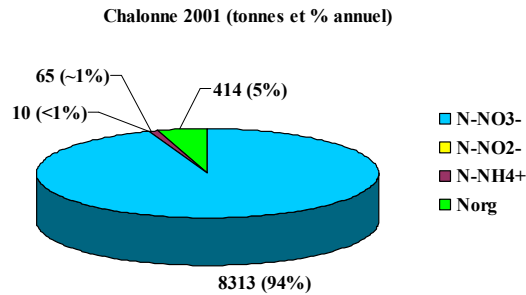


Figure 56 : Part des différentes formes de l'azote dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Chalonnes en 2001.

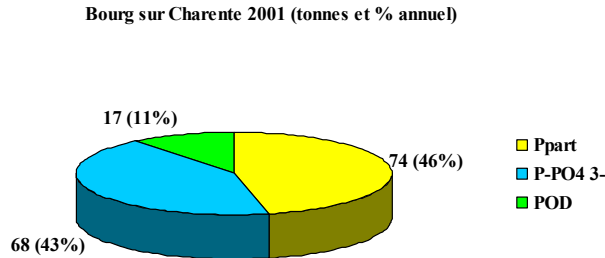


Figure 57 : Part des différentes formes du phosphore dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Bourges en 2001.

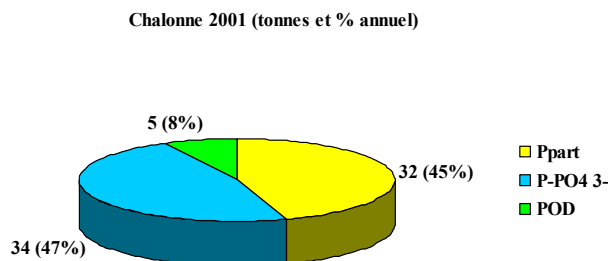


Figure 58 : Part des différentes formes du phosphore dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Chalonnes en 2001.

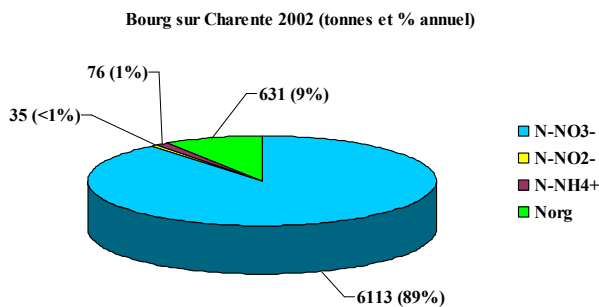


Figure 59 : Part des différentes formes de l'azote dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Bourg en 2002.

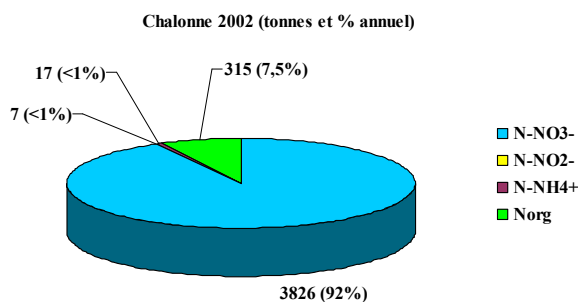


Figure 60 : Part des différentes formes de l'azote dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Chalonne en 2002.

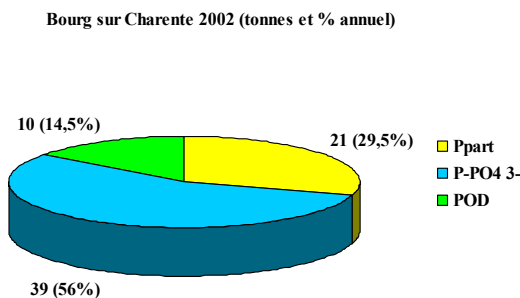


Figure 61 : Part des différentes formes du phosphore dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Bourg en 2002.

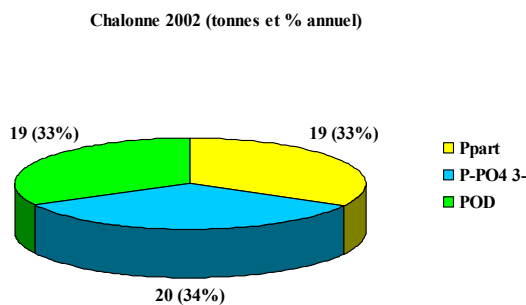


Figure 62 : Part des différentes formes du phosphore dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Chalonne en 2002.

1.4.3. Relation flux annuels de nutriments et volumes d'eau écoulés annuellement à Bourg

La figure 63 représente les flux annuels de nitrates apportés jusqu'à Bourg pour les dix années étudiées (1993-2002), en fonction des volumes d'eau annuels écoulés mesurés à Jarnac. Elle montre qu'il existe une relation linéaire entre les volumes écoulés et les quantités de nitrates apportées. Cela prouve incontestablement l'origine agricole et diffuse des nitrates sur le bassin versant de la Charente, car une hausse des volumes d'eau passés sous entend une hausse des précipitations, ce qui sous entend une hausse du lessivage des sols. Or, les terres agricoles recouvrent la part la plus importante du bassin versant amont de la Charente, ce sont donc préférentiellement ces terres qui vont apporter leur signature en éléments nutritifs aux eaux superficielles. En effet, cette hausse du lessivage des terres agricoles entraîne une mobilisation plus importante des nitrates, présents en grandes quantités sur les zones cultivées et qui se retrouvent dans les eaux. Même si les concentrations ne sont pas exceptionnellement hautes, il n'en demeure pas moins qu'avec les volumes d'eau écoulés, les quantités apportées restent particulièrement élevées.

En revanche, l'origine des phosphates est mixte, à 90% domestique et 10% agricole. La figure 64 montre qu'il n'existe pas de relation entre les volumes d'eau écoulés et les flux de phosphates annuels. En effet, étant liés aux rejets domestiques, les phosphates proviennent généralement de sources ponctuelles, indépendantes des précipitations et donc des débits.

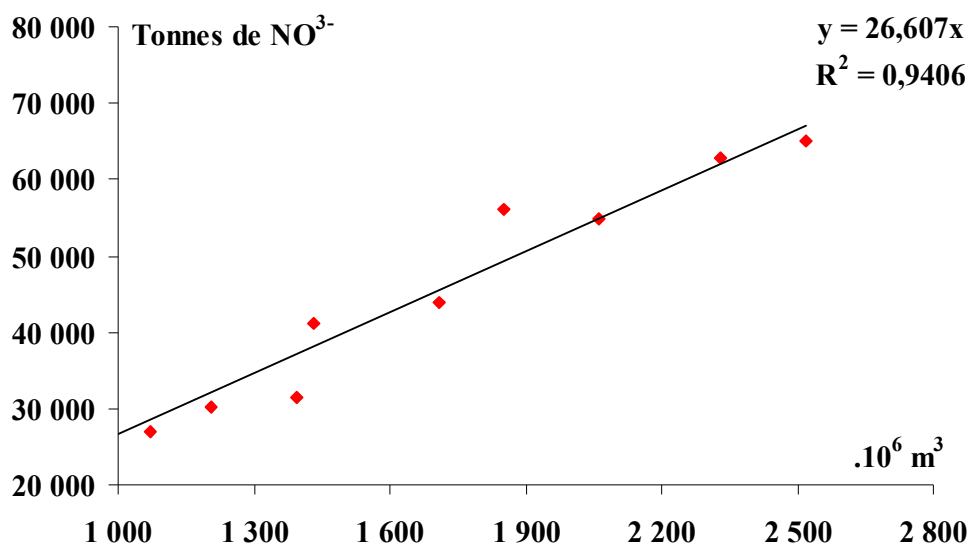


Figure 63 : Flux annuels de nitrates apportés par la Charente jusqu'à Bourg en fonction des volumes d'eau écoulés annuellement à Bourg.

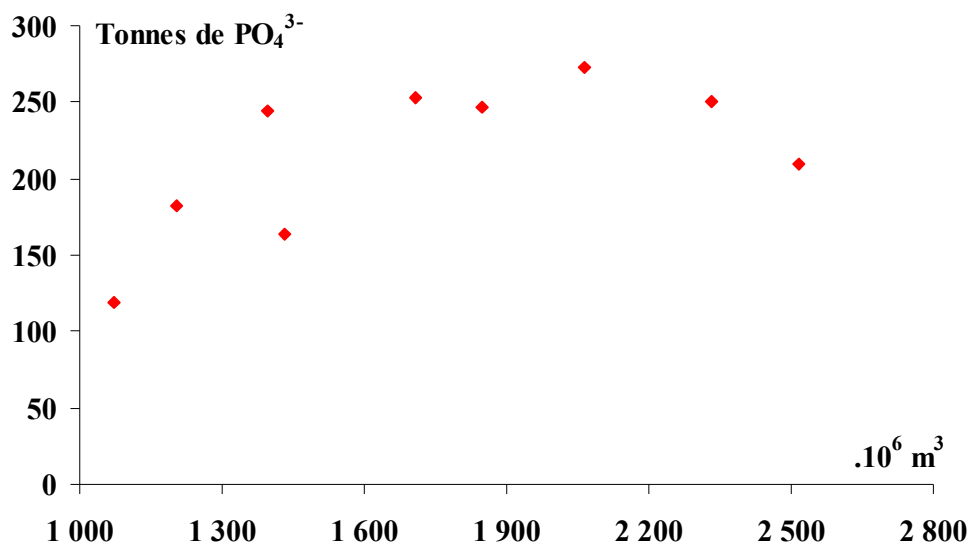


Figure 64 : Flux annuels de phosphates apportés par la Charente jusqu'à Bourg en fonction des volumes d'eau écoulés annuellement à Bourg.

Grâce à ces données de flux ainsi qu'aux volumes d'eau écoulés, il est possible d'obtenir des concentrations annuelles en éléments nutritifs, calculées en pondérant les flux annuels par les volumes d'eau écoulés annuellement. On appellera ces concentrations, des concentrations pondérées (C_p), elles peuvent être définies de la manière suivante :

$$C_p = F_t / V_t$$

Où F_t est le Flux total de l'élément considéré (en g), apporté durant la période considérée (par exemple une année) et V_t est le volume d'eau total écoulé pendant la période considérée (en m³). Bien entendu, F_t et V_t doivent être calculés par rapport aux mêmes points de mesure ou des points de mesure voisins. On obtient une concentration moyenne annuelle, pondérée par rapport à l'hydrologie de l'année, ce qui est plus représentatif qu'une simple moyenne annuelle des concentrations. Les concentrations annuelles pondérées pour les nitrates et les phosphates sont présentées sur la figure 65. *Les concentrations en phosphates sont dans l'ensemble assez faibles, et elles indiquent une certaine décroissance de 1993 à 2002, alors que pour les nitrates, les concentrations sont plutôt élevées et aucune véritable tendance ne peut être dégagée par rapport aux dix dernières années de suivi. En effet, si de 1993 à 1999, la tendance pouvait être assimilée à une croissance des concentrations, de 2000 à 2002, on assiste plutôt à une décroissance des concentrations en nitrates. La conclusion doit donc être nuancée, à savoir que si les teneurs en phosphates semblent montrer une véritable tendance à la baisse depuis dix ans (peut-être une conséquence de la réduction de l'usage des lessives phosphatées et de la meilleure capacité épuratoire des stations d'épuration...), il est difficile de dégager une réelle tendance pour les nitrates, lesquels montrent toujours des niveaux relativement*

élevés (signe incontestable de l'importance de l'activité agricole sur l'amont du bassin versant de la Charente). Ces conclusions, même tirées de données « amont » sont en accord avec les résultats présentés par l'IFEN dans leur bilan des apports en éléments nutritifs en provenance des grands bassins versants français (IFEN, 2002).

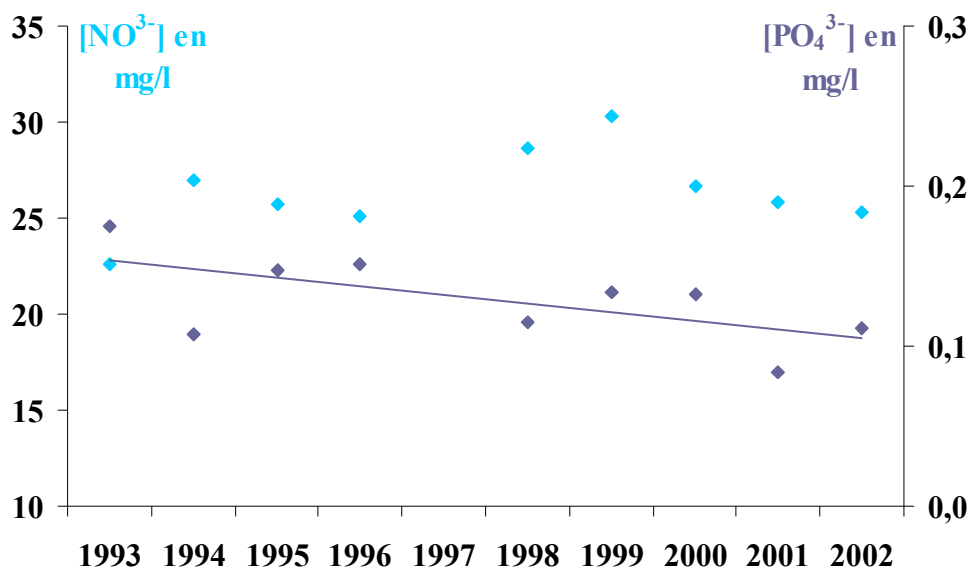


Figure 65 : Evolution des concentrations annuelles pondérées pour les nitrates et les phosphates à Bourg sur Charente, de 1993 à 2002 (les valeurs de 1997 ne peuvent être présentées en raison de l'indisponibilité des débits cette année là).

I.5. Etude de la contamination de l'amont de la Charente par des herbicides

I.5.1. Saisonnalité des teneurs en herbicides à Bourg sur Charente

De la même façon que pour les sels nutritifs, il est possible de présenter l'évolution annuelle des concentrations en herbicides présents dans les eaux de la Charente sous forme de graphiques en boîte à moustache, ce qui permet de dégager des tendances particulières, saisonnières ou intra-annuelles au cours des onze années de suivi.

I.5.1.1. Atrazine & DEA

I.5.1.1.a. Evolution saisonnière

La figure 66 présente l'évolution mensuelle des concentrations en atrazine dans les eaux de la Charente à Bourg, au cours des années 1992 à 2002, et la figure 67, celle de son principal métabolite, la déséthylatrazine (DEA), sur le même site et durant la même période. En premier lieu, on remarque que ces deux molécules sont présentes toute l'année dans les eaux de la Charente. La molécule fille, la DEA, est d'ailleurs présente à des concentrations souvent plus élevées que l'atrazine, la molécule mère. Le bruit de fond moyen observé sur ces onze années de suivi peut être représenté par la valeur de la médiane des médianes mensuelles. Il est de 0,06 µg/l pour l'atrazine et de 0,13 µg/l pour la DEA. Les concentrations maximales en atrazine et en DEA sont observées quasiment aux mêmes périodes, c'est-à-dire pour l'atrazine, d'avril à juillet et ce qui est plus étonnant, en octobre (médiane maximale de 0,19 µg/l), et pour la DEA, en mai, juin et août (médiane maximale de 0,2 µg/l).

De l'étude de ces graphiques, il ressort que l'évolution annuelle des concentrations en atrazine et en DEA est fortement liée aux périodes d'épandage de l'atrazine sur les terres agricoles. L'atrazine est un herbicide sélectif utilisé le plus souvent en pré-émergence sur les grandes cultures comme le maïs et le tournesol, pour la lutte contre les graminées et les dicotylédones. Il est utilisé, souvent en association avec l'alachlor ou le métolachlor (herbicides non recherchés sur la partie amont), durant une période qui s'étend généralement d'avril à juillet, en fonction des conditions météorologiques. Les années sèches, deux traitements sont réalisés alors qu'en année humide (pluvieuse), le nombre de traitements peut doubler et s'étaler dans le temps. Les concentrations en atrazine dans les eaux de la Charente enregistrent parfaitement l'utilisation qui est faite sur les bassins versants. Lors des périodes d'épandage, les concentrations dans les eaux s'élèvent et atteignent leur maximum. Puis lorsque l'atrazine n'est plus utilisée, par exemple durant l'hiver, les concentrations diminuent pour atteindre un bruit de fond. Celui-ci subsiste d'année en année en raison de la persistance relativement importante de l'atrazine dans l'environnement. En effet, son temps de demi-vie est d'environ 30 jours dans les eaux mais il varie d'un mois à un an dans les sols, en fonction du type de sol et de ses antécédents de traitements. Rappelons qu'une demie vie de un mois signifie que la moitié de la quantité épandue est dégradée en un mois, mais qu'il faudra vraisemblablement plus d'un an pour que la totalité du produit disparaisse. Pour une demie-vie de un an, la persistance dans

l'environnement est proportionnelle, c'est-à-dire qu'il faudra une douzaine d'années avant de dégrader la totalité du produit... Or l'atrazine se dégrade principalement en déséthylatrazine (DEA), produit qui perd un groupement éthyl mais qui conserve son chlore en position C2, c'est-à-dire qui conserve son action phyto-toxique. La DEA possède elle aussi un temps de résidence moyen dans l'environnement qui est du même ordre de grandeur que celui de l'atrazine... et ainsi de suite pour chacun des métabolites de la chaîne de dégradation de l'atrazine (figure 8). La minéralisation totale ou la dégradation jusqu'à obtenir un composé organique inerte peut dans le pire des cas prendre plusieurs années à plusieurs dizaines d'années... Le bruit de fond en atrazine observé dans la Charente est donc la résultante à la fois des épandages de l'année en cours mais aussi des résidus des années précédentes qui ont été préservés dans les sols et qui sont progressivement lessivés par les pluies ou par l'abrasion des sols et l'entraînement des matières en suspension. De la même façon, le bruit de fond en DEA est la résultante d'apports récents en DEA provenant de la dégradation d'atrazine fraîchement épandue, ou d'apports en DEA provenant d'atrazine des années précédentes qui se dégrade progressivement ou encore d'apports en DEA des années précédentes qui sont lessivés progressivement par les pluies. Une manière de décrire les apports récents de DEA et d'atrazine par rapport aux apports plus anciens, est d'utiliser le rapport DAR (Déséthylatrazine Atrazine Ratio) (Thurman et Fallon, 1996). Thurman indique que pour les cours d'eau des plaines du Midwest des Etats-Unis, des DAR proches de 1 ou inférieurs, indiquent des apports d'atrazine et de DEA récemment épandus sur les terres agricoles, alors que des $DAR > 1$ sont des indicateurs d'apports d'atrazine et de DEA plus anciens. En conséquence, les DAR de 1 sont retrouvés généralement à la fin du printemps, lors des périodes d'épandages, alors que les DAR plus élevés sont retrouvés le reste de l'année, en dehors des périodes d'épandage. Nous avons appliqué cette observation aux données de la Charente, ce qui nous a permis de construire le graphique de la figure 68. Les gammes de valeurs du DAR y sont représentées pour chaque mois de l'année, sur la base des données de 1992 à 2002. Effectivement, les DAR les plus bas correspondent à la période de la fin du printemps, période des épandages d'atrazine sur le maïs et le tournesol. Mais ce qui est plus étonnant, c'est que le mois d'octobre apparaît aussi comme un mois où le DAR peut être proche de 1, signe que des épandages récents d'atrazine sont effectués à cette époque. En effet, certaines années (1993, 1994, 1996 et 1997), une deuxième période d'épandage de l'atrazine est détectée au début de l'automne, car elle entraîne une élévation importante des concentrations dans les eaux de la Charente, et une diminution du rapport DAR à Bourg sur Charente. A cette période, les traitements ne sont certainement pas réalisés sur le maïs ou le tournesol, mais peut-être sur des vignes, pour le désherbage inter-rangs. C'est une technique qui est en passe d'être progressivement abandonnée au profit de l'enherbement inter-rangs ou du passage de la herse, plus respectueuses de l'environnement, mais qui peut demeurer toutefois chez certains agriculteurs désireux de se débarrasser de leurs stocks de produits phytosanitaires.

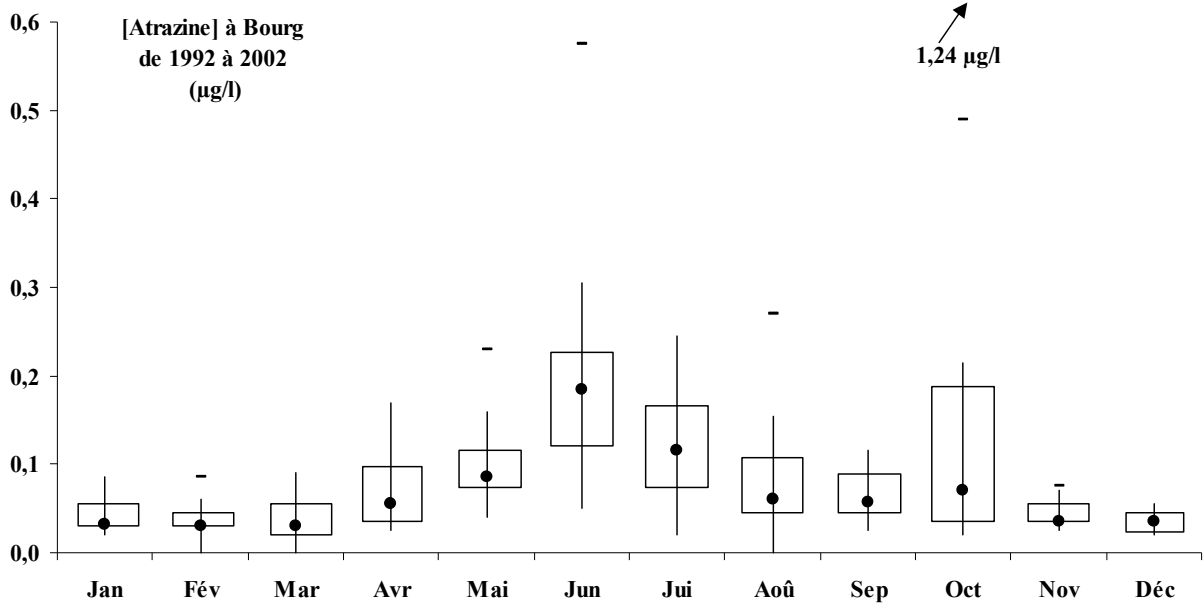


Figure 66 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution annuelle des concentrations en atrazine relevées à Bourg de 1992 à 2002 dans l'eau de la Charente.

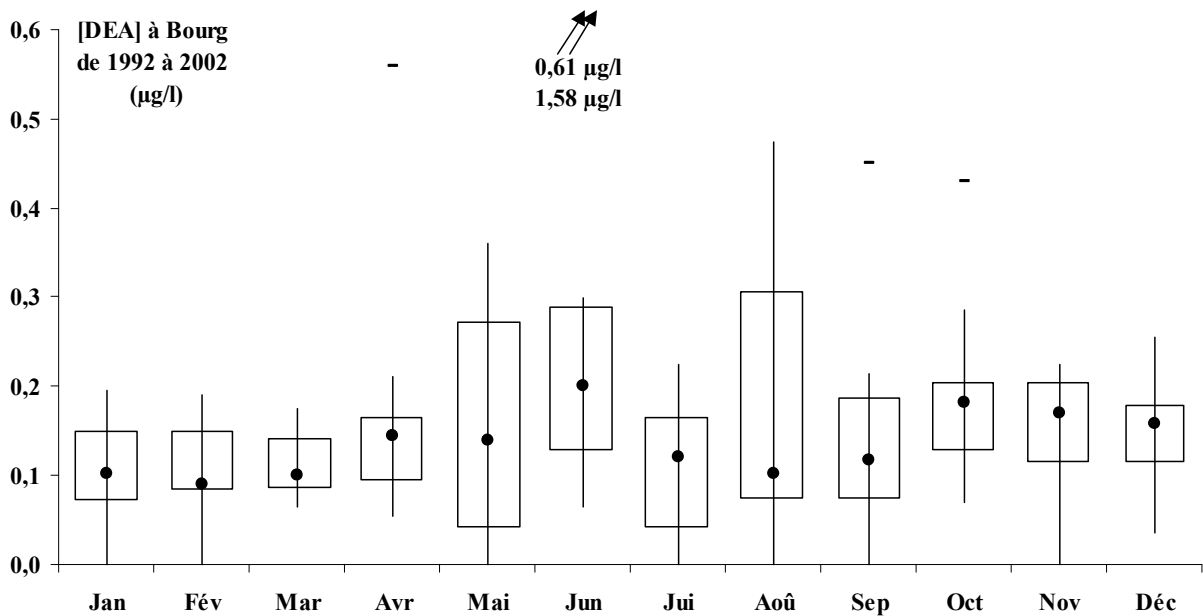


Figure 67 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution annuelle des concentrations en déséthylatrazine (DEA) relevées à Bourg de 1992 à 2002 dans l'eau de la Charente.

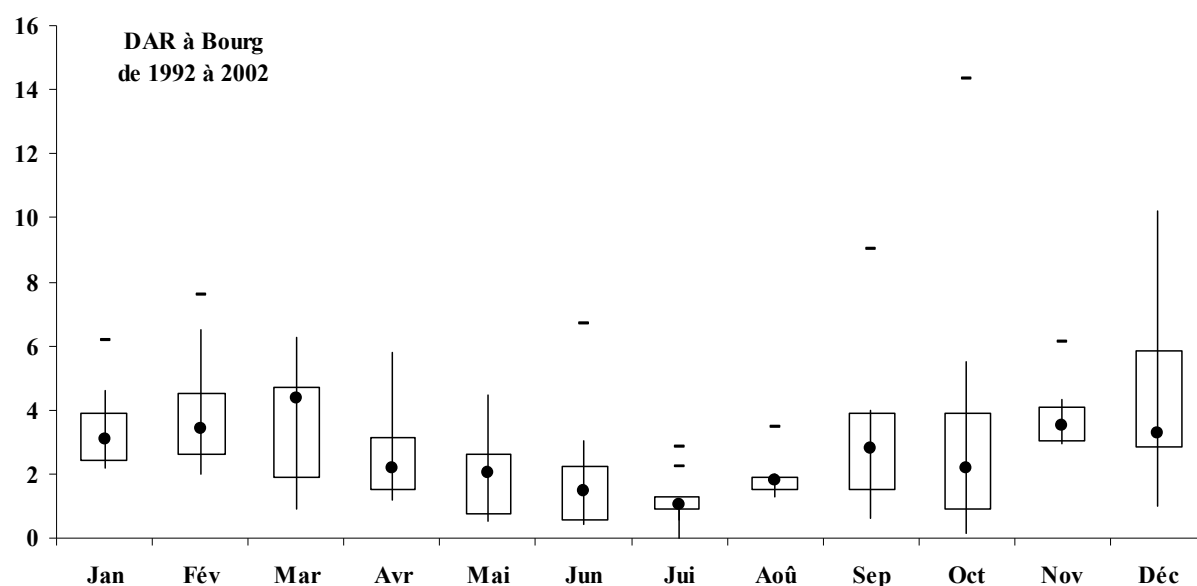


Figure 68 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution annuelle du rapport DAR (Déséthylatrazine Atrazine Ratio) calculé à Bourg sur Charente de 1992 à 2002.

1.5.1.1.b. Evolution pluriannuelle

Les concentrations en atrazine relevées mensuellement dans l'eau de la Charente à Bourg sur Charente depuis onze ans permettent de mettre en évidence d'éventuelles tendances pluriannuelles. Le tableau 12 résume les données acquises depuis 1992. Deux groupes d'années se dégagent de ces résultats. Le premier de 1992 à 1996 montre des concentrations médianes en atrazine supérieures à $0,06 \mu\text{g/l}$, avec des fréquences de dépassement de $0,1 \mu\text{g/l}$ supérieures à 30%. A l'inverse, le second groupe, de 1997 à 2002, montre des concentrations médianes inférieures à $0,06 \mu\text{g/l}$ et des fréquences de dépassement de $0,1 \mu\text{g/l}$ inférieures à 30%. Entre 1996 et 1997, il semble qu'il y ait eu une diminution des concentrations en atrazine dans l'eau. Or, l'année 1997 correspond justement à la mise en place d'une limitation de la dose d'utilisation de l'atrazine en agriculture, passant de 1,5 à 1 kg/ha/an. Cette mesure est peut-être la cause de l'infléchissement observé des teneurs. **Sur la base de ces résultats, il est encore difficile d'affirmer qu'une vraie tendance à la diminution des concentrations en atrazine dans les eaux de la Charente est engagée, cependant, sachant que cet herbicide a été interdit d'utilisation en 2003, il semble que cette tendance se profile à court ou moyen terme.**

D'ailleurs lorsqu'on étudie de plus près les teneurs retrouvées durant les deux dernières années d'étude par rapport aux teneurs des autres années (figures 69 et 70 respectivement pour les années 2001 et 2002), on remarque que les concentrations sont globalement très basses toute l'année. Pour 2001, les concentrations en atrazine retrouvées à Bourg ont été pendant neuf mois sur douze au-dessous des médianes mensuelles et pour les trois derniers mois, elles ont juste atteint le niveau de la médiane. De même en 2002, les concentrations en atrazine ont été pour neuf mois sur

douze au-dessous des médianes mensuelles, durant un mois (novembre) au même niveau que la médiane et deux mois seulement ont vu les concentrations en atrazine plus élevées que les médianes. Il s'agit des mois de septembre et de juin, ce dernier ayant montré une valeur particulièrement élevée (0,3 µg/l), largement supérieure au 3^{ème} quartile. Le prélèvement de juin 2002 s'est déroulé dans un contexte hydrologique particulier, durant lequel le début d'année 2002 a été particulièrement sec (figure 39). Or, au cours de la semaine avant le prélèvement, les pluies ont été suffisamment importantes (42 mm en sept jours, et 4 mm le jour du prélèvement) pour entraîner une légère hausse des débits, preuve qu'une partie des eaux de pluie s'est bien retrouvée ensuite dans la Charente (figure 40). Le lessivage des sols, durant la période des épandages d'atrazine a entraîné une augmentation significative des concentrations en atrazine dans l'eau. C'est pourquoi la teneur relevée en juin 2002 a sans doute été si importante. ***Cela prouve que malgré la tendance à la diminution des concentrations en atrazine, des pics de contamination sont toujours possibles en raison de la mobilisation (ou la remobilisation), lors d'évènements pluvieux, des stocks de matières actives ou de métabolites présents dans les sols.***

ATRAZINE A BOURG SUR CHARENTE	CONCENTRATION MEDIANE (µg/l)	FREQUENCE DE DEPASSEMENT DE 0,1µg/l (%)
1992*	0,125	80
1993	0,105	55
1994	0,08	33
1995	0,08	33
1996	0,07	30
1997	0,05	25
1998	0,03	0
1999	0,035	9
2000	0,055	25
2001	0,035	8
2002	0,03	8

Tableau 12 : Tableau des concentrations médianes annuelles en atrazine et de la fréquence de dépassement de 0,1 µg/l à Bourg sur Charente, de 1992 à 2002. (*les valeurs de l'année 1992 sont basées sur seulement cinq prélèvements)

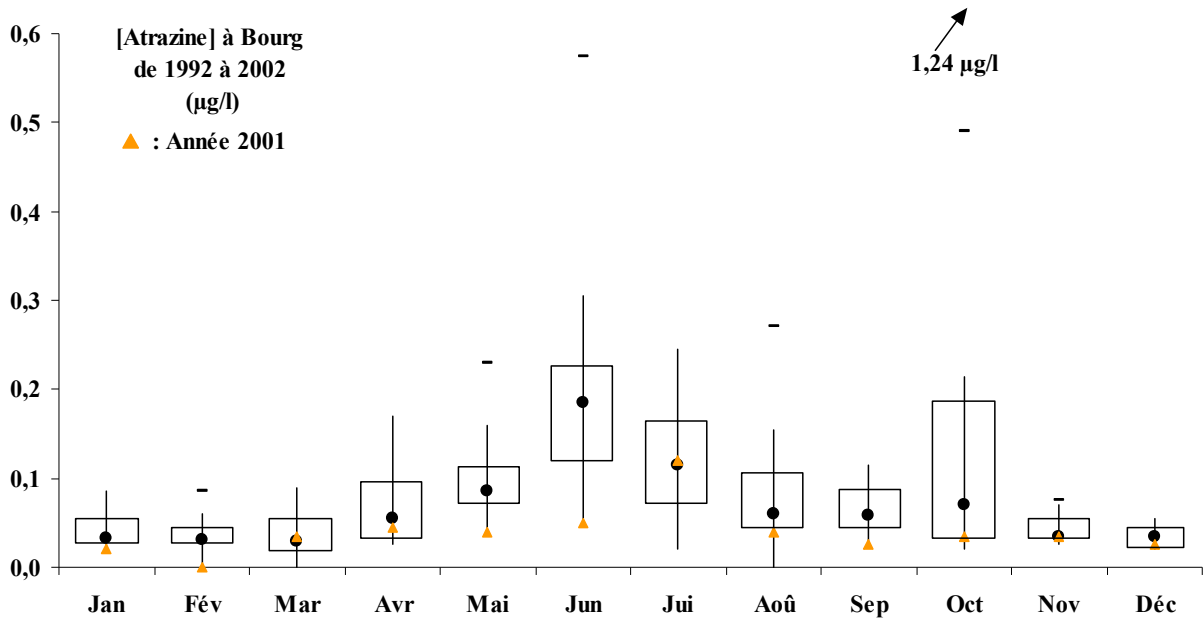


Figure 69 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en atrazine relevées à Bourg sur Charente de 1992 à 2002, et comparaison avec les valeurs de l'année 2001.

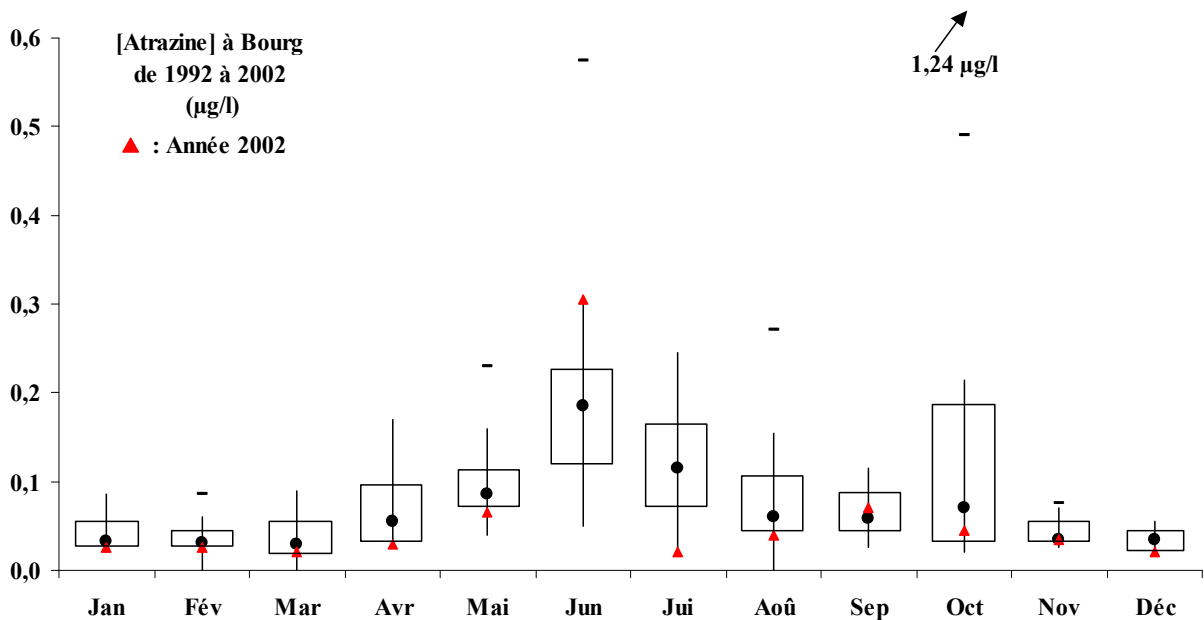


Figure 70 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en atrazine relevées à Bourg sur Charente de 1992 à 2002, et comparaison avec les valeurs de l'année 2002.

1.5.1.2. Simazine

L'évolution annuelle des concentrations en simazine relevées dans les eaux de la Charente à Bourg de 1992 à 2002 est présentée sur la figure 71. Les teneurs en simazine montrent une évolution annuelle tout à fait semblable à celle de l'atrazine. En effet, on retrouve la simazine tout au long de l'année avec toutefois un bruit de fond plus faible que l'atrazine, de l'ordre de 0,045 µg/l. La simazine est utilisée principalement pour le désherbage des terrains viticoles, aussi les maxima de concentration relevés dans les eaux de la Charente s'étalent d'avril à août, en fonction des années. Ils dépassent rarement les 0,2 µg/l, mais lorsque c'est le cas, c'est toujours au cours de cette même période (avril/août). C'est au cours des trois dernières années d'étude (2000 à 2002) que la simazine a obtenu les fréquences de détection les plus basses parmi les onze années de suivi (respectivement 83, 75 et 33 % de détection). On note d'ailleurs une diminution progressive d'année en année de la fréquence de détection à partir de 1998, avec dans l'ordre chronologique, des fréquences de détection de la simazine respectivement de 100, 90, 83, 75 et 33 % dans les échantillons d'eau analysés. Cette baisse doit sans doute être la conséquence des différentes limitations d'usage de la simazine qui ont abouti en 1997 à une limitation des quantités utilisées en agriculture à 1 kg/ha/an (Ministère de l'agriculture, 1997), puis en 2003 à son interdiction totale d'utilisation, tout comme l'atrazine.

A l'avenir, les teneurs en simazine dans les eaux de la Charente devraient donc poursuivre leur diminution progressive.

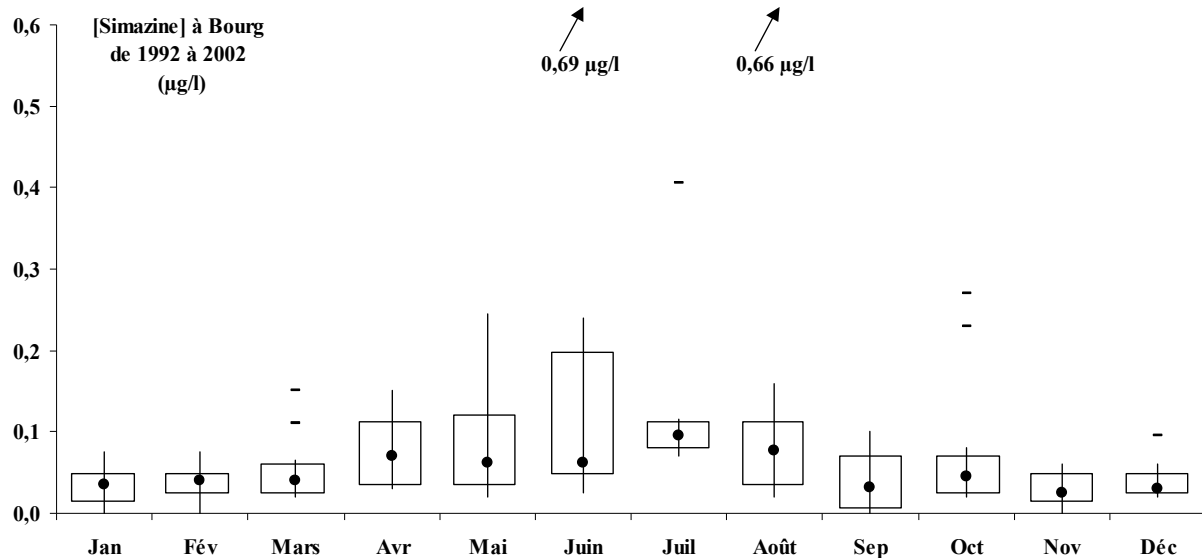


Figure 71 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution mensuelle des concentrations en simazine relevées à Bourg sur Charente de 1992 à 2002.

1.5.1.3. Diuron

Le diuron est un herbicide de la famille des urées substituées (ou phényl-urées) utilisé à la fois en viticulture, associé avec la terbuthylazine ou la simazine pour le désherbage inter-rangs, et en zones urbaines pour le désherbage systématique des routes, espaces verts et voies de chemin de fer. Il est dans ce cas souvent associé à d'autres molécules comme l'aminotriazole (non dosé dans cette étude). L'évolution des concentrations annuelles en diuron retrouvées dans les eaux de la Charente à Bourg est représentée sur la figure 72. Contrairement à l'atrazine ou à la DEA, on remarque que le diuron n'est pas retrouvé toute l'année dans les eaux de la Charente. En effet, depuis 1992, la détection du diuron dans l'eau entre novembre à mars de chaque année et si irrégulière que nous n'avons pu construire les boîtes à moustaches pour ces mois. De même, depuis 1992, le diuron n'a jamais été détecté au cours d'un mois de janvier à Bourg sur Charente. En revanche, on retrouve du diuron le reste de l'année dans les eaux de la Charente, à des niveaux relativement bas (les médianes pluri-annuelles sont en effet bien inférieures à 0,1 µg/l). Seuls les mois d'avril et mai présentent certaines années des teneurs élevées. Une valeur exceptionnelle de 1,17 µg/l a été retrouvée en avril 2001, mais c'est au mois de mai que les concentrations sont en moyenne les plus élevées sur les onze années de suivi. Cette période (avril-mai) correspond à la période des traitements sur la vigne. Cela signifie, comme pour l'atrazine et la simazine, que l'utilisation du diuron sur le bassin versant entraîne à la même période une hausse des concentrations dans les eaux de la Charente. Cette hausse est plus importante lorsque des pluies surviennent durant la période des traitements, toutefois, on retrouve systématiquement à la même époque, la signature des épandages dans les eaux de la Charente. La figure 73 représente les débits de la Charente à Jarnac en 2001. En avril 2001, de grosses crues de la Charente se sont formées suite à des précipitations tombées alors que le niveau des nappes était déjà gonflé par les épisodes pluvieux du début de l'hiver. Ces pluies relativement importantes (67 mm d'eau sont tombés durant les deux semaines avant le prélèvement, 32 mm la semaine avant le prélèvement, et 6 mm le jour du prélèvement) sont tombées en période d'épandage, ce qui a entraîné le départ par lessivage de grandes quantités de diuron vers le cours d'eau. Ce sont toujours les premières pluies après les périodes d'application qui entraînent les plus fortes concentrations dans les cours d'eau (Louchart *et al*, 2000). Il est donc probable que nous nous soyons trouvés dans cette configuration là, compte tenu de la concentration exceptionnelle en diuron retrouvée dans la Charente en avril 2001 (1,17 µg/l). Le fait que le diuron, à l'inverse de l'atrazine, ne se retrouve pas toute l'année dans les eaux de la Charente provient sans doute de la conjonction de deux facteurs : une utilisation moindre du diuron par rapport à l'atrazine et une capacité d'adsorption un peu plus faible de cette dernière sur les sols (tableau 6).

Si dans les années 1990, le diuron était utilisé de manière occasionnelle, il semble que son utilisation devienne de plus en plus courante ces dernières années, peut-être en raison des interdictions ou des limitations d'emploi d'autres produits utilisés sur la vigne (terbuthylazine, simazine...). En effet, en fréquence de détection, le diuron a été retrouvé plus souvent en trois ans de 2000 à 2002, que pendant les huit années précédentes de 1992 à 1999. Les années où il a été retrouvé le plus souvent sont dans

l'ordre décroissant : 2002, 1993, 2001 et 2000, années au cours desquelles le diuron a été retrouvé dans respectivement 75, 36, 33 et 33 % des échantillons analysés. A l'avenir, le diuron verra peut-être encore ses fréquences de détection augmenter, en raison d'un usage de plus en plus courant sur la vigne.

Que se soit pour l'atrazine ou le diuron, c'est donc lors des périodes d'épandages que les concentrations en herbicides sont maximales dans les eaux, mais ces maxima sont d'autant plus élevés que des précipitations surviennent lors des traitements ou quelques jours après.

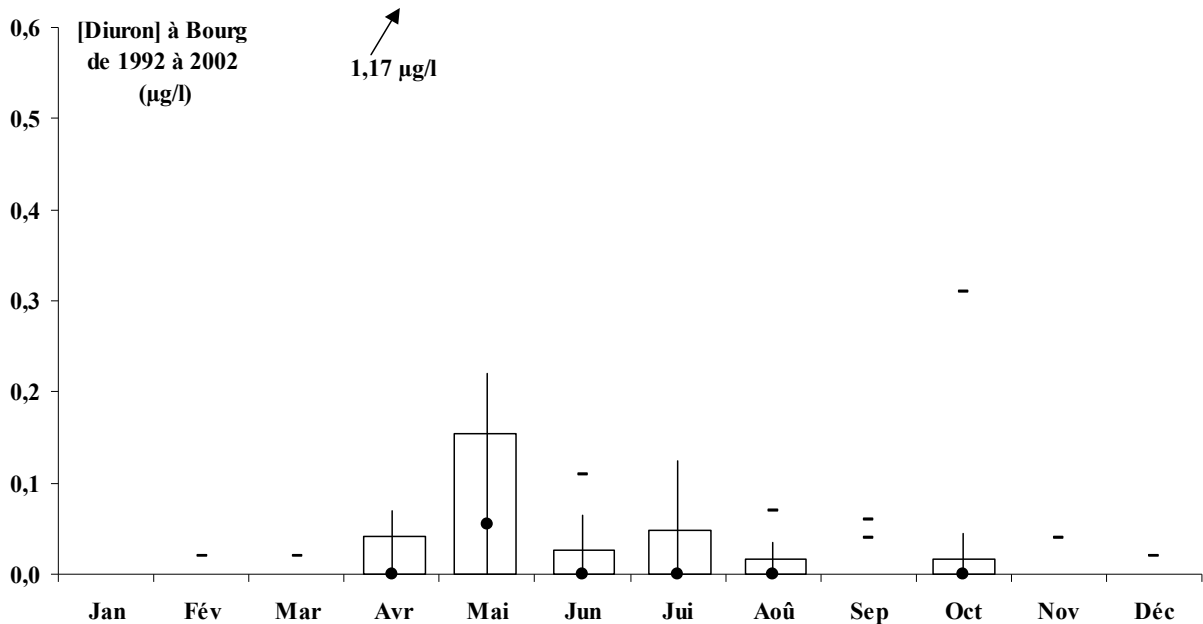


Figure 72 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution mensuelle des concentrations en diuron à Bourg sur Charente de 1992 à 2002.

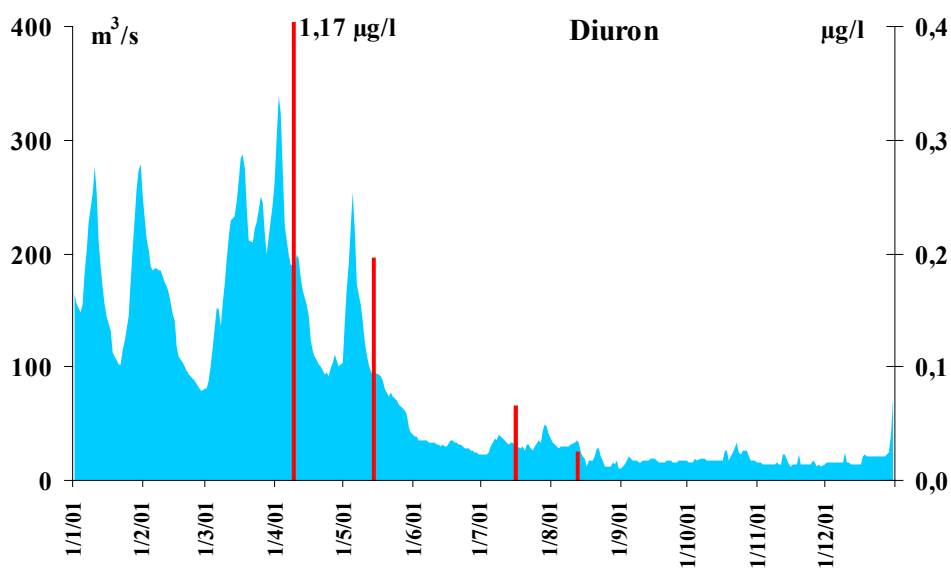


Figure 73 : Débits de la Charente à Jarnac (m³/s) au cours de l'année 2001 et histogramme des concentrations en diuron (µg/l) relevées à Bourg la même année.

1.5.1.4. Isoproturon

L'isoproturon est un herbicide sélectif, systémique, de la famille des urées substituées. Son usage est spécifique à la culture des céréales (notamment du blé). Il est généralement utilisé en association avec d'autres molécules (trifluraline, pendimethaline...), comme ingrédient d'une large gamme de produits commerciaux (RPA, 2000). L'évolution annuelle des concentrations en isoproturon est représentée de la même manière que pour les autres herbicides étudiés, sur la figure 74. L'isoproturon n'est pas retrouvé toute l'année dans les eaux de la Charente. Mais il est retrouvé de façon régulière, quasi-systématiquement au cours du mois de décembre, ce qui a permis de calculer sa médiane et ses quartiles. D'avril à août, l'isoproturon n'a jamais été retrouvé dans les eaux de la Charente au cours des onze années de suivi à Bourg. Le reste de l'année, il est retrouvé de manière sporadique (de septembre à novembre et de janvier à mars), mais jamais de façon régulière. Cette particularité de l'isoproturon provient du fait que sur le bassin versant amont de la Charente, il est utilisé essentiellement en pré-levée sur le blé d'hiver. Autrement dit sa période d'épandage se situe autour du mois de décembre, c'est pourquoi on le retrouve principalement dans l'eau en fin d'année. De plus, sa durée de vie sur les sols semble être plus courte que pour les autres herbicides étudiés ($t_{1/2}$ entre 9 et 32 jours). Comme le diuron, la dégradation de l'isoproturon entraîne la formation de métabolites, dérivés de l'aniline (figure 9), qui peuvent donc perdurer dans l'environnement même si l'isoproturon n'y est plus présent et éventuellement avoir une action phyto ou écotoxique. Peu d'informations sont disponibles sur l'aniline, il n'est d'ailleurs pas suivi dans le cadre de cette étude, mais il semble que ce composé (qui peut provenir de la dégradation de l'ensemble des phényl-urées, y compris du diuron), possède de réelles propriétés toxiques. ***Les concentrations en isoproturon dans l'eau, lorsqu'il est retrouvé, sont relativement faibles. En décembre toutefois, elles peuvent atteindre des niveaux plus importants.***

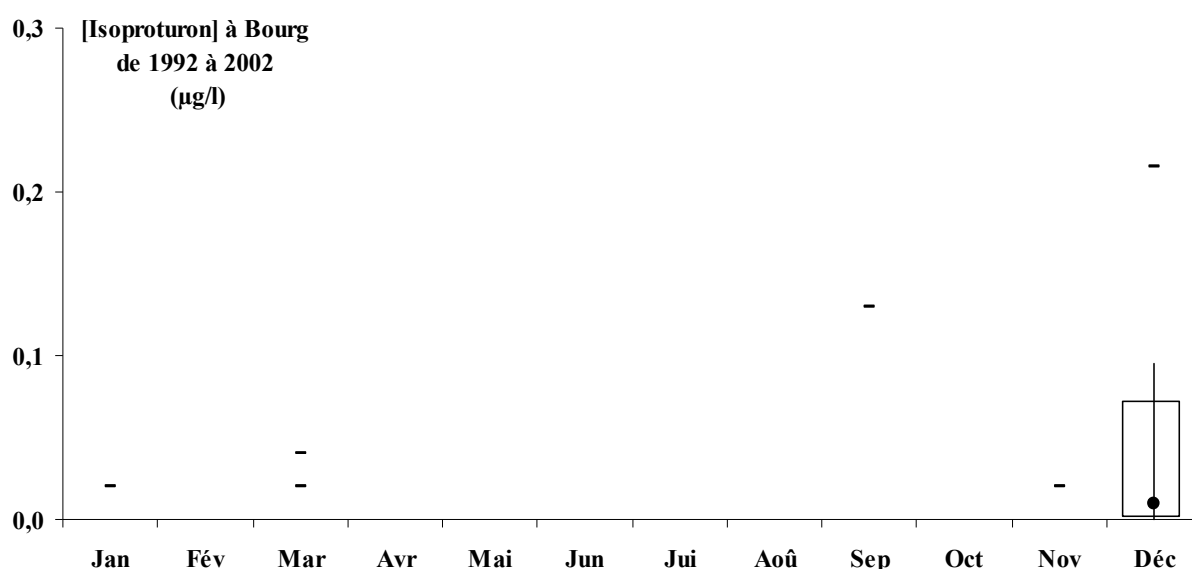


Figure 74 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution annuelle des concentrations en isoproturon relevées à Bourg de 1992 à 2002 dans l'eau de la Charente.

1.5.2. Evolution longitudinale des concentrations en herbicides

Grâce aux prélèvements simultanés d'échantillons d'eau en cinq points de la Charente, en amont de Brives (quasi-simultanés car il y a des trajets entre les points !), il est possible d'étudier l'évolution longitudinale des concentrations en herbicides de l'amont vers l'aval du bassin versant (respectivement de Chalonne vers Nersac, Sireuil, Bourg puis Brives). Les figures 75, 76 et 77 représentent l'évolution longitudinale des concentrations, respectivement, en atrazine, DEA et simazine, en intégrant l'ensemble des données recueillies entre 1992 et 2002, soit 121 valeurs par station. Ces trois représentations en boîte à moustaches n'intègrent pas les valeurs exceptionnelles (environ dix valeurs par station sont considérées comme exceptionnellement hautes). En effet, en plus de ne pas apporter d'informations supplémentaires, leur représentation élargirait l'échelle des ordonnées, ce qui aurait pour effet de tasser les boîtes à moustache et de masquer la véritable tendance longitudinale.

1.5.2.1. Atrazine

De manière générale, si on néglige la dégradation* et l'adsorption sur des particules en suspension†, l'évolution longitudinale des concentrations est principalement influencée par deux phénomènes :

le phénomène naturel de dilution des concentrations de l'amont vers l'aval au fur et à mesure que les débits augmentent, et la variation des apports entre les points, qui elle-même dépend de facteurs météorologiques, géologiques ou socio-économiques, comme par exemple, les différences d'usage sur le bassin versant propre à chacune des stations suivies ou la proximité des terres cultivées.

En ce qui concerne l'atrazine, ce sont les terrains voués à la culture du maïs et du tournesol qui seront principalement des sources pour le cours d'eau. Aussi, l'évolution longitudinale des concentrations donne une indication des zones où cet herbicide est le plus employé. On remarque que les concentrations en atrazine sont maximales à Chalonne (figure 75). Le bassin versant amont de la Charente est en effet particulièrement agricole, et le maïs y est cultivé intensivement sur de larges surfaces (figure 16). La part des surfaces cultivées en maïs est assez homogène d'une année sur l'autre, car il n'y a pas vraiment de rotation des cultures après le maïs. En effet, dans 60 % des cas, le maïs succède au maïs (AGRESTE, 2003). C'est aussi sur la partie amont du bassin versant de la Charente que l'irrigation sur parcelles de maïs est pratiquée sur les plus vastes surfaces (figure 17). De plus, les débits de la Charente à Chalonne ne sont pas encore gonflés par ces principaux affluents. C'est pour ces raisons que les concentrations en atrazine sont plus élevées à Chalonne. Ensuite, à Nersac, les teneurs diminuent sensiblement (teneur médiane de 0,065 µg/l à Chalonne

* On admettra que la part d'herbicide qui se dégrade durant le transit entre Chalonne et Brives est négligeable par rapport à la quantité totale, ce qui est réaliste excepté lorsque les temps de transit sont très longs, par exemple en été, lors de l'étiage.

† Les herbicides étudiés sont en effet modérément polaires, si bien qu'on peut négliger la part qui s'adsorbe par rapport à la part qui reste en phase dissoute au cours du trajet Chalonne/Brives ; De plus, les niveaux de MES sont peu élevés sur cette partie de Charente, avec un minimum de 0,3 mg/l, un maximum de 79 mg/l et une médiane de 5 mg/l entre 1993 et 2002, tous points confondus.

à 0,05 µg/l à Nersac). Les raisons de cette diminution sont les mêmes que pour les nitrates, à savoir que d'une part, l'agglomération angoumoise apporte peu d'atrazine à la Charente (l'atrazine est interdite d'utilisation en zone non agricole depuis 1997 (Ministère de l'agriculture, 1997)), et d'autre part, la résurgence de la Touvre gonfle les débits de la Charente au niveau d'Angoulême. Ces deux événements tendent donc à diluer les concentrations entre Chalonne et Nersac (cela sous entend que les eaux karstiques de la résurgence sont peu contaminées par l'atrazine, ce que nous n'avons pu vérifier). Ensuite, entre Nersac et Bourg, les teneurs augmentent légèrement (la médiane culmine à 0,055 µg/l à Bourg), ce qui signifie que sur ce tronçon, les apports en atrazine dépassent l'effet lié à sa dilution. Après Bourg, les concentrations se stabilisent malgré les apports du Né avant la dernière station. Le bassin versant du Né est lui aussi très agricole mais contrairement à l'amont de la Charente, il possède une part plus importante de terres vouées à la viticulture, sur lesquelles l'atrazine n'est que rarement utilisée.

En conclusion, on peut dire que globalement, les concentrations en atrazine sont maximales en amont d'Angoulême, elles chutent ensuite en raison du passage en zone urbaine et de la dilution importante de la résurgence de la Touvre, puis elles augmentent progressivement vers l'aval, sans toutefois atteindre les niveaux de l'amont.

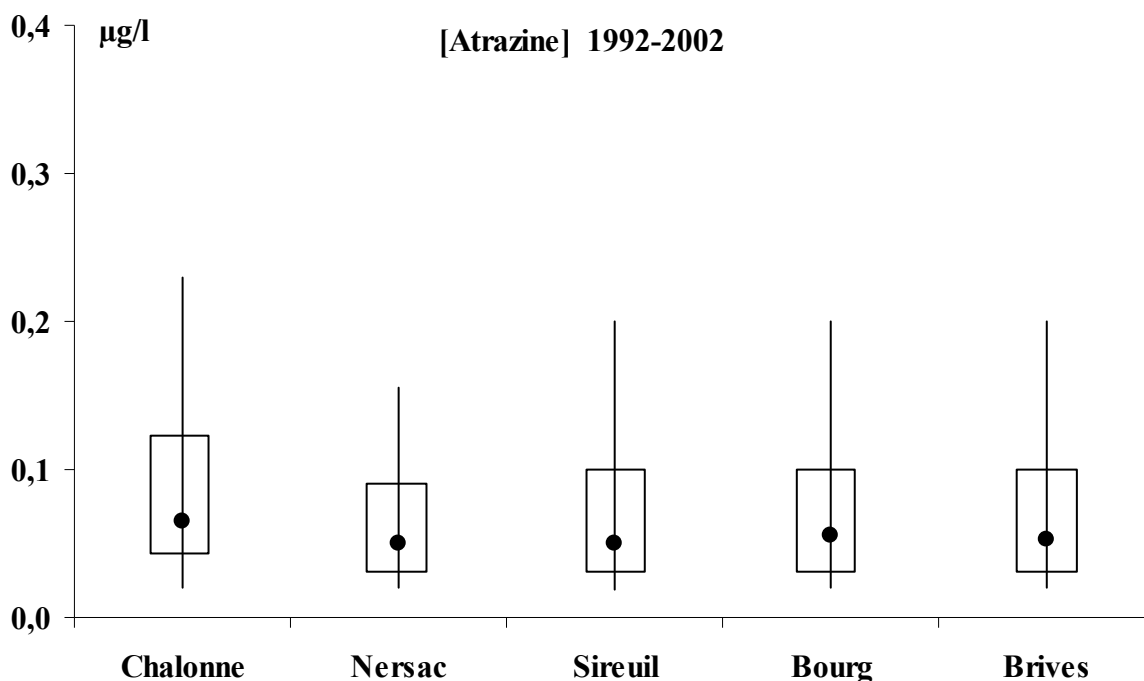


Figure 75 : Représentation graphique en boîte à moustache de l'évolution longitudinale des concentrations en atrazine au niveau des cinq stations situées sur la partie amont de la Charente, entre 1992 et 2002 (n=121).

I.5.2.2. DEA

L'évolution longitudinale des teneurs en DEA est calquée sur celle de l'atrazine, sa molécule mère, à la différence près que les concentrations médianes retrouvées sont supérieures sur l'ensemble des points (figure 76). Les teneurs maximales pour la DEA sont également obtenues pour la station la plus amont, à Chalonne (concentration médiane de 0,145 µg/l). Puis on assiste à la même dilution des teneurs lors du passage de l'agglomération angoumoise (médiane à Nersac de 0,12 µg/l), et à la même remontée progressive des teneurs par la suite (médiane à Bourg et Brives de 0,13 µg/l). Les deux herbicides possèdent une évolution tellement semblable que la stabilisation des teneurs observée pour l'atrazine entre Bourg et Brives est aussi observée pour la DEA. Ce métabolite, qui possède sensiblement les mêmes propriétés que son produit parent, suit par conséquent les mêmes voies de transfert que lui. Au cours de l'évolution longitudinale des teneurs en DEA, on peut toutefois noter que la dilution des concentrations au niveau d'Angoulême est bien réelle, ce qui signifie que les eaux karstiques de la résurgence de la Touvre sont également peu contaminées par ce métabolite. En effet, généralement, les eaux souterraines susceptibles d'être contaminées par l'atrazine présentent des teneurs importantes en DEA, car au cours de l'infiltration de l'eau dans le sol et de son stockage dans les nappes, l'atrazine a le temps d'être dégradée. L'eau du karst de la Rochefoucauld semble donc être moins contaminée que l'eau de la Charente vis à vis de l'atrazine ou de son métabolite DEA.

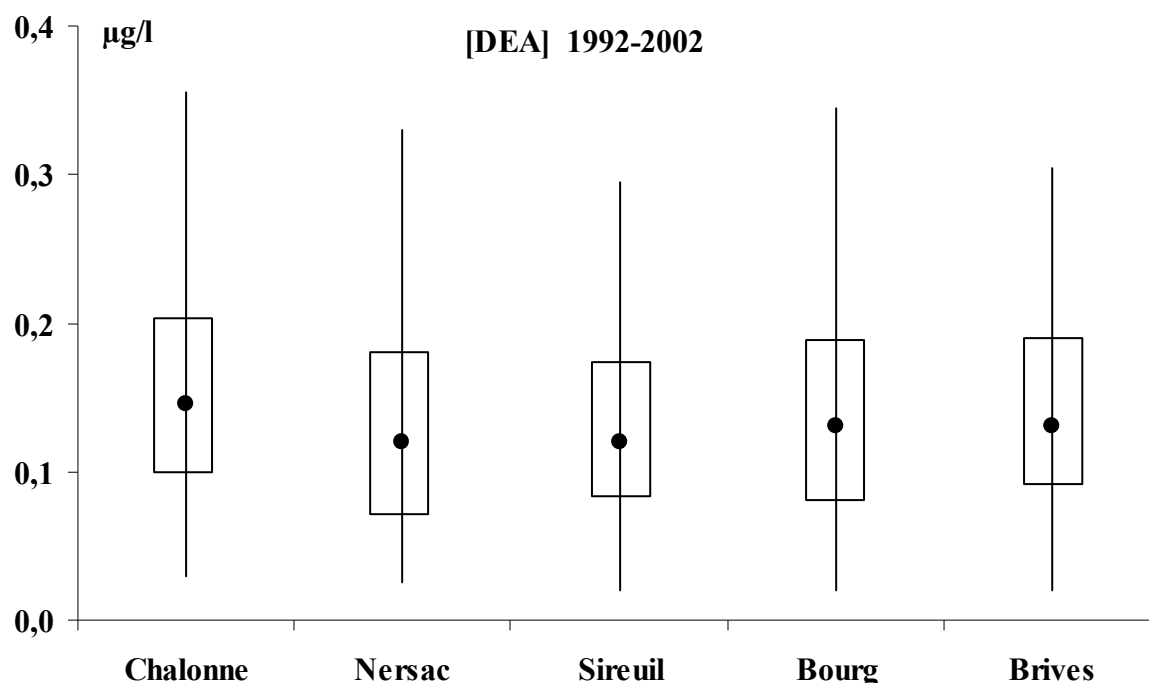


Figure 76 : Représentation graphique en boîte à moustache de l'évolution longitudinale des concentrations en DEA au niveau des cinq stations situées sur la partie amont de la Charente, entre 1992 et 2002 (n=121).

I.5.2.3. *Simazine*

L'évolution longitudinale des concentrations en simazine ne suit pas tout à fait les mêmes tendances que les deux produits cités ci-dessus (figure 77). En effet, à l'inverse de l'atrazine ou de la DEA, la station de Chalonne (la plus en amont) ne présente pas les concentrations les plus importantes pour la simazine, mais des concentrations moyennes par rapport aux autres points (médiane des concentrations en simazine de 0,04 µg/l). Ceci peut-être expliqué par le fait que la simazine est utilisée principalement sur la vigne, or le bassin versant amont de la Charente n'a pas une activité viticole très développée, contrairement à la culture du maïs ou du tournesol. De plus la vigne n'est pas irriguée comme l'est le maïs, ce qui rend plus difficile encore le transfert de la simazine vers la rivière. En revanche, la station de Nersac indique de la même façon que pour l'atrazine et la DEA, une nette diminution des concentrations (la médiane est de 0,035 µg/l), à mettre au crédit, une fois encore, de la dilution par l'eau karstique de la Touvre et par une utilisation moindre de la simazine en zone urbaine (de même que l'atrazine, la simazine a été interdite d'utilisation en zone non agricole depuis 1997). Après Nersac, l'occupation des sols du bassin versant de la Charente prend une nette tournure viticole qui entraîne une hausse des concentrations jusqu'à Brives (médiane à Brives de 0,05 µg/l). **En conclusion, les teneurs en simazine ont globalement tendance à augmenter d'amont en aval en raison d'un usage de cet herbicide plus intensif dans la partie aval. Le passage de la zone urbaine angoumoise entraîne toutefois une diminution des concentrations pour les mêmes raisons que les autres herbicides cités précédemment.**

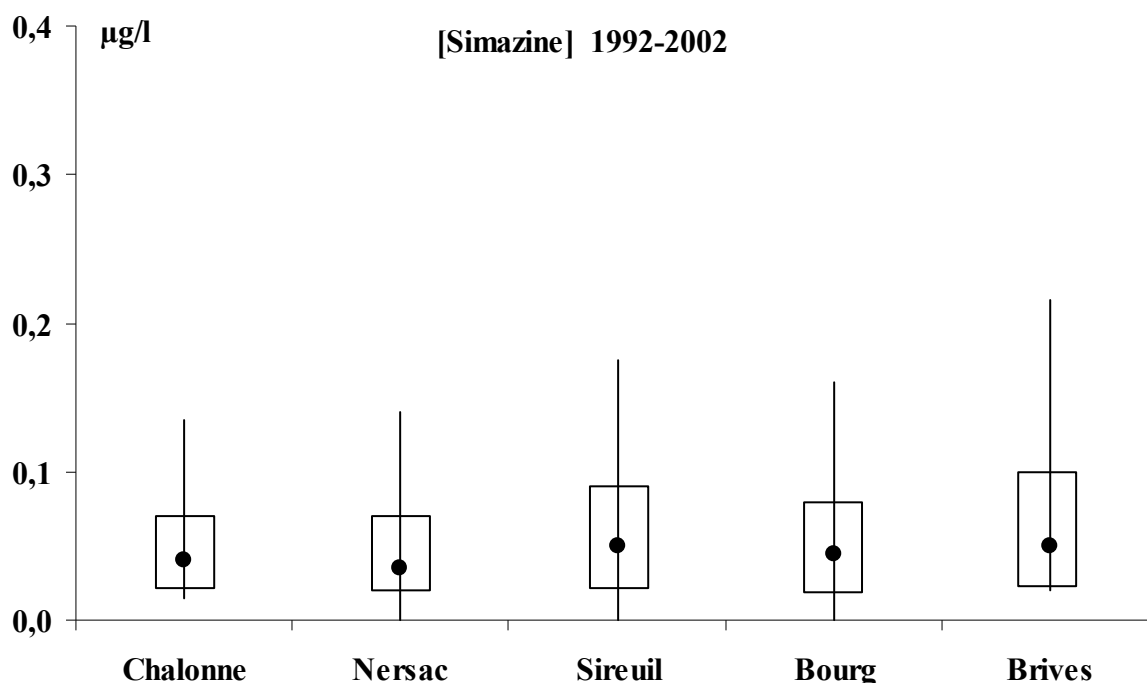


Figure 77 : Représentation graphique en boîte à moustache de l'évolution longitudinale des concentrations en simazine au niveau des cinq stations situées sur la partie amont de la Charente, entre 1992 et 2002 (n=121).

1.5.2.4. Diuron

Compte tenu de la faible proportion d'échantillons dans lesquels le diuron a été retrouvé depuis 1992 dans l'eau de la Charente (16 fois seulement à Chalonne, 19 fois à Nersac, 22 fois à Sireuil, et 28 fois à Bourg et à Brives, sur 121 analyses), la représentation en boîte à moustache ne peut pas être construite. En effet, la médiane serait égale à zéro pour toutes les stations, et les boîtes à moustache réduites à l'état de lignes au niveau de l'axe des abscisses. Toutefois, même s'il est retrouvé peu souvent dans les échantillons des différentes stations, il est intéressant de montrer que la fréquence de détection du diuron augmente de l'amont vers l'aval. Cette augmentation au niveau du sous bassin aval n'est pas étonnante car on sait que le diuron est utilisé comme la simazine sur la vigne. Or, la viticulture occupe une place beaucoup plus importante à l'aval. En revanche, ce qui est plus étonnant, c'est que la fréquence de détection du diuron augmente aussi entre Chalonne et Nersac, alors que la Charente traverse Angoulême et reçoit les eaux de la résurgence de la Touvre. Le diuron est un herbicide qui est également utilisé pour le désherbage des routes et voies de chemin de fer, des parcs et jardins publics, et comme agent anti-fooling sur certaines peintures de bateaux. C'est donc un produit qui est susceptible d'être retrouvé aussi en zone urbaine, où dans une zone soumise à un trafic fluvial plus important, comme c'est le cas en aval d'Angoulême (essentiellement pour le tourisme). La dilution des concentrations en diuron après la confluence avec la Touvre, comme c'est le cas pour les autres herbicides, doit certainement être compensée par des apports liés aux activités urbaines ou fluviales, c'est sans doute pourquoi sa fréquence de détection est plus grande à Nersac qu'à Chalonne.

1.5.3. Situation de la Charente « amont » par rapport à la réglementation concernant la présence de pesticides dans les eaux naturelles

Ce chapitre est traité par rapport aux données de la station de Bourg sur Charente, car compte tenu des résultats du suivi longitudinal (cf § précédent), ce point apparaît comme un point aux valeurs intermédiaires. Par exemple pour l'atrazine, il se situe entre les valeurs plus élevées de Chalonne et celles plus basses de Nersac, ou pour la simazine, dont le comportement longitudinal est pourtant différent, il se situe aussi entre des valeurs légèrement plus élevées de Brives et celles plus faibles de Nersac. Le site de Bourg peut donc être considéré comme représentatif de la Charente en amont de Brives.

1.5.3.1. Eaux destinées à la consommation humaine

La Charente est en certains points prélevée pour l'adduction en eau potable*, à la fois directement dans le fleuve ou dans sa nappe d'accompagnement. Au niveau réglementaire, si l'eau ainsi prélevée possède les mêmes concentrations en herbicides que celles relevées à Bourg, alors elle est inconsommable « brute » quasiment toute l'année en raison de la présence de différents herbicides à des niveaux supérieurs aux seuils réglementaires de 0,1 µg/l (tableau 13). Dans ce cas, des traitements d'affinages sont donc nécessaires pour potabiliser les eaux de la Charente vis à vis de ces herbicides. Au regard des résultats du tableau 13, il apparaît qu'entre mars 1992 et décembre 2002, 73 % des prélèvements réalisés à Bourg sur Charente ont vu un ou plusieurs herbicides dépasser la concentration de 0,1 µg/l. De plus, parmi les 121 prélèvements réalisés, la DEA a obtenu à 70 reprises la concentration la plus élevée de l'ensemble des herbicides recherchés, cette concentration dépassant à 49 reprises 0,1 µg/l. L'atrazine a obtenu la teneur maximale dans 21 prélèvements, teneur qui a dépassé 13 fois les 0,1µg/l. Ainsi, dans plus de la moitié des prélèvements réalisés, l'atrazine ou son métabolite DEA, ont atteint un niveau supérieur à 0,1 µg/l. On comprend mieux pourquoi cet herbicide a été récemment interdit d'utilisation. Les autres produits ayant obtenu au moins une fois la teneur maximale dans un des échantillons analysés, sont par ordre décroissant : la DIA (9 fois), la simazine (8 fois), le metoxuron (5), le diuron (4), l'isoproturon, le linuron et la DET (1). D'autre part, le nombre d'échantillons dans lesquels la somme des concentrations de tous les pesticides recherchés a dépassé 0,5 µg/l est important, comme le montre le tableau 14. Cependant, les échantillons dont la somme des pesticides dépasse 0,5 µg/l correspondent tous à des échantillons où au moins un herbicide dépasse déjà la concentration de 0,1 µg/l, ce qui les place déjà en position non réglementaire vis à vis de l'adduction d'eau potable. Sur la base des données des onze dernières années à Bourg, on peut effectuer un classement mensuel théorique en fonction de la probabilité de retrouver au moins un herbicide au delà d'une concentration réglementaire pour l'adduction d'eau potable, dans un échantillon d'eau au cours d'un mois donné. On obtient le classement suivant :

* Il existe 4 points de prélèvement directement dans la rivière Charente, et 36 points de prélèvement en nappe d'accompagnement, répartis entre Charente (35 points) et Charente Maritime (1 point) (Hydro-m, 2002), mais à l'heure où ce travail est rédigé, leur localisation ne nous est pas connue.

- Juin (90 % de chances de retrouver au moins un herbicide au-delà de 0,1 µg/l dans un prélèvement d'eau ponctuel effectué sans tenir compte de la météo),
- Mai (82 % de chances...)
- Avril, juillet, octobre et décembre (80 % de chances...),
- Novembre (78 %)
- Mars (73 %)
- Septembre (70 %)
- Août (60 %)
- Janvier et février (50 %)

Au regard de ce classement et des données issues des tableaux 13 et 14, on peut clairement affirmer qu'aucune période de l'année n'est épargnée par la présence au-delà de 0,1 µg/l d'au moins un herbicide ou un produit de dégradation dans les eaux de la Charente. En Charente, un arrêté préfectoral a interdit pendant quelques jours, en juin 2003, la consommation d'eau du robinet dans la région d'Angoulême, en raison du dépassement du seuil réglementaire en atrazine (seuil fixé à 0,1µg/l). On est donc en droit de ce demander, au vu des résultats reportés sur les tableaux 13 et 14, qui indiquent des dépassements fréquents en atrazine et vis à vis d'autres herbicides depuis 1992, pour quelle raison cette mesure n'a t-elle pas été appliquée plus tôt ?

Bourg sur Charente	Jan	Fév	Mars	Avr	Mai	Juin
1992			0,09 (Atrazine)	0,175 (DEA)	0,11 (Atrazine)	
1993	0,085 (Atrazine)	0,21 (Linuron)	0,09 (DEA)	0,145 (DEA)	0,33 (DEA)	0,575 (Atrazine)
1994	0,02 (Atrazine)	0,09 (DEA)	0,175 (DEA)	0,09 (DEA)	0,23 (Atrazine)	0,17 (Atrazine)
1995	0,12 (DEA)	0,09 (DEA)	0,46 (Metoxuron)	0,575 (Metoxuron)	0,215 (DEA)	1,575 (DEA)
1996	0,25 (DIA)	0,155 (DEA)	0,12 (DIA)	0,56 (DEA)	0,36 (DEA)	0,69 (Simazine)
1997	0,16 (DEA)	0,365 (DIA)	0,275 (DIA)	0,21 (DEA)	0,335 (DEA)	0,24 (Simazine)
1998	0,215 (DIA)	0,19 (DEA)	0,14 (DEA)	0,14 (Simazine)	0,43 (DIA)	0,215 (Simazine)
1999	0,085 (Simazine)	0,09 (DEA)	0,165 (Metoxuron)		0,08 (Atrazine)	0,275 (DEA)
2000	0,115 (DEA)	0,13 (DEA)	0,125 (DEA)	0,145 (DEA)	0,115 (Atrazine)	0,2 (Atrazine)
2001	0,06 (DEA)	0,06 (DEA)	0,065 (DEA)	1,165 (Diuron)	0,195 (Diuron)	0,065 (DEA)
2002	0,09 (DEA)	0,08 (DEA)	0,1 (DEA)	0,07 (DEA)	0,065 (Atrazine)	0,305 (Atrazine)

Bourg sur Charente	Juil	Août	Sep	Oct	Nov	Déc
1992	0,125 (Atrazine)	0,156 (Atrazine)				
1993	0,24 (Atrazine)	0,205 (DEA)	0,215 (DEA)	0,175 (DEA)		0,185 (DEA)
1994	0,175 (Atrazine)	0,07 (DEA)	0,135 (DEA)	0,31 (Diuron)	0,225 (DEA)	0,125 (DEA)
1995	1,37 (Metoxuron)	0,345 (DEA)	0,135 (DIA)	0,34 (DIA)	0,215 (DEA)	0,165 (DEA)
1996			0,45 (DEA)	1,24 (Atrazine)	0,075 (DEA)	0,215 (Isoproturon)
1997	0,405 (Simazine)	0,655 (Simazine)	0,21 (DEA)	0,49 (Atrazine)	0,17 (DEA)	0,185 (DEA)
1998	0,1 (DEA)	0,085 (DEA)	0,095 (DEA)	0,11 (DEA)	0,13 (DEA)	0,06 (Simazine)
1999	0,075 (Atrazine)	1,375 (Metoxuron)	0,205 (DIA)	0,43 (DEA)	0,2 (DEA)	0,11 (DEA)
2000	0,125 (Diuron)	0,12 (DEA)	0,06 (Atrazine)	0,21 (DEA)	0,205 (DEA)	0,16 (DEA)
2001	0,125 (DEA)	0,075 (DEA)	0,1 (DEA)	0,095 (DEA)	0,115 (DEA)	0,255 (DEA)
2002	0,02 (Atrazine)	0,055 (DEA)	0,08 (DET)	0,07 (DEA)	0,035 (Atrazine)	0,065 (DEA)

Tableau 13 : Concentrations maximales en herbicides relevées mensuellement dans les eaux de la Charente, à Bourg depuis mars 1992 (en µg/l).

L'herbicide incriminé (matière active ou métabolite) est indiqué entre parenthèses. Les cases vides correspondent à l'absence d'analyse pour le mois considéré. Les cases jaunes correspondent à des valeurs supérieures à 0,1 µg/l.

Bourg sur Charente	Jan	Fév	Mars	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sep	Oct	Nov	Déc
1992			0,200	0,500	0,210		0,210	0,256				
1993	0,135	0,350	0,180	0,285	0,895	1,145	0,650	0,585	0,560	0,305		0,375
1994	0,040	0,180	0,460	0,205	0,870	0,480	0,455	0,160	0,295	0,775	0,390	0,340
1995	0,240	0,155	0,660	0,925	0,460	1,950	1,840	0,670	0,390	0,795	0,490	0,405
1996	0,640	0,485	0,250	1,505	0,660	1,795			0,955	1,770	0,195	0,640
1997	0,400	0,660	0,600	0,495	0,875	0,735	1,085	1,570	0,395	0,990	0,325	0,320
1998	0,520	0,420	0,260	0,390	0,705	0,500	0,305	0,250	0,215	0,260	0,180	0,160
1999	0,185	0,190	0,295		0,185	0,675	0,075	2,835	0,855	0,660	0,390	0,360
2000	0,185	0,315	0,210	0,490	0,360	0,720	0,485	0,380	0,100	0,475	0,545	0,235
2001	0,130	0,085	0,225	1,470	0,275	0,235	0,420	0,205	0,220	0,215	0,260	0,380
2002	0,175	0,210	0,215	0,210	0,270	0,620	0,100	0,165	0,255	0,255	0,035	0,170

Tableau 14 : Somme des concentrations de l'ensemble des herbicides détectés sur chacun des échantillons prélevés sur la Charente, à Bourg depuis mars 1992 (en µg/l). Les cases vides correspondent à l'absence d'analyse pour le mois considéré. Les cases orangées correspondent à des valeurs supérieures à 0,5 µg/l.

1.5.3.2. Situation par rapport aux seuils environnementaux définis par le SEQ-Eau (Version2)

Des herbicides sont présents dans les eaux naturelles de la Charente et les teneurs retrouvées peuvent, au delà de leurs éventuels effets sur l'homme, entraîner des effets également sur l'écosystème du fleuve. Le SEQ Eau (cf définition dans le chapitre I), dans sa deuxième version, attribue donc des seuils environnementaux qui permettent d'évaluer l'aptitude à la biologie d'une eau naturelle, en définissant cinq états (très bon, bon, moyen, médiocre ou mauvais) en fonction des concentrations retrouvées pour différents types d'éléments et/ou de contaminants (métaux, pesticides, paramètres physico-chimiques, éléments nutritifs...). Concernant les pesticides, il nous est possible de comparer les teneurs des herbicides retrouvés dans la Charente, aux valeurs du seuil bon/moyen, c'est-à-dire le passage d'une eau ayant une bonne aptitude à la biologie à une eau de qualité moyenne, autrement dit susceptible d'entraîner des perturbations vis à vis des organismes présents dans l'eau. Ce seuil bon/moyen est fixé à 0,2 µg/l pour l'atrazine, la DEA, la DIA, le diuron et l'isoproturon, à 0,5 µg/l pour le linuron et à 0,02 µg/l pour la simazine (seuil exceptionnellement bas pour cet élément, ce qui est plutôt curieux). Au regard du tableau 13, il apparaît que sur les 121 prélèvements, 46 possèdent un ou plusieurs herbicides dont les concentrations dépassent 0,2 µg/l. 62 % des échantillons d'eau prélevés à Bourg possèdent un état bon ou très bon vis à vis des pesticides concernant l'aptitude de l'eau à la biologie. 34 % des échantillons possèdent un état qualifié de moyen et 4% un état qualifié de médiocre pour la biologie. ***Ainsi un tiers des prélèvements d'eau réalisés entre 1992 et 2002 à Bourg sont considérés comme pouvant avoir un effet négatif sur la biologie en raison de la présence de pesticides.*** La répartition des périodes à risque pour l'environnement (biologique) est la même que pour le risque sanitaire (vis à vis de l'eau potable) détaillé plus haut, seuls les niveaux changent en raison du fait que le seuil du SEQ est plus élevé.

I.6. Flux de pesticides apportés par la Charente

Les flux d'herbicides à Bourg et à Chalonne ont été calculés grâce à la méthode de Walling et Webb (1985) décrite au chapitre II. De même que pour les nutriments, il est important de rappeler que l'évaluation des flux « amont » a été réalisée sur la base de prélèvements mensuels. Or les concentrations en herbicides dans la Charente peuvent varier au cours d'un mois (cf Chap III.-I.5.). Aussi les flux annuels, même calculés à partir de douze mesures de concentration, ne peuvent être considérés comme des bilans absolus, ils s'en approchent mais sont indiscutablement soumis à une erreur importante. Cette erreur, liée à la méthode de prélèvement, ne peut être évaluée faute de données entre les prélèvements et c'est pourquoi nous ne mentionnerons pas de barres d'erreur sur les résultats. Pour cette raison, ces flux doivent donc être considérés, dans un premier temps, de manière relative, les uns par rapport aux autres, par exemple une année par rapport à une autre, ou un élément par rapport à un autre la même année. Toutefois, plus la période d'étude sera longue plus leur évaluation sera intéressante car elle deviendra statistiquement représentative des tendances réelles. En effet, les variations ponctuelles ou exceptionnelles s'effacent progressivement lorsqu'on traite de longues séries de données. C'est en cela que réside l'originalité de ce suivi.

1.6.1. Mise en évidence de l'évolution saisonnière des flux

1.6.1.1. Flux individuel, par herbicide

La valeur d'un flux dépend de deux paramètres, le premier est la concentration mesurée dans l'eau, le second est le débit du cours d'eau au moment du prélèvement. Comme nous l'avons montré précédemment, ces deux paramètres peuvent fluctuer de manière importante d'un mois sur l'autre. Comme exemples, on peut citer la figure 36, qui montre la gamme de variation des débits à Jarnac depuis 1993 (entre 10 et 300 m³/s), ou la figure 66, qui montre les valeurs d'atrazine relevées à Bourg sur la même période (entre 0,02 et 1,2 µg/l). En gardant en tête ces informations, étudions maintenant la saisonnalité des flux d'herbicides. La figure 78 représente l'évolution mensuelle des flux de six herbicides au cours des dix années de suivi à Bourg.

Nous avons montré que les concentrations en herbicides dans les eaux de la Charente sont maximales lors des périodes d'épandages, et ce maximum est d'autant plus élevé que des précipitations surviennent en période de traitement. Les débits quand à eux, sont maximum lors de la saison humide, c'est-à-dire en hiver. L'évolution des flux dépend de ces deux paramètres : aussi les flux d'herbicides apportés par la Charente pourront atteindre des valeurs importantes à la fois lors des périodes d'épandage de chaque herbicide, mais aussi lors des périodes de hauts niveaux d'eau (même si les concentrations retrouvées dans les eaux sont faibles). Par exemple comme le montre la figure 78, les flux mensuels d'atrazine sur dix années de suivi, sont maximum en juin (médiane de 15 kg d'atrazine/mois, ou moyenne de 20 kg/mois), c'est-à-dire lors de la période d'épandage du produit, parce que les concentrations en atrazine dans les eaux de la Charente sont aussi les plus élevées à ce moment là (médiane de 0,19 µg/l en juin). Cependant, les flux d'atrazine sont aussi très élevés en janvier (médiane de 12 kg

d'atrazine/mois), alors que les concentrations en atrazine sont pourtant au plus bas à cette époque (médiane de 0,03µg/l), tout simplement parce que les débits de la Charente sont maximum à cette période de l'année (médiane de 140 m³/s).

De même, pour la DEA, les mois de décembre à avril ne correspondent pas aux mois montrant les concentrations les plus élevées, mais ils apportent néanmoins les quantités d'herbicide les plus importantes de l'année (les médianes sont comprises entre 23 et 28 kg/mois). La concomitance des périodes de hauts niveau d'eau de la Charente durant ces quatre mois et des teneurs même moyennes en DEA (mais qui dans l'absolu sont des teneurs plutôt élevées) entraîne des valeurs de flux mensuels parmi les plus importantes relevées à Bourg.

Les herbicides retrouvés au moins une fois dans un prélèvement mensuel à Bourg entre 1993 et 2002 sont des triazines : l'atrazine, la simazine, la terbuthylazine, et leurs métabolites, DEA, DIA et DET, et des urées : le metoxuron, l'isoproturon, le diuron, le chlortoluron et le linuron.

De manière générale, pour les herbicides qui sont retrouvés toute l'année dans les eaux de la Charente (atrazine, DEA, simazine, DIA...), l'évolution saisonnière des flux ne suit pas exactement celle des concentrations. En effet, les débits occupent une place importante et parfois même déterminante dans la saisonnalité des apports.

En revanche, en ce qui concerne les herbicides qui ne sont pas présents toute l'année dans les eaux de la Charente, comme le diuron, l'isoproturon ou la terbuthylazine, l'évolution saisonnière des flux est semblable à celle des concentrations (figure 78). Toutefois, pour ce deuxième groupe d'herbicides, les flux d'isoproturon seront plus importants (à concentration égale) que les flux des autres molécules dont les périodes de traitement ne coïncident pas avec des périodes de haut niveau d'eau (comme par exemple le diuron).

Les flux d'herbicides apportés jusqu'à Bourg sont compris, les ¾ du temps entre 0 et 40 kg par mois, sauf cas exceptionnel où les valeurs peuvent être décuplées, notamment lorsque des concentrations exceptionnelles sont atteintes pour la Charente. Cela peut sembler peu par rapport aux quantités utilisées sur le bassin versant, mais c'est en fait énorme quand on rappelle que ces produits ne sont pas d'origine naturelle, qu'ils ne devraient théoriquement pas être présents, ne serait-ce qu'à l'état de traces, dans les eaux naturelles, et qu'au lieu de cela, leur présence à des niveaux importants dans l'eau peut entraîner des perturbations pour les écosystèmes, voire pour l'homme.

Une comparaison des flux aval de la Charente avec d'autres fleuves sera esquissée dans la partie suivante (Chap. III - II), afin de situer un peu mieux son niveau de contamination.

1.6.1.2. Flux global pour l'ensemble des herbicides

Afin de donner une idée de l'évolution mensuelle globale des apports en herbicides (toutes matières actives confondues) jusqu'à Bourg, il est intéressant de représenter la somme des flux des différents herbicides retrouvés sur un diagramme en boîte à moustache qui agrège les données des dix années de suivi. C'est ce qui a été effectué sur la figure 79.

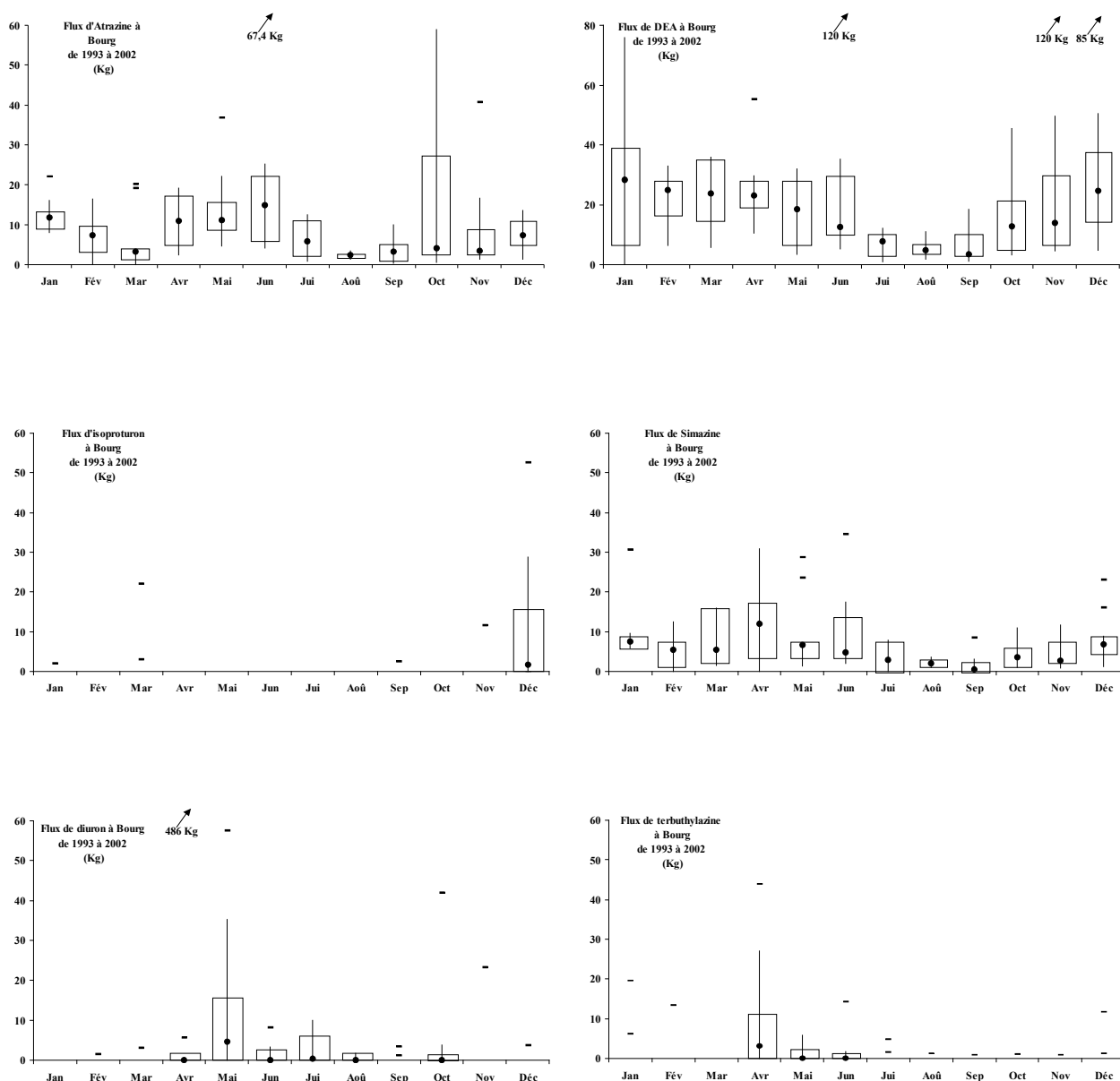


Figure 78 : Représentation graphique en boîte à moustache de l'évolution mensuelle des flux de six herbicides (matière active ou métabolite) calculés à Bourg au cours de la période 1993 - 2002.

(NB : le graphique des flux de DEA possède une échelle des ordonnées plus large que les autres.)

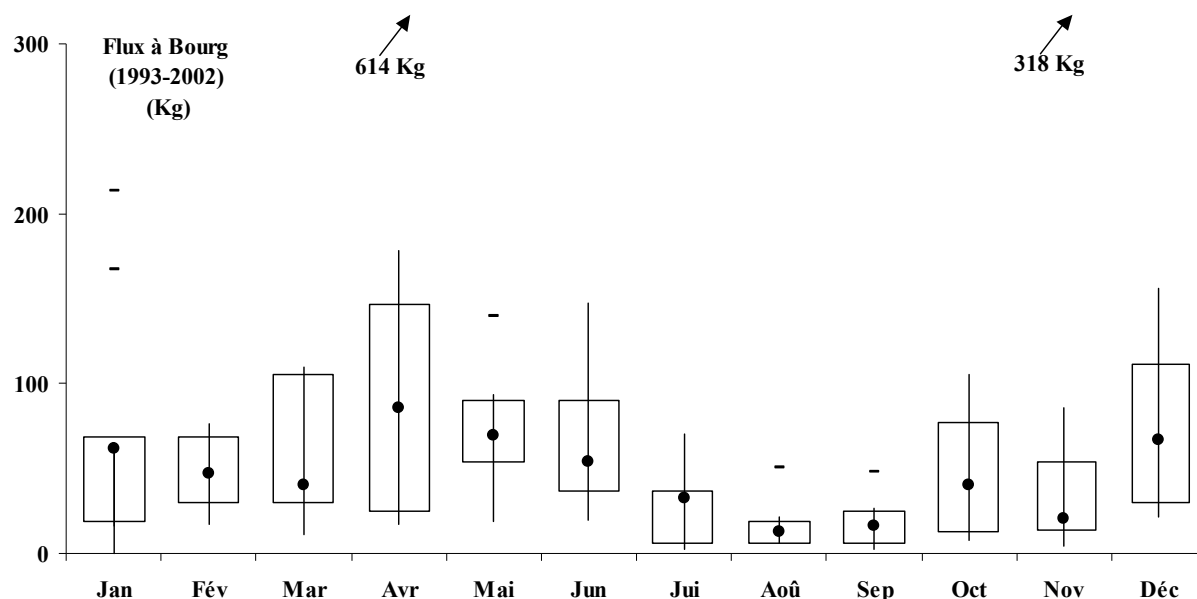


Figure 79 : Synthèse mensuelle de la somme des flux des différents herbicides retrouvés à Bourg de 1993 à 2002.

Les flux maximum sont retrouvés par ordre décroissant en avril, mai, décembre, janvier et juin avec des valeurs médianes respectivement de 86, 69, 67, 61 et 54 kg d'herbicides/mois. Les valeurs exceptionnelles des flux ne sont pas prises en compte dans ce classement justement en raison de leur caractère exceptionnel et donc par définition qui n'est pas commun, pas ordinaire, donc pas représentatif des véritables tendances annuelles.

Comme précédemment, les flux totaux (toutes matières actives confondues) sont maximum pendant les périodes d'épandages des herbicides sur les cultures (en avril pour la terbuthylazine et la simazine, en mai pour l'atrazine et le diuron ou en décembre pour l'isoproturon), et pendant les périodes de forts débits de la Charente (en décembre et en janvier). Les mois où les flux totaux sont les plus bas sont les mois d'août, septembre et novembre avec respectivement des médianes de 13, 16 et 21 kg d'herbicides/mois. Ces périodes de flux minimum correspondent aux périodes de bas niveau d'eau dans la Charente pendant lesquelles aucun épandage d'herbicide (parmi ceux que nous recherchons) n'est effectué sur les terres agricoles. La figure 79 permet de dégager la tendance annuelle générale des flux d'herbicides par rapport aux dix années de suivi, néanmoins il convient de rester prudent avant toute généralisation car certaines années particulières peuvent être bien différentes des autres en terme d'apports en herbicides. En effet, à titre d'exemple, la figure 80 représente la répartition mensuelle cumulée des apports d'herbicides (toutes matières confondues), pour les trois années successives 2000, 2001 et 2002.

En premier lieu, on remarque que chacune de ces trois années montre une évolution différente de celle des autres. La répartition annuelle des apports en herbicides peut donc être extrêmement variable d'une année sur l'autre. On s'aperçoit que certaines années, les apports en herbicides peuvent être réguliers tout au long de l'année, c'est le cas par exemple de l'année 2002 qui montre une courbe des apports quasiment

rectiligne sur la figure 80. A l'inverse, les apports peuvent se faire de manière complètement irrégulière au cours d'une année. En 2001 par exemple, 80 % des apports se sont faits en trois mois, entre mars et mai, alors qu'en 2000, les dix premiers mois de l'année n'ont apporté que 40 % des apports et les deux derniers, plus de 60 %. Ces deux années sont donc diamétralement opposées en terme de répartition des flux d'herbicides apportés par la Charente. Cela s'explique par les crues exceptionnelles qui se sont produites en fin d'année 2000 et qui se sont prolongées au début de l'année 2001 suite à des épisodes pluvieux importants et répétés durant toute cette période (figures 34 et 37). Fin 2000, les pluies ont lessivé les sols, et ont permis un transfert exceptionnel vers les cours d'eau des produits phytosanitaires stockés sur les terres agricoles. Au début de l'année 2001, suite à la répétition des épisodes pluvieux, les stocks d'herbicides lessivables ont commencé à s'épuiser, c'est pourquoi les apports ont été moins intenses en janvier et février. Puis à partir de mars, les périodes de traitement ont repris et les nouvelles pluies ont alors emporté les produits récemment épandus. C'est pourquoi durant les trois mois suivants, la Charente a exporté une telle quantité de pesticides. Ces trois années sont donc bien différentes dans la répartition annuelle de leurs apports, et elles sont d'ailleurs assez éloignées aussi de l'année médiane (calculée par rapport aux données des dix ans de suivi). Seule l'année 2000 suit approximativement la même évolution que la médiane jusqu'en octobre puis ensuite elle s'en écarte brusquement avec une augmentation fulgurante des flux. 2001 et 2002 suivent une évolution complètement inhabituelle et vraiment différente l'une de l'autre. **En terme de flux, se sont donc deux années exceptionnelles, l'une par l'importance des quantités d'herbicides (toutes matières confondues) apportées jusqu'à Bourg (plus d'une tonne en 2001) et l'autre justement par la faiblesse de ses apports (moins de 200 kg en 2002).**

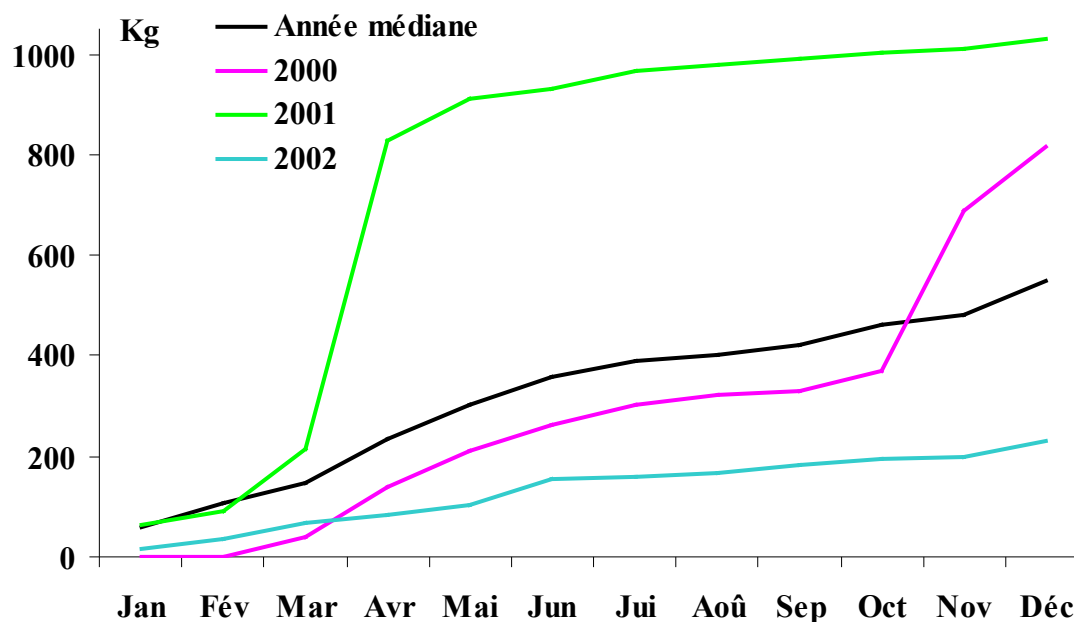


Figure 80 : Flux d'herbicides cumulés (toutes matières confondues) à Bourg sur Charente au cours des années 2000, 2001 et 2002.
(la courbe noire correspond à la médiane sur les onze ans de suivi)

I.6.2. Evolution pluri-annuelle des flux

I.6.2.1. Atrazine, simazine et leur métabolites

La figure 81 représente l'évolution pluriannuelle des flux de deux triazines (atrazine et simazine) et de leurs métabolites (DEA et DIA). De cette figure, il ressort que les années où les flux ont été les plus importants sont les années 1994, 95, 96 et 2000, qui totalisent entre 650 et 750 kg d'herbicides par an apportés jusqu'à Bourg. A l'inverse, les années pour lesquelles les flux ont été les plus faibles sont les années 1999, 2001 et 2002, avec des apports inférieurs à 400 kg par an. Ces dix années de suivi confirment que les flux annuels de ces quatre herbicides (atrazine, simazine et leurs produits de dégradation DEA et DIA) sont étonnamment variables d'une année sur l'autre (avec un maximum de 730 kg en 1996 et un minimum de 180 kg/an en 2002). De plus, malgré cette variabilité, il est étonnant de constater que les flux des métabolites sont plus importants que les flux des produits parents pour toutes les années considérées. La part des métabolites dans le flux total fluctue entre 51 et 77 %, avec une valeur moyenne de 63 %. *Au delà de l'importance de suivre l'atrazine et la simazine dans les eaux superficielles ou souterraines, il est donc primordial de suivre aussi les molécules filles lorsque celles-ci possèdent une mobilité, une rémanence, et une dangerosité aussi importantes que leurs produits parents, car sinon, une partie du problème serait masquée, les bilans seraient alors incomplets et la conclusion des études, faussée.*

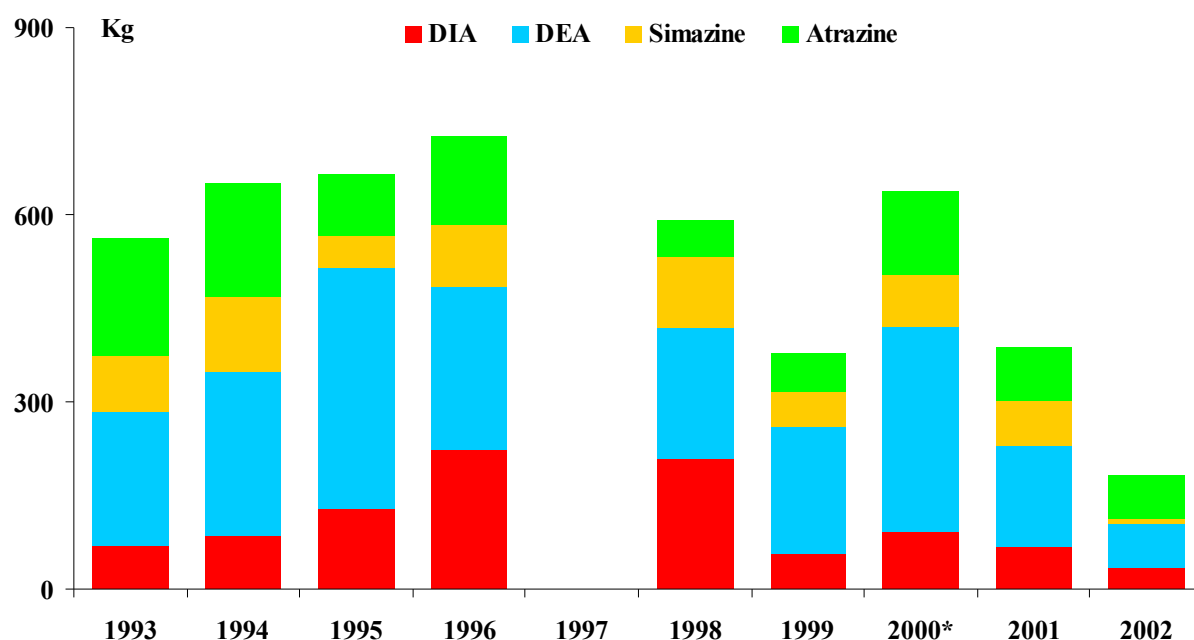


Figure 81 : Evolution pluriannuelle des flux d'atrazine, de simazine et de leurs principaux métabolites (DEA et DIA) à Bourg sur Charente.

(*: les débits de l'année 1997 et de janvier/février 2000 étant indisponibles, les flux n'ont pu être calculés pour ces deux périodes. 2000 correspond donc à un bilan sans les apports des deux premiers mois de l'année).

La somme des flux de ces quatre produits a été minimale en 1999, 2001 et 2002, trois des années les plus récentes du suivi. Cela signifie-t-il pour autant qu'une tendance à la baisse des concentrations pour ces herbicides est définitivement amorcée en ce début de nouveau millénaire ? C'est particulièrement difficile à dire si on se base simplement sur ces résultats. En effet, si on trace une régression linéaire par rapport à la somme des flux de ces quatre molécules sur les dix ans de suivi, on obtient une valeur du coefficient de détermination r^2 de 0,49 ce qui n'indique pas une tendance décroissante véritablement significative. Toutefois, on peut penser qu'au vu des différentes réglementations qui sont entrées en application pour limiter l'usage de ces herbicides, d'abord en 1990 (limitation de la dose employée à 1,5 kg/ha/an) puis en 1997 (limitation de l'usage d'atrazine et de simazine aux seules zones agricoles et réduction à 1 kg/ha/an de la dose d'emploi pour ces deux herbicides), en 2002 (interdiction de vente de ces herbicides) et enfin en 2003 (interdiction générale d'utilisation), la tendance à la diminution devrait effectivement se préciser dans les années à venir. Jusqu'à présent, la variabilité inter-annuelle des apports (due à l'utilisation encore importante de ces produits, à leur rémanence relativement élevée dans les sols, et à une grande variabilité météorologique et hydrologique) n'a pas permis de dégager des tendances significatives. Le temps devrait donc se charger de remédier à cela.

Il me paraît important de tirer des leçons de ces événements car la disparition de l'atrazine et de la simazine n'est pas une fin en soi. Leur remplacement est sans doute déjà effectif, et on ne doit pas retomber sans cesse dans le jeu du chat et de la souris, pour lequel d'ailleurs, le chat a toujours un temps de retard. Il faut travailler en amont, afin d'éviter de reproduire les mêmes erreurs que par le passé notamment en réglementant de manière plus stricte la mise sur le marché des nouvelles molécules. Des tests plus poussés doivent être effectués, ce qui sous entend qu'ils doivent être effectués dans la durée, afin de mieux connaître le devenir dans l'environnement des nouveaux produits et leur impact sur celui-ci. Cela devrait permettre de mieux apprécier le risque qu'ils peuvent générer pour l'homme et pour l'environnement et ainsi éviter la mise sur le marché de molécules trop dangereuses. ***Le retrait de l'atrazine est certes louable, mais il sera considéré comme un véritable échec si on retrouve bientôt dans les eaux à des concentrations importantes, d'autres molécules qui n'y étaient pas par le passé.***

1.6.2.2. Phényl-urées

La figure 82 représente l'évolution pluriannuelle des flux de cinq phényl-urées, le diuron, l'isoproturon, le métoxuron, le chlortoluron et le linuron qui ont été retrouvées au moins une fois dans les eaux de la Charente au cours des dix années de suivi à Bourg. Au niveau global, on constate qu'une fois de plus, les flux annuels sont extrêmement variables d'une année sur l'autre, passant de 0 kg en 1998 (aucune urée n'a été retrouvée cette année là) à près de 670 kg en 2001. Les urées ne sont pas retrouvées toute l'année dans les eaux de la Charente, et seuls l'isoproturon et le diuron sont retrouvés de manière relativement régulière d'une année sur l'autre. Les triazines, qui pourtant sont retrouvées régulièrement chaque année, montrent des flux qui varient de manière importante d'année en année. Pour les urées, dont la détection est très irrégulière, le phénomène est amplifié. Pas question dans ce cas de dégager des

tendances, les flux observés sont bien trop irréguliers. On peut simplement constater que le mode de transfert des urées est basé sur des apports ponctuels et parfois extrêmement intenses, plutôt que sur apports constants. Il est donc probable qu'avec un suivi comme celui que nous avons effectué à l'amont de la Charente, c'est-à-dire avec des prélèvements mensuels indépendants de la météo, nous sommes probablement passés à côté de transferts fugaces de phényl-urées certaines années. On peut également se poser la question, comme pour l'atrazine et la simazine, de l'importance des produits de dégradation des phényl-urées dans les flux totaux. Qu'en est-il réellement ? Nos bilans sont-ils faussés ? Contrairement aux métabolites de l'atrazine et de la simazine, peu d'études sont déjà réalisées sur les métabolites des urées. Aussi, nous n'avons que peu d'éléments pour tenter de répondre à ces questions, c'est pourquoi afin de lever nous même une partie de ce voile, deux métabolites respectivement du diuron (le dichlorophényl-urée, DCPU et le dichloro méthylphényl-urée, DCPMU) et de l'isoproturon (l'isopropylphényl-urée, IPPU et l'isopropylméthylphényl-urée, IPPMU) ont été inclus dans les produits recherchés au cours du suivi aval de la Charente en 2002.

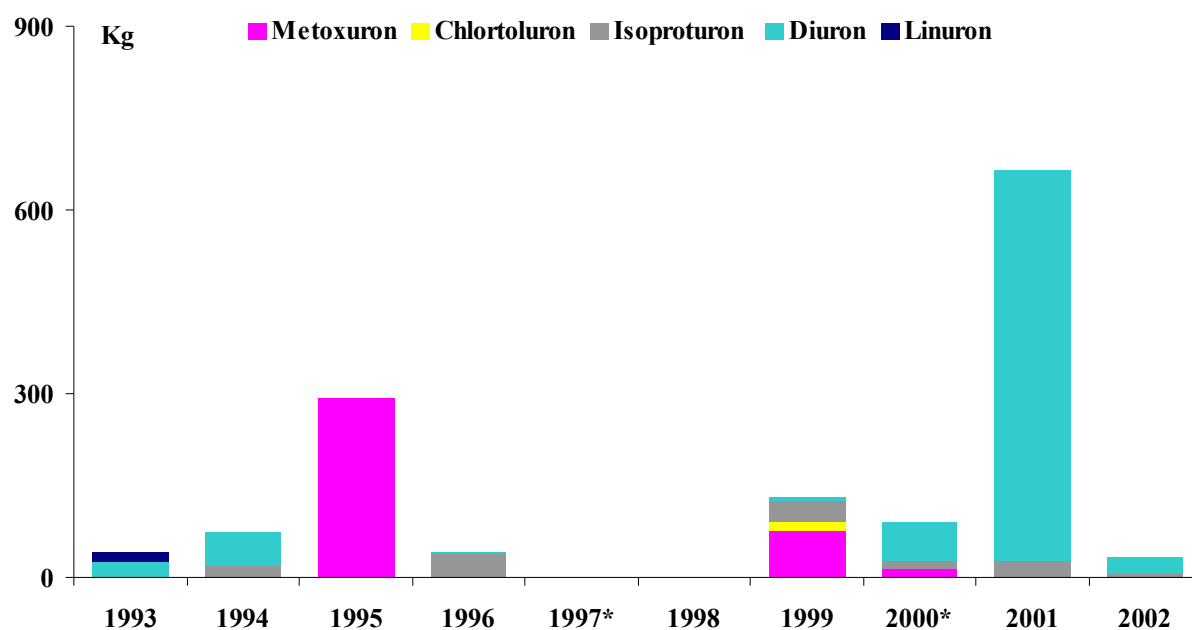


Figure 82 : Flux annuels de cinq phényl-urées à Bourges sur Charente.
 (*: les débits de l'année 1997 et de janvier/février 2000 étant indisponibles, les flux n'ont pu être calculés pour ces deux périodes. 2000 correspond donc à un bilan sans les apports des deux premiers mois de l'année).

II. SUIVI AVAL DE LA CHARENTE DE 2001 A 2003

Cette deuxième partie présente les résultats du suivi aval sur la Charente réalisé à l'aide d'un échantillonnage ponctuel hebdomadaire de janvier 2001 à avril 2003. En premier lieu, un rappel méthodologique sera réalisé afin de rappeler les principaux objectifs de ce suivi ainsi que les choix méthodologiques que nous avons fait dans le but d'améliorer sa représentativité par rapport aux événements hydrologiques rencontrés. L'évolution aval des concentrations en sels nutritifs et en herbicides sera ensuite présentée, et mise en regard des données amont, recueillies sur la même période. Enfin, dans un troisième temps, l'évaluation et l'analyse des flux avals en nutriments et en herbicides viendra clore cette partie.

II.1. Rappel méthodologique

De 2001 à 2003, la Charente a fait l'objet d'un suivi aval afin d'estimer de manière aussi précise que possible les flux d'éléments nutritifs et d'herbicides apportés jusqu'à son estuaire. Les résultats présentés dans cette partie concernent uniquement le suivi aval réalisé sur la base de prélèvements ponctuels. En effet, en 2003, nous avons aussi effectué un suivi intégré de la Charente aval qui sera détaillé dans la troisième partie de ce chapitre. Le développement de la méthodologie de suivi aval ponctuelle a nécessité une période de mise au point et de réglage qui a conduit à une modification de la localisation des sites de prélèvements en 2002.

ANNEE	ECHANTILLONNAGE AVAL HEBDOMADAIRE	DEBITS JOURNALIERS (DIREN)
2001	<i>PONCTUEL Pont de la Cepe (Charente)</i>	<i>Jarnac (Charente) St Seurin de P. (Seugne) Salle d'Angle (Né) St Jean d'Angely (Boutonne)</i>
2002	<i>PONCTUEL St Savinien (Charente) & Ecl. Carillon (Boutonne)</i>	
2003	<i>PONCTUEL St Savinien & Ecl. Carillon</i>	<i>St Savinien (Charente) Ecluses de Carillon (Boutonne)</i>

Tableau 15 : Identification des sites de prélèvement d'eau et des sites de mesure hydrométrique utilisés à l'aval de la Charente au cours des années 2001 à 2003.

Le tableau 15 présente un rappel de la chronologie des événements et la figure 83 permet de situer les points du suivi, (le Pont de la Cepe et le barrage de St Savinien sur la Charente, et les écluses de Carillon sur la Boutonne) par rapport au bassin versant de la Charente. Les prélèvements d'eau pour l'analyse des pesticides ont été réalisés à un pas de temps quasi-hebdomadaire de janvier 2001 à avril 2003 (et de mars 2001 à avril

2003 pour les sels nutritifs). 42 échantillons ont été prélevés au Pont de la Cèpe au cours de l'année 2001 (37 pour les sels nutritifs). 55 échantillons ont été prélevés à St Savinien et 32 aux écluses de Carillon (sur la Boutonne) au cours de l'année 2002, et 17 à St Savinien et sur la Boutonne de janvier à avril 2003. Pour plus de détails concernant la méthodologie ou les protocoles analytiques utilisés, se référer au chapitre II.

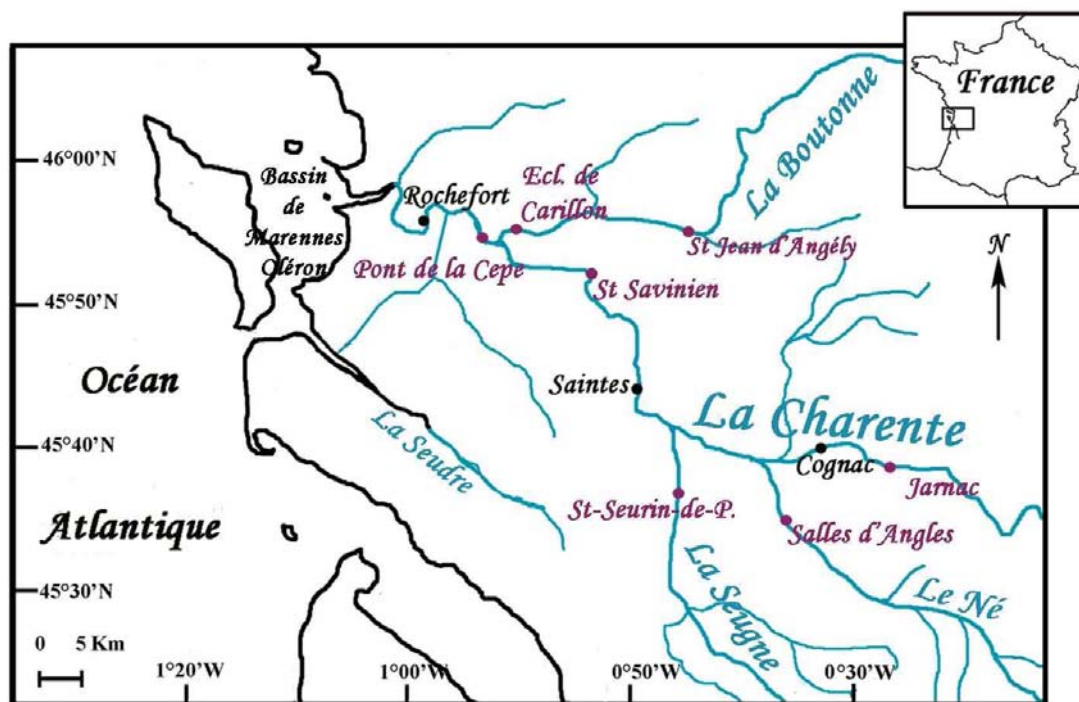


Figure 83 : Localisation des points de suivi aval et des stations hydrométriques utilisées dans le cadre du suivi de la Charente de 2001 à 2003.

II.2. Etude des teneurs en sels nutritifs et en pesticides au niveau de l'aval de la Charente

II.2.1. Evolution des concentrations en sels nutritifs de 2001 à 2003

II.2.1.1. Nitrates

Les concentrations en nitrates retrouvées à l'aval de la Charente sont présentées sur les figures 84 & 85. Sur ces mêmes figures sont représentés aussi à titre indicatif les teneurs en nitrates retrouvées à Bourg sur Charente durant la même période.

Quelle que soit l'année étudiée, les teneurs en nitrates retrouvées aux stations aval sont toujours légèrement en deçà de celles de la station amont (Bourg sur Charente). En effet, en 2001, la médiane annuelle des teneurs en nitrates est de 24,5 mg/l à Bourg et 24 au pont de la Cepe, et en 2002-2003, elle est de 25,9 mg/l à Bourg et seulement 24,5 à St Savinien. L'écart plus important des médianes amont-aval en 2002-2003 par rapport à 2001 est peut être du à la non prise en compte des apports de la Boutonne dans les échantillons de 2002. En effet, cette dernière montre des teneurs supérieures à

celles de la Charente vis à vis des nitrates (médiane annuelle de 34 mg/l en 2002-2003 à l'écluse de Carillon), ce qui pourrait expliquer une certaine élévation des teneurs lors des prélèvements au Pont de la Cepe en 2001 et ainsi le rapprochement avec les valeurs de l'amont (d'où la diminution de l'écart entre les médianes). Malgré ces différences minimales de concentration entre les stations de l'amont et de l'aval de la Charente, on note que les tendances annuelles observées à l'aval suivent remarquablement celles de l'amont.

Cela est plutôt étonnant de retrouver une telle similitude car on aurait pu s'attendre, compte tenu de la distance entre les points et de l'importance du fleuve en terme de débits, à une dilution plus importante des concentrations, ou à une différence d'assimilation des sels nutritifs entre l'amont et l'aval. En fait, les teneurs en nitrates ne semblent que peu diluées entre Bourg et le Pont de la Cepe, et cela quelle que soit la saison. Pourtant, la Charente reçoit la contribution de nombreux affluents importants entre ces deux points (dont le Né, la Seugne, l'Antenne et la Boutonne sont les plus importants). Les apports en nitrates arrivent donc à compenser presque totalement la baisse des concentrations due à la dilution. Il n'est cependant pas possible, sur la base de ces seules données de discriminer de manière plus fine la part de chacun des affluents dans les apports de nitrates à la Charente. Seule la Boutonne, comme on vient de le voir précédemment grâce aux données de 2002-2003, semble alimenter la Charente avec une eau nettement plus concentrée en nitrates. Le déséquilibre trophique des eaux de la Boutonne est d'ailleurs encore plus marqué que sur la Charente, la médiane annuelle du rapport N/P (= $N_t/P_t = N_{total}/P_{total}$) est en effet de 125, alors qu'elle est seulement de 76 pour la Charente à St Savinien. Ces données prouvent l'origine essentiellement agricole de l'azote sur le bassin versant de la Boutonne, dont l'essentiel de la superficie est vouée à la culture du maïs. Le bassin versant de la Boutonne est en effet le sous-bassin versant de la Charente qui possède la plus importante superficie de terres agricoles (88 %) et la plus importante superficie de terres agricoles irriguées (11%).

Revenons à la Charente, les nitrates de la station amont semblent être assimilés exactement à la même période et dans les mêmes proportions que les nitrates des stations aval, c'est-à-dire que les blooms à l'amont et à l'aval montrent les mêmes tendances à la décroissance puis ensuite à la remontée des concentrations (c'est particulièrement net de mai à octobre 2002). De même, l'absence de bloom à l'automne 2001 a été reproduit de la même manière à l'amont et à l'aval. Il ne semble donc pas y avoir de différence notable entre les stations amont et aval dans la consommation des nitrates qui est réalisée par les macro ou microphytes d'eau douce.

En conclusion, on observe une faible dilution des concentrations en nitrates de l'amont vers l'aval, avec des teneurs qui restent relativement élevées (elles sont encore la moitié du temps supérieures à 25 mg/l), notamment en raison des fortes concentrations des eaux de la Boutonne. D'autre part, la variation des teneurs en nitrates liée à l'assimilation biologique est remarquablement similaire entre l'amont et l'aval. Il convient toutefois de rester prudent sur ce point car en raison de l'hydrologie particulière des années 2001 et 2002, le nombre de points de comparaison n'est pas situé de manière homogène vis à vis des débits. Il y a en effet peu de points en période de crues, en revanche il y a plus d'éléments de comparaison en période de bas niveaux d'eau tout simplement parce que ces périodes ont duré plus longtemps.

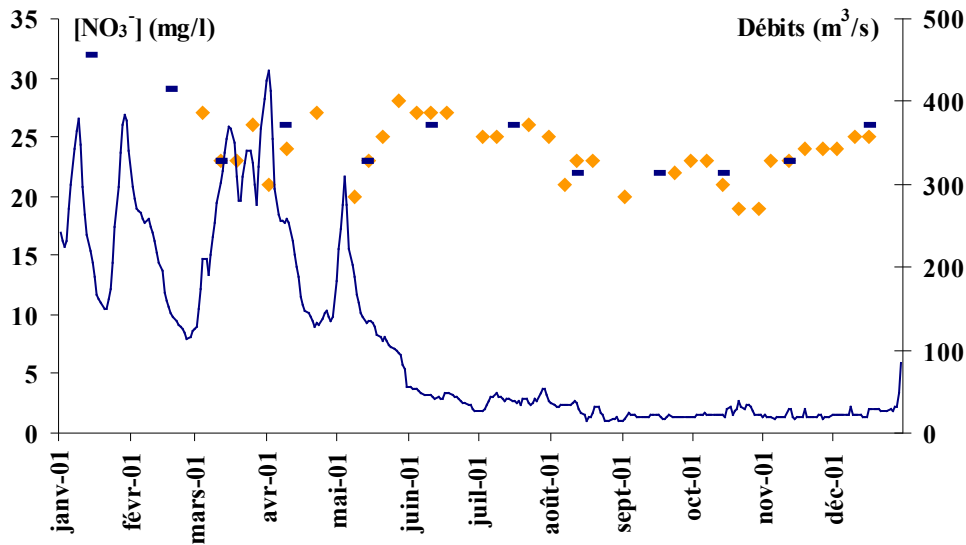


Figure 84 : Représentation graphique des concentrations en nitrates au Pont de la Cepe (en mg/l) et des débits de la Charente (en m^3/s) au cours de l'année 2001. (les tirets noirs représentent les teneurs en nitrates à Bourg sur Charente à la même période)

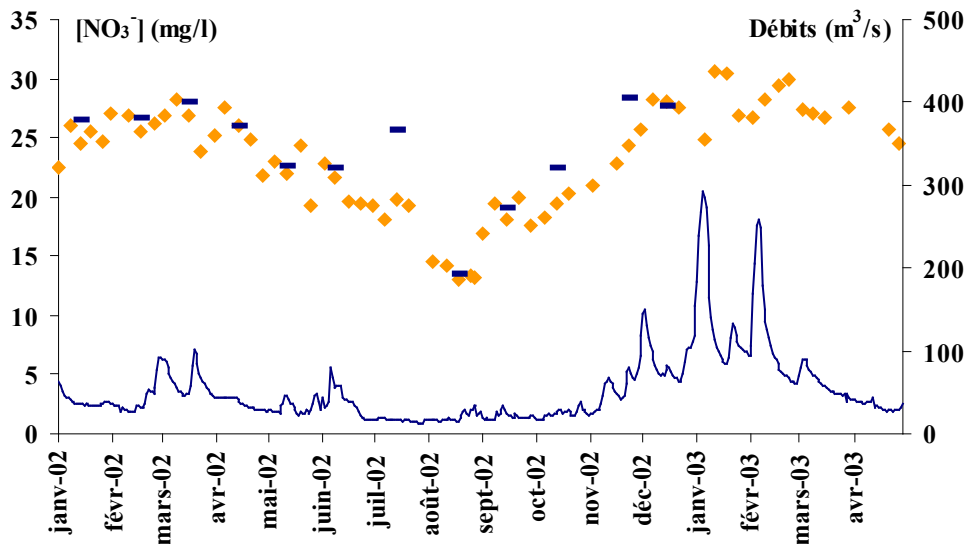


Figure 85 : Représentation graphique des concentrations en nitrates à St Savinien (en mg/l) et des débits de la Charente (en m^3/s) de janvier 2002 à avril 2003. (les tirets noirs représentent les teneurs en nitrates à Bourg sur Charente à la même période)

II.2.1.2. Ammonium

Ce sel d'azote montre une évolution aval assez particulière. Ses teneurs sont proches des teneurs retrouvées à Bourg, et donc globalement assez faibles.

Toutefois, on constate qu'en 2001 au Pont de la Cepe, les niveaux ont été plus faibles que les niveaux amont (la médiane annuelle est égale à 0,07 mg/l d'ammonium au Pont de la Cepe et 0,08 mg/l à Bourg). Alors qu'en 2002, ils ont été plus élevés à l'aval (la médiane annuelle est de 0,094 mg/l d'ammonium à St Savinien et 0,087 mg/l à Bourg). Deux facteurs peuvent expliquer ces différences :

- ❖ Tout d'abord, il est possible que des remises en suspension dues aux remontées d'eau au niveau du Pont de la Cepe au cours du second semestre 2001, aient joué un rôle d'adsorption des ions ammonium (sur les MES). Cela a donc pu diminuer les teneur en ammonium au Pont de la Cepe en 2001 par rapport à celles de St Savinien l'année suivante. En effet, les concentrations en matières en suspension ont été bien moindres à St Savinien qu'au Pont de la Cepe (notamment au cours du second semestre 2001). Comme élément de comparaison, citons les teneurs médianes en MES : par exemple, la médiane annuelle des concentrations en MES a été de 19 mg/l au Pont de la Cepe au cours du premier semestre 2001, elle a été de 14 mg/l à St Savinien au cours de l'année 2002, et elle a atteint 2990 mg/l au cours du second semestre 2001, au Pont de la Cepe, ce qui montre bien l'importance des remises en suspension à cette époque, et l'intérêt de se déplacer à St Savinien pour obtenir un prélèvement représentatif.
- ❖ De plus, si on considère les valeurs de la Boutonne, on remarque que cet affluent possède des eaux moins concentrées en ammonium que la Charente. En effet, la médiane annuelle des teneurs en ammonium à St Savinien en 2002 a été de 0,094 mg/l alors qu'elle est seulement de 0,047 mg/l pour la Boutonne sur la même période. L'ammonium des cours d'eau provient des rejets domestiques et de la reminéralisation benthique de la matière organique. Les rejets domestiques étant faibles sur la Boutonne, on retrouve l'ammonium dans les eaux à des concentrations proches des valeurs naturelles. Ainsi, les apports de la Boutonne tendent également à diminuer les teneurs en ammonium de la Charente.

Ces deux phénomènes montrent que la diminution des teneurs en ammonium relevée en 2001 est cohérente sachant que les prélèvements ont été réalisés au Pont de la Cepe. En effet, les remises en suspension de matériaux argileux ainsi que les apports de la Boutonne ont pu jouer dans le même sens pour réduire les concentrations en ammonium lors des prélèvements au cours du second semestre. ***Tout ceci porte à croire que les teneurs en ammonium ont tendance à augmenter d'amont en aval en raison des rejets domestiques et de la minéralisation bactérienne de la matière organique, mais elles peuvent chuter au contact du bouchon vaseux***, malgré cela, les concentrations retrouvées ensuite au niveau de l'estuaire varient dans la gamme des teneurs retrouvées à l'aval, soit entre 0,02 et 0,1 mg/l d' NH_4^+ d'après les travaux de Ravail-Legrand (1993).

II.2.1.3. *Phosphates*

Les concentrations en phosphates retrouvées à l'aval de la Charente sont présentées sur les figures 86 & 87 respectivement au cours des années 2001 et 2002/2003. Sur ces mêmes figures sont représentés aussi à titre indicatif les teneurs en phosphates retrouvées à Bourg sur Charente durant la même période.

Contrairement aux nitrates, les teneurs en phosphates retrouvées aux stations aval sont toujours nettement supérieures de celles de la station amont (Bourg sur Charente). En effet, en 2001, la médiane annuelle des teneurs en phosphates est de 0,085 mg/l à Bourg et 0,13 au Pont de la Cepe, et en 2002-2003, elle est de 0,1 mg/l à Bourg et 0,13 à St Savinien. L'écart plus important des médianes amont-aval en 2001 par rapport à 2002/2003 est cette fois encore à mettre au crédit des apports de la Boutonne. En effet, si cet affluent montre des teneurs en nitrates plus élevées que la Charente, en revanche, pour les phosphates, c'est l'inverse, la Boutonne possède des concentrations beaucoup plus basses que la Charente. Elle tend donc à diluer les eaux de la Charente pour les phosphates. En 2002, la médiane annuelle des teneurs en phosphates relevées aux écluses de Carillon est seulement de 0,05 mg/l. Cela peut expliquer pourquoi les valeurs relevées au Pont de la Cepe (qui tiennent compte des apports de la Boutonne) ont été plus éloignées des valeurs amont en 2001 que pour l'année 2002, pour laquelle les prélèvements ont été réalisés à St Savinien (c'est-à-dire en amont de la confluence avec la Boutonne). De manière générale, on observe une augmentation nette des teneurs en phosphates de l'amont vers l'aval, ce qui concorde avec les tendances habituelles retrouvées sur les cours d'eau. En effet, l'urbanisation étant de plus en plus importante vers l'aval, il est normal de retrouver une signature en phosphore qui augmente dans ce sens (~90 % des flux de phosphates sont d'origine domestique). Les faibles teneurs en phosphates retrouvées sur la Boutonne, ainsi que les rapports N/P élevés de cet affluent, reflètent bien la part minoritaire des zones urbaines sur son bassin versant, et l'origine proprement agricole des apports d'azote et de phosphore. Malgré cette augmentation d'amont en aval des teneurs en phosphates, les concentrations aux stations aval sur la Charente restent très basses pour un cours d'eau. En effet, excepté quatre valeurs exceptionnelles culminant à 0,36 mg/l en 2001, ce qui reste relativement peu élevé, toutes les autres valeurs sont inférieures à 0,21 mg/l (avec une médiane annuelle de 0,13 mg/l, ce qui correspond à un niveau particulièrement bas). Les valeurs du rapport N/P calculées pour l'année 2002 diminuent de l'amont vers l'aval, en raison à la fois de la diminution des teneurs en nitrates et de l'augmentation des concentrations en phosphates. Elles passent de 110 à Bourg à 76 à St Savinien, ce qui dénote toujours un réel déséquilibre trophique de la Charente.

De la même façon que pour les nitrates, on note que la variation des teneurs en phosphates liée à l'assimilation biologique, est tout à fait semblable entre les points amont et aval. Toutefois, cette similitude est plus marquée en 2002-2003 qu'en 2001. L'absence d'écoulement au niveau du Pont de la Cepe au cours du second semestre 2001, et les remontées d'eau liées à la marée dynamique, ont entraîné des remises en suspension des sédiments (remontée du bouchon vaseux) qui ont pu être à l'origine de la désorption de phosphates (Delmas et Treguet, 1983). Ces arrivées de phosphates non représentatives des apports du fleuve sont peut-être venues brouiller les variations annuelles qui avaient été mises en évidence sur les points amont en 2001. C'est

pourquoi il est peut-être plus difficile de montrer une corrélation au cours de cette année particulière.

En conclusion, on observe une nette augmentation des teneurs en phosphates entre l'amont et l'aval de la Charente, et ce malgré la dilution globale et celle plus localisée des eaux de la Boutonne, qui sont pauvres en phosphore. Les teneurs restent néanmoins toujours très faibles. Le rapport N/P aussi élevé, ainsi que les faibles concentrations en phosphates retrouvées toute l'année sur la Charente sont cohérents avec un bassin versant de grandes cultures (à forte vocation agricole), où les superficies urbanisées sont peu importantes.

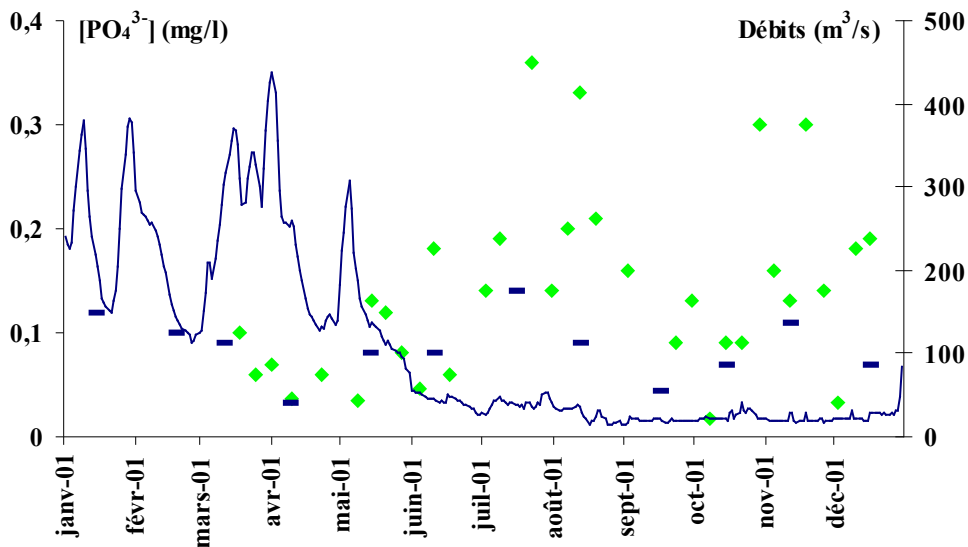


Figure 86 : Représentation graphique des concentrations en phosphates au Pont de la Cepe (en mg/l) et des débits de la Charente (en m^3/s) au cours de l'année 2001. (les tirets noirs représentent les teneurs en phosphates à Bourg sur Charente à la même période)

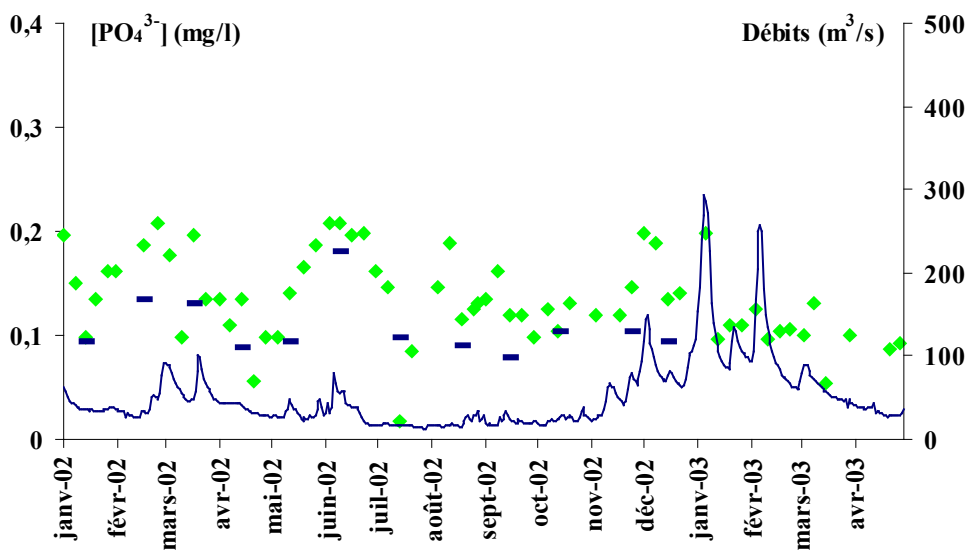


Figure 87 : Représentation graphique des concentrations en phosphates à St Savinien (en mg/l) et des débits de la Charente (en m^3/s) de janvier 2002 à avril 2003. (les tirets noirs représentent les teneurs en phosphates à Bourg sur Charente à la même période)

II.2.2. Evolution des concentrations en herbicides de 2001 à 2003

II.2.2.1. Atrazine et DEA

II.2.2.1.a. Fréquences de détection

La figure 88 représente l'évolution des teneurs en atrazine et la figure 89 celle du rapport DAR (DésEthylAtrazine/Atrazine Ratio) au cours du suivi aval de 2001 à 2003. De la même façon que pour le suivi amont, on note que l'atrazine est constamment retrouvée dans les eaux de la Charente aval, et le fait que le rapport DAR soit différent de zéro toute l'année indique qu'il en est de même pour son métabolite (DEA). En effet, la fréquence de détection de l'atrazine est de 100 % aussi bien en 2001 au Pont de la Cepe, qu'en 2002 à St Savinien ou sur la Boutonne. De même, pour la DEA, elle est comprise entre 94 et 97 %. Ces fréquences de détection élevées sont cohérentes avec celles calculées à Bourg qui sont de 100 % pour les deux herbicides au cours de la même période. Ces deux produits sont donc retrouvés dans tous les échantillons analysés (quasiment tous pour la DEA), quels que soient le régime hydrologique de la Charente ou la saison.

II.2.2.1.b. Niveaux de concentration

D'autre part, les niveaux d'atrazine et de DEA aux points avals montrent des concentrations tout à fait similaires à celles retrouvées à Bourg. En effet, en 2002, la médiane des concentrations à St Savinien a été de 0,035 µg/l pour l'atrazine et 0,07 µg/l pour la DEA. De même, les concentrations maximales sont du même ordre de grandeur pour l'amont et l'aval comme on peut le voir sur la figure 88. Un maximum de 0,305 µg/l d'atrazine a été retrouvé à Bourg en 2002. Il correspond aussi au maximum de concentration en atrazine à St Savinien (0,395 µg/l). L'ensemble de ces données indiquent une stabilisation des teneurs entre l'amont et l'aval, malgré la dilution. Cette tendance reflète indirectement l'importance de l'usage qui est fait de ces deux herbicides sur l'ensemble du bassin versant de la Charente (amont et aval) et l'importance des apports qui en résultent.

Contrairement aux sels nutritifs, les concentrations retrouvées à l'aval de la Charente et de la Boutonne en 2002 sont du même ordre de grandeur à la fois pour l'atrazine et pour la DEA. La Boutonne n'a donc aucun effet de dilution ou d'amplification sur les concentrations de ces deux herbicides au niveau de la Charente. Ce qui confirme le fait qu'on n'observe pas de différences entre les teneurs relevées en 2001 au Pont de la Cepe et en 2002 à St Savinien.

II.2.2.1.c. Saisonnalité

La saisonnalité des concentrations mise en évidence à l'amont est encore plus marquée à l'aval, en raison de l'échantillonnage plus riche qui a été effectué. Des pics d'atrazine et de DEA sont retrouvés lors des épandages, au cours d'une période plus ou moins longue entre le mois de mai et celui de juillet en fonction des conditions climatiques et hydrologiques. ***Les crues du printemps 2001 ont sans doute entraîné une dilution des concentrations et une diminution de la période d'occurrence des fortes teneurs. A l'inverse, les bas niveaux d'eau du printemps 2002 ont entraîné des concentrations plus importantes dans la Charente et un étalement de la période***

d'occurrence des fortes concentrations. A ce moment là, le rapport DAR se rapproche de 1, preuve que l'atrazine détectée provient d'épandages récents. Le reste de l'année, les niveaux d'atrazine restent relativement bas alors que la DEA augmente. Le rapport DAR se stabilise alors autour de 4 au cours des mois d'hiver. En raison du fait que l'atrazine est retrouvée toute l'année, de façon régulière dans les eaux de la Charente, il nous a semblé intéressant d'étudier les relations entre pluviométrie et saisonnalité des teneurs afin de mieux comprendre le déterminisme du transfert des herbicides au cours d'eau à l'échelle d'un bassin versant comme celui de la Charente.

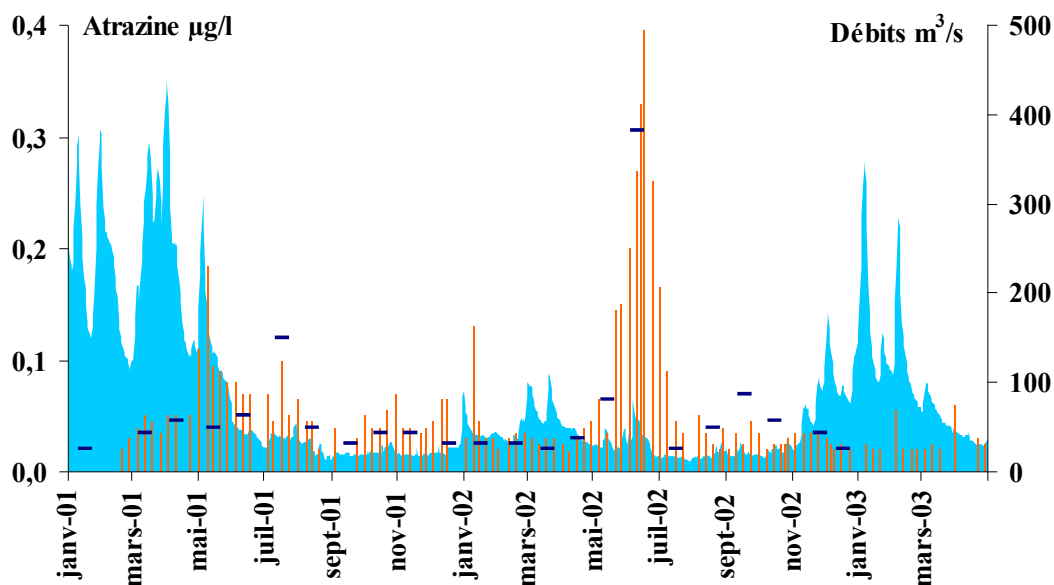


Figure 88 : Représentation graphique des teneurs en atrazine ($\mu\text{g/l}$) au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s). (les tirets noirs représentent les teneurs en atrazine à Bourg sur Charente à la même période)

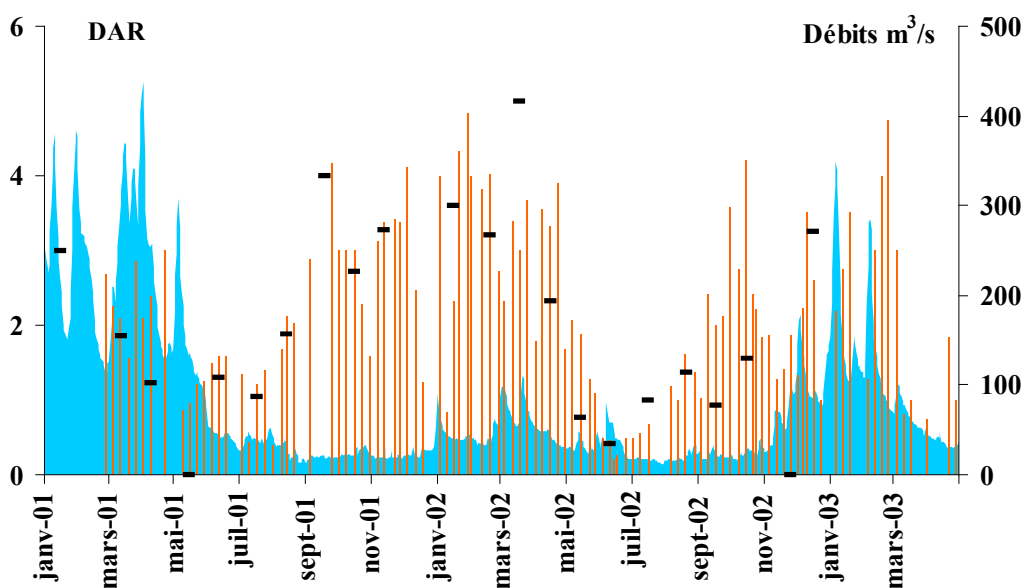


Figure 89 : Représentation graphique du rapport DAR au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s). (les tirets noirs représentent les valeurs du rapport DAR à Bourg sur Charente à la même période)

II.2.2.1.d. Mise en évidence des déterminants conditionnant le transfert des herbicides de la parcelle au cours d'eau sur le bassin versant de la Charente

La figure 90 représente les concentrations en atrazine retrouvées dans les échantillons de St Savinien en 2002 et 2003 en fonction du cumul des pluies efficaces (pluie brute moins évapotranspiration potentielle) des trente jours précédents le prélèvement, à Saintes. Chaque point a ensuite été coloré d'une certaine couleur en fonction de la période durant laquelle il a été échantillonné. Ces périodes ont été définies en fonctions de facteurs hydrologiques, météorologiques et vis à vis des pratiques culturales. On remarque que pour la période de mai à juin (en vert), qui correspond à la période de traitement de l'atrazine sur les terres agricoles, les concentrations de cet herbicide sont maximales dans les eaux, et elles ont tendance à augmenter avec la pluie. Plus il pleut en période d'épandage de l'atrazine plus les concentrations retrouvées dans les eaux de la Charente sont importantes. Pour les autres périodes de l'année, on n'obtient pas la même relation. En effet, que se soit en période d'été estival de la Charente (en jaune), en période de reprise des écoulements et de débits maximum de la Charente (en brun) ou en période hivernale ou de début du printemps (en bleu), la disponibilité de l'atrazine sur les sols semble plus réduite, les pluies qui tombent n'entraînent que de faibles concentrations dans les eaux et si elles s'intensifient, elles ont même tendance à les diluer. La figure 90 montre que la saisonnalité de la pluviométrie constitue l'un des principaux déterminants du transfert des herbicides de la parcelle agricole au cours d'eau, même à l'échelle d'un bassin versant aussi important que celui de la Charente, où les précipitations ne sont pas forcément homogènes d'un site à un autre, et où l'inertie du bassin versant suite à un événement pluvieux est importante. Cette inertie dépend essentiellement de deux facteurs qu'il est difficile d'appréhender par une simple analyse bivariée. Il s'agit :

- ✧ du temps de résidence des masses d'eau entre le moment où une pluie tombe sur le bassin versant et son arrivée au niveau de St Savinien. En fonction des débits de la Charente, et de l'endroit où la pluie est tombée sur le bassin versant, on aura des temps de résidence qui pourront varier de la semaine à plus d'un mois. Rien que sur le trajet Angoulême-St Savinien, le temps de transfert d'une masse d'eau a été évalué à 9 jours pour un débit de 50 m³/s et à 28 jours pour un débit d'été de 9 m³/s (Vouvé, 2000). Or, il faut aussi rajouter à cela le temps de transfert de l'eau via l'ensemble des ruisseaux d'ordre inférieur, avant qu'elle arrive à la Charente.
- ✧ Et de la notion de remplissage des réservoirs du sol. En effet, outre les épisodes pluvieux intenses (mais rares sur la Charente) qui peuvent entraîner du ruissellement, l'augmentation des débits de la Charente et des flux d'herbicides apportés nécessitent le remplissage préalable de la réserve en eau des sols. Ce n'est qu'une fois les sols remplis d'eau que les pluies tombées vont influencer réellement les débits et les apports à la Charente. Le temps de réaction du bassin versant va donc dépendre du niveau de saturation en eau des sols. Il peut donc y avoir un décalage entre la pluie qui tombe et les concentrations dans les eaux, notamment en été, lorsque le niveau de saturation en eau des sols est bas.

Il est vrai que cette visualisation bivariée (figure 90) ne représente pas simultanément l'ensemble de ces facteurs. Toutefois, ils sont implicitement pris en compte par l'utilisation de la pluviométrie efficace (qui rend mieux compte de la saison et de l'état de saturation du sol), par la prise en compte de la saisonnalité hydrologique et des périodes de traitements pour caler le découpage des différentes périodes, et par le choix d'un temps d'intégration des pluies adapté au bassin versant de la Charente. En effet, nous avons opté pour un cumul des pluies sur trente jours avant le prélèvement car, c'est pour cette durée que la relation entre les teneurs en atrazine dans l'eau et la pluviométrie au moment de la période d'épandage est la plus significative, tout simplement parce qu'elle explique mieux le comportement global de la Charente et son temps de réponse vis à vis de l'entraînement des herbicides jusqu'à St Savinien (cf facteurs influençant son inertie cités plus haut). Le coefficient de détermination r^2 de la régression linéaire pour une intégration des pluies sur 30 jours est de 0,79, alors que pour une intégration des pluies sur 7 jours, il est seulement de 0,05, sur 15 jours, il est de 0,01, sur 20 jours, de 0,14 et enfin sur 45 jours, de 0,66.

On note toutefois que certains points de l'été (en jaune) ou de l'automne/hiver (marron) sortent de l'alignement commun. Ils possèdent des teneurs significatives alors que le cumul des précipitations mensuelles reste relativement faible. Cela peut-être expliqué par le fait qu'avec cette représentation, nous n'avons aucune idée du moment où sont tombées les pluies lorsqu'on les cumule sur 30 jours, il est possible que la totalité des pluies soient tombées pendant les trois derniers jours ou inversement. Mais pour ces points, ce n'est pas le cas, nous ne pouvons donc pas évoquer cette cause. Les deux points jaunes correspondent à des points situés au début du mois de juillet, à la fin de la période de traitements, et ils peuvent être expliqués par des pluies non enregistrées à Saintes mais qui se seraient produites en amont, en période de traitements.

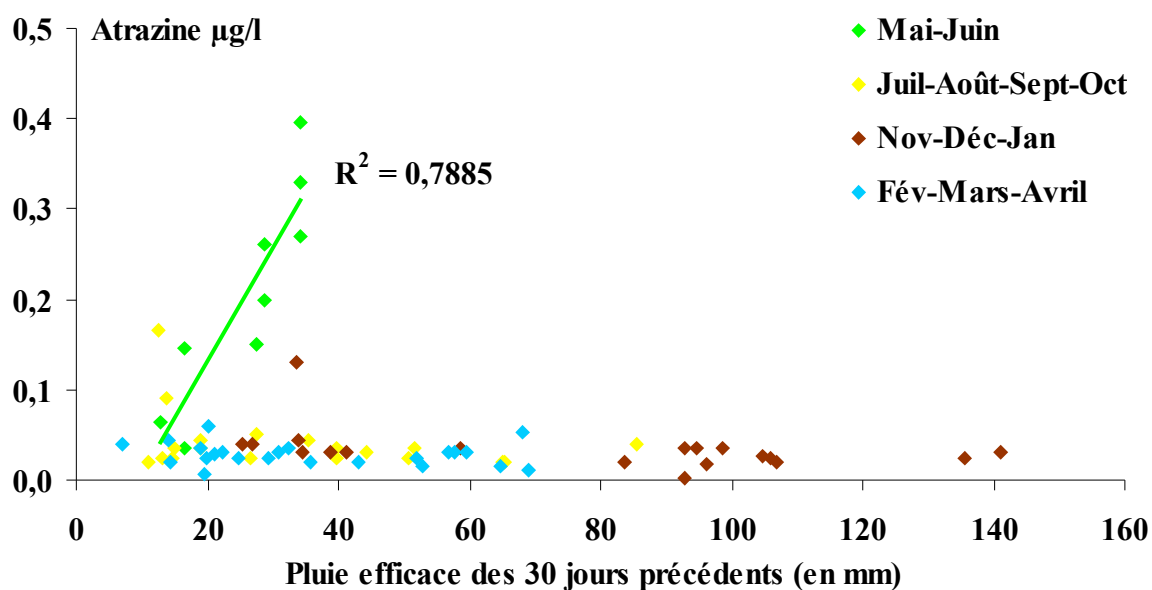


Figure 90 : Concentrations en atrazine à St Savinien (2002-2003) en fonction du cumul de la pluviométrie efficace des trente jours précédents chaque prélèvement.

Quant au point marron, il se situe en pleine période hivernale, en janvier, c'est-à-dire à une période où il n'y a habituellement aucuns traitements en atrazine et globalement peu de traitements herbicides. Cette valeur semble donc exceptionnelle. Elle fait penser à un apport ponctuel, peut-être lié à de mauvaises pratiques en matière de stockage des produits phytosanitaires, ou de nettoyage des engins de traitement.

En conclusion, nous pouvons affirmer que les périodes durant lesquelles on observe des concentrations importantes en produits phytosanitaires dans les eaux de la Charente, correspondent aux périodes de traitement. Les concentrations sont alors d'autant plus élevées dans les eaux que des pluies surviennent à ce moment là. Le reste de l'année, les pluies ont plutôt tendance à diluer les teneurs en matières actives. La saisonnalité de la pluviométrie est donc un paramètre important pour expliquer le transfert des herbicides de la parcelle au cours d'eau. A l'échelle du bassin versant de la Charente, sur lequel de nombreuses molécules sont utilisées et pour lesquelles les périodes d'épandages sont différentes, des teneurs importantes en produits phytosanitaires peuvent donc être retrouvées à d'autres périodes que les mois de mai et juin. Au niveau réglementaire, cela signifie qu'il est nécessaire d'être vigilant tout au long de l'année vis à vis des teneurs en pesticides dans les eaux de la Charente.

II.2.2.2. Simazine et DIA

II.2.2.2.a. Fréquences de détection

Entre 2001 et 2002, on note une chute des fréquences de détection de la simazine et de la DIA au niveau des stations aval. On passe de 89 à 51 % de détection pour la simazine de 2001 à 2002, et de 92 à 60 % pour la DIA. Le métabolite étant cette fois retrouvé de manière plus courante que le produit parent. Cette baisse de la fréquence de détection de ces deux produits est en accord avec les données amont à Bourg sur la même période (de 75 à 33 % de détection pour la simazine de 2001 à 2002 et de 100 à 75 % pour la DIA). Cette chute générale de la fréquence de détection est sans doute liée à une utilisation moindre de ce produit au cours des dernières années.

Concernant la Boutonne, on note en 2002, des fréquences de détection bien inférieures à celles de la Charente (seulement 16 % pour la simazine et 34 % pour la DIA), qui reflètent une activité viticole beaucoup moins présente sur son bassin versant.

II.2.2.2.b. Niveaux de concentration et saisonnalité

Comme le montrent les figures 91 et 92, les niveaux de concentration pour la simazine et la DIA sont aussi faibles à l'aval de la Charente qu'à l'amont. De 2001 à 2003, ils dépassent rarement 0,1 µg/l. Les concentrations médianes en 2001 sont de 0,025 µg/l pour la simazine et de 0,045 µg/l pour la DIA au Pont de la Cèpe. Elles passent à 0,02 et 0,04 µg/l en 2002, ce qui concorde avec le fait que la chute des fréquences de détection entraîne aussi une chute des niveaux de concentration dans les eaux.

Les faibles taux de détection ainsi que les bas niveaux de concentration ne permettent pas de mettre en évidence une saisonnalité des concentrations en simazine et en DIA au cours des deux années de suivi aval. De toute évidence, les différentes restrictions d'usage de la simazine depuis 1990 portent leurs fruits et cet herbicide ne sera bientôt plus détecté dans les eaux de la Charente.

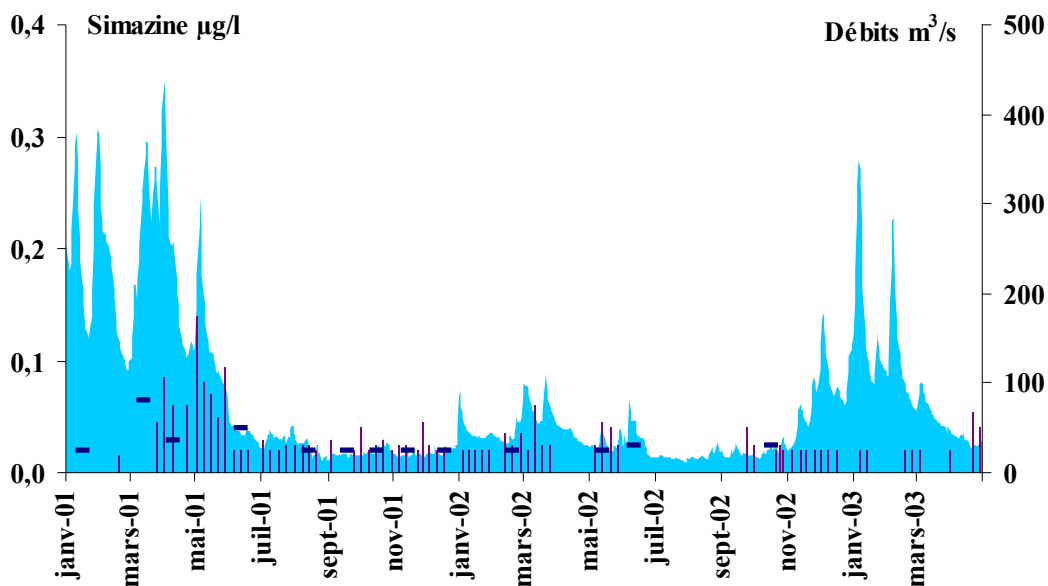


Figure 91 : Représentation graphique des teneurs en simazine ($\mu\text{g/l}$) au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s). (les tirets noirs représentent les teneurs en simazine à Bourg sur Charente à la même période)

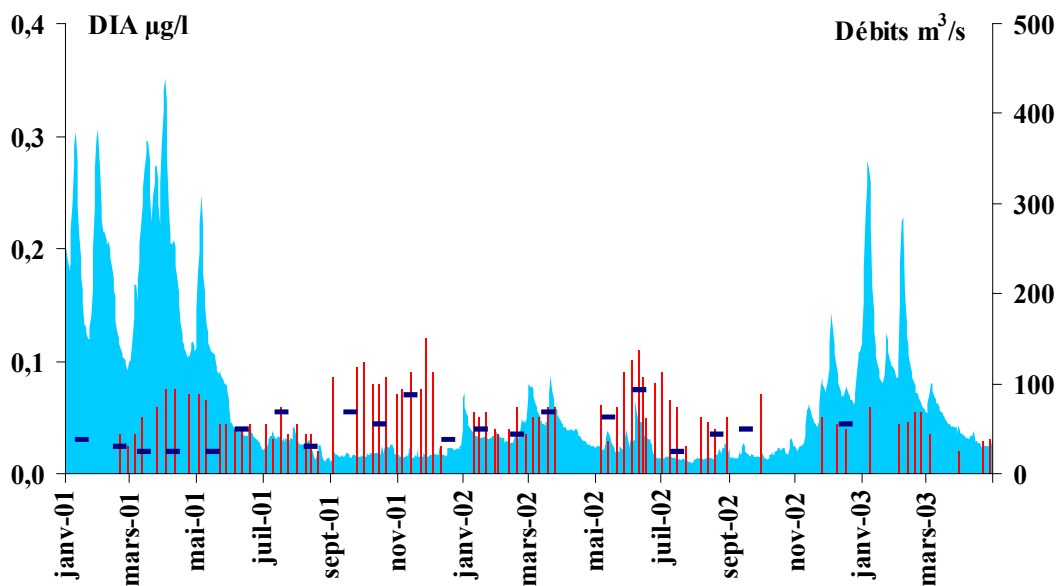


Figure 92 : Représentation graphique des teneurs en DIA ($\mu\text{g/l}$) au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s). (les tirets noirs représentent les teneurs en DIA à Bourg sur Charente à la même période)

II.2.2.3. *Terbuthylazine et DET*

Comme pour l'atrazine et la simazine, la terbuthylazine est retrouvée régulièrement dans les eaux de la Charente. En effet, elle est détectée dans respectivement 84 et 76 % des prélèvements sur la Charente en 2001 et 2002, et dans 63 % des prélèvements sur la Boutonne en 2002. De la même façon que le diuron ou la simazine avec lesquels elle est souvent associée sur les traitements sur la vigne, on la retrouve principalement au printemps. Comme le montre la figure 93, les niveaux retrouvés sont bas tout au long de l'année (la médiane de 0,02 $\mu\text{g/l}$ est en effet en limite de détection avec notre méthode analytique), mais des pics importants peuvent survenir lors des périodes de traitement. Un pic à 0,53 $\mu\text{g/l}$ a été retrouvé en mai 2001 sur la Charente, mais les concentrations maximales en terbuthylazine sont là encore retrouvées sur la Boutonne, avec des teneurs de 0,72 $\mu\text{g/l}$ en mai 2002.

Le métabolite principal de la terbuthylazine est la DET (DésEthylTerbuthylazine) dont les fréquences de détection sont bien inférieures à la molécule mère (entre 22 et 62 % sur la Charente et 38 % sur la Boutonne). Ses concentrations sont aussi relativement basses tout au long de l'année et les maximales sont également inférieures à celles de la terbuthylazine (0,1 et 0,105 $\mu\text{g/l}$ pour la Charente en 2001 et 2002 et 0,110 pour la Boutonne)(figure 94).

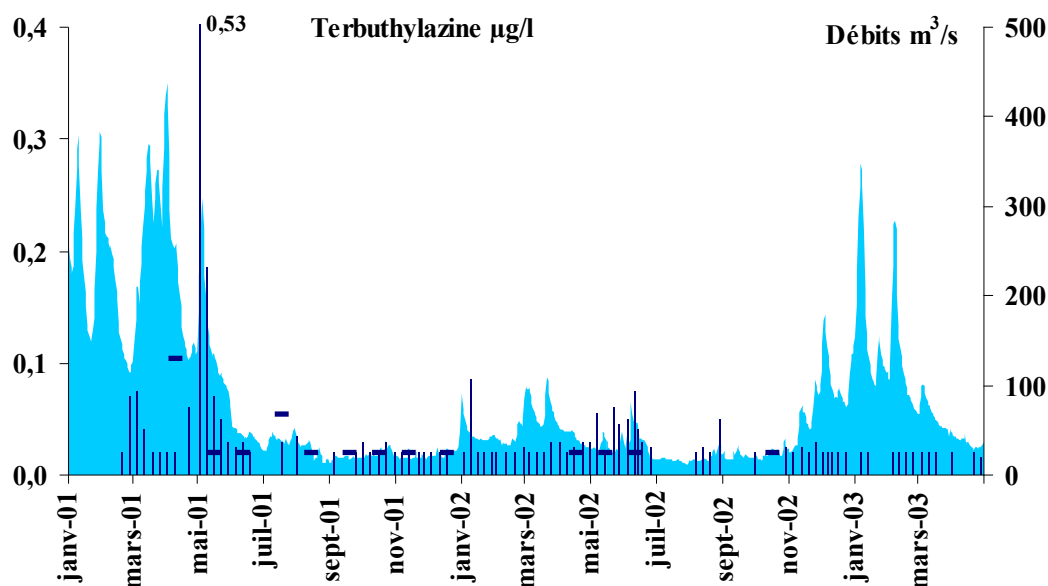


Figure 93 : Représentation graphique des teneurs en terbuthylazine au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s). (les tirets noirs représentent les teneurs en terbuthylazine à Bourg sur Charente à la même période)

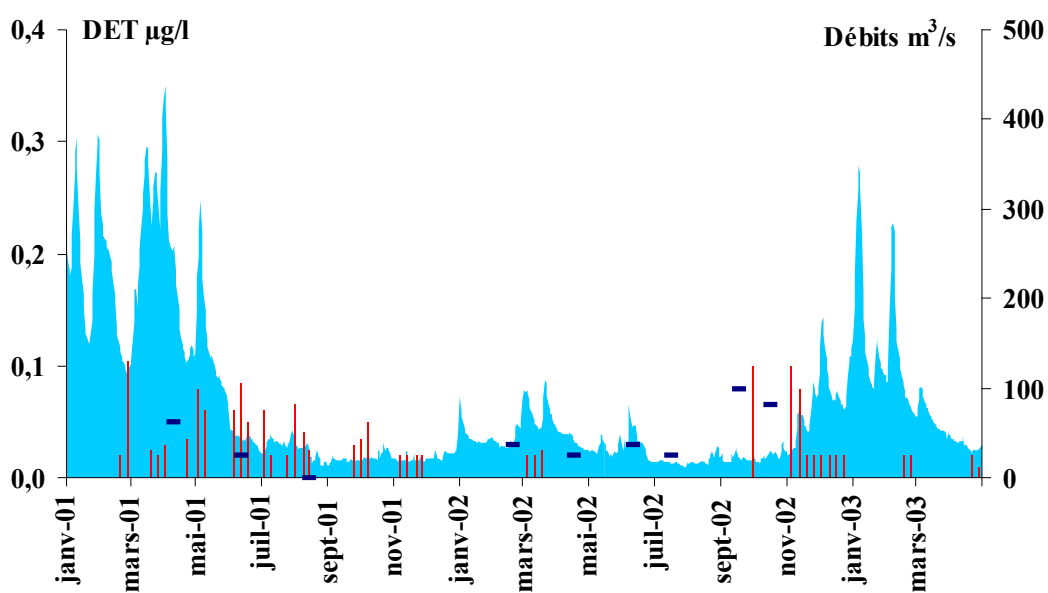


Figure 94 : Représentation graphique des teneurs en DET au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s).
(les tirets noirs représentent les teneurs en DET à Bourg sur Charente à la même période)

II.2.2.4. Diuron et DCPMU

II.2.2.4.a. *Fréquences de détection*

Les fréquences de détection du diuron au cours du suivi aval de la Charente ont été relativement semblables à celles relevées à Bourg sur la même période ce qui indique une utilisation relativement homogène du diuron dans la partie aval du bassin versant. De plus, contrairement à la simazine, les fréquences de détection du diuron ont augmenté de 2001 à 2002 (figure 95). Elles sont passées de 65 à 73 % à l'aval et cette augmentation est également retrouvée à l'amont (de 33% en 2001 à 75 % en 2002). De même, en 2002 sur le bassin versant de la Boutonne, on retrouve le diuron de manière très régulière dans 84 % des échantillons analysés. On peut donc penser que l'usage de cet herbicide se généralise sur l'ensemble du bassin versant de la Charente. Toutefois, une série de données aval plus longue, intégrant des événements hydro-climatiques plus variés est nécessaire afin de confirmer cette hypothèse.

En 2002, la recherche de deux métabolites du diuron, le DCPMU (DiChloroPhényl-MéthylUrée) et le DCPU (DiChloroPhényl-Urée), a été initiée dans les eaux de la Charente et de la Boutonne au cours du suivi aval. Pour la première fois, ces deux métabolites ont été mis en évidence à plusieurs reprises dans les échantillons d'eau de la Charente. Le métabolite mono-déalkylé, le DCPMU, a été plus souvent retrouvé que le métabolite didéalkylé, le DCPU. En effet, le premier a été retrouvé dans 29 et 44% des échantillons analysés, respectivement sur la Charente (figure 96) et la Boutonne, et le second n'a été retrouvé que sur la Boutonne dans 9 % des échantillons analysés. Les fréquences de détection de ces métabolites sont donc inférieures à celle du diuron, cependant si à l'avenir, l'usage de cet herbicide s'intensifie, nul doute que la présence de ses produits de dégradation augmentera elle aussi.

II.2.2.4.b. *Niveaux et saisonnalité des concentrations*

Comme le montre la figure 95, les concentrations en diuron sur la partie aval de la Charente sont relativement basses toute l'année, mais des pics importants surviennent lors des périodes de traitement. La concentration médiane pour la Charente, en 2001 comme en 2002, est de 0,025 µg/l de diuron. C'est aussi la concentration médiane pour la Boutonne en 2002. Les concentrations maximales sont en revanche, bien plus importantes sur la Boutonne que sur la Charente, avec des pics à 4,135 µg/l et 0,895 µg/l sur la Boutonne au début des mois de mai et juin 2002, alors que la concentration maximale relevée sur la Charente est de 0,51 µg/l en 2001. La raison de ces importantes concentrations retrouvées dans les eaux de la Boutonne est sans doute à relier à une faible dilution des apports en herbicides et à la proximité des zones d'épandage avec le cours d'eau, sans doute plus importante que sur le bassin versant de la Charente. Comme pour l'atrazine, des pics de diuron sont retrouvés dans les eaux lorsque arrive la période des traitements, et les concentrations sont d'autant plus importantes que des pluies surviennent pendant cette période. Après cela, les teneurs en diuron dans les eaux diminuent progressivement, parfois jusqu'à devenir indétectables en hiver.

Concernant les métabolites retrouvés en 2002, les niveaux de concentration sont toujours plus faibles que pour le diuron. De même les concentrations en DCPU sont

toujours plus faibles que pour le DCPMU. En effet, la concentration maximale en DCPMU sur la Charente est de 0,045 $\mu\text{g/l}$ et sur la Boutonne de 0,365 $\mu\text{g/l}$, alors que pour le DCPU, la concentration maximale est de 0,02 $\mu\text{g/l}$ sur la Boutonne (le DCPU n'ayant pas été retrouvé sur la Charente). On retrouve ces métabolites essentiellement lorsque les niveaux de diuron sont importants, c'est pourquoi ils apparaissent aussi lors des périodes d'épandage. Toutefois, leur disparition est rapide par la suite, ce qui laisse supposer des temps de demi-vie assez courts, et une étape de dégradation supplémentaire vers l'anniline.

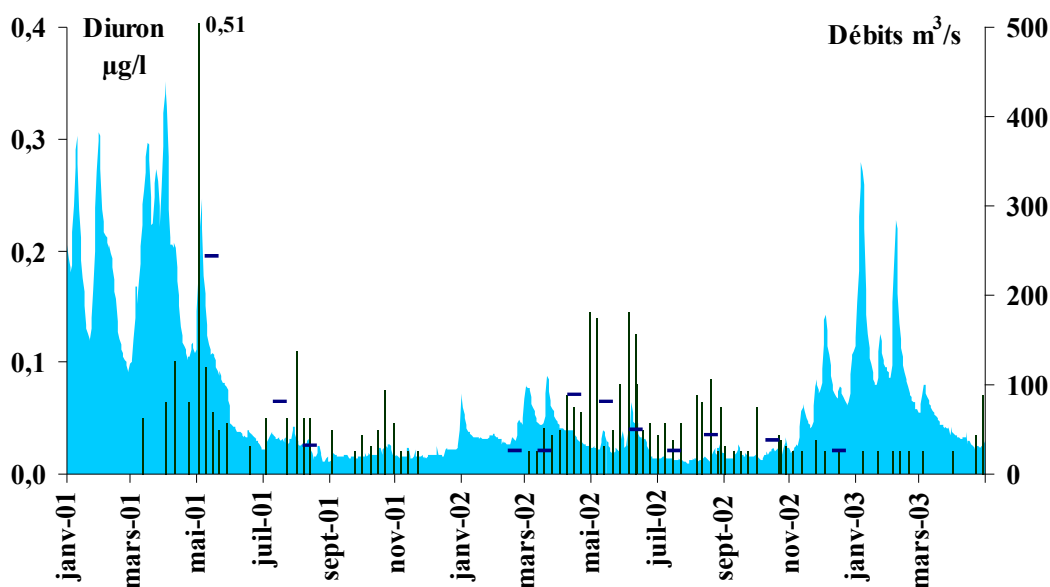


Figure 95 : Représentation graphique des teneurs en diuron au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s). (les tirets noirs représentent les teneurs en diuron à Bourges sur Charente à la même période)

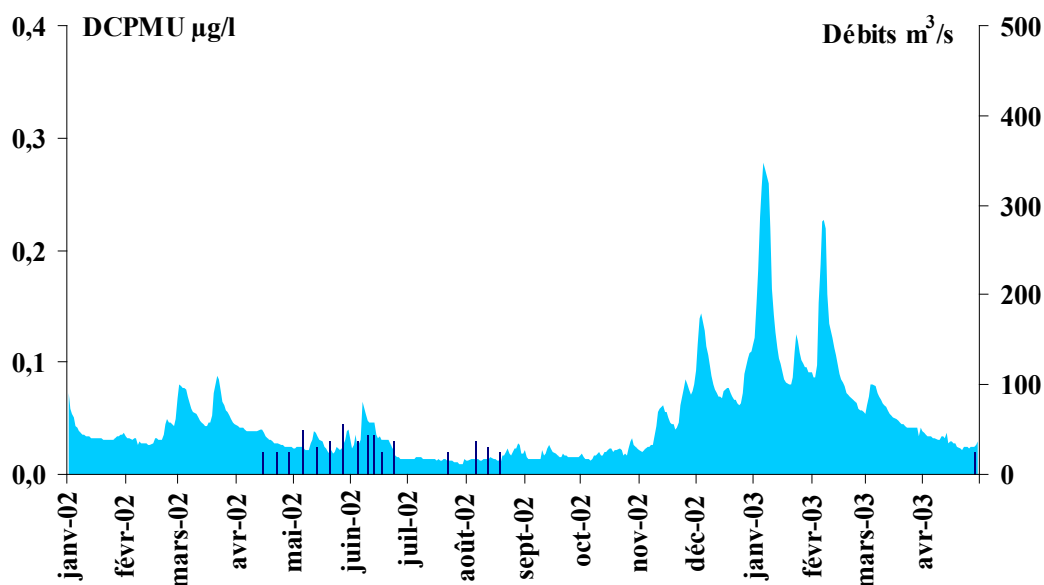


Figure 96 : Représentation graphique des teneurs en DCPMU à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s).

II.2.2.5. *Isoproturon*

L'isoproturon n'est pas retrouvé de manière systématique dans les eaux de la Charente, mais en revanche il est retrouvé régulièrement en période hivernale comme le montre la figure 97. Aussi, ses fréquences de détection sont assez basses si on prend en compte l'ensemble des prélèvements (5 % en 2001 et 20 % en 2002), mais elles doublent si on ne considère qu'un tiers de l'année, de décembre à mars (11% en 2001 à 50 % en 2002). Les concentrations en isoproturon sont relativement faibles, elles plafonnent à 0,055 $\mu\text{g/l}$ à l'aval de la Charente, mais elles restent dans la gamme des valeurs retrouvées à l'amont. En 2002, comme pour le diuron, l'isoproturon a été retrouvé de manière plus fréquente (25 % de fréquence de détection) et avec des niveaux plus élevés (concentration maximale de 0,12 $\mu\text{g/l}$) dans les eaux de la Boutonne. Les possibles raisons de ces différences sont les mêmes que celles évoquées pour le diuron.

D'autre part, en 2002, deux produits de dégradation de l'isoproturon ont été également recherchés dans les échantillons d'eau du suivi aval. Il s'agit de l'IPPMU (IsoPropylPhényl-MéthylUrée) et de l'IPPU (IsoPropylPhényl-Urée). Aucun de ces deux métabolites n'a été retrouvé dans les eaux de la Charente ou de la Boutonne au cours du suivi aval 2002-2003.

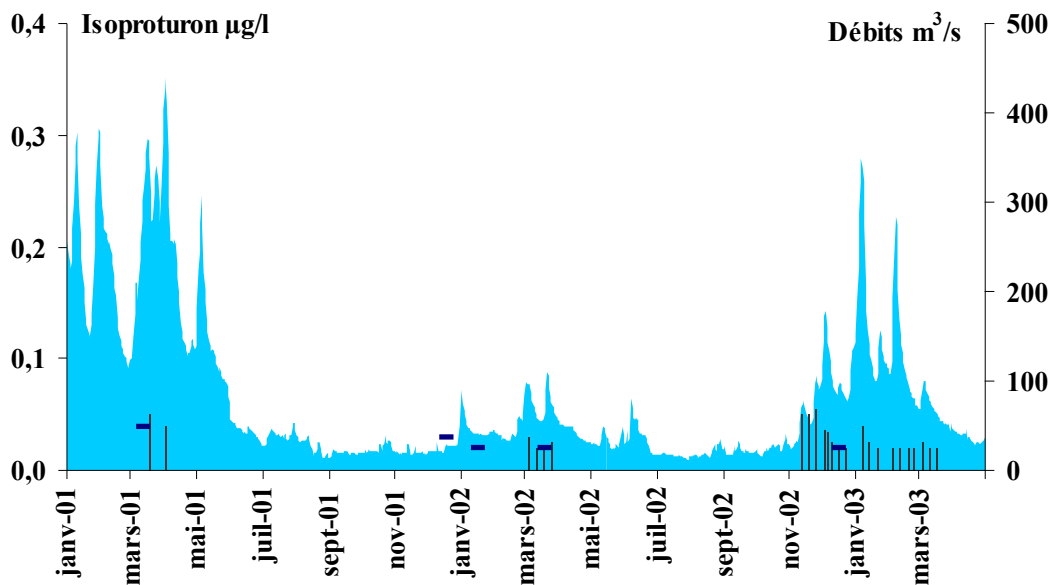


Figure 97 : Représentation graphique des teneurs en isoproturon au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s).
(les tirets noirs représentent les teneurs en isoproturon à Bourg sur Charente à la même période)

II.2.2.6. *Acétochlor*

En 2002, trois herbicides de la famille des chloro-acétanilides, l'alachlor, le métolachlor et l'acétochlor, ont également fait l'objet d'une recherche dans les eaux de la Charente et de la Boutonne. La recherche n'a pas été systématique mais elle a été localisée sur le premier semestre 2002, de janvier à septembre, durant lequel la période de traitements est réalisée (avril-juin). Ces herbicides sont généralement utilisés avec l'atrazine comme base à de nombreuses formulations commerciales pour les traitements sur maïs et tournesol. Il n'est donc pas étonnant de les retrouver comme l'atrazine aux périodes d'épandage de la fin du printemps. Sur les trois produits recherchés, un seul a toutefois été retrouvé dans nos échantillons, il s'agit de l'acétochlor. Il est retrouvé à des concentrations particulièrement élevées, comme le montre la figure 98. Celles-ci peuvent atteindre 0,63 $\mu\text{g/l}$ à St Savinien et 0,58 $\mu\text{g/l}$ sur la Boutonne. Les fréquences de détection de l'acétochlor sont de l'ordre de 30 %. Une recherche systématique sur une période plus importante est toutefois nécessaire afin de préciser la saisonnalité de ces apports. D'après les travaux de Rebich, réalisés sur la bassin versant du Mississipi, il semble que les produits de dégradation des chloro-acétanilides se retrouvent aussi fréquemment que les métabolites de l'atrazine dans les eaux, et à des concentrations parfois aussi importantes (Rebich *et al*, 2003). ***La recherche régulière de chloro-acétanilides pour la première fois dans les eaux de la Charente en 2002 a révélé la présence d'acétochlor à des concentrations importantes. Il est donc probable que des produits de dégradation de cet herbicide soient aussi présents à des concentrations également importantes dans les eaux, sans que nous ayons pu les doser à ce moment là. La recherche de ces métabolites devrait donc être une priorité dans l'avenir.***

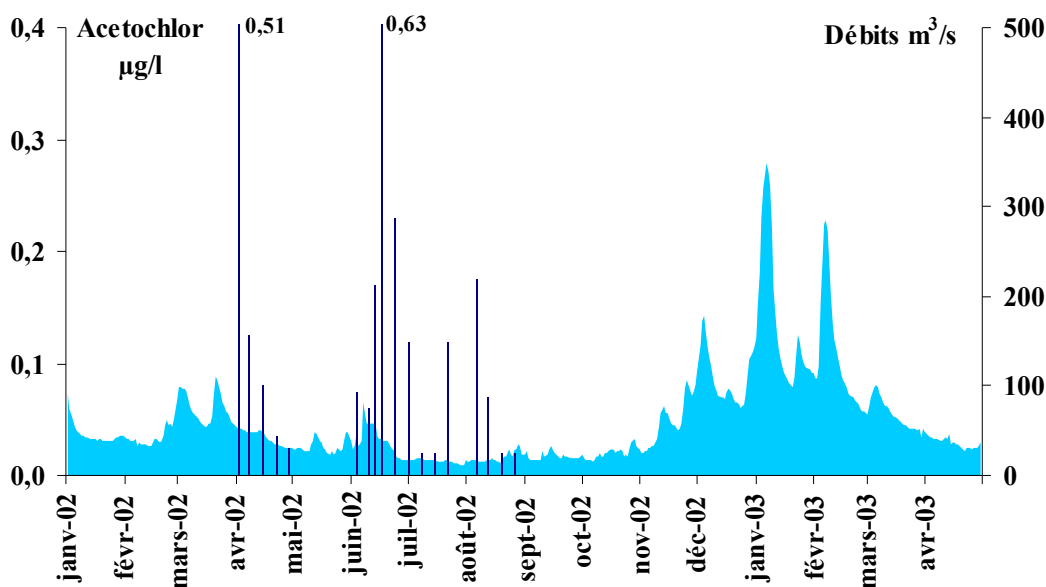


Figure 98 : Représentation graphique des teneurs en acétochlor à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m^3/s).

II.3. Etude des flux bruts de sels nutritifs et d'herbicides apportés par la Charente

Pourquoi l'étude des flux est-elle nécessaire ?

L'eutrophisation du milieu marin est due aux apports d'azote et de phosphore, dont l'essentiel des tonnages est véhiculé par les fleuves. De même, la présence d'herbicides dans les eaux littorales peut être liée aux activités nautiques et de navigation (peintures anti-fouling) mais là encore, l'essentiel des tonnages provient des bassins versants et est véhiculée par les fleuves. Il est donc primordial de connaître les quantités et leur évolution, car cela va permettre d'évaluer l'étendue du problème (éventuel), de discriminer l'origine des apports et donc de partager les responsabilités (agriculture, industrie, zones urbaines...).

L'étude des flux bruts (ou flux à l'estuaire) est véritablement primordiale car elle va fournir une vision réaliste de l'essentiel des apports du bassin versant à la zone littorale. De plus, elle permet d'effectuer des comparaisons du niveau de contamination entre différents cours d'eau, et donc d'évaluer la contribution de chacun à la charge totale au milieu côtier. Les flux bruts permettent ainsi de mieux cibler les zones sensibles, et notamment vis à vis du milieu marin côtier, les zones prioritaires sur lesquelles il faut travailler pour améliorer les apports. A terme cela permettra de savoir si les politiques de réduction des apports mises en place sont efficaces.

II.3.1. Débits aval et correction utilisée pour le calcul des flux

Afin d'obtenir des flux aval réalistes, il convient d'avoir des débits représentatifs de la Charente au niveau des points aval où les prélèvements d'eau ont été réalisés. Au cours des années 2001 et 2002, les débits de la Charente n'étaient disponibles qu'en quatre points amont, Jarnac (Charente), St Jean d'Angély (Boutonne), Salles d'Angles (Né) et St Seurin de Palenne (Seugne) (cf tableau 15). Ce n'est qu'en 2003 qu'ils ont été disponibles simultanément aux points amont et aux points aval (St Savinien sur la Charente et les écluses de Carillon sur la Boutonne). Nous avons donc mis à profit cela en effectuant a posteriori une correction des débits pour les années 2001 et 2002. Cette opération nous a permis de corriger les flux de l'erreur induite par l'écart entre la prise de mesure hydrométrique (amont) et le prélèvement (aval). Les relations entre les débits amont et aval d'un fleuve comme la Charente sont complexes. Le bassin versant est si vaste que de nombreux facteurs en amont (notamment l'hétérogénéité de la pluviométrie, des réserves en eau des sols, ou les relations eaux souterraines/eaux superficielles...) peuvent influencer le débit aval sans pour autant jouer sur toutes les stations amont en même temps. De plus, les temps de transit des masses d'eau sont différents en fonction des débits ce qui entraîne des retards dans les extremum de crue ou d'étiage qu'il est difficile de prévoir avec un simple modèle linéaire. Autrement dit, les relations amont-aval sont véritablement complexes si on souhaite les simuler à un pas de temps journalier. Or pour la réalisation des bilans mensuels et annuels, une correction mensuelle des volumes d'eau passés est amplement suffisante. Pour cela, une relation linéaire a été mise en évidence entre les volumes d'eau mensuels passés à

l'aval (à St Savinien) et à l'amont (somme des débits de Jarnac, Salles d'Angle et St Seurin de Palennes) de la Charente au cours de l'année 2003 (figure 99). De la même façon, une relation linéaire a pu être dégagée pour la Boutonne entre les volumes d'eau mensuels au point aval (écluses de Carillon) et ceux passés au point amont (St Jean d'Angély) pour l'année 2003 (figure 100). Enfin, une troisième relation linéaire a été mise en évidence entre la somme des débits amont de la Charente et de la Boutonne et la somme des débits aval de ces deux fleuves. Il est alors possible de retrouver les volumes d'eau mensuels aval par rapport aux volumes d'eau amont, connus pour 2001 et 2002. Concrètement, l'évaluation des flux mensuels d'herbicides et de nutriments est réalisée grâce à la méthode de Walling et Webb (1985) (cf chapitre II). Ils sont d'abord calculés à partir des débits journaliers disponibles (c'est-à-dire la somme des débits des différentes stations amont), puis corrigés proportionnellement par rapport à l'écart entre les volumes d'eau mensuels amont et aval. Une fois cette correction réalisée pour chacun des mois, la somme des flux mensuels ainsi corrigés fournira le flux brut annuel.

Sans correction, les flux aval auraient été sous-estimés, car même la somme des débits des quatre stations amont ne permet pas d'obtenir une valeur équivalente à celle des débits avals. Pour preuve, la pente des deux droites ci-dessous (figures 99 et 100) est différente de 1. Cette méthode de correction n'est cependant pas parfaite, en effet, elle est basée sur une comparaison entre les relations débits amont et débits aval de la Charente pour la seule année 2003, ce qui peut sembler relativement limité compte tenu de la complexité des échanges hydriques amont/aval. Toutefois, 2003 a été une année riche en événements hydrologiques variés, et c'est là notre chance car cela lui confère de ce fait une représentativité plus importante par rapports aux autres années. Des crues importantes du début d'année (débit atteignant 290 m³/s) à l'étiage sévère de la fin d'été (débit oscillant entre 9 et 15 m³/s), en passant par des niveaux d'eau intermédiaires (crue de décembre 2003 de 135 m³/s) les événements hydrologiques de l'année 2003 ont véritablement couvert une gamme importante de situations qui rendent les régressions d'autant plus représentatives.

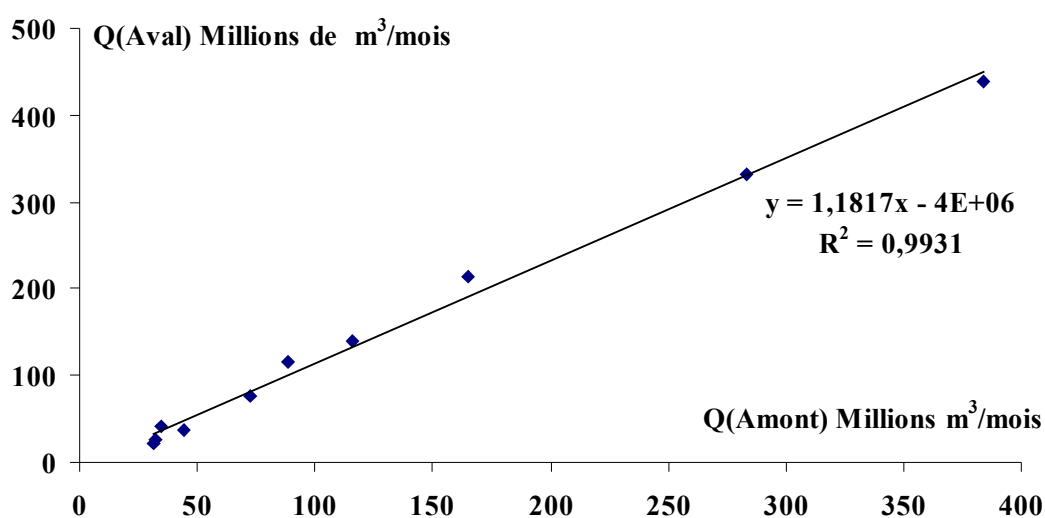


Figure 99 : Relation entre les volumes d'eau mensuels passés à St Savinien (Charente aval) et la somme des volumes d'eau mensuels passés à Jarnac, St Seurin de Palenne et Salles d'Angles (Charente amont) au cours de l'année 2003.

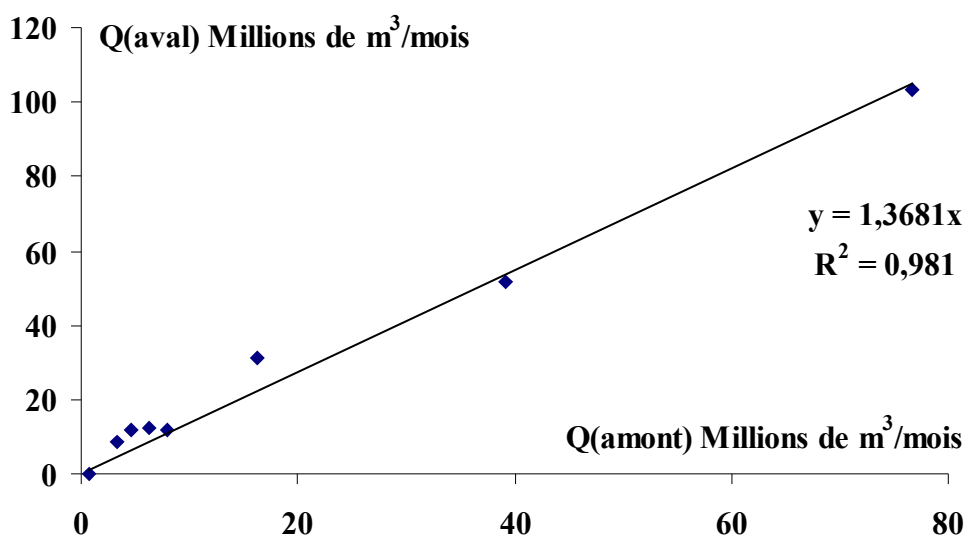


Figure 100 : Relation entre les volumes d'eau mensuels passés aux écluses de Carillon (Boutonne aval) et à St Jean d'Angély (Boutonne amont), au cours de l'année 2003.

II.3.2. Flux bruts d'éléments nutritifs apportés par la Charente

Le tableau 16 ci-dessous résume le bilan des flux de sels nutritifs, d'azote organique et de phosphore total apportés par la Charente jusqu'à son estuaire au cours des deux années de suivi aval.

II.3.2.1. Part des différentes formes de l'azote et du phosphore dans les flux annuels

De la même façon que pour les données amont, les flux d'azote nitrique représentent toujours à l'aval, la part la plus importante des flux d'azote, avec 92 % des flux d'azote en 2001 et 90% en 2002. L'azote organique est la forme qui est ensuite la plus représentée avec 6,5 % des flux d'azote en 2001 et 8 % en 2002. Enfin, l'azote ammoniacal compte pour environ 1 % des flux annuels et l'azote nitreux pour moins de 1 %. La part prépondérante de l'azote nitrique et l'importance des apports au niveau quantitatif (de 8'000 tonnes en 2002 à 22'000 tonnes d'azote nitrique en 2001) soulignent l'emprise agricole forte du bassin versant de la Charente.

(tonnes)	$N-NO_3^-$	$N-NO_2^-$	$N-NH_4^+$	N_{org}	P_{total}	$P-PO_4^{3-}$
2002	8 007	42	103	701	134	64
<i>St Savinien</i>	6 731	37	95	585	115	58
<i>Boutonne</i>	1 276	6	8	116	19	6
2001	22 065	99	291	1 554		91

Tableau 16 : Bilan des flux bruts d'éléments nutritifs, d'azote organique et de phosphore total apportés par la Charente jusqu'à son estuaire au cours des années 2001 et 2002 (en tonnes). (NB : P_{total} non dosé en 2001)

Les orthophosphates représentent 48 % des flux de phosphore en 2002. De manière générale, d'amont en aval, les flux de phosphore sont relativement faibles sur la Charente, avec seulement 134 tonnes apportées à l'aval en 2002 et sans doute moins de 200 tonnes en 2001 (si le rapport orthophosphates/phosphore total de 2001 est le même qu'en 2002). Sur la base des données de 2002, le rapport N/P de la Charente aval est de 66. Cette valeur élevée confirme l'origine purement agricole des éléments nutritifs. En effet, un tel déséquilibre entre azote et phosphore dans les eaux est caractéristique de l'usage courant d'engrais azotés sur le bassin versant et d'apports domestiques réduits. Le caractère rural dispersé du bassin versant de la Charente, et sa dominance de grandes cultures sont donc particulièrement bien reflétés par les quantités d'éléments nutritifs qui transitent par les eaux du fleuve.

En 2002, les flux d'azote nitrique sur la Boutonne ont représenté, comme sur la Charente, la part prépondérante des flux d'azote (soit 91%). Toutefois, les eaux de la Boutonne sont nettement plus chargées en azote nitrique que celles de la Charente, en effet, elles apportent plus de 8 g d' $N-NO_3^-/m^3$ alors que sur la même période la Charente (à St Savinien) n'apporte que 5 g/ m^3 . A l'inverse la Boutonne est aussi nettement moins chargée en azote ammoniacal et en orthophosphate. Elle apporte respectivement 50 mg d' $N-NH_4^+/m^3$ et 35 mg de $P-PO_4^{3-}/m^3$ alors que la Charente à St Savinien en transporte respectivement 75 et 47. Si on normalise par rapport aux volumes d'eau passés, la Boutonne apporte proportionnellement plus de nitrates que la Charente et moins d'ammonium et de phosphates. La pression agricole sur son bassin versant est donc encore plus marquée que sur celui de la Charente, ce qui est confirmé par un rapport N/P d'une valeur de 73, également plus élevé que pour la Charente.

II.3.2.2. Comparaison entre les flux avals 2001 et 2002

De manière générale et comme pour les flux amont, on note une nette augmentation des flux d'éléments nutritifs de 2001 à 2002. Cette tendance est à relier au comportement hydrologique différent du fleuve entre ces deux années. En effet, les débits de l'année 2001 ont été 2,4 fois plus importants que ceux de l'année 2002. Or on sait que les nitrates sont reliés linéairement aux débits. Il n'est donc pas étonnant de constater une augmentation quasi-proportionnelle des flux pour l'ensemble des formes de l'azote. Les flux de nitrates, nitrites, ammonium et azote organique ont augmenté respectivement d'un facteur 2,8, 2,3, 2,8 et 2,2 de 2001 à 2002. Dans le même temps, les orthophosphates n'ont augmenté que d'un facteur 1,4. Comme nous l'avons expliqué précédemment, les flux de phosphates dépendent peu de la pluviométrie et

donc peu de l'hydrologie, c'est pourquoi leur augmentation n'est pas aussi marquée que pour l'azote. ***L'année 2002 correspond à l'une des années les plus sèches depuis dix ans et 2001 à l'une des années les plus humides depuis dix ans sur la Charente. Aussi, peut-on considérer les flux bruts calculés durant ces deux années comme des valeurs proches des flux maximum et minimum pour la Charente.***

II.3.2.3. Comparaison des bilans en sels nutritifs de la Charente et d'autres fleuves Français

Les données recueillies et traitées par l'IFEN (Institut Français de l'Environnement) concernant les bilans moyens en azote et en phosphore des grands fleuves français entre 1992 et 2002 (IFEN, 2002), constituent un premier élément de comparaison qui permettra de mieux caractériser le niveau d'enrichissement en azote et en phosphore de la Charente. Une synthèse des bilans de l'IFEN et des flux de la Charente acquis lors du suivi aval 2001-2002 est présentée dans le tableau 17.

Par rapport aux grands fleuves français (Seine, Loire, Gironde, Rhône et Rhin), les apports en azote et en phosphore de la Charente sont quantitativement faibles. La démesure des bassins versants de ces grands fleuves et leurs débits moyens largement supérieurs à ceux de la Charente (environ 500 m³/s pour la Seine, 700 m³/s pour la Loire, 1000 à 1500 m³/s pour le Rhin et 1500 à 2000 m³/s pour le Rhône (Tronczynski *et al*, 1995; IFEN, 2002)) font que les quantités d'azote et de phosphore apportées sont respectivement d'un et deux ordres de grandeurs supérieurs à ceux de la Charente. Seules les rivières de la mer du Nord française apportent de manière groupée des quantités d'azote du même ordre de grandeur que celles de la Charente. Si l'on normalise les quantités d'azote nitrique apportées par hectare et par an pour les différents bassins versants, on note que la Charente se situe à un niveau élevé par rapport aux autres complexes fluviaux (entre 10 et 27 kg d'd'N-NO₃/ha/an), du même ordre de grandeur que celui des fleuves côtiers bretons (entre 13 et 33 kg d'd'N-NO₃/ha/an). Ces derniers montrent depuis plusieurs années un enrichissement excessif en azote, lié à un élevage porcin intensif sur leur bassin versant, et qui entraîne régulièrement des « marées vertes » sur le littoral Breton. Même si ces perturbations liées à l'eutrophisation des eaux côtières ne se produisent que rarement au niveau du bassin de Marennes-Oléron (principalement en raison du filtre biologique que constitue le cheptel important de coquillages en élevage dans le bassin), il reste que la Charente possède une charge nutritive du même ordre de grandeur que les fleuves Bretons, ce qui est loin d'être négligeable. Ces valeurs sont supérieures à celles des grands fleuves français, car généralement la part de surfaces agricoles sur leur bassin versant est moindre et celle des zones urbaines plus importante que sur le bassin versant de la Charente.

En effet, au niveau du phosphore, les flux de la Charente apparaissent véritablement limités, ce sont les plus bas que nous ayons pu trouver parmi nos exemples, d'ailleurs, si on les rapporte au nombre d'habitants, on obtient également des valeurs très basses (0,7 à 1 g de P/hab/jour), très éloignées des maxima retrouvés pour les fleuves languedociens (~ 9 g de P/hab/jour).

Les rapports N/P sur la Charente sont aussi les plus élevés parmi les exemples cités, ce qui prouve le déséquilibre trophique important de ses eaux et l'origine majoritairement agricole des flux d'azote et de phosphore.

En conclusion, la Charente possède des eaux particulièrement enrichies en azote et relativement pauvres en phosphore pour un cours d'eau de cette taille. Elle le doit à un bassin versant rural, faiblement urbanisé et à forte vocation agricole, où les grandes cultures dominent. Malgré une charge en nitrates importante, elle ne présente pas d'eutrophisation marquée. La principale raison est l'écoulement constant de ses eaux qui ne stagnent que rarement au cours de l'année (ce qui limite considérablement les prolifération algales) et l'autorise à charrier des niveaux importants de sels nutritifs sans avoir à subir les conséquences de l'eutrophisation. Au regard des apports des grands systèmes fluviaux français, les flux en azote et en phosphore de la Charente à la zone littorale sont faibles. En revanche, la proximité du bassin de Marennes-Oléron rendent ces apports particulièrement importants et véritablement indispensables à la survie de l'activité conchylicole sur le littoral Charentais.

	<i>N_{total}/an</i> tonnes	<i>P_{total}/an</i> tonnes	<i>N/P</i>	<i>N-NO₃⁻/ha/an</i> kg	<i>P/hab/j</i> g
<i>Charente (2001-02)</i>	9 000 à 24 000	134 à 210	> 66	10 à 27	0,7 à 1,1
<i>Seine</i>	129 000	10 100	13	11,6	1,9
<i>Loire</i>	128 000	15 600	8	8,3	
<i>Gironde</i>	75 300	15 600	5	8,1	6,4
<i>Rhône</i>	139 400	8 110	17	9,3	
<i>Rhin</i>		944			0,3
<i>Fleuves côtiers Bretagne Nord</i>			48	33	2,5
<i>Fleuves côtiers Bretagne Sud</i>			35 à 43	13,7 à 26,7	
<i>Rivières languedociennes</i>			3		8,8
<i>Riv. de mer du Nord Française</i>	7 680	500		23,5	3,1
<i>Normandie</i>			25	17,7	4,0

Tableau 17 : Comparaison des bilans en azote et en phosphore de différents fleuves ou groupes de fleuves (données IFEN recueillies sur la période 1992-2002)(IFEN, 2002), avec les bilans aval obtenus sur la Charente en 2001 et 2002.

II.3.2.4. Importance des flux d'azote et de phosphore de la Charente vis à vis des activités littorales

Le bassin de Marennes-Oléron, premier bassin conchylicole français avec son cheptel de près de 130 000 tonnes de coquillages filtreurs, constitue un véritable puit biologique d'azote et de phosphore au débouché de la Charente. Les huîtres filtrent en trois jours l'ensemble du volume du bassin quand le temps de résidence des eaux est de 6 à 9 jours (Laboratoire central d'hydraulique de France, 1975) et il a été montré que les coquillages exploitent largement la ressource trophique de l'écosystème (Héral, 1989). Si l'assimilation biologique des éléments nutritifs par les coquillages filtreurs en élevage contribue à la limitation de l'eutrophisation du littoral charentais,

elle constitue aussi une demande trophique permanente à laquelle il est impératif de répondre sous peine d'entraîner des limitations de la productivité du bassin, particulièrement dans la partie sud du bassin, à la fois la plus éloignée des apports de la Charente et la plus chargée en terme de biomasse de coquillages en élevage (145 kg/10³ m³ au nord contre 360 kg/10³ m³ au sud)(Soletchnik *et al*, 1998; Soletchnik *et al*, 1999). En plus de cela, depuis une trentaine d'année, l'exploitation conchylicole est en augmentation et donc la biomasse filtrante ne cesse de croître (Héral *et al*, 1984). Les quantités d'éléments nutritifs apportées au bassin doivent donc au minimum être stables sous peine de limiter sa productivité. Les apports de la Charente constituent donc la principale source d'éléments nutritifs au bassin ce qui lui confère une importance majeure vis à vis de la pérennité de l'activité conchylicole (Ravail-Legrand, 1993). Or, si l'azote constituait le facteur limitant de la production primaire dans le bassin il y a une dizaine d'année (Ravail-Legrand, 1993), l'étude des tendances saisonnières en sels nutritifs de 1978 à 1995 effectuée par Soletchnik (1998) indique qu'en raison de l'augmentation des niveaux d'azote, le déficit en azote aura tendance à devenir moins fréquent. D'après nos résultats, il semble que de 1992 à 2002, les niveaux d'azote apportés par la Charente se sont stabilisés alors que dans le même temps les quantités de phosphore apportées diminuent d'année en année (cf résultats décrits sur la figure 65). Lors de ses expérimentations d'octobre 1985, Ravail-Legrand décrivait des teneurs en amont de Rochefort de l'ordre de 270 à 300 µM de nitrates et de 6,8 à 7,8 µM de phosphates, alors qu'entre 2001 et 2003 nous avons obtenu à l'aval de la Charente (légèrement en amont par rapport au point d'échantillonnage de cet auteur), des teneurs comprises entre 210 et 484 µM de nitrates et comprises entre 1,1 et 3,8 µM de phosphates. Autrement dit, les valeurs de 1985 pour les nitrates sont effectivement dans la gamme des valeurs retrouvées au cours de ces trois dernières années à l'aval de la Charente, en revanche pour les phosphates les valeurs de 1985 (prises en amont de Rochefort, donc non influencées par cette agglomération) sont deux fois plus importantes que les valeurs les plus élevées retrouvées au cours de ces trois dernières années. ***Le phosphore, en raison de la baisse de ces apports, peut ainsi devenir le facteur limitant pour la production primaire dans le bassin de Marennes-Oléron. Comme les quantités d'azote apportées n'indiquent pas de tendance particulière depuis quelques années, on peut donc en conclure que le nouveau seuil de limitation trophique sera plus bas que le précédent***, autrement dit, il y a une dizaine d'années, la limitation par l'azote indiquait que tout l'azote disponible était consommé alors que dorénavant, pour la même quantité d'azote présente et compte tenu du rapport de Redfield (N/P de 16/1), c'est le phosphore qui sera limitant et une partie de l'azote restera en phase dissoute sans pouvoir être assimilée.

Non seulement la biomasse filtrante augmente, mais les apports de phosphore par la Charente diminuent, c'est donc la production primaire qui va se réduire, ce qui a de grandes chances d'entraîner une limitation de la croissance des coquillages en élevage. A la vue de ces résultats, la limitation de la capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron semble donc bien réelle ce qui souligne l'importance des apports en éléments nutritifs par la Charente. Ces apports sont vitaux pour l'équilibre de l'écosystème, notamment en période estivale. En effet, c'est une période où les huîtres sont particulièrement faibles car elles terminent leur phase de reproduction et doivent reconstituer leurs réserves, et c'est aussi à cette période que les taux de mortalité

estivale observés ont été les plus importants (Soletchnik *et al*, 1997; Soletchnik *et al*, 1999; Soletchnik *et al*, 2001). De nombreuses causes possibles ont d'ores et déjà été évoquées mais aucune n'explique seule ces épisodes de mortalité. De même, aucune relations synergiques, non linéaires, entre plusieurs de ces facteurs n'a pu être prouvée. A l'heure actuelle, on sait simplement que l'état de stress physiologique des huîtres au moment de la maturité sexuelle puis ensuite après la reproduction, a sans doute une influence sur ces mortalités (Soletchnik *et al*, 1999). De même, des températures élevées, ainsi que la limitation trophique du bassin en période estivale sont aussi considérés comme des paramètres aggravants mais pas comme les agents déclencheurs (Soletchnik *et al*, 1999). A ce stade, il nous paraît donc essentiel de mieux connaître les flux d'herbicides apportés par la Charente afin de préciser à l'avenir l'impact potentiel de ces micropolluants d'une part vis à vis de la ressource trophique du bassin de Marennes-Oléron, notamment en période où la demande trophique de la part des huîtres est importante, et d'autre part vis à vis des larves d'huîtres ou des individus adultes, en période de captage ou de stress physiologique important.

II.3.3. Flux bruts d'herbicides apportés par la Charente

Dans un premier temps, l'étude approfondie des données issues des dix années de suivi amont a permis de dégager des tendances pluriannuelles et saisonnières vis à vis des quantités d'herbicides apportées par la Charente dans sa partie amont. Ces résultats ne donnent toutefois qu'un aperçu des apports réels de la Charente. Il convient maintenant de préciser les quantités globales d'herbicides apportées par ce fleuve, grâce au suivi plus fin réalisé à l'aval sur deux ans. Les résultats de l'estimation des flux bruts sont donc présentés ci-dessous.

II.3.3.1. Comparaison des flux 2001 & 2002

Le bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente au cours de l'année 2001 est présenté sur la figure 101, et respectivement, celui de l'année 2002 est présenté sur la figure 102.

La Charente a transportée en 2001 plus de 1360 kg d'herbicides jusqu'à son estuaire, parmi lesquels on retrouve à la fois des matières actives et des métabolites. En 2002, ce sont près de 510 kg d'herbicides qui ont été apportés jusqu'à l'estuaire.

De la même manière que pour les flux d'éléments nutritifs, il apparaît une différence importante entre les flux annuels de pesticides de 2001 et 2002. Cette différence trouve une fois de plus son origine dans le comportement hydrologique tout à fait particulier et antagoniste de ces deux années. 2001 peut être considérée comme une année haute en terme de débits et 2002 comme une année basse. Les volumes d'eau passés sont en effet 2,4 fois plus importants en 2001 qu'en 2002, et on retrouve en quelque sorte cette différence au niveau des apports en pesticides à savoir que 2001 apporte environ 2,7 fois plus d'herbicides que 2002. Cette relative concordance entre le niveau de variation des flux annuels d'herbicides et des débits annuels est due à leur dépendance commune vis à vis de la pluviométrie et du niveau de saturation des sols. Le faible niveau de saturation des sols de l'année 2002 n'a pas permis aux pluies de venir

grossir les débits de la Charente et de la même façon, ces pluies n'ont pu entraîner que ponctuellement des flux d'herbicides.

Au niveau qualitatif, les métabolites constituent une part importante des flux d'herbicides apportés par la Charente chaque année, et cela indépendamment de l'hydrologie de l'année suivie. En effet, en 2001, la part des métabolites a atteint 45 % de la charge totale en herbicides et en 2002, cette même part a atteint 40 %. Il faut toutefois noter qu'entre 2001 et 2002, douze nouvelles matières actives et quatre produits de dégradation ont été recherchés en plus des treize précédents produits. Sur l'ensemble de ces nouvelles molécules, seule une matière active et deux métabolites ont été retrouvés en plus des molécules de l'année 2001. Il s'agit de l'acétochlor, de la DCPMU et de la DCPU. Si on enlève les flux de ces trois nouveaux produits dans le bilan de 2002, on peut alors comparer les deux années sur un panel d'herbicides similaire. On retrouve en 2002 une proportion de métabolites de 44 % par rapport aux flux totaux, ce qui est encore plus proche de la valeur de 2001. Indépendamment de l'hydrologie de l'année (2001 et 2002 possèdent en effet des caractéristiques bien différentes à ce niveau), la proportion de produits de dégradation apportés chaque année par la Charente semble proche de 45 %, ce qui est très important. Il est donc primordial, lorsqu'on s'intéresse à ces matières actives d'herbicides, de suivre aussi leurs métabolites car ils peuvent être présents dans les eaux, parfois en plus grande quantité. C'est en effet le cas de la DEA, qui arrive en première position des produits apportés par la Charente à la fois en 2001 (320 kg) et en 2002 (120 kg). La toxicité de ce métabolite de l'atrazine a d'ailleurs été évaluée par Belfroid *et al* (1998) comme étant aussi importante que celle de son produit parent, ce qui n'est pas le cas pour tous les métabolites. Certains perdant leur capacité phyto-toxique en se dégradant. Après la DEA, on retrouve l'atrazine parmi les molécules dont les flux sont les plus importants, avec 195 kg en 2001 et 93 kg apportés en 2002. On retrouve aussi un autre produit qui est souvent utilisé conjointement avec l'atrazine sur le maïs et le tournesol, l'acétochlor, qui arrive en quatrième position avec 56 kg en 2002. Cela prouve l'utilisation importante de ces produits sur le bassin versant de la Charente et sans doute aussi l'influence de l'irrigation comme pratique facilitant le transfert des produits phytosanitaires des sols au cours d'eau. En effet 83 % des parcelles irriguées sur le bassin versant de la Charente sont des parcelles de maïs et il a été montré que la surface de terres irriguées ne cessait d'augmenter depuis 1980 sur ce bassin versant (hydro-m, 2002).

En 2001, la terbuthylazine est arrivée au second rang du bilan des flux d'herbicides apportés par la Charente avec 212 kg. C'est un produit qui comme l'atrazine est retrouvé toute l'année, mais qui est utilisé sur la vigne, notamment autour de Cognac. La principale raison de ce flux important est une averse qui a eu lieu au début du mois de mai 2001 (environ 30 mm d'eau sont tombés en deux jours à un moment où le niveau d'eau des sols était à son maximum) et qui a entraîné une crue importante de la Charente. Cette pluie est tombée en pleine période d'épandage de la terbuthylazine et du diuron, et cela a donc entraîné des flux importants pour ces deux matières actives. Pour preuve les flux mensuels les plus importants, toutes matières actives confondues, sur les deux années de suivi sont les flux du mois de mai 2001 pour la terbuthylazine (avec 110 kg, soit plus de la moitié du flux annuel de terbuthylazine apportée en un seul mois)(figure 103). De même pour le diuron, que l'on retrouve à la quatrième place

en 2001 et à la troisième en 2002. Il est à l'origine du second flux mensuel le plus important avec 95 kg de diuron apportés par la Charente en mai 2001 également (figure 103).

Il n'est pas aisé de comparer deux années si différentes à tous points de vue, notamment en terme de flux, aussi peut-on normaliser chaque quantité par la quantité globale retrouvée (sur la base des herbicides recherchés au cours des deux années) afin de comparer l'évolution de chaque produit par rapport au flux global, de 2001 à 2002. Il apparaît qu'entre ces deux années, la proportion des flux de DEA, d'atrazine, de diuron et d'isoproturon a augmenté respectivement de 5, 7, 1 et 4 %, alors que dans le même temps, la part de terbuthylazine, de DET, de simazine et DIA a reculée (respectivement de -7, -4, -5 et -1%). La poursuite de l'acquisition des données au cours des années 2003 et 2004 devrait permettre de préciser ces premières constatations et d'en tirer de véritables tendances concernant l'évolution des exportations d'herbicides par la Charente. En 2002, notons aussi que les deux métabolites du diuron, la DCPMU et la DCPU ont fait leur apparition parmi les composés exportés par la Charente, à des niveaux toutefois faibles (10 et 0,1 kg) mais qui laissent penser que leur présence peut-être bien plus importante lorsque, comme en 2001, les quantités de diuron retrouvées sont également plus importantes.

Compte tenu du caractère anthropique des produits phytosanitaires et de leur dangerosité, ce premier bilan des apports en herbicides réalisé sur la Charente est quoi qu'il arrive « trop important ». Il est vrai que 2002 aura apporté quantitativement moins d'herbicides que 2001, mais où se situent les limites à ne pas dépasser ? Cela reste encore un vaste sujet d'étude, sur lequel toxicologues et écotoxicologues se penchent depuis plusieurs années. Tellement de facteurs interagissent simultanément sur un écosystème qu'il est difficile de tirer des conclusions à propos de l'effet de tel ou tel contaminant pris séparément. C'est pour cette raison que des approches holistiques, qui considèrent de manière globale l'ensemble des pressions qui pèsent sur un écosystème pour en expliquer certaines perturbations, peuvent nous aider à avancer dans la compréhension, la préservation et la restauration de l'équilibre de notre environnement.

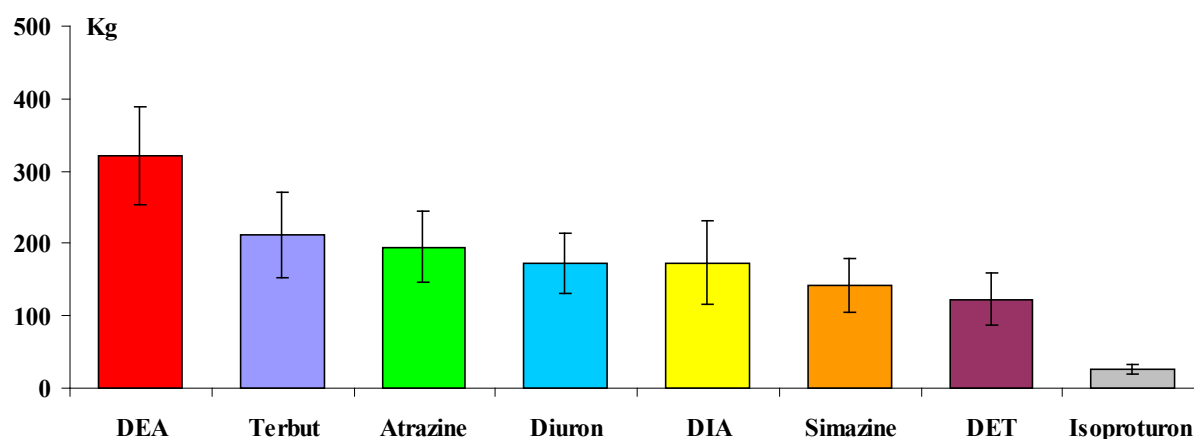


Figure 101 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente au cours de l'année 2001 (Flux Charente + Boutonne).

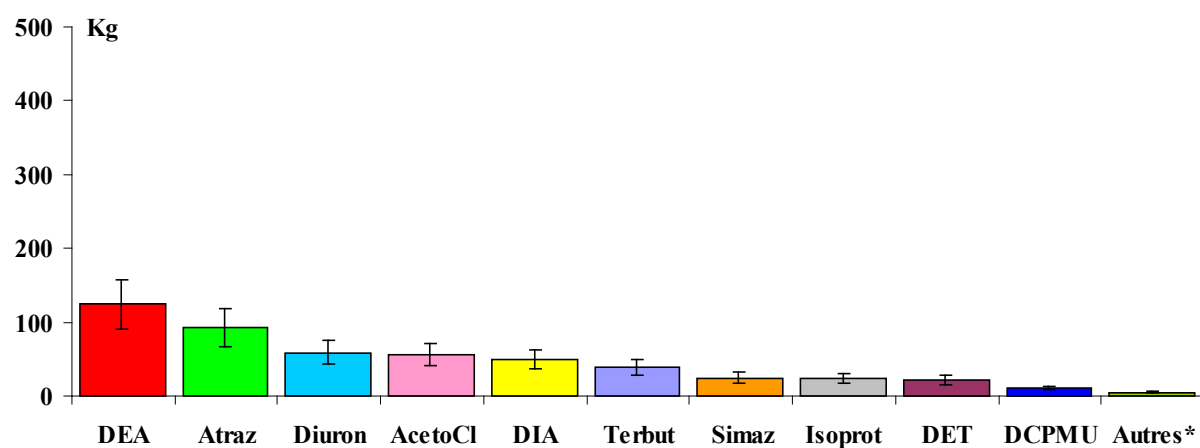


Figure 102 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente au cours de l'année 2002 (Flux Charente + Boutonne).
 (*Autres : chlortoluron, linuron et DCPU)

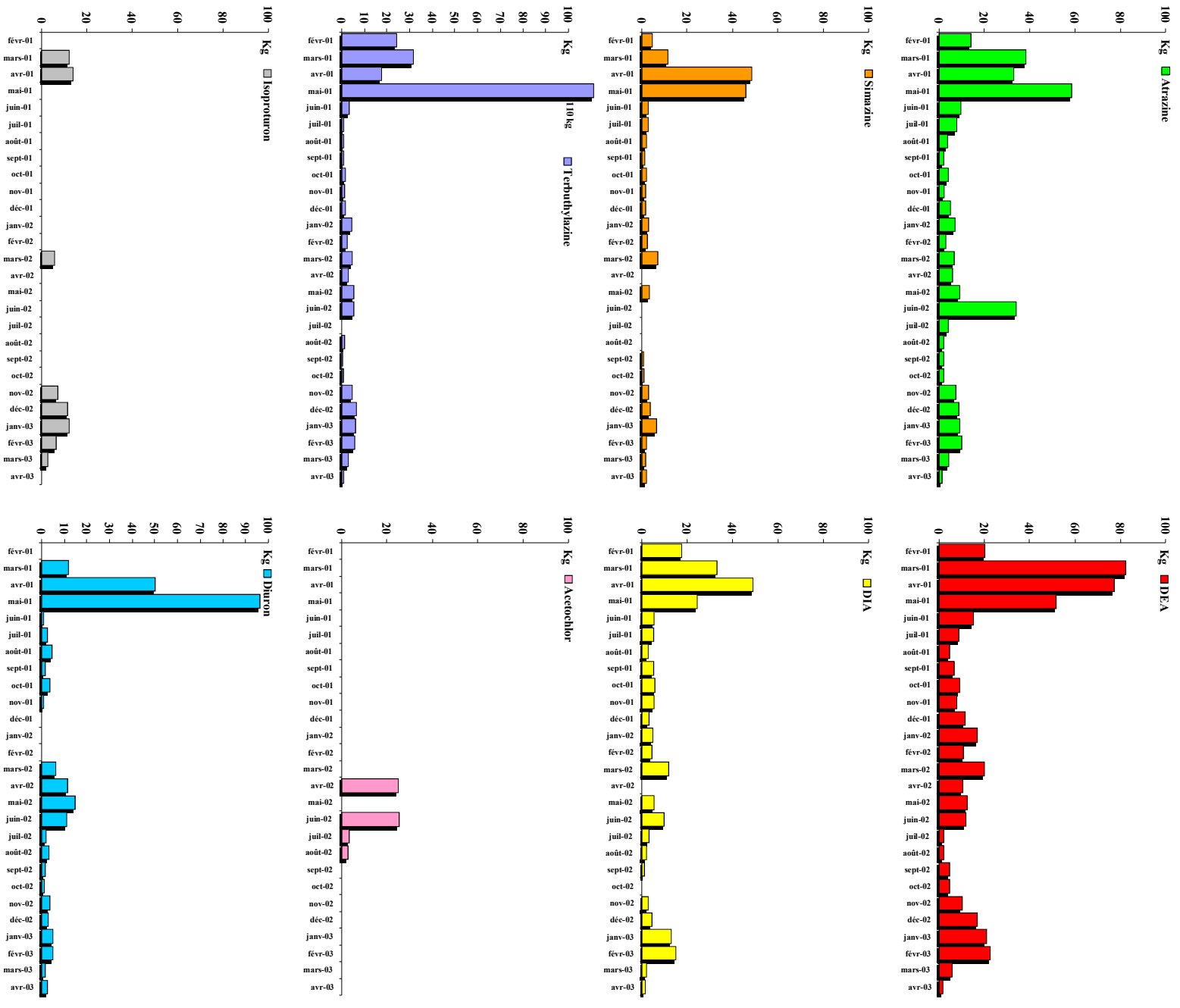


Figure 103 : Flux bruts mensuels de six matières actives (diuron, isoprotruron, acétochlor, terbutylazine, simazine et atrazine) et deux métabolites (DEA & DIA) apportés par la Charente de février 2001 à avril 2003 (flux de la Boutonne inclus).

II.3.3.2. Comparaison des flux 2002 de la Charente et de la Boutonne

Au cours de l'année 2002, nous avons suivi simultanément la Charente à St Savinien et son affluent le plus important, la Boutonne, au lieu dit : « les écluses de Carillon ». Nous pouvons donc établir une comparaison des flux apportés par chacun des deux cours d'eau. La figure 104 représente le bilan 2002 des apports de la Boutonne et la figure 105, celui de la Charente, à St Savinien. On remarque tout d'abord que les échelles de ces deux figures sont différentes. Les flux en provenance de la Charente sont en effet nettement supérieurs à ceux de la Boutonne (447 kg au total à St Savinien contre 60 kg pour la Boutonne). En 2002, les volumes d'eaux mensuels de la Charente ont été entre 4 et 800 fois plus élevés que ceux de la Boutonne. Sur la même période, le facteur de concentration en herbicide des eaux de la Boutonne par rapport à celles de la Charente a été de 0,2 à 25. On peut donc en conclure que de manière générale, les eaux de la Boutonne ont tendance à diluer celles de la Charente vis à vis des concentrations en herbicides (pour les herbicides considérés dans cette étude), sauf en avril et mai où l'effet de dilution peut exceptionnellement, pour certains herbicides, être compensé par les plus fortes concentrations des eaux de la Boutonne. Par exemple en mai 2002, le niveau de diuron a été 25 fois plus important sur la Boutonne que sur la Charente, alors que dans le même temps les volumes d'eau n'étaient que vingt fois plus importants sur la Charente. A ce moment là, les concentrations en diuron de la Charente après son mélange avec la Boutonne ont été exceptionnellement plus importantes qu'en amont de sa confluence. De même en avril 2002, les niveaux d'atrazine ont été cinq fois plus importants sur la Boutonne que sur la Charente avec un écart des débits seulement six fois plus important pour la Charente. Ces exemples montrent que ponctuellement la Boutonne peut influencer de manière importante les concentrations de la Charente par un apport significatif d'herbicides. En 2002, de juin à octobre, en raison de la fermeture des écluses à l'aval afin de conserver un niveau d'eau minimum pour l'irrigation des cultures en amont, la Boutonne influence peu les flux aval. La part des flux d'herbicides en provenance de la Boutonne par rapport aux flux aval (Charente + Boutonne) varie à ce moment là de 0,2 à 2,4 %. Cette part passe de 8 à 20 % de novembre à mars, avec la reprise des écoulements et l'ouverture plus fréquente des écluses de Carillon. Puis entre avril et mai, elle atteint son maximum avec 22 à 23 % des flux d'herbicides totaux de la Charente aval (i-e Charente + Boutonne). C'est donc bien à ce moment là que l'influence de la Boutonne est la plus marquée en terme d'apports. Presque un quart des flux de la Charente aval provient alors de la Boutonne.

Au niveau qualitatif, on remarque que le diuron a été employé abondamment sur le bassin versant de la Boutonne puisqu'il finit en tête des flux d'herbicides. Ceci est assez surprenant lorsqu'on sait que le bassin versant de la Boutonne est principalement voué à la culture du maïs et du tournesol. Il compte peu de surfaces en vignes. Sur la Charente, en revanche, la vigne est cultivée de manière importante autour de Cognac et jusqu'à Saintes, toutefois, le diuron n'arrive qu'en 5^{ème} position vis à vis des flux avals. Ceci semble indiquer que la proximité des terres agricoles avec la rivière est également un facteur important dans le transfert des herbicides vers le cours d'eau. Après le diuron, on retrouve trois molécules qui tiennent les trois premières places

pour les flux à St Savinien. Il s'agit de la DEA, de l'atrazine et de l'acétochlor, qui cette fois sont véritablement caractéristiques de la culture du maïs et du tournesol sur les deux bassins versants. Même si ces bassins versants ne sont pas totalement semblables, l'origine agricole des apports en herbicides est dans les deux cas particulièrement bien marquée.

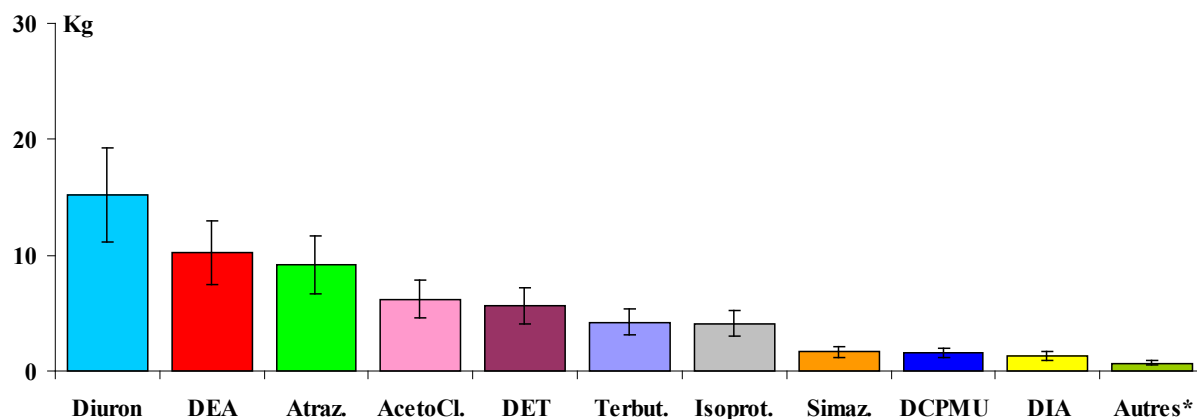


Figure 104 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Boutonne jusqu'à l'écluse de Carillon au cours de l'année 2002
(*Autres : chlortoluron et DCPU).

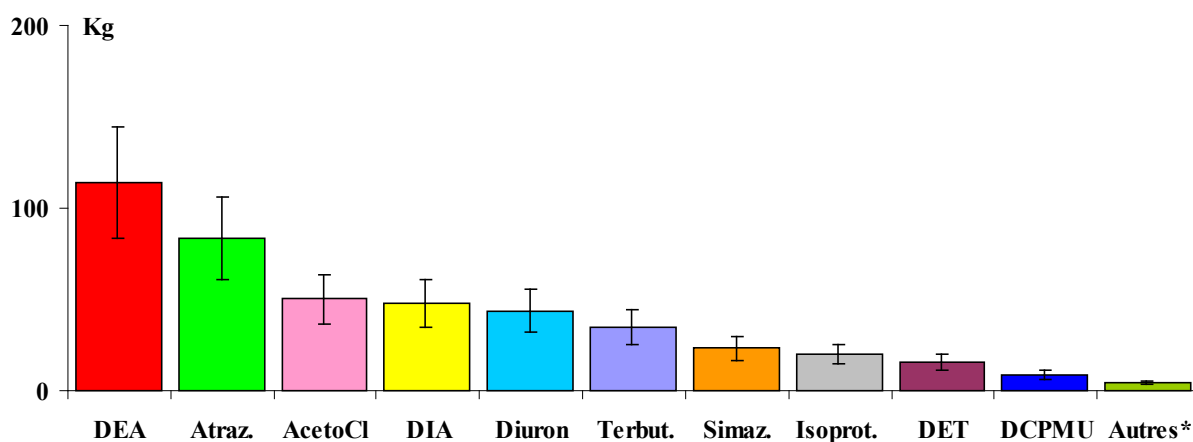


Figure 105 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente jusqu'à St Savinien au cours de l'année 2002
(*Autres : chlortoluron et linuron).

II.3.3.3. Comparaison des flux bruts de la Charente avec d'autres fleuves

Les comparaisons des apports en herbicides avec d'autres fleuves sont difficiles à réaliser tant les données sont rares concernant le suivi régulier de ce type de polluants à l'aval de grands bassins versants. De plus, la comparaison d'années différentes n'est pas aisée tant le régime hydrologique influence les apports. Et des changements dans

la législation et l'utilisation des produits phytosanitaires peuvent entrer en vigueur d'une année sur l'autre ce qui complique encore les comparaisons. Bien souvent les flux annuels sont évalués à partir d'un échantillonnage mensuel voire encore plus réduit ce qui limite la validité des résultats. Steen *et al* (2001) ont étudiée les flux bruts en herbicides apportés par la rivière Scheldt de 1995 à 1997, dans le même esprit que nous l'avons fait pour la Charente, aussi nous allons tenter une comparaison des deux fleuves. La méthode de calcul des flux utilise est également basée sur les travaux de Walling et Webb (1985). La Scheldt possède un bassin versant de 21'000 km² réparti sur trois pays. Principalement la Belgique (13'000 km²), mais aussi les Pays-Bas (1'000 km²) et la France (7'000 km²). Jusqu'à 25 % de sa SAU sur la partie belge de son bassin versant est utilisée pour la culture du maïs (alors que 13 % seulement l'est pour la Charente). Son bassin versant est donc deux fois plus important que celui de la Charente mais son débit moyen aval est seulement de 104 m³/s ce qui est légèrement plus élevé que celui de la Charente (évalué à 80 m³/s de 2001 à 2003). 18 prélèvements ont été réalisés à l'aval du fleuve en 1995 et 25 en 1996 afin d'évaluer les flux d'herbicides annuels. Les flux retrouvés à l'aval de la Scheldt sont systématiquement supérieurs à ceux de la Charente, par exemple pour l'atrazine, 600 et 800 kg sont apportées en 1995 et 1996. Pour la simazine les flux sont légèrement moins élevés, mais ce qui est plus surprenant, c'est que les flux de DEA sont bien inférieurs aux flux d'atrazine, avec respectivement 500 et 350 kg. Cela peut-être du aux conditions climatiques ou pédologiques sur ce bassin versant qui favorisent peut-être moins la dégradation que sur le bassin versant de la Charente. La concentration moyenne des eaux de la Scheldt en atrazine varie de 0,18 à 0,23 µg/l entre 1995 et 1996 ce qui est bien plus important que pour la Charente (0,05µg/l). En revanche pour la DEA, la concentration moyenne varie entre 0,1 et 0,15 µg/l, ce qui se rapproche plus des valeurs de la Charente pour laquelle le bruit de fond en DEA a été évalué à 0,1 µg/l. Si le taux d'exportation en atrazine du bassin versant de la Scheldt est supérieur à celui de la Charente (entre 280 et 380 mg d'atrazine/ha/an pour la Scheldt contre 100 à 200 mg/ha/an pour la Charente), en revanche pour la DEA, les deux bassins versants exportent des quantités du même ordre de grandeur (entre 125 et 350 mg de DEA/ha/an pour le bassin versant de la Charente et entre 160 et 240 mg/ha/an pour celui de la Scheldt). Les données de 1995-96 sur la Charente semblent indiquer des niveaux de concentrations supérieurs à ceux de 2001-2002 qui ont servis de comparaison avec la Scheldt, d'autre part, le bassin versant de la Scheldt est plus important que celui de la Charente et enfin la culture du maïs semble y être plus répandue (du moins en 1995-1996). Tout ceci peut expliquer pourquoi les flux de la Scheldt sont globalement plus importants que ceux de la Charente, mais cela ne minimise en rien l'importance de ces apports, surtout lorsqu'on sait que l'exutoire de la Charente se situe dans le premier bassin ostréicole français, le bassin de Marennes-Oléron.

III. SUIVI INTEGRE DE LA CHARENTE AVAL EN 2003

Ce chapitre présente les résultats du suivi aval de la Charente réalisé lors du premier semestre 2003 avec un échantillonnage intégré proportionnel aux volumes d'eau passés, et réalisé grâce à la station de prélèvement automatique et la station hydrométrique installées à St Savinien.

Après une brève présentation des résultats concernant les flux d'herbicides apportés lors de ce premier semestre 2003, une comparaison des différentes méthodologies utilisées (amont mensuelle, aval hebdomadaire et aval intégrée) sera réalisée sur des périodes de temps communes à chacune d'entre elles. Les avantages et les limites de chacune seront ensuite discutées. Leur pertinence en terme d'outil d'aide à la gestion (pour le suivi environnemental de la qualité de l'eau de la Charente) sera débattue à la fin de ce chapitre.

III.1. Résultats du suivi aval intégré réalisé en 2003

III.1.1. Rappels méthodologiques

Au cours du premier semestre 2003, 21 échantillons ont été prélevés à St Savinien grâce à la station de prélèvement automatique ainsi qu'au niveau des écluses de Carillon sur la Boutonne, grâce à une bouteille à prélèvement. Six échantillons composites ont également été prélevés lors d'une crue de la Charente à St Savinien, grâce au préleveur automatique de crue. Les débits ont été mesurés au niveau des points de prélèvement aval, c'est-à-dire à St Savinien sur la Charente et au niveau de l'écluse de Carillon sur la Boutonne. Ceci a pu être réalisé grâce à l'installation par la DIREN de deux stations de mesure hydrométrique du type « débitmètre à ultrasons » au niveau des points de prélèvement.

Les prélèvements à St Savinien ont donc été réalisés automatiquement en fonction des volumes passés, et un échantillon moyen hebdomadaire (ou intégré hebdomadaire) a été constitué grâce à l'accumulation de tous les prélèvements de la semaine. Ce dernier est prélevé dans une enceinte réfrigérée pour assurer sa conservation. De plus un second préleveur permet l'échantillonnage des crues, il se déclenche au-delà d'un débit seuil et prélève des échantillons en fonction des volumes passés. Sur la Boutonne, malgré la présence d'une station hydrométrique, il n'a pas été installé de station de prélèvement automatique, à la fois pour des raisons de coûts et parce que cet affluent de la Charente ne coule pas de manière continue toute l'année. Les prélèvements d'eau ponctuels se sont donc poursuivis à un pas de temps hebdomadaire comme en 2002.

III.1.2. Hydrologie de l'année 2003

Au niveau hydrologique, le début d'année 2003 s'est caractérisé par deux crues importantes au début de l'hiver, suite à des épisodes pluvieux d'intensité moyenne (respectivement 17 et 28 mm d'eau, cf figure 106). La première crue en janvier a atteint 260 m³/s et la seconde en février 230 m³/s. L'arrivée du printemps voit ensuite les débits se stabiliser à des niveaux moyens (51 m³/s en moyenne de mars à juillet) sans que surviennent de crues importantes (la plus marquante ayant culminé à 95 m³/s le 09/05/04). Des pluies modérées et des orages continuent à tomber mais à partir de

Mai, les prélèvements d'eau dans les nappes ainsi que l'évapotranspiration s'intensifient, ce qui conduit à une relative stabilité des débits de la Charente. Ces derniers commencent à diminuer dès le mois de juin, marquant l'approche de l'étiage estival. La pluie du 03/06/03 (33 mm) n'induit aucune hausse significative des niveaux d'eau de la Charente.

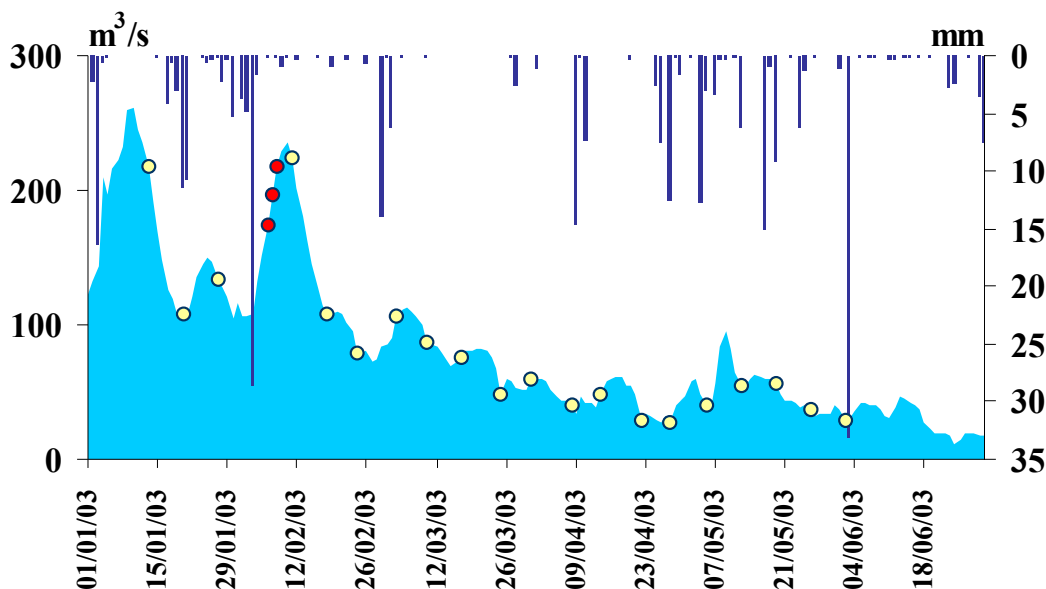


Figure 106 : Chronique des débits de la Charente à St Savinien (m^3/s) et de la pluviométrie à Saintes (mm) au cours du premier semestre 2003, et positionnement des prélèvements réalisés au cours de cette période

(NB : chaque marque blanche représente un prélèvement intégré représentatif de la semaine précédente ce point, et les trois marques rouges représentent des prélèvements composites effectués par le préleveur de crue).

III.1.3. Estimation des flux d'herbicides

Les résultats du suivi aval intégré indiquent que près de 340 kg d'herbicides ont été apportés par la Charente au cours des six premiers mois de l'année 2003. La répartition par molécules est représentée sur la figure 107. On retrouve dans l'ensemble les mêmes molécules que les années précédentes (sans l'acétochlor non dosé). Le classement des principales molécules apportées est presque identique à celui des années précédentes sauf que la DIA et la simazine sont respectivement passées devant l'atrazine et le diuron en terme de flux. La fin d'année 2003 devrait logiquement rétablir la hiérarchie retrouvée les années précédentes vis-à-vis de ces molécules, ceci malgré l'utilisation de « dernière minute » de l'atrazine et de la simazine, produits définitivement interdits d'usage en agriculture en septembre 2003. Comme métabolites du diuron, seule la DCPMU a été retrouvée cette année, de manière plus importante que précédemment. La DCPU n'a pas été retrouvée, ni aucuns des métabolites de l'isoproturon.

Enfin, constatation curieuse : au cours des six premiers mois de l'année 2003, la Charente a transportée quasiment autant d'herbicides qu'au cours de l'année 2002.

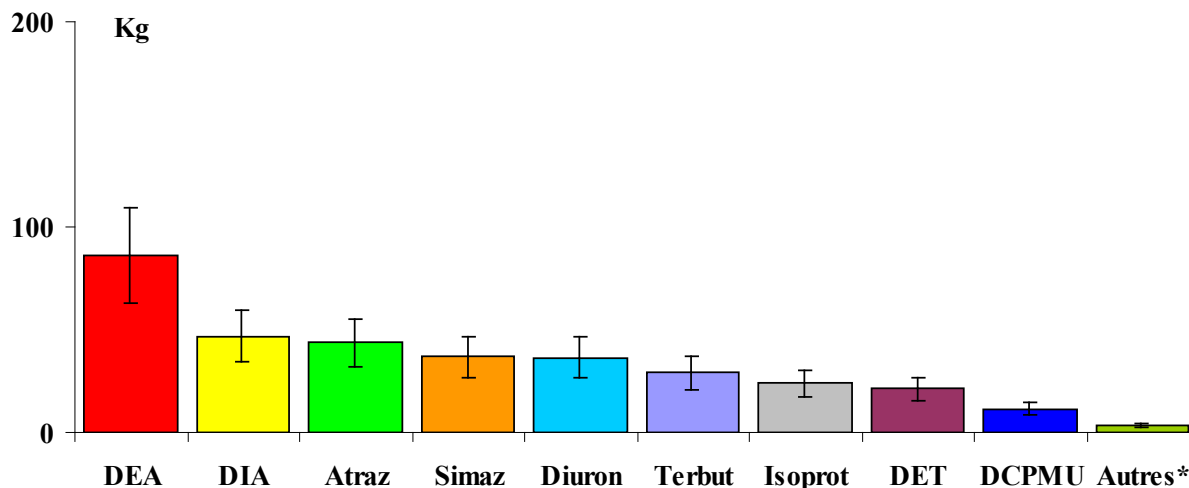


Figure 107 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente au cours du premier semestre 2003 (Flux Charente + Boutonne)*.
 (*Autres = somme des flux de chlortoluron et de linuron).

III.2. Comparaison des différentes méthodologies d'estimation des flux utilisées

III.2.1. Comparaison des méthodologies de prélèvements ponctuels mensuels (amont) et hebdomadaires (aval)

Même s'il est difficile de comparer des méthodologies de prélèvement basées sur des sites de prélèvement différents sur la Charente, il est toutefois intéressant de montrer quels sont les avantages et les inconvénients de chacune, par exemple sur la base d'un calcul de flux réalisé à la même période (2001-2002). Au cours de cette période nous calculerons les flux bruts d'herbicides apportés par la Charente avec les deux méthodes et nous apporterons ainsi un regard critique sur chacune d'entre elle :

- ✧ La première méthodologie appelée « Suivi Amont Corrigé », permet l'estimation des flux bruts à partir de prélèvements mensuels amont (par exemple à Bourg sur Charente) assortis d'un facteur de correction lié au pourcentage de bassin versant drainé[†]. C'est en effet le seul moyen dont nous disposons pour évaluer la différence entre les sites de prélèvements amont et aval.
- ✧ La seconde méthodologie permet l'estimation des flux bruts à partir de prélèvements aval hebdomadaires (par exemple à St Savinien), comme exposé dans la deuxième partie de ce chapitre. C'est le « Suivi Aval Hebdomadaire ».

Les résultats de cette comparaison sont présentés sur les figures 108 et 109 respectivement pour les flux 2001 et 2002. Des écarts importants apparaissent pour

* Données obtenues grâce au suivi intégré proportionnel aux volumes d'eau passés.

[†] Le pourcentage de bassin versant drainé par rapport à la surface totale du bassin versant de la Charente est de 36,8 % à Chalonnes, de 46,4 % à Bourg sur Charente, de 75,8 % à St Savinien et de 90 % au pont de la Cèpe (d'après la banque hydro de la DIREN).

certaines molécules, essentiellement en 2001. Le suivi aval hebdomadaire, qui allie une fréquence de prélèvement plus élevée à un site d'échantillonnage aval semble bien entendu le plus adapté pour estimer des flux bruts d'herbicides.

En effet, la correction réalisée sur le suivi amont par rapport à la surface de bassin versant drainé entraîne automatiquement une erreur due au fait que l'on ne tient compte ni de la différence de pratiques culturales sur l'ensemble du bassin versant, ni de l'hétérogénéité spatiale des précipitations, ni de la différence de nature des sols. Le facteur correctif utilisé revient à considérer que les flux amonts sont simplement proportionnels aux flux avals alors que les pratiques culturales des deux bassins versants sont différentes, ce qui entraîne des apports de nature différente, que la pluviométrie est variable, ce qui influence l'importance des apports, et que la géologie n'est pas forcément semblable, ce qui joue aussi sur la vitesse de transfert des contaminants. Si les activités sur le bassin versant étaient réparties de manière homogène, sur un sol homogène, l'erreur serait certainement minimisée, cependant ce n'est pas le cas sur le bassin versant de la Charente. Par exemple, le sous-bassin versant de la Boutonne est à dominance céréalière alors que la région de Cognac est à dominance viticole. L'application de facteurs correctifs molécule par molécule, en fonction de la différence de surface de bassin versant drainé utilisant l'herbicide en question (terbuthylazine, simazine et diuron sur la vigne, atrazine et acétochlor sur le maïs et le tournesol, et isoproturon notamment sur le blé...) pourrait être une première étape dans l'ajustement des flux avals par rapport aux données amont.

De plus, la méthodologie aval est incontestablement plus adaptée car elle permet d'éviter les erreurs comme celle que l'on peut observer pour le diuron en 2001 (avec un flux estimé de 1069 tonnes qui n'est qu'un artefact du à la méthode d'estimation des flux utilisée). L'explication de ce flux si élevé en diuron est la suivante : une concentration en diuron très importante a été retrouvée lors d'un prélèvement amont. Or, comme le suivi amont est réalisé à un pas de temps d'échantillonnage mensuel, les flux sont calculés sur la base d'une seule valeur de concentration par mois. Le flux du jour de prélèvement, surtout si la concentration et les débits sont importants, est représentatif de l'état des apports du jour même, mais il est de moins en moins représentatif au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce jour. Une erreur est donc introduite à chaque fois que l'on extrapole une concentration entre deux prélèvements et que l'on souhaite y rattacher un flux. Cette erreur a d'autant plus de chances d'être importante que les prélèvements sont espacés dans le temps et que le comportement hydrologique du fleuve ou la météorologie ne sont pas stabilisés entre deux prélèvements. En effet, les concentrations vont avoir plus de chances de varier au cours d'une crue ou après un événement pluvieux que lors d'un étiage en pleine période estivale. La concentration en diuron mesurée dans cet exemple (1,17 µg/l) l'a été lors d'une période de crue de la Charente, et il est certain qu'à la fois les débits et les teneurs ont évolué au cours des jours précédents et suivants cet échantillonnage. Or l'estimation des flux revient à considérer la même valeur de concentration sur une trentaine de jours. Dans ce cas, la méthode de Walling et Webb (1985) introduit une erreur importante en surestimant les apports. C'est une limite de la méthode qui avait déjà été décrite par ses auteurs (1985). Pour l'illustrer, on montre bien que la valeur absolue de l'écart entre les estimations amont et aval des flux est plus importante en 2001 qu'en 2002 (sans tenir compte du diuron, cet écart est de 220 kg en 2001 et de 75

kg en 2002). L'année 2002 a été une année sèche durant laquelle les débits de la Charente n'ont jamais varié de manière brutale (il n'y a pas eu de crues importantes contrairement au début de l'année 2001). L'échantillonnage mensuel a donc été plus représentatif de l'ensemble des flux pour cette année là plutôt que pour l'année 2001, durant laquelle d'importantes crues ont entraîné des variations importantes des concentrations en herbicides dans les eaux de la Charente. Les pics de concentration ont statistiquement moins de chance d'être échantillonnés lors d'un suivi mensuel par rapport à un suivi hebdomadaire. Pour cette raison, le suivi mensuel entraîne généralement une sous-estimation des flux, sauf justement quand le sommet d'un pic est prélevé auquel cas, on obtient une sur-estimation des flux.

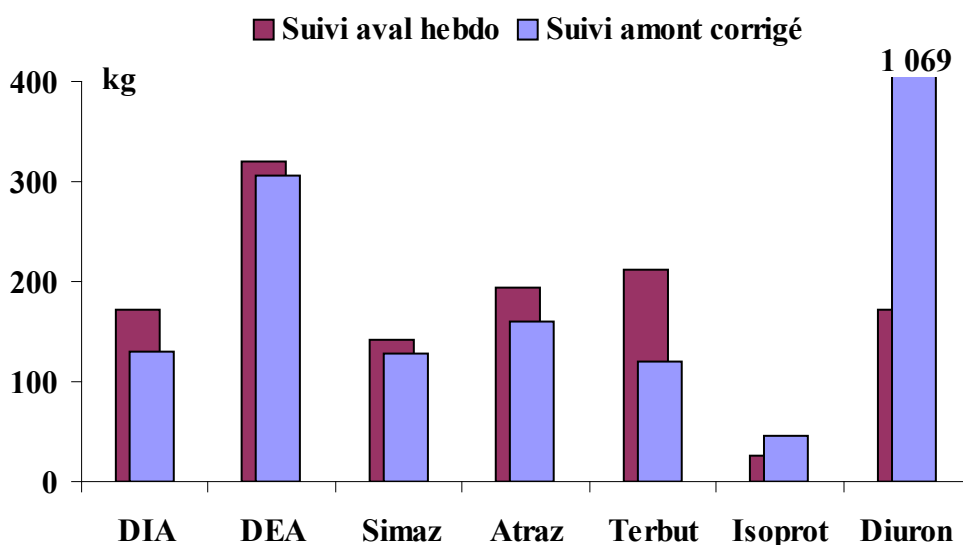


Figure 108 : Comparaison des flux avals 2001 calculés avec deux méthodologies d'estimation différentes.

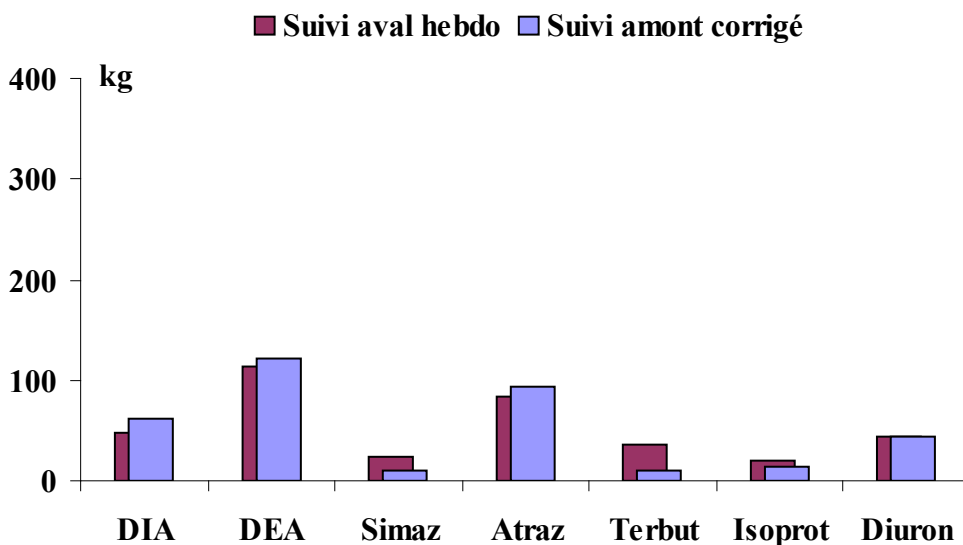


Figure 109 : Comparaison des flux avals 2002 calculés avec deux méthodologies d'estimation différentes.

En conclusion, en raison des deux limites énoncées ci-dessus, l'estimation des flux avals est bien plus fine lorsqu'elle est réalisée avec une méthodologie de prélèvement adaptée, où le prélèvement d'eau et la mesure des débits sont réalisés au même point, le plus en aval possible du cours d'eau échantillonné (sans empiéter sur l'estuaire), et où la périodicité de prélèvement est élevée. La méthodologie amont mensuelle ne devient utile que si sa mise en place est pérenne, car une durée importante du suivi permet de dégager des tendances pluriannuelles lourdes en masquant les effets d'évènements transitoires de courte fréquence. Un suivi aval longue durée reste encore la solution la plus adaptée à condition toutefois que les finances suivent.

III.2.2. Comparaison des méthodologies de prélèvements hebdomadaires ponctuels et intégrés.

Globalement, sur les quatre premiers mois de l'année 2003 où la comparaison a été faite entre les deux méthodologies, il y a peu de différences entre le flux aval calculé sur la base d'un prélèvement hebdomadaire ponctuel et le flux aval calculé sur la base d'un prélèvement intégré à la semaine (figure 110). Le flux aval intégré semble toutefois être légèrement plus important que le flux ponctuel, pour sept molécules sur dix (les débits utilisés sont les mêmes pour les deux méthodes, ce sont ceux de St Savinien).

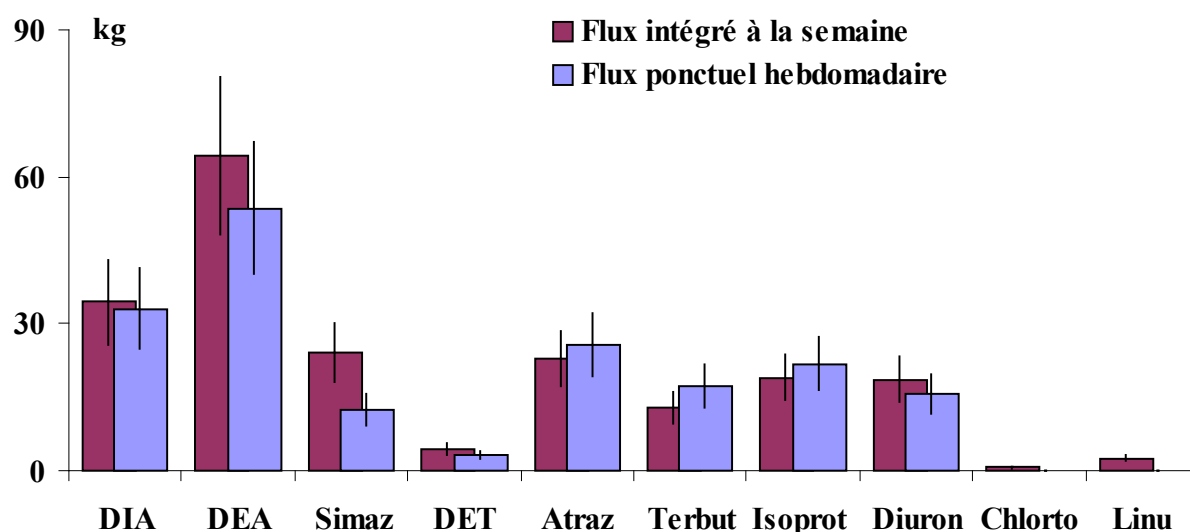


Figure 110 : Comparaison des flux bruts des quatre premiers mois de l'année 2003 calculés avec les deux méthodologies de prélèvements, ponctuels ou intégrés.

Les remarques faites ci-dessus concernant l'écart entre les flux mensuels et hebdomadaires peuvent également être faites ici entre les flux ponctuels hebdomadaires et les flux intégrés ; L'erreur dans l'estimation des flux a d'autant plus de chances d'être importante que les prélèvements sont espacés dans le temps et que le comportement hydrologique du fleuve ou la météorologie ne sont pas stabilisés entre deux prélèvements. Entre deux prélèvements hebdomadaires, il existe toujours une zone d'ombre qui va nécessairement entraîner une approximation et donc une erreur

dans l'estimation des flux. Des apports ponctuels ou bien la variation des apports au cours d'une crue sont des événements qui peuvent se produire à l'échelle d'une semaine. En effet, le suivi d'une crue de la Charente en février 2003 a révélé des variations de concentrations relativement importantes en moins d'une semaine pour plusieurs herbicides, comme le montre la figure 111. Alors que les concentrations en isoproturon ou en diuron (non représenté) ne sont quasiment pas influencées par cette crue, l'atrazine, la simazine et la DEA montrent une augmentation importante et relativement brève de leurs concentrations. Ceci est sans doute à relier à une phase maximale de lessivage des sols pouvant se traduire par un pic des concentrations en substances solubles et parfois un pic des MES qui se produit généralement en montée de crue. Dans le même temps, les teneurs en DEA semblent augmenter de manière plus régulière alors que celles de DIA semblent au contraire plutôt se diluer. Le nombre d'échantillons est cependant encore trop réduit pour expliquer de manière globale les mécanismes de transfert des herbicides au cours d'une crue importante de la Charente, toutefois ils permettent quand même de montrer que les teneurs en herbicides peuvent varier de manière significative au cours d'une crue, et différemment pour chacun des produits. Cela montre l'intérêt de suivre ce type d'événements afin d'affiner encore l'estimation des flux d'herbicides apportés par la Charente, ce qui pourrait constituer un vaste sujet de réflexion dans le futur.

Pour l'heure, l'erreur liée à l'espacement des prélèvements ne peut être minimisée qu'en utilisant un échantillonnage proportionnel aux volumes passés. C'est-à-dire qui va tenir compte des éventuels changements dans les débits pour ajuster la fréquence des prélèvements. Dans ce cas, l'information relative aux apports entre deux prélèvements ponctuels est enregistrée. Elle est alors intégrée dans un prélèvement moyen hebdomadaire.

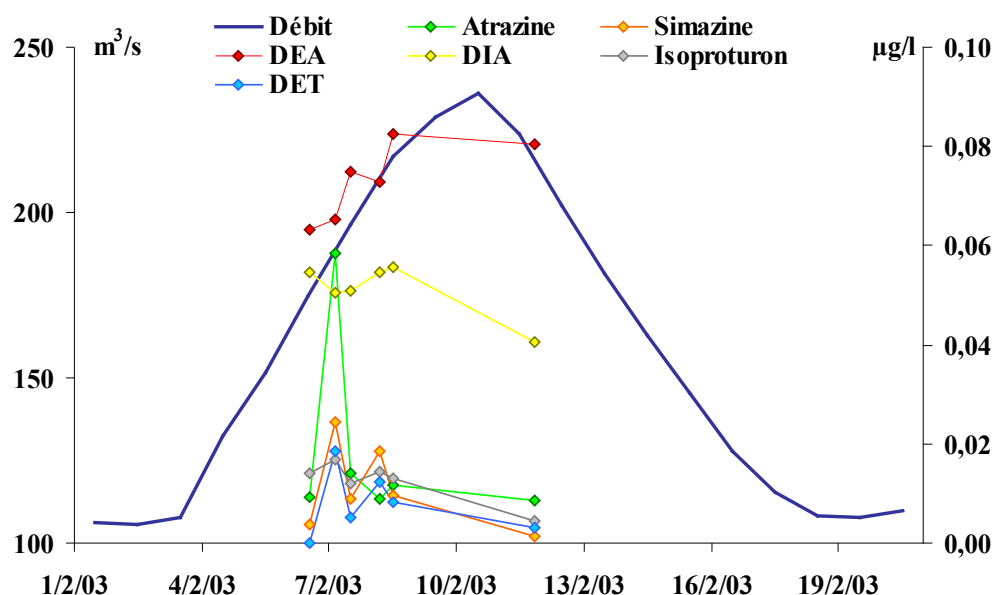


Figure 111 : Evolution des concentrations en herbicides dans l'eau au cours d'une crue de la Charente (février 2003)

En conclusion, sur les quatre mois de suivi, les deux méthodologies donnent des résultats similaires. Toutefois, une plus longue série de données, intégrant plusieurs évènements de crue est nécessaire afin d'évaluer les différences réelles entre les deux méthodes. Même si les prélèvements intégrés proportionnels aux volumes passés constituent certainement la méthode la plus fiable pour évaluer des flux avals, un suivi ponctuel hebdomadaire reste lui aussi tout à fait performant dans l'absolu. C'est la précision souhaitée dans l'estimation des flux qui va fixer la méthode à utiliser en priorité pour réaliser un suivi environnemental. Le coût de fonctionnement des deux méthodologies est en effet sensiblement équivalent, c'est le coût d'installation des stations de mesure hydrométrique et de prélèvement automatique qui constitue la principale différence et donc le frein majeur dès qu'on aborde le prélèvement intégré. C'est pourquoi, à l'avenir, les capteurs passifs pourraient être utilisés de manière complémentaire. C'est une technologie de prélèvement « intégrée » in-situ. Elle permet en effet de donner une indication du niveau de concentration moyen des polluants présents dans l'eau au cours de la période où le capteur est immergé, ce qui peut être assimilé à un niveau environnemental (Petty et al, 2004). Ces capteurs sont encore en développement mais nul doute qu'ils constituent un axe de recherche prometteur pour l'avenir.

IV. CONCLUSIONS

L'examen des tendances pluri-annuelles vis à vis des sels nutritifs dans la Charente confirme que les concentrations en phosphates sont dans l'ensemble assez faibles, et qu'elles indiquent une certaine décroissance de 1993 à 2002 qui peut être une conséquence de la réduction de l'usage des lessives phosphatées et de la meilleure capacité épuratoire des stations d'épuration... Pour les nitrates, les concentrations sont relativement élevées (signe incontestable de l'importance de l'activité agricole sur le bassin versant de la Charente) et aucune véritable tendance ne peut être dégagée par rapport aux dix dernières années de suivi.

Une faible dilution des concentrations en nitrates est observée de l'amont vers l'aval, avec des teneurs qui restent toujours élevées à l'aval (elles sont encore la moitié du temps supérieures à 25 mg/l), notamment en raison des fortes concentrations des eaux de la Boutonne. L'augmentation habituelle des teneurs en phosphates entre amont et aval est également observée, les teneurs restant néanmoins toujours très faibles pour un fleuve de l'importance de la Charente. Le rapport N/P élevé ainsi que les faibles concentrations en phosphates retrouvées toute l'année sur la Charente sont cohérents avec un bassin versant de grandes cultures (à forte vocation agricole), où les superficies urbanisées sont peu importantes.

De la même façon, l'examen des tendances pluri-annuelles vis à vis des herbicides dans la Charente révèle une certaine diminution des concentrations en atrazine et en simazine depuis dix ans. Celle-ci est la conséquence de l'ensemble des limitations d'utilisation qui ont été mises en place jusqu'à présent pour aboutir à une interdiction totale d'utilisation en septembre 2003. Toutefois, malgré cela, l'atrazine, la simazine et leurs métabolites (DEA et DIA) sont retrouvés encore toute l'année dans les eaux de la Charente à des niveaux relativement bas pour les matières actives et plus élevés pour les métabolites. Régulièrement, des pics de contamination sont détectés dans les eaux en raison de la mobilisation (ou la remobilisation) lors d'évènements pluvieux des stocks de matières actives ou de métabolites présents dans les sols. L'interdiction récente d'utilisation des triazines en France devrait donc entraîner la diminution progressive de la fréquence de détection de ces pics de concentration, mais en raison des stocks encore présents dans les sols, il faut s'attendre à ce que ces produits soient encore détectés pendant plusieurs années (voire quelques dizaines d'années) à des niveaux plus faibles dans les eaux naturelles.

Concernant les phényl-urées, aucune molécule n'est retrouvée de manière permanente. Toutefois, il semble que l'utilisation du diuron et de l'isoproturon devienne de plus en plus courante ces dernières années, peut-être (dans le cas du diuron) en raison des interdictions ou des limitations d'emploi des autres matières actives utilisées sur la vigne (terbuthylazine, simazine...). Les pics de ces phényl-urées sont généralement retrouvés au printemps (pour le diuron) et en hiver (pour l'isoproturon).

Que se soit pour l'atrazine ou le diuron, nous avons montré que c'est lors des périodes d'épandages que les concentrations en herbicides sont maximales dans les eaux, mais ces maxima sont d'autant plus élevés que des précipitations surviennent lors des

traitements ou quelques jours après, et que le niveau de saturation des sols est important. La pluviométrie, la réserve en eau des sols et les pratiques culturales (notamment les périodes de traitements) constituent donc les principaux déterminants du transfert des herbicides de la parcelle au cours d'eau. Les périodes d'épandage dépendent des cultures présentes sur le bassin versant. Or, sur celui de la Charente, la présence conjointe de maïs, de blé, de tournesol, de colza et de vigne... fait que des périodes d'épandages se succèdent toute l'année. La Charente reçoit donc toute l'année des herbicides en provenance du bassin versant, en quantités plus ou moins importantes. C'est bien entendu la période printanière qui en apporte quantitativement le plus, car c'est à ce moment là que se succèdent plusieurs périodes de traitements, notamment sur vigne, maïs et tournesol. Mais globalement nous avons montré qu'aucune période de l'année n'est épargnée par la présence au-delà de 0,1 µg/l (seuil réglementaire pour les eaux destinées à la consommation) d'au moins un herbicide ou un produit de dégradation dans les eaux de la Charente. De ce fait, un tiers des prélèvements d'eau réalisés entre 1992 et 2002 à Bourg sont considérés comme pouvant avoir un effet négatif sur la biologie en raison de la présence d'herbicides (d'après les classes du SEQ-Eau V2).

Au niveau hydrologique, les années 2001 et 2002 ont été bien différentes mais tout aussi exceptionnelles. En effet, 2001 a enregistré des débits exceptionnellement élevés au cours de la première moitié d'année et des débits exceptionnellement bas au cours de la deuxième moitié. Quant à 2002, elle s'est soldée par des débits extrêmement faibles quasiment tout au long de l'année. Cela nous a permis de constater que les crues du printemps 2001 ont sans doute contribué à la dilution des concentrations en herbicides et en nutriments et à la diminution de la période d'occurrence des fortes teneurs. A l'inverse, les bas niveaux d'eau du printemps 2002 ont entraîné des concentrations plus importantes dans la Charente et un étalement de la période d'occurrence des fortes concentrations.

D'autre part, l'année 2002 correspond à l'une des années les plus sèches depuis dix ans et 2001 à l'une des années les plus humides depuis dix ans sur la Charente. Aussi, il a été intéressant de comparer l'incidence de chacune sur les flux de nutriments et d'herbicides apportés par la Charente. Vis à vis des herbicides (toutes matières confondues), l'année 2001 a été exceptionnelle en raison de l'importance des quantités apportées par la Charente jusqu'à l'estuaire (plus d'une tonne et trois cent kilos) et 2002 a été également exceptionnelle en raison cette fois, de la faiblesse de ses apports (moins de 400 kg).

Parmi les herbicides apportés par la Charente, une part importante est constituée de métabolites. Aussi, au delà de l'importance de suivre les matières actives dans les eaux superficielles ou souterraines, il nous paraît primordial de suivre les métabolites lorsque ceux-ci possèdent une mobilité, une rémanence, et une dangerosité aussi importantes que leurs produits parents, sous peine de masquer une partie du problème. D'ailleurs en 2002, outre la DEA, la DIA, et la DET, la DCPMU et la DCPU (des métabolites du diuron), ont été recherchées et retrouvées pour la première fois dans les eaux de la Charente et de la Boutonne. Les fréquences de détection de ces métabolites sont encore inférieures à celle du diuron, cependant si à l'avenir, l'usage de cet

herbicide s'intensifie, nul doute que la présence de ses produits de dégradation augmentera elle aussi. De la même façon, la recherche régulière de chloro-acétanilides pour la première fois dans les eaux de la Charente en 2002 a révélé la présence d'acétochlor à des concentrations importantes. Il est donc probable que des produits de dégradation de cet herbicide soient aussi présents à des concentrations également importantes dans les eaux, sans que nous ayons pu les rechercher à ce moment là. La recherche de ces métabolites devrait donc être une priorité dans l'avenir.

Concernant les nutriments, il apparaît que la Charente possède des eaux particulièrement enrichies en azote et relativement pauvres en phosphore pour un cours d'eau de cette taille. Elle le doit à un bassin versant rural, faiblement urbanisé et à forte vocation agricole, où les grandes cultures dominent. Malgré une charge en nitrates importante, elle ne présente pas d'eutrophisation marquée. La principale raison est l'écoulement constant de ses eaux qui ne stagnent que rarement au cours de l'année (ce qui limite considérablement les prolifération algales) et l'autorise à charrier des niveaux importants de sels nutritifs sans avoir à subir les conséquences de l'eutrophisation. Au regard des apports des grands systèmes fluviaux français, les flux en azote et en phosphore de la Charente à la zone littorale sont faibles. En revanche, la proximité du bassin de Marennes-Oléron rendent ces apports particulièrement importants et véritablement indispensables à la survie de l'activité conchylicole sur le littoral Charentais. En effet, il a été montré que le phosphore constituait de plus en plus souvent le facteur limitant de la production primaire dans le bassin. Or, non seulement le bassin de Marennes-Oléron est en surexploitation, c'est-à-dire que sa biomasse filtrante exerce une pression considérable sur la ressource trophique, mais les apports de phosphore par la Charente diminuent. La production primaire peut donc en pâtir et être amenée à diminuer, entraînant ainsi une limitation de la croissance des coquillages en élevage. Certes, les apports de phosphore peuvent également provenir de la production régénérée, mais celle-ci ne peut soutenir seule les besoins nutritifs du bassin. Pour preuve, il faut aujourd'hui deux à trois ans pour faire une huître dans le bassin de Marennes-Oléron, là où d'autres bassins n'ont besoin que d'un à deux ans (comm. perso. J Pigeot). A la vue de ces résultats, la limitation de la capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron semble donc bien réelle ce qui souligne l'importance des apports en éléments nutritifs par la Charente. Ces apports sont vitaux pour l'équilibre de l'écosystème, notamment en période estivale lorsque les huîtres sont affaiblies par leur période de reproduction. C'est aussi à cette période que les taux de mortalité estivale observés ont été les plus importants.

La connaissance des flux d'herbicides apportés par la Charente constitue une donnée supplémentaire pour tenter d'expliquer ces mortalités, notamment via les perturbations communautaires qu'ils sont susceptibles de causer sur la ressource trophique du bassin de Marennes-Oléron (peuplements phytoplanctoniques), ou encore via d'autres perturbations immunitaires ou chromosomiques qu'ils peuvent causer directement sur des larves d'huîtres. De nouvelles corrélations vont donc pouvoir être testées pour préciser l'impact des pesticides dans le bassin et mieux comprendre l'occurrence des phénomènes de mortalité estivale.

Il reste maintenant à préciser les niveaux de présence de ces produits dans le bassin de Marennes-Oléron, sur la base de l'évaluation qui a été faite des apports de la Charente en 2001 et 2002, ce qui constitue le sujet de notre prochain chapitre.

Chapitre IV

*Etude du comportement géochimique des
herbicides au niveau de l'estuaire de la Charente
et modélisation de leur devenir dans le bassin de
Marennes-Oléron*

Chapitre IV

ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES HERBICIDES AU NIVEAU DE L'ESTUAIRE DE LA CHARENTE ET MODELISATION DE LEUR DEVENIR DANS LE BASSIN DE MARENNES-OLERON 254

I. Comportement géochimique des herbicides au niveau de l'estuaire de la Charente..... 254

I.1. Objectifs..... 254

I.2. Caractérisation du comportement bio-géochimique des herbicides dans l'estuaire 255

I.3. Description des profils longitudinaux réalisés dans l'estuaire 257

I.4. Résultats et discussion 257

II. Modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron 262

II.1. Présentation générale du modèle Mars2D :..... 262

II.2. Validation du modèle, résultats et critiques 264

II.2.1. Courants..... 265

II.2.2. Hauteurs d'eau 267

II.2.3. Salinité 268

II.3. Simulations de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron au cours d'évènements caractéristiques des apports de la Charente pour différentes périodes 269

II.3.1. Choix de l'atrazine..... 269

II.3.2. Description des évènements et du traitement post-simulation..... 270

II.3.3. Evènement 1 : mars/avril 2001 272

II.3.4. Evènement 2 : avril/mai 2001 276

II.3.5. Evènement 3 : mars/avril 2002 280

II.3.6. Evènement 4 : juin/juillet 2002..... 281

III. Conclusions 284

Etude du comportement géochimique des herbicides au niveau de l'estuaire de la Charente et modélisation de leur devenir dans le bassin de Marennes-Oléron

L'étude des flux bruts d'éléments nutritifs et d'herbicides réalisée au chapitre III a montré les quantités importantes d'azote nitrique et d'herbicides qui sont apportés par la Charente jusqu'à son estuaire et la faiblesse des apports en phosphore.

L'objectif suivant de notre travail et qui constituera la première partie de ce chapitre est donc d'examiner le comportement géochimique des herbicides dans l'estuaire, afin de préciser leur devenir dans cette zone de transition entre milieu continental et milieu marin (§I). En effet, leur comportement est important car il va conditionner les apports au Bassin de Marennes-Oléron (que l'on nomme aussi les flux nets).

Dans un deuxième temps, nous utiliserons les résultats acquis jusqu'à présent pour simuler, à l'aide du modèle MARS 2D, la dispersion dans l'estuaire et le bassin de Marennes-Oléron de l'atrazine (§II). Les raisons du choix de cet herbicide seront explicitées dans la suite de ce chapitre. Puis, quatre évènements seront simulés à l'aide des données acquises en 2001 et 2002 afin de refléter des situations réalistes, caractéristiques des apports de la Charente.

I. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES HERBICIDES AU NIVEAU DE L'ESTUAIRE DE LA CHARENTE

I.1. Objectifs

L'étude du comportement géochimique des herbicides dans l'estuaire a pour but de déterminer le devenir de ces produits lorsqu'ils pénètrent à l'état dissous dans la zone estuarienne. Vont-ils rester dans cet état sans être affectés par la zone de transition qu'ils traversent ? Ou bien vont-ils disparaître plus rapidement qu'à l'accoutumée en raison d'une dégradation accélérée (dégradation au sens large : biodégradation, photo-dégradation...), ou d'une adsorption importante sur les particules en suspension du bouchon vaseux ?

Cette information sur le devenir des herbicides dans l'estuaire est primordiale pour deux raisons :

- ✧ Premièrement, elle va apporter une connaissance des mécanismes de transfert de ces herbicides à l'interface entre le milieu continental et le milieu marin, dont la principale application concernera l'amélioration du suivi environnemental et de l'évaluation du risque chimique.
- ✧ Deuxièmement, cette connaissance est essentielle afin d'améliorer la paramétrisation du modèle d'advection-diffusion développé par l'Ifremer sur la Charente et le bassin de Marennes-Oléron (Mars2D) vis à vis des herbicides. Celui-ci permettra ainsi de suivre de manière représentative la dispersion des herbicides conservatifs apportés par la Charente, de Saint-Savinien jusque dans le bassin de Marennes-Oléron.

Notre objectif dans un premier temps est donc de pouvoir utiliser les données du suivi aval effectué de 2001 à 2003 pour modéliser la dispersion des herbicides dans le bassin grâce au modèle hydrodynamique Mars2D. Pour cela, on va chercher à mieux comprendre, et à décrire le comportement bio-géochimique global de ces herbicides lorsqu'ils sont soumis aux différents gradients physiques, physico-chimiques ou biologiques résultant du passage de l'estuaire, c'est-à-dire du passage d'un milieu continental (doux) à un milieu marin (salé).

I.2. Caractérisation du comportement bio-géochimique des herbicides dans l'estuaire

Dans une rivière, chaque herbicide dissous peut se dégrader en fonction de facteurs biologiques, chimiques ou physico-chimiques (cette dégradation peut-être évaluée grâce au taux de dégradation de la molécule, ou illustrée par son temps de demi-vie). Chaque produit possède également une certaine aptitude à s'adsorber sur des matières en suspension (là aussi plus ou moins prononcée en fonction des composés)... Ainsi chaque molécule, en fonction de ses propriétés physico-chimiques possède son propre comportement bio-géochimique. Celui-ci influence donc considérablement les concentrations de chaque molécule dans la rivière mais dans certains cas, il peut être négligé sur des temps de transit relativement courts. Par exemple, dans le cas d'un produit moyennement polaire et persistant, si le temps de demi-disparition de ce produit de la colonne d'eau peut être estimé à 30 jours (temps pendant lequel 50 % de la quantité globale disparaît), alors en six heures (c'est-à-dire le temps d'un demi-cycle de marée), seulement 0,01 % de la quantité globale aura disparu, ce qui est effectivement négligeable.

Lors de la traversée de l'estuaire, les concentrations des herbicides dissous qui sont présents dans la rivière vont être également influencées par la dilution des eaux douces dans les eaux salées. Indépendamment du comportement bio-géochimique de chaque herbicide, les teneurs vont donc diminuer progressivement au fur et à mesure du mélange estuarien. On peut donc tracer une droite théorique « de dilution » des herbicides en fonction de leur concentration de départ. Concrètement, les molécules qui vont entrer dans l'estuaire vont être soumises à différentes pressions qui peuvent entraîner des changements dans leur comportement, même sur des temps de transit plus courts. L'adsorption ou la dégradation pourront ainsi être amplifiées notamment par la présence du bouchon vaseux, de gradients physico-chimiques et biologiques importants et de zones de mélanges importantes...

A ce moment là, si un herbicide ne subit aucun changement de ses caractéristiques habituelles de dégradation ou d'adsorption, alors son comportement sera considéré comme conservatif dans l'estuaire. Seule la dilution des eaux douces dans les eaux salées influencera alors ses concentrations au cours de la durée de son passage dans l'estuaire. Une relation linéaire proche de la droite théorique de dilution pourra alors être tracée pour ce composé.

A l'inverse, si l'herbicide indique des temps de demi-vie plus courts que dans la rivière (c'est-à-dire qu'il a globalement tendance à se dégrader plus vite), ou une

adsorption plus importante sur les particules en suspension, alors son comportement sera considéré comme non conservatif dans l'estuaire. Ses concentrations seront à la fois influencées par la dilution et par d'autres phénomènes qui auront tendance à le faire disparaître plus rapidement de la colonne d'eau. Dans ce cas, soit il n'y aura pas de relation linéaire entre les concentrations du composé et la salinité, soit il y aura effectivement une relation linéaire, mais avec une pente plus forte que la droite théorique de dilution. Dans les deux cas, le comportement du composé sera considéré comme non conservatif au cours de la durée de son passage dans l'estuaire.

En outre, il peut se rajouter une composante latérale d'apports directs du bassin versant de la zone estuarienne pouvant « fausser » les interprétations, notamment par une augmentation des concentrations en pleine dilution du composé. Cela peut poser problème dans le cas de composés réellement conservatifs pour lesquels les relations concentration/salinité ne seraient alors plus linéaires.

Dans la pratique, il est donc difficile de différencier le comportement conservatif pur d'un herbicide (représenté par une relation linéaire), du comportement non conservatif lié à des phénomènes de disparitions réguliers (représenté lui aussi par une relation linéaire mais de pente différente). Nous admettons que le comportement d'un herbicide est véritablement conservatif, lorsque dans des conditions hydrodynamiques, climatiques, hydrobiologiques ou géochimiques différentes, celui-ci montre une relation linéaire entre concentration et salinité dont la pente reste relativement stable malgré les événements (et qui se rapproche bien entendu de la pente de la droite théorique de dilution). Certains herbicides pourront donc avoir un comportement conservatif « temporaire » en fonction de la période considérée, c'est sans doute pourquoi on retrouve des pentes si différentes dans la bibliographie, pour les mêmes composés analysés dans l'estuaire de la Charente (Tronczynski, 1990; Munsch, 1995; Tronczynski *et al*, 1995; Dupas, 1996a). Le suivi des concentrations en herbicides d'une masse d'eau au cours de sa dilution constitue donc un moyen simple pour décrire à une certaine période, la conservativité ou la non conservativité des herbicides lors du mélange estuarien (Boyle *et al.*, 1974).

I.3. Description des profils longitudinaux réalisés dans l'estuaire

Afin de déterminer le comportement des herbicides apportés par la Charente, un profil longitudinal dans le gradient de salinité de l'estuaire a été réalisé à deux reprises sur un demi cycle de marée (environ six heures), en mai 2000 [Munaron, 2003 #156] (coeff. de marée de 104 et débit de la Charente de 190 m³/s) c'est-à-dire en période printanière, et en mars 2002 (coeff. de marée de 60 et débit de la Charente de 75 m³/s) en période hivernale. L'objectif est de suivre et d'échantillonner une masse d'eau provenant de la Charente au cours de sa dilution dans l'estuaire. Pour cela, une « drogue » a été utilisée ; C'est un objet flottant qui va dériver avec une masse d'eau et permettre ainsi de la suivre au cours de son transit dans l'estuaire. La drogue possède peu de prise au vent si bien que seuls les courants de sub-surface influencent sa dérive [Munaron, 2003 #156]. Il suffit donc de prélever régulièrement de l'eau à proximité de la drogue pour échantillonner la masse d'eau au fur et à mesure du mélange estuarien. Les suivis ont débutés à partir d'un point de salinité 0, à marée haute, situé en amont de Rochefort en mars 2002 et au niveau du Pont transbordeur de Rochefort en mai 2000. Ils se sont poursuivis jusqu'à des salinités proches de 31, à marée basse, indiquant alors l'influence nette des eaux marines, et la dilution quasi complète des eaux de la Charente. Cette salinité a été atteinte dans le bassin de Marennes-Oléron (au niveau de Fort Boyard) en mai 2000, alors qu'elle a été atteinte seulement à la sortie de l'estuaire en mars 2002, en raison de la différence de débit de la Charente entre ces deux périodes. Une quinzaine d'échantillons ont ainsi été prélevés à un mètre de profondeur à l'aide d'un préleveur automatique pour des salinités allant de 0,4 à 31,3. Pour les molécules qui ont pu être quantifiées, les résultats de ces suivis sont présentés sur les figures 112 à 117.

I.4. Résultats et discussion

Grâce à la réalisation de ces profils, nous avons pu mettre en évidence une décroissance linéaire (ou quasi-linéaire) des concentrations pour plusieurs herbicides dissous en fonction de la salinité. La pente de ces droites peut varier sensiblement d'un herbicide à l'autre et elle varie même souvent pour le même herbicide entre les deux campagnes d'échantillonnage.

Seule l'atrazine montre un comportement statistiquement similaire entre la campagne de mai 2000 et celle de mars 2002 (niveau de similarité supérieur à 50% d'après l'analyse statistique des régressions linéaires) (figure 112). Tous les autres herbicides indiquent certes une décroissance linéaire à la fois en mai 2000 et en mars 2002, mais les pentes de ces droites ne sont pas statistiquement similaires (le niveau de similarité entre les deux campagnes est globalement inférieur à 3% pour chacun des autres herbicides). Toutefois, une comparaison de ces deux campagnes n'est pas chose aisée, en effet, en mars 2002, les concentrations initiales de tous les herbicides détectés dans la Charente ont été plus basses qu'en mai 2000, et de ce fait, leur dilution a entraîné plus rapidement des teneurs très faibles, qui dès la salinité de 15, sont passées sous les seuils de détection analytique. Malgré cela, la bonne correspondance relevée pour

l'atrazine entre les deux campagnes montre que cette difficulté n'handicape pas systématiquement l'interprétation, et que la différence de pente observée pour les autres composés entre les deux campagnes, provient peut-être de comportements biogéochimiques variables en fonction des saisons.

Si on considère maintenant la campagne de mai 2000, le comportement biogéochimique de l'atrazine, de la simazine et du diuron peut-être considéré comme similaire dans le gradient de salinité de l'estuaire (figures 112, 114 et 116). Leur niveau de similarité (par comparaison statistique des pentes des droites de dilution prises deux à deux) se situe au delà de 58 %, avec un niveau de 80 % pour le couple atrazine/simazine. Ces trois herbicides montrent donc des décroissances linéaires de leurs concentrations qui sont très semblables et laissent supposer un comportement conservatif lors de la dilution estuarienne en mai 2000. C'est la première fois que la conservativité du diuron est observée. Jusqu'à présent, les auteurs avaient conclu à une non conservativité ou à des apports latéraux sur la Charente (Dupas, 1996a), mais nous pouvons maintenant ajouter que ce composé a sans doute un comportement biogéochimique variable, qui peut être conservatif en fonction des saisons et des pratiques culturales (par exemple en mai 2000).

Au cours de la même expérience, la DEA et la terbuthylazine possèdent des pentes significativement différentes des trois herbicides cités précédemment, et différentes aussi entre elles (figures 113 et 115). Elles sont plus fortes que pour les autres produits, ce qui indique une disparition plus rapide de ces deux composés de la phase dissoute. Leurs droites de dilution restant linéaires, il s'agit d'une disparition régulière de ces composés sans que l'on puisse estimer la part liée à la dégradation et celle liée à l'adsorption.

D'autre part, outre ces différences de pentes, on remarque deux inflexions dans la décroissance linéaire des concentrations à la fois pour l'atrazine, la simazine, le diuron et la terbuthylazine. A deux niveaux dans l'estuaire, les concentrations semblent légèrement augmenter pour ces produits alors même que la dilution se poursuit. La première fois vers 9 de salinité et la deuxième fois, de manière moins marquée, entre 15 et 17 de salinité. Ces deux perturbations dans la décroissance linéaire des concentrations semblent indiquer des apports extérieurs à l'estuaire (apports latéraux) et peuvent être expliquées par la confluence avec de petits affluents (comme par exemple le canal de Charras au niveau du point de salinité 9). Ces derniers peuvent posséder des eaux plus concentrées que la Charente et donc influencer localement les concentrations au droit de leur confluence, avant que leur dilution dans le fleuve ne soit totalement réalisée.

Concernant la campagne de mars 2002, aucun des herbicides retrouvés ne présente (à priori) une décroissance linéaire de ses concentrations dont la pente est significativement semblable à celle des autres. Autrement dit toutes les relations linéaires sont différentes les unes des autres. Deux hypothèses peuvent expliquer cela ; Premièrement, les niveaux de concentration de ces herbicides en fin d'hiver ont été très faibles dans la Charente, et la dilution dans l'estuaire a entraîné une décroissance rapide des teneurs au-dessous des limites de quantification. Au moins la moitié des points qui constituent la régression linéaire de l'atrazine, de la simazine, du diuron, de la terbuthylazine et de l'isoproturon sont situés au-dessous de 0,02 µg/l. A partir de cette concentration, outre le fait que la phase d'extraction est prépondérante, la

précision de la mesure analytique avec simple détection UV atteint ses limites. Il devient difficile de caractériser le spectre d'absorption des herbicides en raison de l'importance du bruit de fond, et déconvoluer les deux signaux, lorsque c'est possible, entraîne une certaine imprécision du résultat. L'erreur aléatoire qui est alors commise (de l'ordre de quelques nanogrammes/litres) est suffisante pour faire varier sensiblement les régressions linéaires, d'autant plus que les points les plus touchés sont aussi ceux qui ont le plus d'influence sur la pente de la régression. Par ailleurs, on peut émettre une deuxième hypothèse qui est que le temps de résidence plus long des eaux de la Charente dans le bouchon vaseux au cours de cette campagne a certainement joué en faveur d'une non conservativité des herbicides et d'une différenciation plus importante du comportement biogéochimique de chacun des produits. Ceux-ci ayant plus de temps pour se dégrader ou s'adsorber sur les particules en suspension. En effet, si leurs caractéristiques physico-chimiques ne sont pas complètement différentes, en revanche elles ne sont certainement pas identiques entre elles.

Pour ces raisons, il est donc difficile de conclure que lors de la campagne de mars 2002, tous les herbicides ont montré un comportement différent au cours de leur dilution dans l'estuaire, ni même que tous les comportements aient été réellement non conservatifs. On peut donc supposer que seule l'atrazine, dont la décroissance linéaire reste significativement similaire à celle de la première campagne, peut être considérée comme pseudo-conservative dans le gradient de salinité de l'estuaire en mars 2002.

I.5. Conclusion

Si l'on compare les résultats des deux suivis longitudinaux réalisés sur la Charente en mai 2000 et en mars 2002, il apparaît que seule l'atrazine semble posséder un comportement conservatif pérenne dans l'estuaire de la Charente, compte tenu des conditions hydro-climatiques et bio-géochimiques différentes des deux périodes d'échantillonnage. Les autres herbicides qui ont pu être quantifiés lors des deux campagnes (terbuthylazine, simazine et diuron) indiquent des comportements biogéochimiques variables du fait des pentes statistiquement différentes de leur droites de dilution. C'est notamment pour cette raison que nous nous sommes focalisés sur l'atrazine pour étudier à l'aide du modèle Mars2D, la dispersion d'un herbicide dans le bassin de Marennes-Oléron.

Le comportement d'un herbicide en zone estuarienne ne sera donc pas reproductible d'une période à l'autre ou d'un estuaire à l'autre, en effet, il pourra varier en fonction des cours d'eau, de leurs caractéristiques bio-géochimiques et sédimentologiques propres, de leurs apports ou bien en fonction du temps de transit de la masse d'eau dans l'estuaire. Si celui-ci peut-être très court en période de crue de la Charente (pour cause d'effet de chasse), il peut en revanche être beaucoup plus long en période d'étiage, en raison d'un blocage des eaux douces par la dynamique tidale. Les allers-retour dus à la marée dans l'estuaire confinent les eaux douces dans sa partie amont. Il serait donc intéressant de suivre aussi l'atrazine lors d'une telle période pour confirmer son caractère conservatif en toutes circonstances.

En mai 2000, c'est-à-dire en période de crue de la Charente (et en pleine période de traitements sur les bassins versants), l'atrazine, la simazine et le diuron ont montré un

comportement pouvant être assimilé à un comportement conservatif dans le gradient de salinité de l'estuaire. Autrement dit, dans les conditions hydrodynamiques printanières de mai 2000, les flux de ces trois herbicides apportés par la Charente jusqu'à St Savinien ont traversé l'estuaire à l'état dissous sans aucune perte. Ils se sont donc intégralement retrouvés à l'état dissous dans le bassin de Marennes-Oléron où ils ont pu avoir un effet sur des organismes initialement non ciblés au cours de leur dispersion. Dans la suite de notre travail, qui consiste à modéliser de manière représentative la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron, il sera donc intéressant de simuler un événement similaire en terme de flux, de débit et à une époque comparable, afin de visualiser son impact en terme de dispersion dans le bassin de Marennes-Oléron (zones touchées, temps de résidence...).

La zone estuarienne constitue donc une zone de transition, tantôt zone tampon, tantôt simple voie de communication, entre les apports de la Charente et la bassin de Marennes-Oléron. Elle apparaît particulièrement discriminante vis à vis du transfert des herbicides.

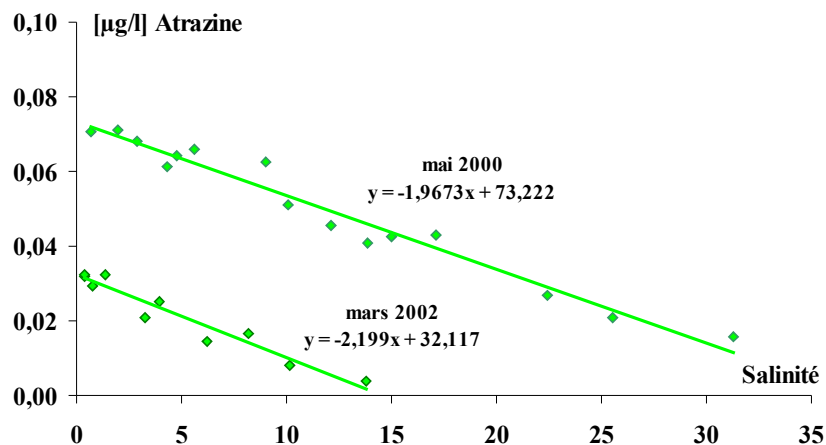


Figure 112 : Relation concentration et salinité pour l'atrazine au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.

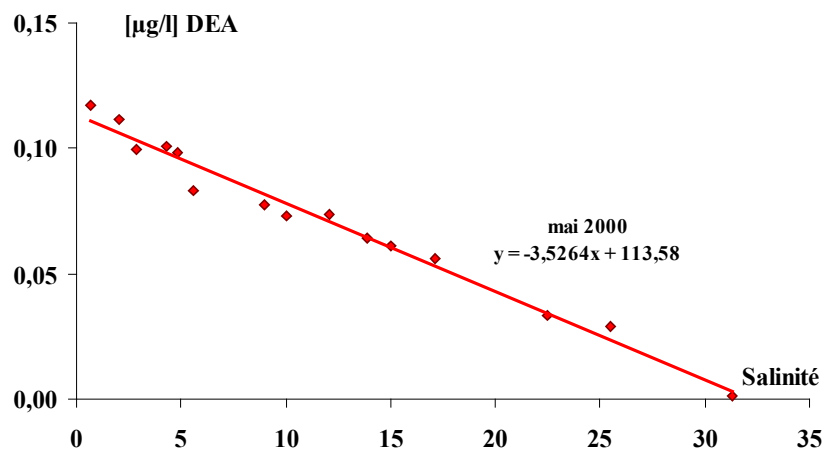


Figure 113 : Relation concentration et salinité pour la DEA au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente en mai 2000 (NB : Problème de détection en 2002).

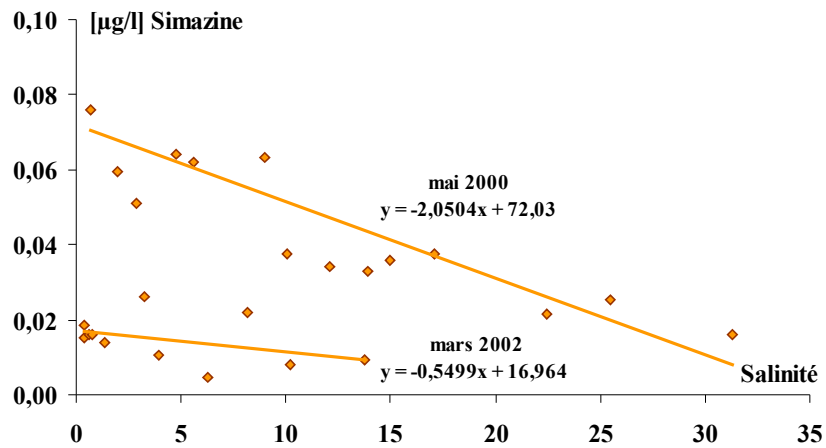


Figure 114 : Relation concentration et salinité pour la simazine au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.

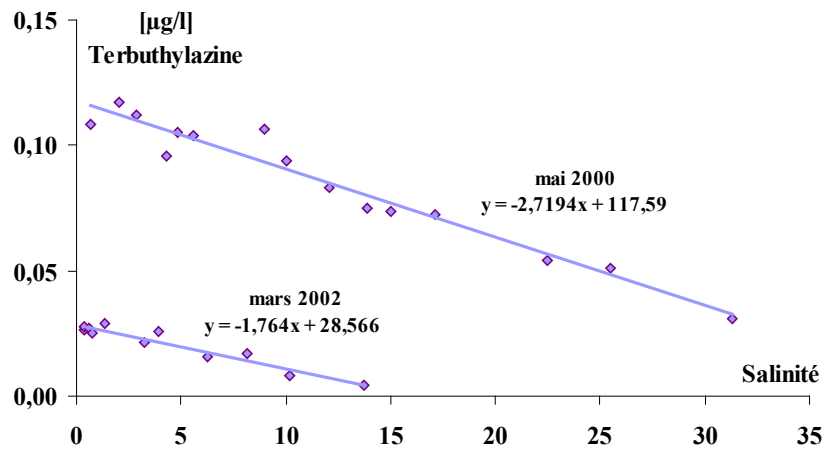


Figure 115 : Relation concentration et salinité pour la terbuthylazine au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.

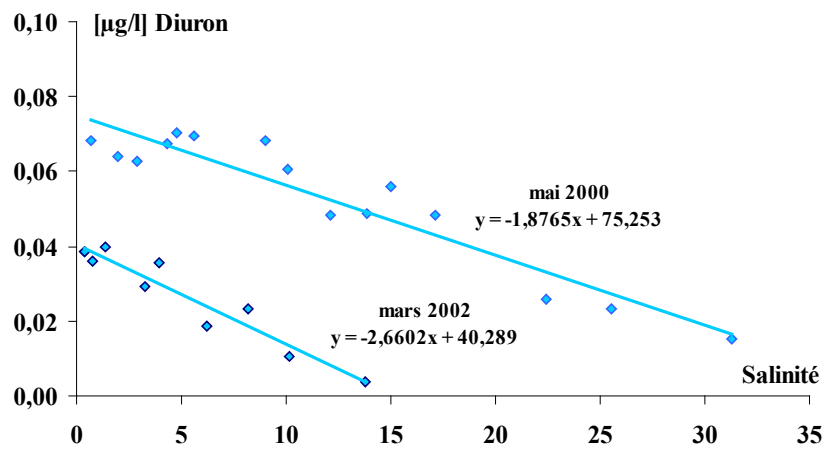


Figure 116 : Relation concentration et salinité pour le diruon au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.

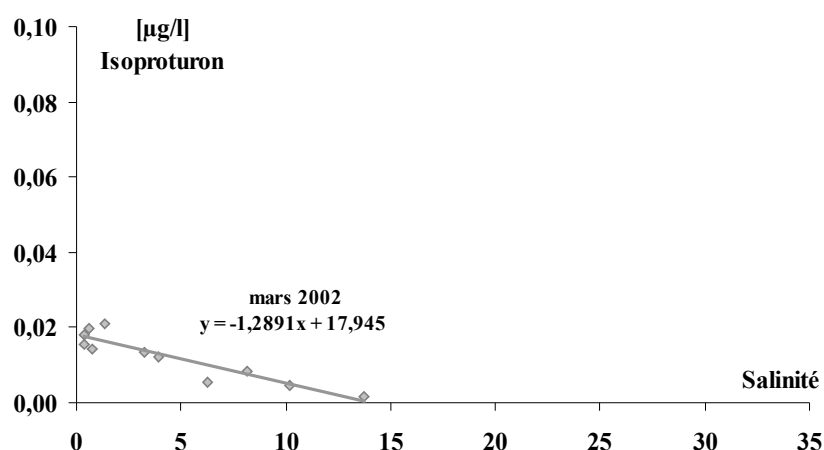


Figure 117 : Relation concentration et salinité pour l'isoproturon au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente en mars 2002 (non retrouvé en mai 2000).

II. MODELISATION DE LA DISPERSION DE L'ATRAZINE DANS LE BASSIN DE MARENNES-OLERON

Après avoir réalisé un bilan des apports en herbicides de la Charente sur deux années complètes de suivi (2001 et 2002), et avoir montré que certains de ces herbicides pouvaient être apportés jusqu'au bassin de Marennes-Oléron. Plusieurs questions se sont donc naturellement posées comme une suite logique de cette étude, notamment dans l'optique d'une meilleure compréhension de l'impact que ces produits peuvent avoir sur l'écosystème du bassin de Marennes-Oléron. Comment ces herbicides se dispersent-ils après leur arrivée dans le bassin ? Jusqu'où leur présence peut-elle être détectée ? Quels sont les niveaux moyens de concentration en fonction des saisons ? Quelles sont éventuellement les zones les plus touchées par ces arrivées de produits phytosanitaires et quelles sont les situations qui entraînent le plus d'apports ? Une foule de questions se sont donc posées d'elles même. Afin de tenter d'apporter une réponse à chacune d'entre elles, la modélisation est apparue comme une nécessité. Cette étape n'a cependant pu être franchie que par le développement du modèle hydrodynamique Mars2D par l'Ifremer, qui a permis l'intégration de l'ensemble des données environnementales (données bathymétriques, hydrométriques, météorologiques et flux d'herbicides) acquises durant ces deux années à un pas de temps suffisamment fin pour donner le maximum de représentativité aux simulations réalisées. En effet, la représentativité du modèle est une nécessité dans une étude comme celle-ci qui peut s'apparenter à une étude de risques.

II.1. Présentation générale du modèle Mars2D :

L'étude de la dispersion des herbicides au sortir de l'estuaire de la Charente a été réalisée grâce au modèle Mars2D développé par la DEL (Direction Environnement-Littoral) de l'Ifremer de La Rochelle. Mars2D comprend cinq niveaux de détail, c'est-

à-dire cinq modèles, imbriqués les uns dans les autres, d'où sa dénomination de modèle en « boîtes ». Le modèle de plus grande emprise fixe les conditions aux limites du modèle inférieur et ainsi de suite jusqu'au modèle de plus petite emprise centré sur le bassin de Marennes-Oléron (nommé Rochelle sud, figure 118). En terme de visualisation, c'est ce dernier qui permettra de rendre le plus finement possible les résultats des simulations de dispersion d'un herbicide, c'est pourquoi nous ne présenterons par la suite que ce niveau là du modèle même si chacun des autres niveaux aura fait l'objet de réglages et de tests, afin d'optimiser les conditions aux limites.

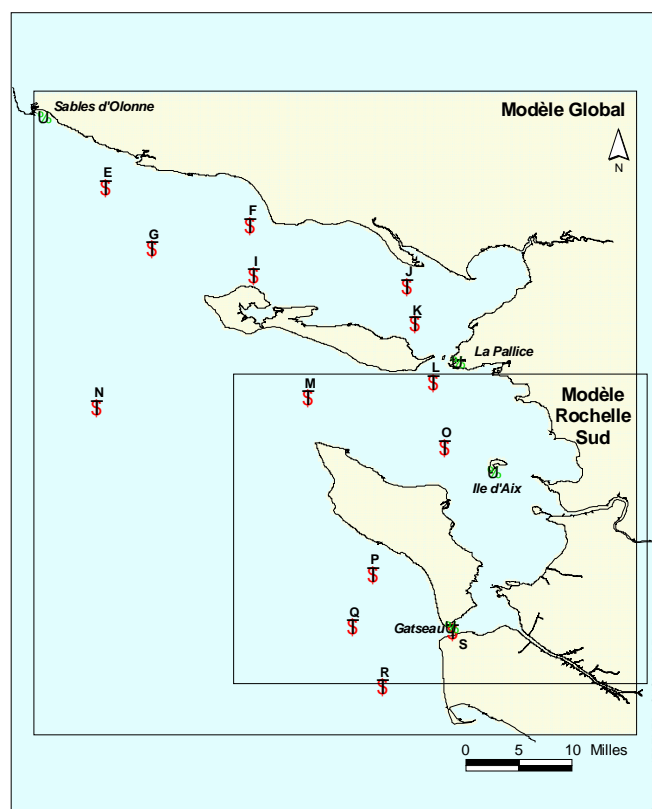


Figure 118 : Localisation des limites des trois premiers niveaux (plus petite emprise) du modèle Mars2D sur le littoral Charentais, et positionnement des points de validation des vitesses de courant (points rouges) et de hauteurs d'eau (points verts).

Mars2D (modèle Rochelle sud) est un modèle d'advection-diffusion qui dispose d'un algorithme de calcul bidimensionnel à maillage régulier (150 mètres). L'advection-diffusion est prise en compte sur toute la colonne d'eau (c'est-à-dire en 3D) cependant les concentrations en éléments dissous dans chaque maille correspondent à une valeur moyenne sur toute la profondeur. Ce modèle permet de simuler l'introduction dans le bassin par un 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 et par les conditions climatiques (coefficient de marée, puissance et direction du vent).

Les éléments pris en compte dans le modèle sont : le vent moyen horaire, les courants de marée (la principale harmonique est intégrée), les hauteurs d'eau dans le bassin, les débits moyens journaliers de la Charente et les concentrations en éléments solubles (salinité, herbicides... ces derniers étant pris en compte au pas de temps hebdomadaire). Les éléments non pris en compte actuellement dans le modèle et qu'il ne faudra pas oublier lors des conclusions sont : les débits de la Seudre au Sud du bassin de Marennes-Oléron (qui constituent environ 1/100^{ème} des débits de la Charente), et ceux de la Gironde dont une composante peut pénétrer par le nord du bassin lors des crues de l'hydrosystème Garonne/Dordogne. La bathymétrie du bassin de Marennes-Oléron et des zones peu profondes comme les vasières ou la partie estuarienne a été réalisée par la DDE de 1995 à 2002. Les données concernant les secteurs plus profonds en dehors du bassin ont été fournies par le SHOM (MNT 180 mètres, 1960 à 1985). La Charente a été reconstituée jusqu'à St Savinien. Sa longueur et le volume oscillant ont été conservés, sa largeur possède au minimum celle d'une maille (parallépipède rectangle), et sa profondeur a du être ajustée pour conserver des volumes réels. Dans un souci de réalisme, les points de rejet des différentes simulations réalisées ont été positionnés à l'emplacement précis de St Savinien et de la Boutonne en ce qui concerne l'année 2002, et au niveau du Pont de la Cepe pour l'année 2001, en parallèle avec les stratégies d'échantillonnage et de mesure utilisées. Chaque carte du modèle Rochelle-Sud fera donc apparaître la Charente sous forme d'une chaîne de mailles mises bout à bout. Les produits transportés dans le modèle peuvent être globalement non conservatifs, il suffit d'intégrer un temps de demi-disparition*. Toutefois, il n'est pas possible d'appliquer deux valeurs différentes de demi-disparition au même composé pour illustrer son comportement différent par exemple dans l'estuaire et dans le bassin. Aussi pour cette raison, l'utilisation du modèle est limitée aux produits qui ont montré un comportement conservatif au cours du mélange estuarien. Car cela ne les prive pas d'avoir éventuellement un temps de demi-disparition global pour le modèle. Les éventuels changements de phase, adsorption/désorption ne sont pas pris en compte d'où l'intérêt d'utiliser un traceur conservatif vis à vis de ces phénomènes, c'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi l'atrazine comme herbicide modèle.

II.2. Données de validation du modèle

Le modèle a fait l'objet d'une validation vis à vis de la salinité grâce aux mesures du REPHY (Réseau de suivi du phytoplancton toxique de l'Ifremer, un seul point de mesure par mois en surface) et aux données RAZLEC (un point à la surface et un point au fond), ainsi qu'une validation des courants et des hauteurs d'eau (cf figure 118 pour la localisation des points de validation courants et hauteurs d'eau, et figure 119 pour la localisation des points de validation de la salinité). Seuls les résultats des points de validation situés dans le bassin de Marennes-Oléron seront présentés ici, une partie

* Le temps de demi-disparition correspond à la durée nécessaire à la disparition de 50 % de la quantité d'herbicide initialement présent à l'état dissous dans les eaux. Ce temps de demie-disparition englobe les phénomènes de dégradation des herbicides (photodégradation, hydrolyse, biodégradation, métabolisation...) et les phénomènes de sorption qui font également disparaître le composé de la phase dissoute.

servira d'illustration dans le texte et le reste des résultats sera disponible dans l'annexe IV. Globalement, le modèle a été validé pour les courants, pour les hauteurs d'eau et pour la salinité dans le bassin de Marennes-Oléron. Cela signifie que l'hydrodynamisme du bassin (courants et variations des hauteurs d'eau liées aux marées) est reproduit de manière tout à fait représentative, et que la dilution d'un traceur conservatif (salinité) est également reproduite avec précision. La prochaine étape sera donc la validation du modèle directement vis à vis des contaminants organiques.

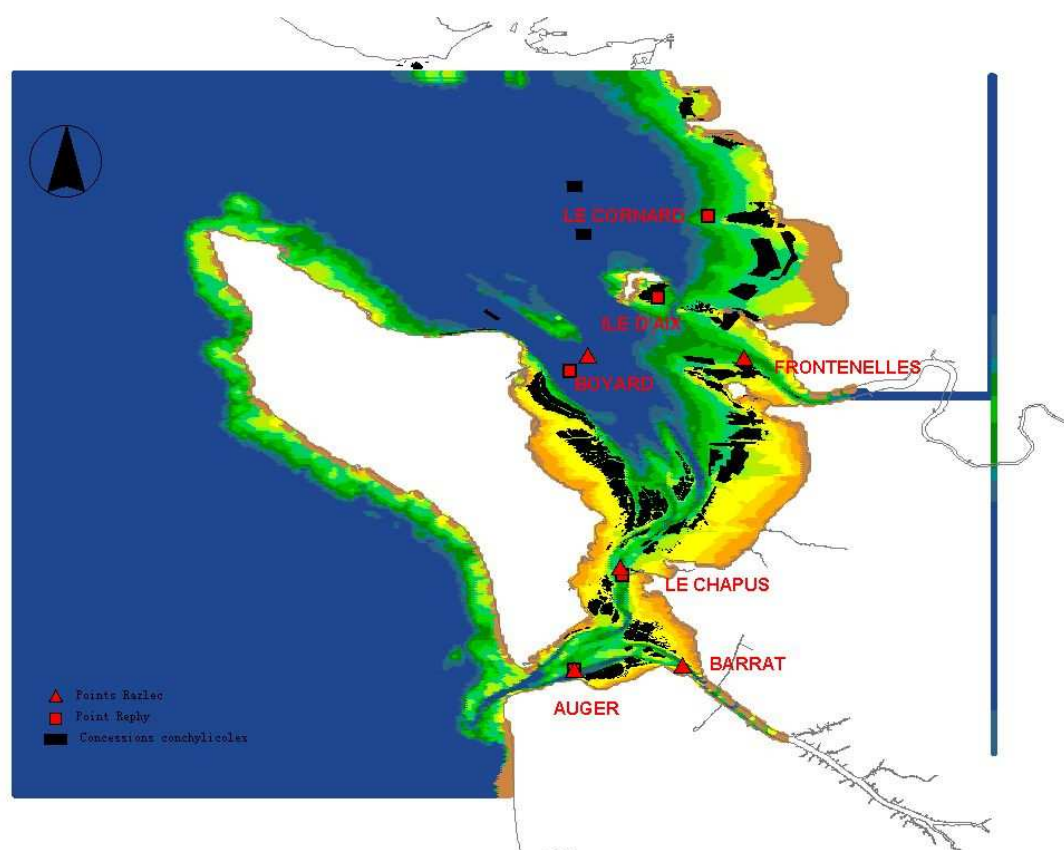


Figure 119 : Localisation des points de validation du modèle Mars2D vis à vis de la salinité (données RAZLEC et REPHY, respectivement triangles et carrés rouges), et situation des zones de concessions conchylicoles exploitées (surfaces noires).

II.2.1. Courants

La figure 120 permet de visualiser la correspondance satisfaisante qui est obtenue au niveau du point O, situé dans la partie Nord du bassin pour les composantes U, V et UV des courants (figure 118). Cette correspondance était réellement importante sachant que ce point est grandement influencé par les apports de la Charente. Les données correspondant aux points de validation S, P, M et L sont également disponibles en annexe (annexe IV). Elles montrent que globalement sur l'ensemble de la zone modélisée (Rochelle sud), on obtient une correspondance tout à fait satisfaisante même si elle n'est pas parfaite, notamment lorsqu'on se rapproche de rivières (Seudre, Gironde) non prises en compte en terme de débits par le modèle.

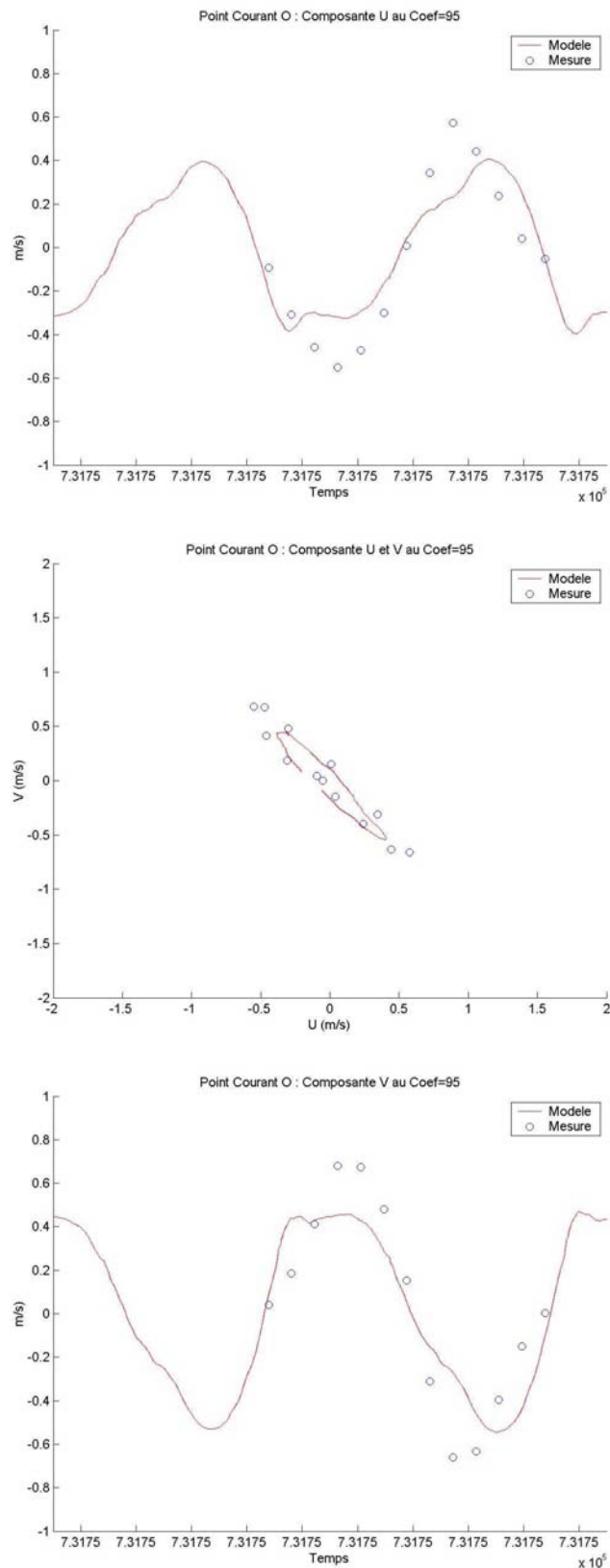


Figure 120 : Comparaison des courants mesurés et des courants simulés sur la même période de temps au point de validation O dans le bassin de Marennes-Oléron. En haut, composante U, au milieu composantes U & V, et en bas, composante V du courant.

II.2.2. Hauteurs d'eau

La figure 121 présente les données de validation du modèle par rapport aux hauteurs d'eau pour les points d'Aix et de Gatseau (cf figure 119). Elle montre une fois de plus les correspondances satisfaisantes qui ont été obtenues pour ce paramètre au niveau des deux points situés dans le bassin de Marennes-Oléron. Là encore les correspondances ne sont pas parfaites, mais elles pourront être améliorées par la prise en compte future d'un plus grand nombre de composantes harmoniques liées à la marée (par exemple les huit principales composantes harmoniques), et des flux des autres cours d'eau (Seudre et Gironde) qui sont susceptibles d'influencer le niveau dans le bassin.

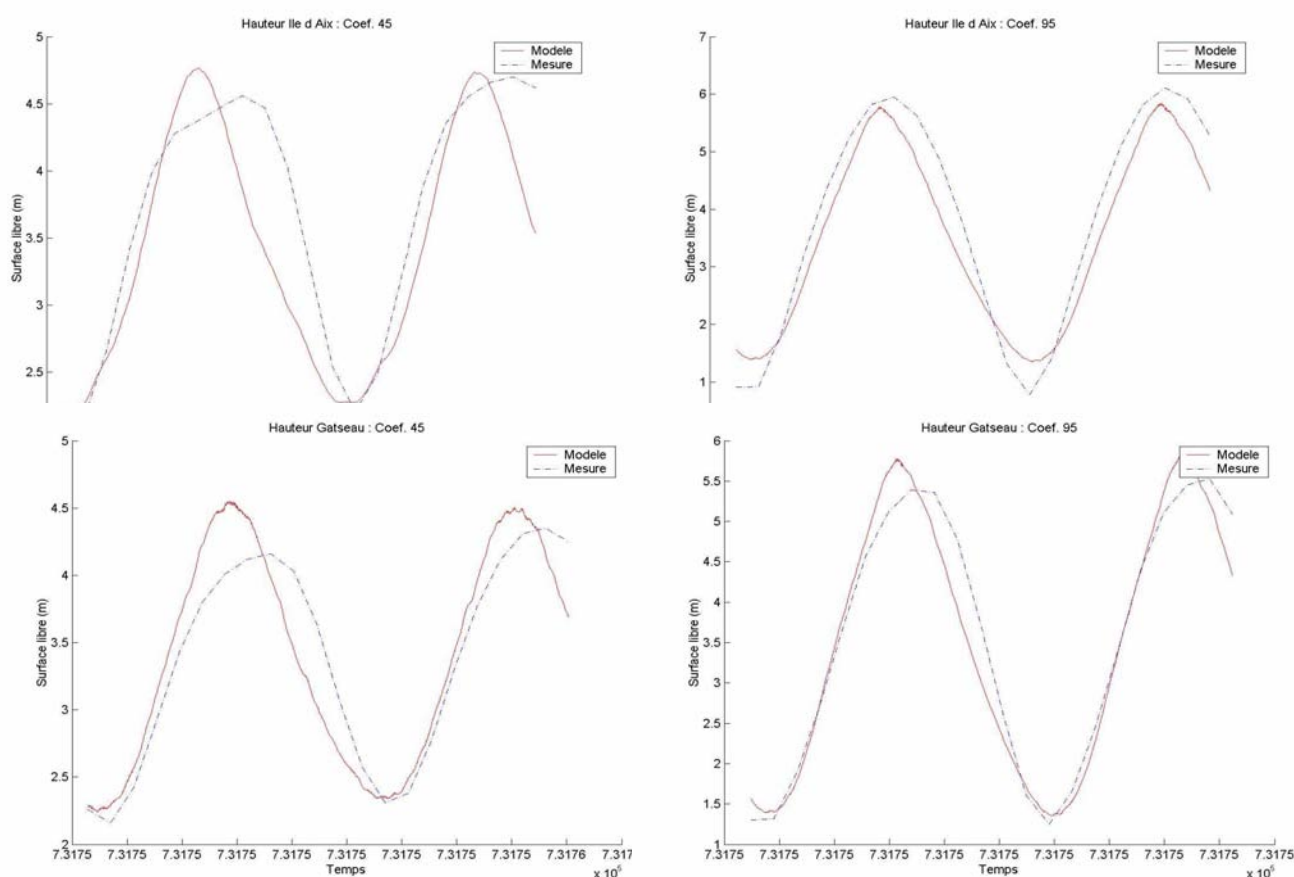


Figure 121 : Comparaison des hauteurs d'eau mesurées et simulées en deux points de validation du modèle, Aix en haut et Gatseau en bas, au cours d'un cycle complet de marée pour un coefficient de 45 (à gauche) et de 95 (à droite).

II.2.3. Salinité

La figure 122 présente les données de validation du modèle concernant la salinité (cf figure 119). Le point Barrat sera présenté en annexe IV.

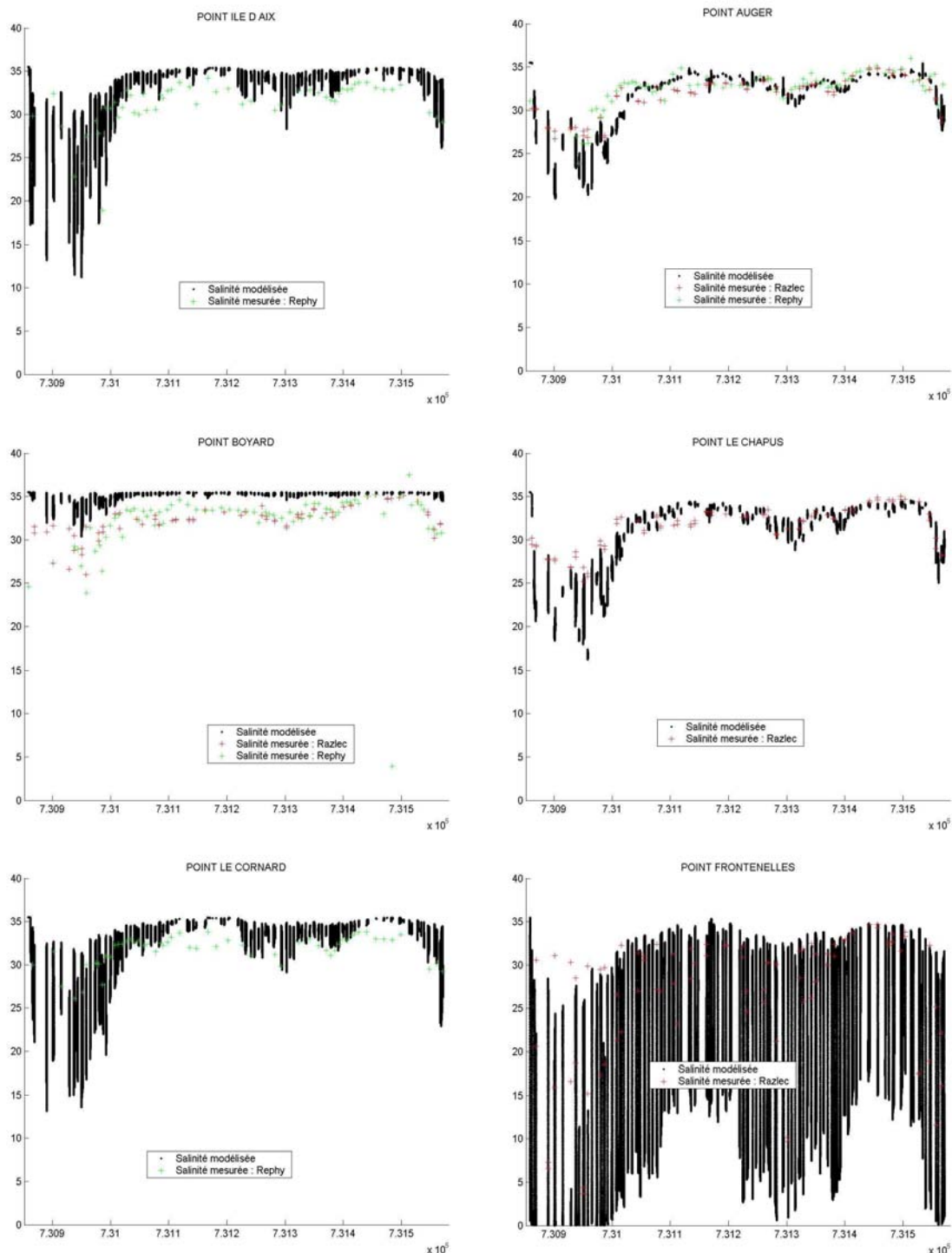


Figure 122 : Comparaison des variations journalières simulées de la salinité (courbes noires) aux mesures ponctuelles réalisées dans le cadre des réseaux REPHY (en rouge) et RAZLEC (en vert), sur six points répartis dans le bassin de Marennes-Oléron

Pour la validation de la salinité, il est important de préciser que les mesures sur le terrain sont des mesures ponctuelles, et qu'elles ont été réalisées en surface pour le REPHY et à deux profondeurs (surface et fond) pour RAZLEC. En revanche, le modèle Mars2D intègre la salinité sur toute la colonne d'eau et en fait une moyenne pour l'ensemble de la maille. C'est donc cette moyenne qui est visualisée aux cotés des mesures discrètes des réseaux (figure 122). Le fait que l'on observe de « gros traits noirs » sur les graphiques de validation est du à un tassement induit par l'échelle des abscisses trop large pour qu'on puisse visualiser les variations journalières. Sachant cela, on s'aperçoit que les tendances sont globalement bien respectées. La correspondance entre les données mesurées et les données simulées est satisfaisante pour presque tous les points sauf au point Boyard (figure 119), où les salinités simulées sont toujours nettement plus élevées que les salinités mesurées. Dans les conditions actuelles de paramétrisation du modèle, c'est-à-dire sans prise en compte des apports de la Gironde par exemple, il semble que les apports d'eau douce ne soient pas suffisants pour diluer les valeurs de salinité à Boyard. La , sans doute en provenance de la Charente, n'arrive que partiellement jusqu'à Boyard, ce qui ne permet pas de diluer suffisamment les eaux marines, c'est pourquoi les valeurs simulées ne recoupent pas les salinités du REPHY et de RAZLEC. Des tests seront donc nécessaires à l'avenir pour tenter de corriger cette anomalie. Vis à vis des simulations, cela signifie que les apports de la Charente seront peut-être moins exportés vers l'ouest du bassin que la normale. Tous les autres points possèdent de bonnes corrélations avec les valeurs mesurées. Globalement pour tous les points, c'est en été que les valeurs simulées semblent s'écarter le plus des valeurs mesurées, sans doute là encore en raison de l'absence d'apports extérieurs au bassin (Gironde et éventuellement la Loire...) ou internes (Seudre), dont l'influence estivale, lorsque les débits de la Charente sont faibles, est sans doute plus importante sur les salinités.

II.3. Simulations de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron au cours de différentes périodes caractéristiques en terme d'apports par la Charente

II.3.1. Choix de l'atrazine

L'atrazine fait partie depuis longtemps des listes de produits prioritaires à rechercher préférentiellement dans les eaux (ESU, ESO, ESUTOX, classement SIRIS...). Elle a aussi récemment été listée comme substance prioritaire potentiellement dangereuse au titre de la Directive Cadre sur l'Eau. Son action phyto-toxique a été rappelée au chapitre I, et son caractère cancérigène est suspecté. Outre ces considérations toxicologiques et éco-toxicologiques, nous avons choisi d'étudier la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron car c'est le seul herbicide parmi ceux que nous avons recherchés dans l'estuaire, qui possède un comportement quasi-conservatif dans le gradient de salinité et qui plus est, ce comportement semble pérenne tout au long de l'année. D'autre part, nous avons montré que de 2001 à 2002, l'atrazine est arrivée en tête des flux de matières actives apportés par la Charente. L'atrazine a donc toutes les chances de se retrouver dans le bassin de Marennes-

Oléron. Il sera alors intéressant d'étudier comment vont se répartir ces apports dans l'espace et dans le temps.

Enfin, son interdiction d'utilisation en 2003 va placer l'atrazine pendant encore quelques années jusqu'à sa disparition totale, dans la peau d'un véritable traceur de la contamination anthropique dans les différents compartiments de l'hydro-système Charente-bassin de Marennes-Oléron.

Afin de rendre les simulations plus réalistes, une recherche bibliographique nous a permis de préciser la demi-vie de l'atrazine dans les eaux. Les valeurs sont comprises entre 3 et 60 jours en fonction des auteurs et du type d'eau analysée (estuarienne, de rivière, ou saumâtre)(Glotfelty *et al*, 1984a; Solomon *et al*, 1996; Chung et Gu, 2002). La demi-vie de l'atrazine varie donc dans une gamme assez large, c'est pourquoi la valeur moyenne de 30 jours a été retenue comme une valeur proche de la demi-vie de l'atrazine dans les eaux de la Charente et du bassin de Marennes-Oléron. Cette valeur a donc été intégrée à l'ensemble des simulations réalisées.

II.3.2. Description des évènements modélisés

Quatre évènements ont été modélisés à partir des données météorologiques de Météo-France (vent, coefficient de marée et hauteur d'eau), des données hydrométriques de la DIREN (débits de la Charente et affluents) et des concentrations en produits phytosanitaires mesurées lors de nos suivis aval. Chacun de ces évènements s'étale sur une durée de 30 à 40 jours (figure 123). Ils ont été choisis sur la base des observations réalisées à partir de l'étude des tendances pluriannuelles des apports en herbicides par la Charente (chapitre III). Nous avons montré que la saisonnalité de la pluviométrie était le principal déterminant du transfert des herbicides de la parcelle au cours d'eau. Aussi, ces évènements ont été choisis pour illustrer à la fois des périodes de transfert important (par exemple : fortes pluies en période d'épandage) et des périodes de transfert plus réduit (pas de pluie, hors traitements) :

- ✧ Le premier évènement correspond à une succession de trois crues importantes de la Charente, qui se sont produites en fin d'hiver, hors période de traitement en atrazine, du 09 mars au 09 avril 2001. A cette époque, il est tombé à Saintes 213 mm d'eau en un mois, ce qui place ce mois de mars 2001 en deuxième position des mois les plus pluvieux depuis 1996.
- ✧ Le deuxième évènement correspond à une importante crue de printemps, qui s'est produite en pleine période de traitement en atrazine sur le bassin versant, entre le 23 avril et le 28 mai 2001. Les sols encore gorgés de l'eau tombée les mois précédents ont reçu 51 mm d'eau en cinq jours (à Saintes), ce qui a déclenché la crue.
- ✧ Le troisième évènement se situe hors période d'épandage de l'atrazine, du 10 mars au 10 avril 2002, c'est-à-dire à la même époque que l'évènement n°1, mais une année plus tard ! La différence est que cette fois, les précipitations ne sont pas au rendez-vous (48 mm en mars, et seulement 26 mm en avril). La réserve utile des sols est à ce moment là beaucoup plus limitée du fait d'un hiver particulièrement sec.

- ◇ Enfin le quatrième et dernier évènement simulé se situe en fin de période d'épandage de l'atrazine, du 15 juin au 25 juillet 2002. Les niveaux d'eau sont déjà particulièrement bas en ce début d'été, et même s'il pleut 52 mm en juillet à Saintes, (soit 35 mm de pluie efficace), cela n'a aucune influence sur les débits.

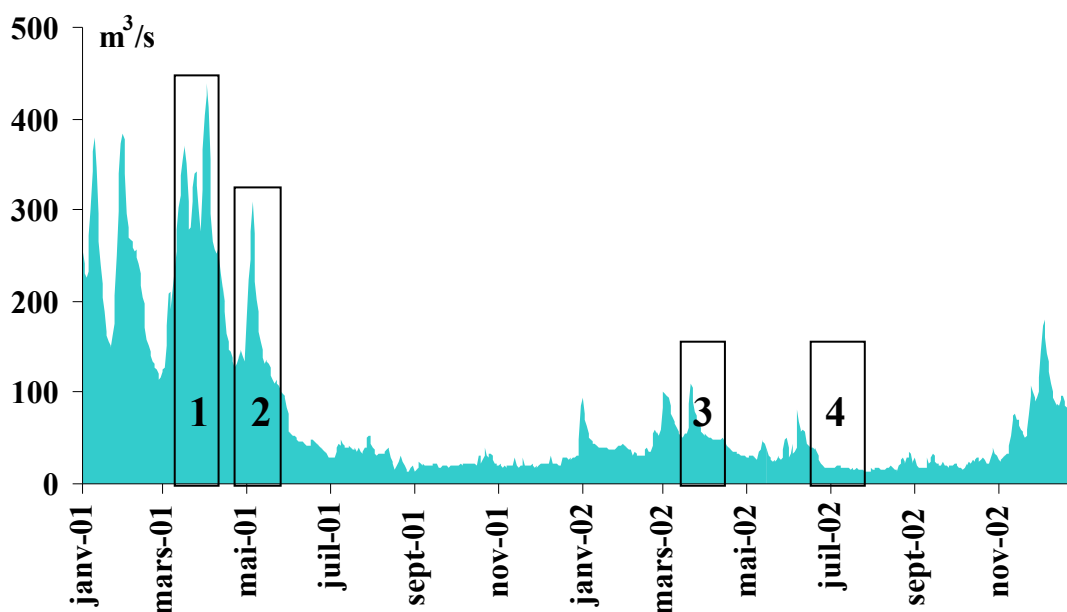


Figure 123 : Evolution des débits avaux de la Charente reconstitués (= débit Charente amont+Né+Seugne+Boutonne) au cours des années 2001 et 2002, et localisation des quatre évènements simulés grâce au modèle Mars2D, en terme d'apports de la Charente.

II.3.2.1. Traitement post-simulations

Commençons par un exemple de présentation des données de simulation. Une visualisation chronologique en huit étapes montrant la mise en place et l'emprise du panache d'atrazine issu de la Charente au cours de la simulation de l'évènement n°1 est présentée sur la figure 124. Ce type de document donne une idée relativement dynamique de ce qui se passe dans la réalité et c'est en cela qu'il est intéressant. On voit effectivement l'atrazine qui sort progressivement de la Charente, expulsée par les débits élevés du premier épisode de crue (jusqu'à 370 m³/s, J+26). Puis qui se disperse de part et d'autre de l'embouchure, en suivant les vasières du littoral Charentais, pressé par le vent d'ouest qui souffle de manière continue durant toute la simulation. Le dynamisme de cette représentation est donc intéressant toutefois, son interprétation en terme de dispersion du panache ou dans la durée des évènements est relativement limitée. En effet, seules huit cartes sont présentées alors qu'une image par heure est théoriquement disponible de la simulation. Il n'est donc pas possible de faire une présentation image par image, et en raison de cela, beaucoup d'informations sont perdues. Aussi, afin de synthétiser au mieux l'information recueillie lors de chaque simulation, trois ou quatre cartes de synthèse supplémentaires ont été créées pour chacune d'elles :

- ✧ La première fait apparaître les concentrations moyennes pour chaque maille du modèle, sur la durée de la simulation.
- ✧ La deuxième montre de la même façon les concentrations maximales en chaque maille du modèle, atteintes au cours de la simulation. Ces deux premières cartes permettent de donner une idée du niveau moyen en atrazine présent dans le bassin de Marennes-Oléron lors de la simulation ainsi que l'emprise maximale du panache.
- ✧ Ensuite, les troisième et quatrième cartes indiquent le temps (en pourcentage de la durée totale de la simulation) pendant lequel les concentrations sont restées au delà de 0,05 µg/l et au delà de 0,1 µg/l dans chaque maille du modèle au cours de la simulation. Ces deux seuils ont été fixés arbitrairement afin de fournir des informations sur la durée des événements et sur le temps d'exposition à l'atrazine, de chaque maille du modèle, pendant la durée de la simulation.

Toutes ces cartes de synthèse, intègrent les effets de la marée, c'est-à-dire quelles intègrent à la fois les niveaux de basses mers et les niveaux de haute mer, ainsi que tous les états intermédiaires, pendant toute la durée de la simulation. Le modèle Mars2D est dynamique et il suit les variations de la hauteur d'eau dans le bassin de Marennes-Oléron liées aux marées. Toutefois, comme la plupart des cartes seront présentées à marée haute, il était important de rappeler ce point précis. Quant aux cartes de synthèse, elles sont nécessairement présentées à marée haute sinon elles ne synthétiseraient que la moitié de l'information (la moitié « basse »).

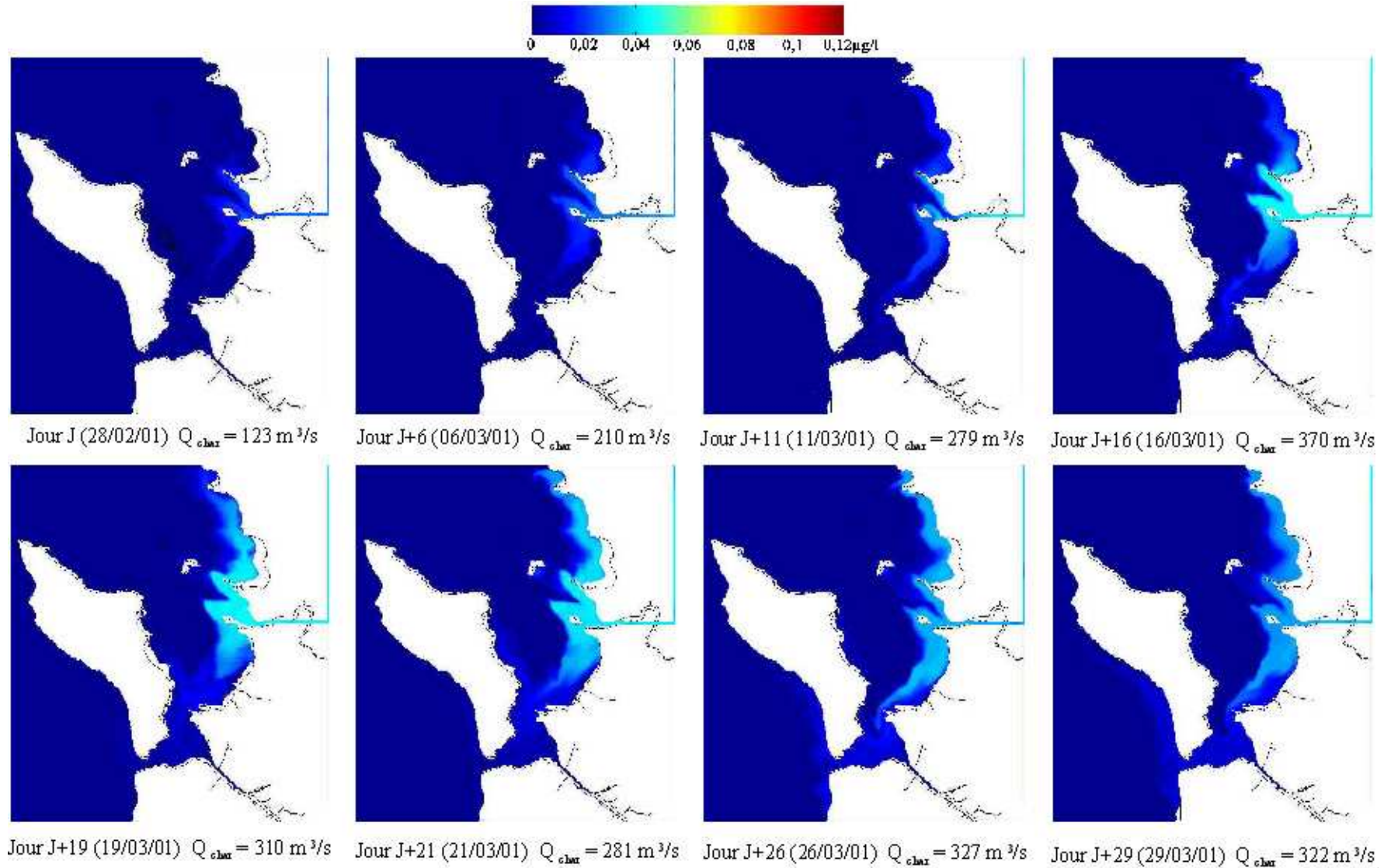
II.3.3. Evènement 1 : mars/avril 2001

Concernant l'évènement n°1, la carte de l'exposition au delà de 0,1 µg/l n'a pas été réalisée car la carte du temps d'exposition à 0,05 µg/l (figure 127) indique un temps nul en chaque maille du modèle sur la durée de la simulation. Autrement dit la concentration de chaque maille lors de cet évènement n'a jamais dépassé 0,05µg/l d'atrazine. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser une carte identique pour une concentration supérieure.

L'évènement n°1 est caractérisé par des niveaux d'eau importants, et par trois crues consécutives qui s'enchaînent dans un court laps de temps (de l'ordre du mois) à la fin de l'hiver, et hors période d'épandage de l'atrazine. De la simulation de l'évènement 1, on peut donc tirer les conclusions suivantes : les concentrations moyennes qui résultent de cet évènement dans le bassin de Marennes-Oléron sont relativement faibles (figure 125). En effet, les teneurs en atrazine du 09 mars au 09 avril 2001 ont toujours été inférieures à 0,05 µg/l, à la fois dans l'estuaire, de St Savinien jusqu'à Port des Barques (embouchure), mais aussi dans le bassin de Marennes-Oléron (figures 126 & 127). Toutefois, c'est toute la partie nord du bassin, à la fois au Nord et au Sud de l'estuaire qui a été touchée par des teneurs de l'ordre de 0,045 µg/l en raison des débits importants de la Charente en période de crue hivernale. Les crues contribuent à expulser de l'estuaire les flux d'atrazine qu'elles transportent, on note toutefois qu'à la deuxième grande crue consécutive (figure 124, J+26), les niveaux d'atrazine diminuent sensiblement à la fois dans l'estuaire et dans le bassin (on est alors sous les 0,04 µg/l),

preuve que les stocks sur les bassins versants n'ont pas eu le temps de se reformer (ce n'est pas la période des traitements !) entre les deux événements et sont donc en train de s'épuiser. En période hivernale, la succession des épisodes de pluies sur le bassin versant entraîne un lessivage des stocks d'atrazine, qui au fur et à mesure voit les quantités disponibles diminuer faute d'être ré-alimentées par des traitements. C'est donc la première crue hivernale, après la reprise des écoulements, qui doit certainement apporter un maximum d'atrazine, puis les crues suivantes de moins en moins en fonction de l'épuisement des stocks et de l'importance de l'évènement pluvieux. Les crues hivernales expulsent donc l'atrazine avec une rare « énergie » due à des débits conséquents, ce qui lui permet d'être advectée rapidement sur de larges surfaces du bassin.

Figure 124 : Mise en place du panache d'atrazine au cours d'un évènement de crue d'hiver du 28/02/01 au 29/03/01. Visualisation des cartes à l'étale de haute mer



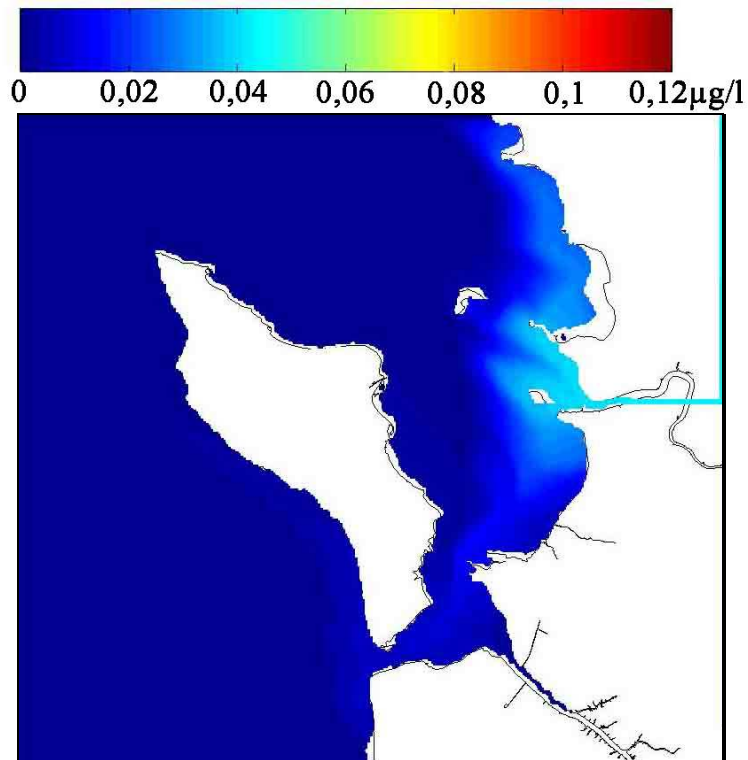


Figure 125 : Carte de synthèse de la concentration moyenne en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°1.

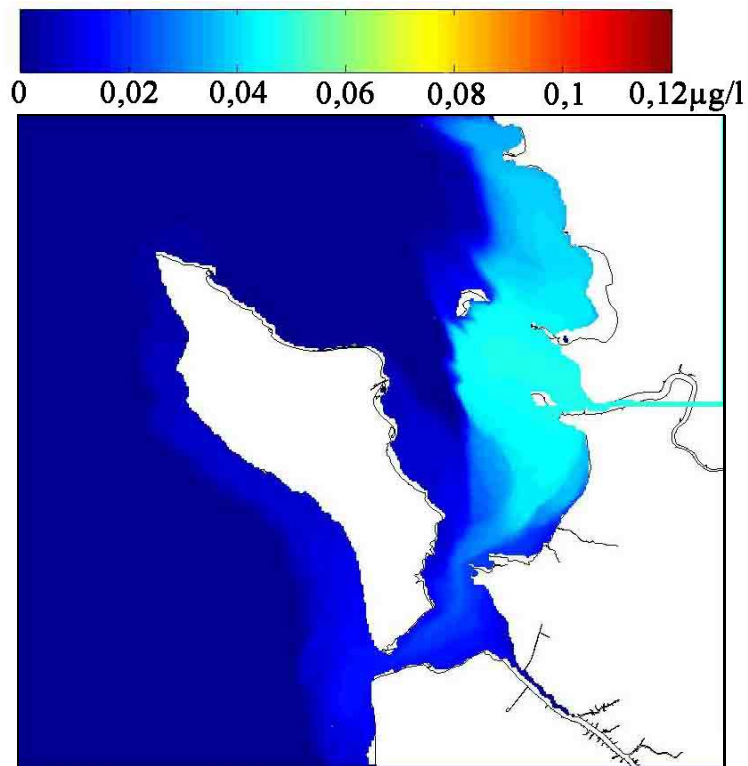


Figure 126 : Carte de synthèse de la concentration maximale obtenue en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°1.

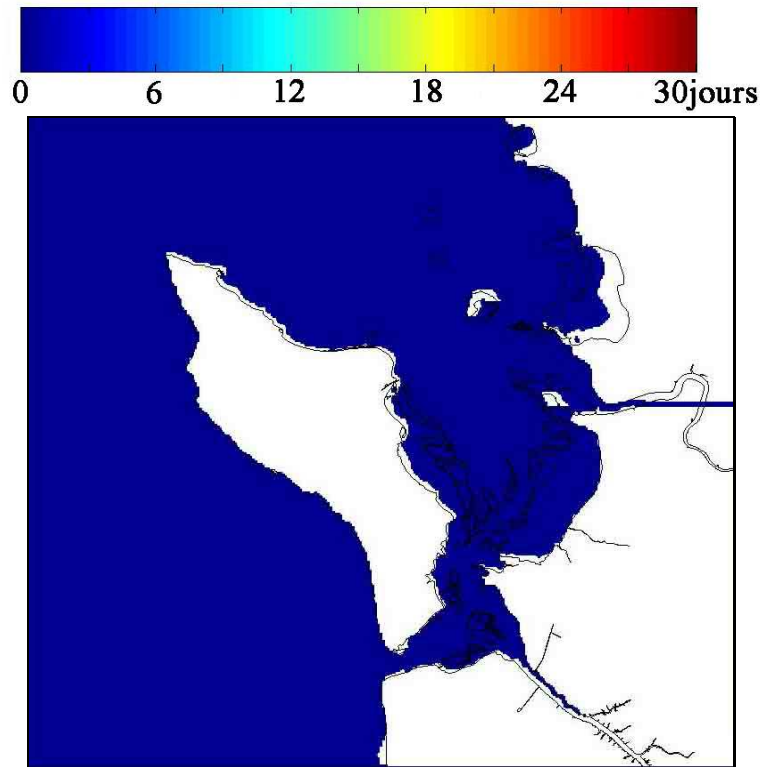


Figure 127 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à $0,05 \mu\text{g/l}$ au cours de la simulation de l'évènement n°1.

II.3.4. Evènement 2 : avril/mai 2001

L'évènement 2 qui s'étend du 23 avril au 28 mai 2001, est caractérisé par une crue unique en pleine période des épandages d'atrazine sur le bassin versant. Les pluies qui sont tombées à ce moment là et qui sont à l'origine de la formation de cette crue, ont entraîné le lessivage des matières actives présentes sur les terres agricoles, et connaissant l'importance des surfaces cultivées en maïs et en tournesol sur la Charente (sur lesquelles l'atrazine est utilisée), on peut supposer que les concentrations retrouvées seront importantes.

De l'analyse de la simulation de l'évènement 2, on peut conclure qu'effectivement, comme le montre la figure 128, le niveau moyen de concentration en herbicides est relativement élevé lors de cet évènement printanier. Il est particulièrement élevé dans l'estuaire de la Charente (concentration moyenne sur la simulation de l'ordre de $0,1 \mu\text{g/l}$), ainsi qu'à l'embouchure de la Charente (moyenne de l'ordre de $0,08 \mu\text{g/l}$). Les teneurs maximales pour cet évènement indiquent des niveaux extrêmement élevés d'atrazine dans tout le bassin (jusqu'à $0,125 \mu\text{g/l}$) qui résultent de la simultanéité de cette crue printanière avec les périodes de traitements en atrazine sur le bassin versant (figure 129). Les fortes concentrations apportées par le pic de crue (du 15/05/01) ont d'abord été expulsées au droit de l'estuaire dans la partie Nord du bassin de Marennes-Oléron. Elles sont ensuite restées longtemps à ce niveau de concentration tout en étant déplacées petit à petit le long des vasières intertidales de part et d'autre de l'estuaire. Les teneurs sont restées environ 14 jours au-dessus de $0,1 \mu\text{g/l}$ à la fois dans l'estuaire

et à sa sortie (figure 130) et près de 7 jours à la même concentration au niveau de la vasière de Brouage. De même, à proximité de l'estuaire, de l'autre côté de l'île Madame sur la vasière de Brouage, les teneurs sont restées entre 14 et 22 jours au delà de $0,05 \mu\text{g/l}$ (figure 131). La partie interne de l'estuaire étant restée quasiment toute la simulation à des teneurs supérieures à $0,05 \mu\text{g/l}$.

Cet évènement de crue en pleine période d'épandages a donc lui aussi tendance à expulser assez loin dans le bassin de Marennes-Oléron l'atrazine apportée. Les forts débits de la Charente à ce moment là (jusqu'à $300 \text{ m}^3/\text{s}$), impulsent alors un dynamisme hydraulique qui rend plus rapide le transfert de l'atrazine dans le bassin. La dégradation a donc moins le temps d'opérer et des niveaux importants en atrazine sont alors retrouvés jusqu'au pont de l'île d'Oléron au Sud, puis ils ont tendance à se diluer progressivement, jusqu'à sortir par le pertuis de Maumusson (figures 128 et 129).

Cet évènement de mai 2001 se rapproche énormément au niveau de ses caractéristiques hydrométriques et saisonnières avec la période, un an plus tôt, pendant laquelle nous avons réalisé un suivi longitudinal dans le gradient de salinité de l'estuaire (mai 2000). Les conclusions sont donc particulièrement intéressantes à rapprocher de celles-ci. En effet, nous avons conclu à un comportement conservatif de l'atrazine mais aussi de la simazine et du diuron au cours de cette campagne. Cela signifie donc que pour des évènements aussi importants en terme d'apports en atrazine, il est tout à fait possible, que d'autres herbicides suivent le même trajet qu'elle et se retrouvent alors dans le bassin en quantités aussi importantes. Il sera donc nécessaire à l'avenir, de prendre en compte la présence éventuelle d'autres herbicides ou pesticides afin d'améliorer notre connaissance des durées d'exposition de chaque molécules (voire d'un groupe de molécules lorsqu'elles possèdent les mêmes mécanismes d'action) et des niveaux d'exposition (en intégrant la notion de niveaux cumulés). Cela pourrait ainsi devenir à terme un véritable outil de diagnostic du risque chimique dans le bassin de Marennes-Oléron, qui devra avant tout s'enrichir des données concernant les autres contaminants, afin de travailler sur des approches holistiques des effets de la contamination chimique au sens large.

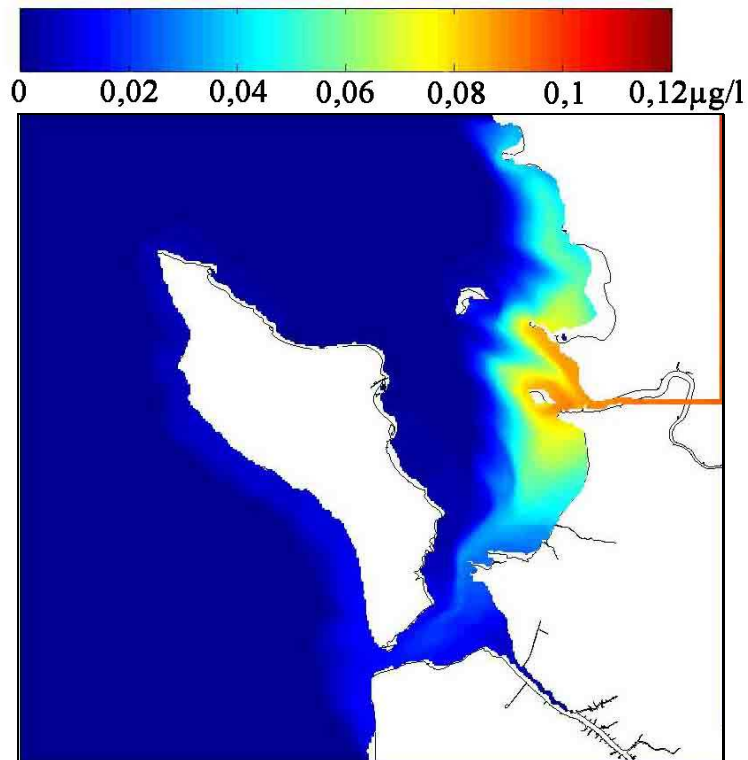


Figure 128 : Carte de synthèse de la concentration moyenne en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°2.

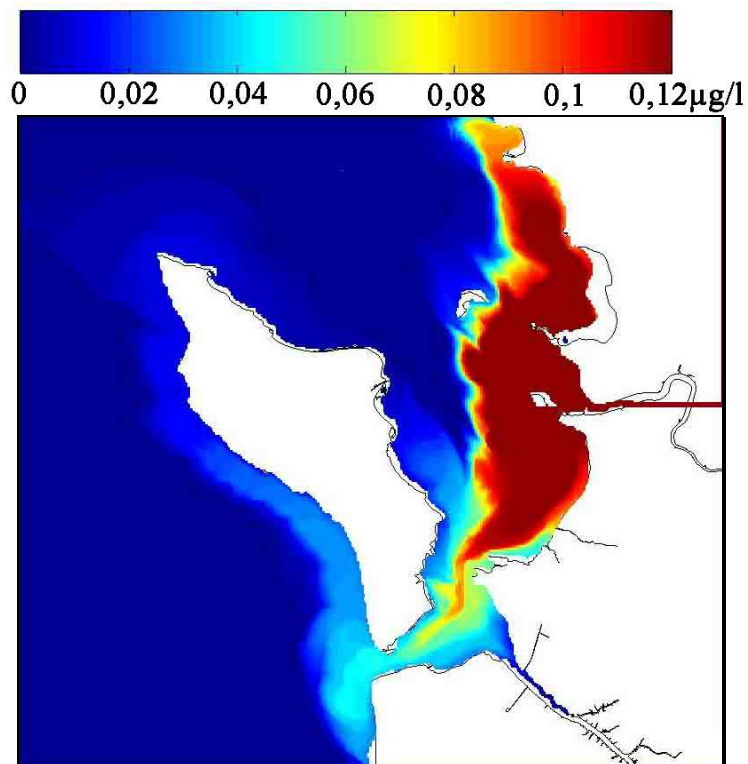


Figure 129 : Carte de synthèse de la concentration maximale obtenue en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°2.

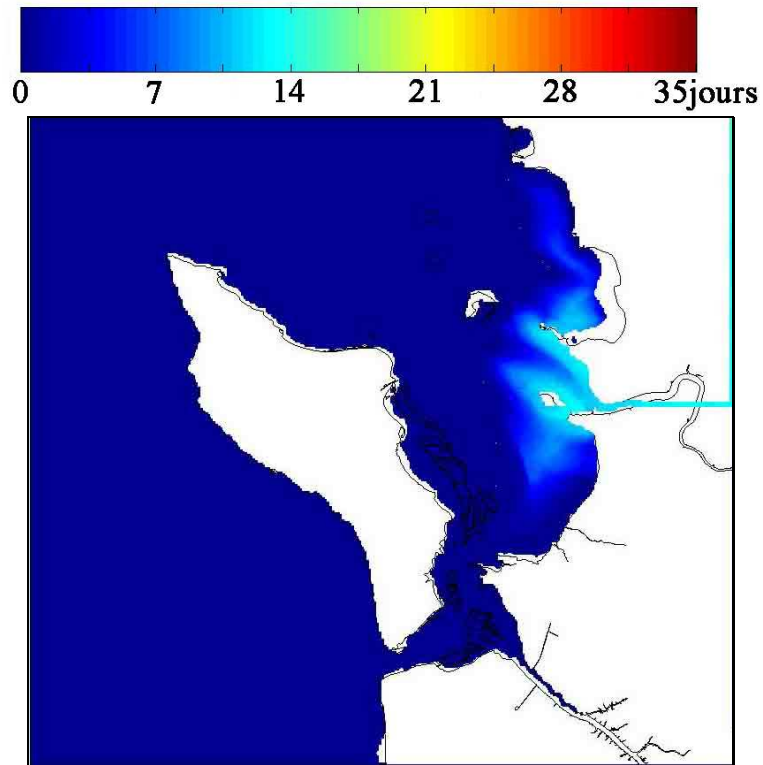


Figure 130 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à $0,1 \mu\text{g/l}$ au cours de la simulation de l'évènement n°2.

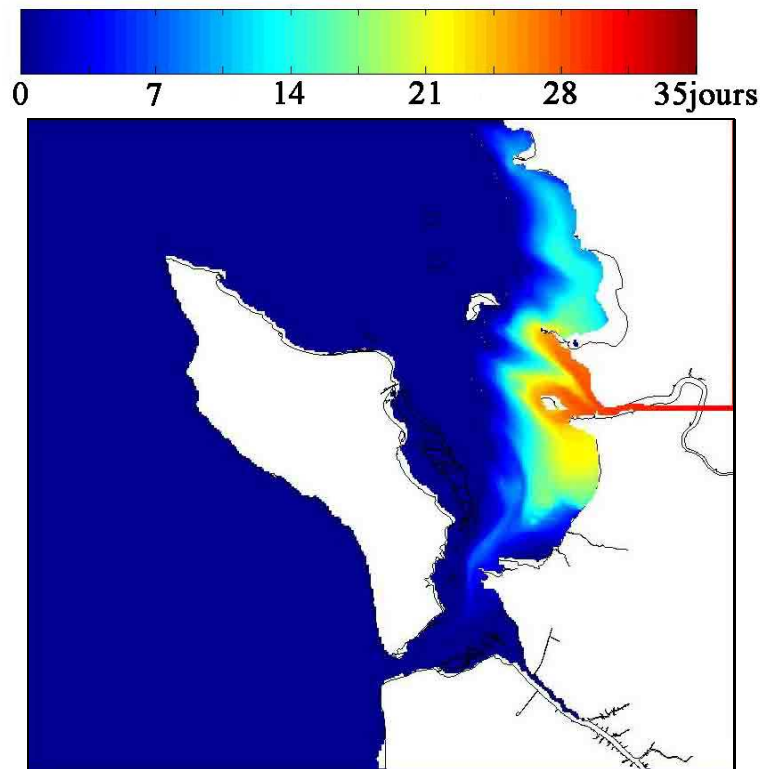


Figure 131 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à $0,05 \mu\text{g/l}$ au cours de la simulation de l'évènement n°2.

II.3.5. Evènement 3 : mars/avril 2002

Après les crues importantes du début d'année 2001, voyons comment se comportent les apports et la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron au cours de périodes de faibles niveaux d'eau de la Charente. La période de mars/avril 2002 est caractérisée par de faibles niveaux d'eau dans la Charente en raison du fait qu'il n'y a pas eut de reprise des écoulements durant l'hiver. Une petit pic du débit jusqu'à 100 m³/s est toutefois relevée au cours de cet évènement, mais sa chute est tout aussi rapide par la suite. Ils retrouvent donc très vite leur niveau de base compris à ce moment là entre 50 et 60 m³/s, mais qui va chuter par la suite en raison de l'arrivée de l'été.

La simulation de cet évènement montre que lorsque les débits sont faibles, les apports au bassin de Marennes-Oléron sont également très faibles, et plus encore lorsque c'est la fin de l'hiver, et que les périodes de traitement sont loin. Les niveaux maxima d'atrazine dans les eaux sont à cette période de l'ordre de 0,01 µg/l (figure 132), c'est pourquoi, devant de si faibles concentrations, la carte des moyennes ne donne aucune information supplémentaire (figure 133) et les cartes du niveau d'exposition à 0,05 ou à 0,1 sont totalement vierges, c'est pourquoi elles ne sont pas présentées ici.

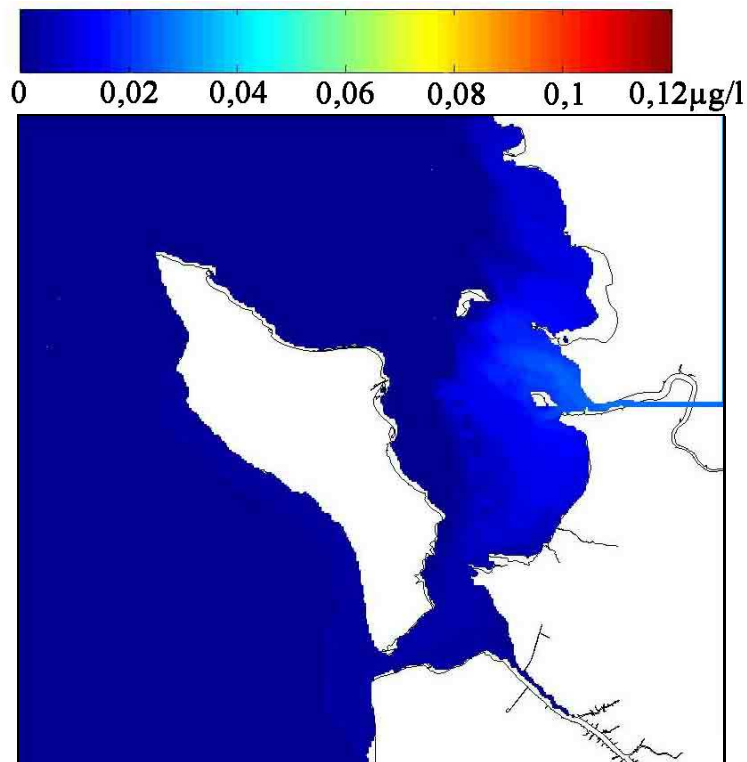


Figure 132 : Carte de synthèse de la concentration maximale obtenue en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°3.

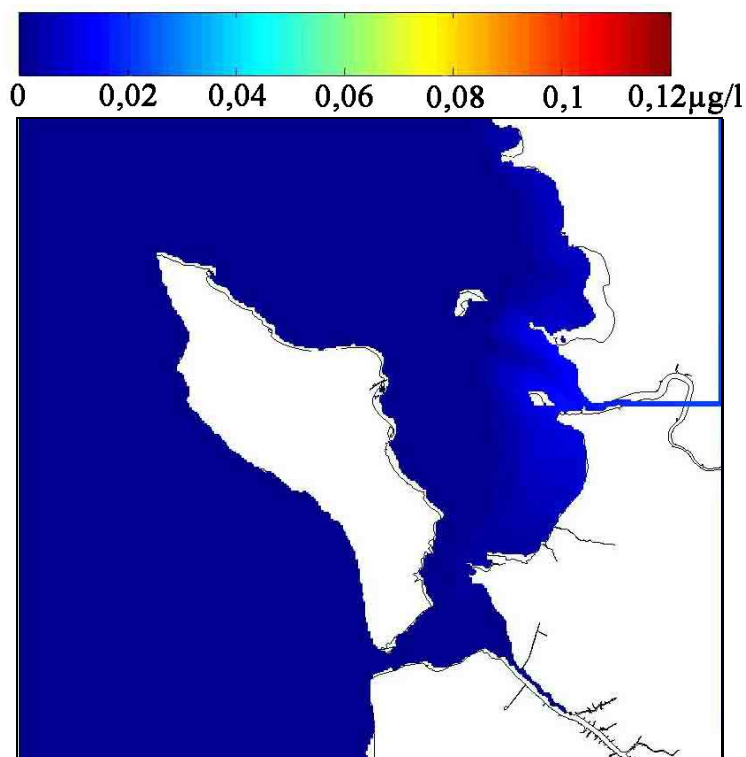


Figure 133 : Carte de synthèse de la concentration moyenne en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°3.

II.3.6. Evènement 4 : juin/juillet 2002

La fin du mois de juin et le début du mois de juillet 2002, qui clôturent la période des traitements en atrazine, ont été particulièrement secs. Seulement 86 mm d'eau sont tombés en deux mois. Les débits de la Charente sont restés très bas durant toute cette période avec des valeurs comprises entre 15 et 20 m³/s.

Dans cette situation, malgré des débits très faibles, des niveaux élevés d'atrazine sont observés jusqu'à l'embouchure de la Charente (figure 134). Des teneurs maximales de 0,12 µg/l ont été observées à la sortie de l'estuaire, malgré le faible débit de la Charente. La simulation de cet évènement particulier et les résultats que nous donnent le modèle permettent une autocritique intéressante. En effet, en raison des faibles niveaux d'eau de la Charente, les temps de transit dans l'estuaire sont sans doute très longs, le comportement de l'atrazine dans une telle situation n'a jamais été étudié et il est difficile d'extrapoler la situation de mai 2000 ou de mars 2002, à cette période d'étiage particulièrement sévère. Il faudra donc se souvenir que le modèle utilise l'atrazine comme une molécule conservative dans l'estuaire dans n'importe quelle situation, alors que nous n'avons testé que deux situations, qui ne ressemblent ni l'une ni l'autre à celle-ci. Dans ce cas précis, l'atrazine malgré les concentrations élevées, relevées à l'amont, pourrait très bien adopter un comportement non conservatif dans l'estuaire. La chaleur, les faibles débits peuvent favoriser la biodégradation... Aussi, il me semble que dans ce cas, la vraisemblance des résultats du modèle n'est pas assurée.

D'autant plus qu'aucunes mesures ne peuvent étayer une hypothèse ou l'autre. Il est donc important de le savoir et d'en tenir compte avant de faire un diagnostic des résultats obtenus par le modèle.

En raison de la faiblesse des débits, les panaches de concentration maximale et de concentration moyenne restent relativement confinés dans la Charente et à son débouché (figures 134 et 135). D'ailleurs les durées d'exposition à la concentration de $0,1 \mu\text{g/l}$ ou plus (de 24 à plus de 30 jours) sont essentiellement retrouvées dans la Charente, et à la sortie de l'estuaire (figure 137) ce qui indique bien que les temps de transit ont été longs. De même, pour illustrer les concentrations importantes dans la Charente, on montre que le fleuve possède une durée d'exposition à $0,05\mu\text{g/l}$ d'atrazine de 40 jours sur toute sa longueur, c'est-à-dire qu'au cours de l'ensemble de la simulation, les teneurs ont toujours été supérieures à $0,05\mu\text{g/l}$ dans la Charente (figure 136). La période d'épandage de l'atrazine apporte certainement des teneurs importantes à la Charente, le modèle Mars2D montre que ces teneurs parviennent jusqu'à l'embouchure de l'estuaire, avec des niveaux importants qui ont tendance à rester confinés à ce niveau sans trop se disperser dans le bassin de Marennes-Oléron.

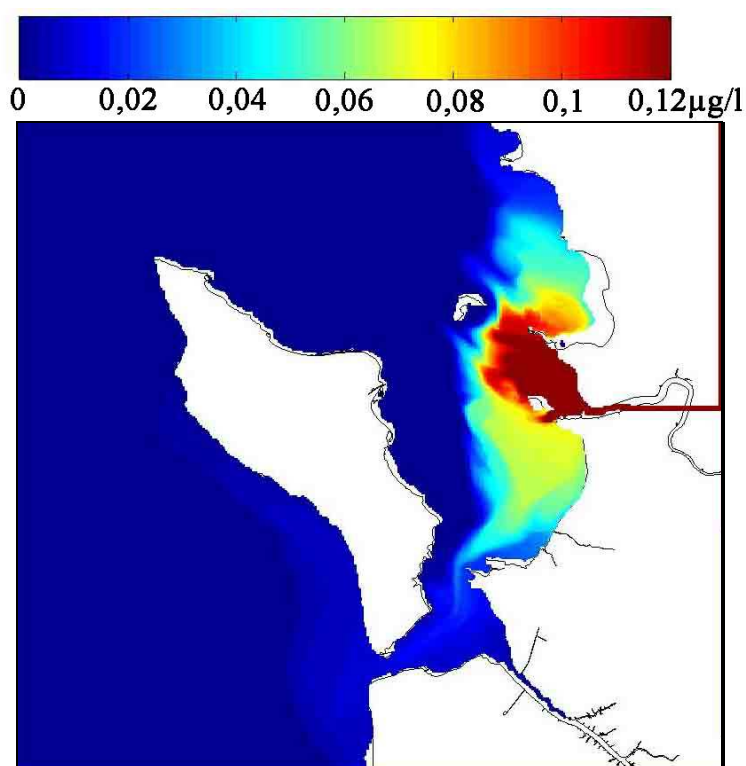


Figure 134 : Carte de synthèse de la concentration maximale obtenue en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°4.

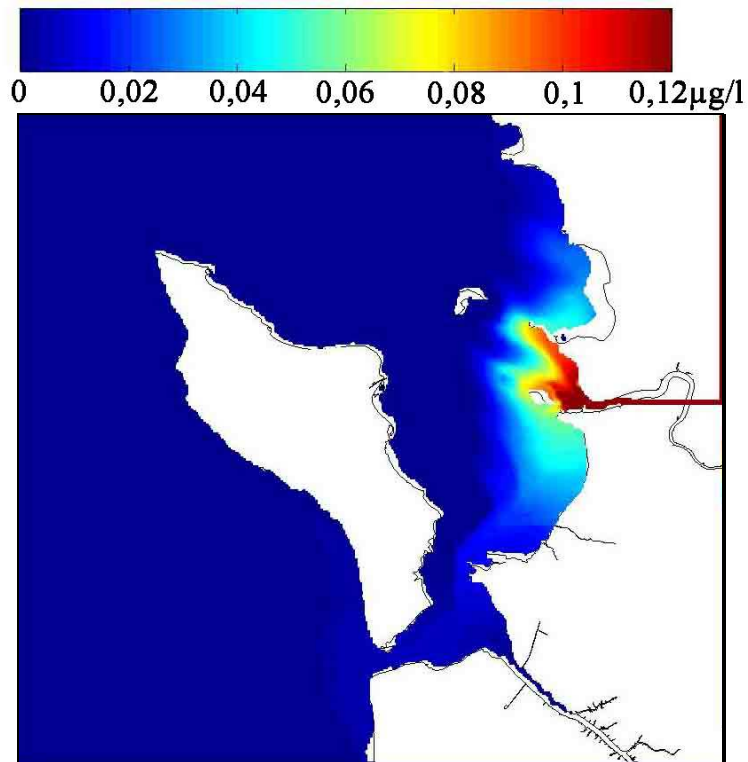


Figure 135 : Carte de synthèse de la concentration moyenne en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°4.

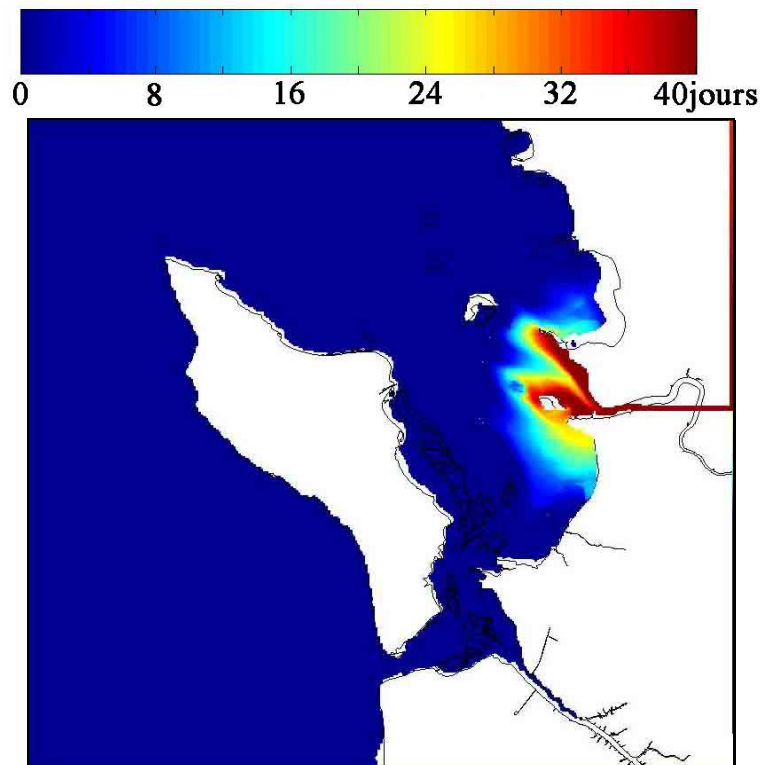


Figure 136 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à 0,05 $\mu\text{g/l}$ au cours de la simulation de l'évènement n°4.

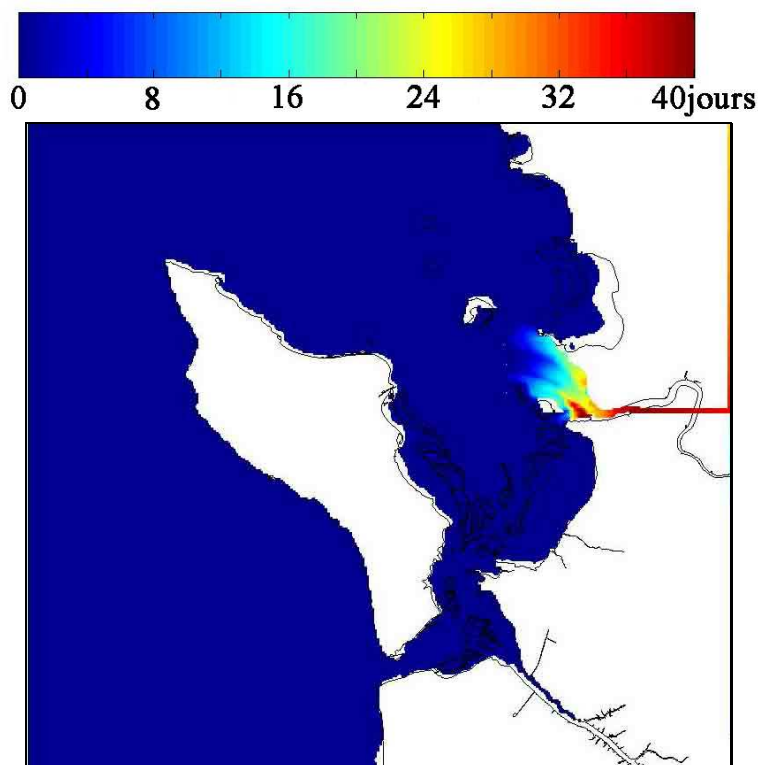


Figure 137 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à 0,1 µg/l au cours de la simulation de l'évènement n°4.

III. CONCLUSIONS

Hors périodes d'épandages de l'atrazine, c'est-à-dire presque 80% de l'année, les niveaux d'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron, comme on a pu le voir sur les simulations des évènements 1 et 3, sont relativement faibles. Ils atteignent à peine 0,05 µg/l lors des crues hivernales et sont de l'ordre de 0,01 µg/l lorsque les débits sont plus faibles. Cette situation de faibles débits et de faibles apports se retrouve régulièrement durant les deux années étudiées. Sur la base de nos données hydrométriques et de concentrations à l'aval de la Charente, on peut estimer que l'état du bassin de Marennes-Oléron est durant 110 à 180 jours par an (soit 30 à 50 % de l'année), dans un état proche de la situation de l'évènement 3, c'est-à-dire avec de très faibles niveaux d'atrazine dans l'eau, de l'ordre de 0,01 µg/l.

Les périodes d'épandages de l'atrazine sur les cultures ont fait l'objet d'une attention particulière. Globalement c'est à ce moment là que la Charente possède les flux les plus importants en produits phytosanitaires.

Les crues de la Charente ont tendance à accélérer les temps de transit dans l'estuaire, et à augmenter la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron.

Lorsqu'une crue se produit en période d'épandage alors le risque* vis à vis des produits phytosanitaires est maximum pour le bassin de Marennes-Oléron, car on a, à la fois des fortes concentrations dans les eaux et des vitesses de transfert importantes qui limitent les phénomènes de dégradation, et qui entraînent ainsi une arrivée importante de produits phytosanitaires. Cette arrivée se fait sous forme d'un pulse en rapport avec le pic des débits. Nous avons montré que le bassin nord de Marennes-Oléron pouvait être temporairement touché par des concentrations de l'ordre de 0,12µg/l. Ces teneurs sont ensuite emportées vers les bordures Est du bassin, au niveau des vasières intertidales de Brouage au Sud et de Fouras au Nord, en raison des courants résiduels et des vents dominants dans la région (vents d'Ouest).

Les niveaux élevés qui touchent l'ensemble de la zone Est de la baie de Marennes-Oléron sont ensuite soumis à un mélange et une diffusion importants (auxquels on peut rajouter la dégradation naturelle de l'atrazine) qui font chuter assez rapidement les teneurs en atrazine. Deux semaines suffisent pour diviser par trois les concentrations sur l'ensemble du bassin et dans l'estuaire, mais les durées d'expositions aux concentrations supérieures à 0,1µg/l peuvent néanmoins atteindre la semaine, essentiellement autour de l'estuaire et au niveau des vasières, ce qui n'est pas négligeable.

Sur les deux années que nous avons étudiées, pourtant différentes au niveau hydrologique, il apparaît nettement que les périodes d'épandage de l'atrazine correspondent aux périodes à risque vis à vis des apports au bassin de Marennes-Oléron. Lors de ces événements, la dispersion de la zone à fortes concentrations dépend étroitement des conditions climatiques (vent et marée) et hydrologiques de la période considérée. Les crues de la Charente ont un effet de chasse qui a pour conséquence de disperser l'atrazine mais aussi de raccourcir le temps d'exposition à des fortes teneurs au niveau de l'embouchure de la Charente. L'évaluation du risque vis à vis des produits phytosanitaires doit donc prendre en compte l'effet de pulse (concentrations élevées présentes sur une courte durée : de une à deux semaines) qui se produit lors de tels événements, ainsi que l'effet des concentrations plus faibles, présentes sur des périodes plus longues dans l'année, comme on a pu le mettre précédemment en évidence.

La modélisation est un formidable outil qui nous permet de simuler des mécanismes environnementaux complexes afin de mieux comprendre le fonctionnement global de nos écosystèmes, elle constitue donc un outil privilégié pour définir la notion de risque vis à vis des produits phytosanitaires. Il convient toutefois de bien connaître les modèles et de savoir rester critique vis à vis d'eux, car c'est la meilleure façon de ne pas leur faire dire n'importe quoi.

* le risque défini ici est un risque relatif, d'une période par rapport à une autre, mais il ne correspond en aucun cas au risque absolu. Ce dernier reste encore à définir. L'impact des produits phytosanitaires sur un écosystème conchylicole aussi complexe que celui du bassin de Marennes-Oléron est encore un vaste sujet d'étude

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion

La détermination des flux d'herbicides et de nutriments apportés par la Charente et l'étude de la dispersion de l'atrazine à la sortie de son estuaire s'inscrivent tout naturellement dans la problématique écologique régionale du bassin de Marennes-Oléron. En effet, des épisodes estivaux de mortalité d'huîtres sont observés de manière récurrente ces dernières années, et à l'heure actuelle, les causes réelles de la plupart de ces événements ne sont toujours pas identifiées. Des effets « seuils » ou « synergiques » sont sans doute à rechercher entre plusieurs facteurs. Ces facteurs peuvent être à la fois des facteurs météorologiques ou climatiques (stress des huîtres lié à un taux de filtration plus important du à une augmentation globale de la températures de l'eau), des facteurs physiologiques (fragilité naturelle des coquillages en période de gamétogénèse), pathologiques (présence de virus), trophiques (limitation de la capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron), des facteurs liés à l'exploitation intensive des coquillages (surpopulation, accumulation de déchets organiques sous les tables conchylicoles entraînant des anoxies en période estivale), ou encore à une dégradation de la qualité de l'eau. Les contaminants chimiques ont en effet été mis en accusation lors des mortalités estivales en raison de leurs possibles effets directs (sur les larves d'huîtres ou les individus adultes fragilisés), ou indirects (sur la ressource trophique, au niveau quantitatif ou plus vraisemblablement au niveau qualitatif).

Dans ce contexte, cette thèse vise donc à améliorer les connaissances concernant deux points principaux susceptibles d'influencer ces épisodes de mortalités estivales, à savoir, les apports d'herbicides et de nutriments de la Charente au bassin de Marennes-Oléron, en étudiant leur variabilité saisonnière ou inter-annuelle, et en apportant une meilleure compréhension de la dynamique des herbicides à l'aide d'un modèle de dispersion. Dans cette optique, trois axes de recherche ont été menés conjointement :

1) Le premier axe de recherche concerne tout d'abord la mise au point d'une stratégie d'étude des flux d'herbicides apportés par la Charente jusqu'à son estuaire. En effet, le fleuve Charente constitue la principale arrivée d'eau douce au bassin de Marennes-Oléron (la composante de la Gironde et celle de la Seudre n'ont pas été prises en compte dans cette étude), indispensable de par ses apports en éléments nutritifs et en eau douce à cet écosystème littoral et à la pérennité de ses activités. Or, l'activité agricole intensive de son bassin versant (~10'000 km²), fait qu'il est aussi le principal vecteur de produits phytosanitaires au bassin de Marennes-Oléron. C'est donc pour ces raisons que nous nous sommes principalement focalisés sur ses apports. Dans un premier temps, nous avons ciblé les principaux herbicides à rechercher en fonction de différents critères liés à leur utilisation, leur toxicité et écotoxicité, leur mobilité et leurs caractéristiques physico-chimiques. Une liste de 22 matières actives et 7 produits de dégradation a été établie. Elle comprend des herbicides de différentes familles chimiques dont les principales sont les triazines (notamment l'atrazine, la simazine la terbuthylazine...), les urées substituées (diuron, isoproturon...) et les chloroacétanilides (acétochlor...). Différentes méthodologies d'échantillonnage ont été utilisées afin d'évaluer de manière aussi précise que possible

les flux d'herbicides et de nutriments en provenance de la Charente et suivre leurs variations saisonnières et inter-annuelles.

De ces suivis, il ressort :

Premièrement, en ce qui concerne les éléments nutritifs : les suivis amont et aval de la Charente ont permis de montrer les faibles teneurs en phosphates des eaux de la Charente jusqu'à son estuaire (qui sont certainement la conséquence des efforts réalisés sur le bassin versant en matière d'assainissement) et de la charge beaucoup plus élevée de ses eaux en azote, en moyenne à 92 % sous forme d'azote nitrique, signe incontestable de l'importance de l'activité agricole sur son bassin versant. En moyenne, la période de novembre à avril contribue pour 80 % des quantités annuelles de nitrates apportées par la Charente jusqu'à Bourg, et 70 % des quantités de phosphates. A l'inverse, la période de bas niveaux d'eau de la Charente (de mai à octobre) ne fournit que 20 % des apports annuels en nitrates et 30 % pour les phosphates. Les apports en éléments nutritifs sont donc plus limités au cours de la période estivale.

D'autre part, la poursuite de la stratégie de suivi amont de la Charente, initiée depuis 1993 par le Cemagref, a permis d'évaluer les tendances décennales (1993-2002) vis à vis des apports de la Charente en sels nutritifs. L'examen de ces tendances indique que les flux d'azote apportés par la Charente, indépendamment de ses variations hydrologiques, stagnent depuis dix ans alors que ceux de phosphore ont tendance à diminuer. Lors d'une analyse des tendances saisonnières du bassin de Marennes-Oléron de 1978 à 1995, Soletchnik *et al* (1998) avaient conclu qu'au cours des dernières années de suivi, une inversion du facteur limitant de la production primaire semblait s'opérer dans le bassin (le phosphore devenant limitant à la place de l'azote). Nos résultats indiquent que cette inversion est vraisemblablement liée à la diminution des flux de phosphore en provenance de la Charente. Cette inversion du facteur limitant a été mise en évidence depuis le début des années 1990, or nous constatons une tendance à la diminution des apports en phosphore de la Charente jusqu'en 2002, ce qui doit certainement accentuer encore le phénomène (flux de phosphates à Bourg de 250 tonnes en 1993 à 100 tonnes en 2002). Ce niveau de limitation sera d'autant plus bas que la décroissance des apports en phosphore va se poursuivre, entraînant une limitation de la capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron.

On appréhende ici une des problématiques amont-aval majeures dans les années à venir sur le littoral charentais, qui révèle toute la complexité de la relation entre le développement de l'activité conchylicole au niveau du bassin de Marennes-Oléron et les efforts qui sont réalisés en terme de réduction des flux eutrophisants en provenance du bassin versant. En effet, durant les 18 dernières années, le bassin a connu une augmentation significative de son stock de coquillages en élevage, passant de 10 000 tonnes en 1971, à près de 124 000 tonnes en 1995. Et cette tendance perdure actuellement. Cette augmentation de la biomasse des coquillages filtreurs s'est produite à une époque où en raison des apports importants en provenance du bassin versant de la Charente, le bassin de Marennes-Oléron pouvait soutenir cette demande trophique. Mais à l'heure actuelle, alors que les pouvoirs publics, les professionnels de l'environnement, de l'assainissement et les agriculteurs essayent à juste titre de diminuer les apports d'azote et de phosphore afin de restaurer l'équilibre trophique

« naturel » de la Charente, le bassin de Marennes-Oléron, en raison justement de la diminution des apports, risque à l'avenir, de ne plus pouvoir subvenir aux besoins nutritifs de son stock de coquillage en élevage. Il serait donc intéressant maintenant de comparer ces données avec des données physiologiques, notamment pour savoir si des retards de croissance sont effectivement observés sur des coquillages en élevage (notamment en période estivale ou post-estivale durant laquelle les mollusques reconstituent leurs réserves après la période de gamétogénèse). D'ailleurs, on peut également se demander quelle incidence le stress des coquillages lié à la rareté de la nourriture à cette période de l'année peut avoir sur la fragilisation des individus adultes, voire sur le déclenchement d'épisodes de mortalités estivale ou bien encore sur la faiblesse du captage du naissain d'huître certaines années ?

Deuxièmement, en ce qui concerne les herbicides : suite à l'analyse des données du suivi amont sur la Charente, nous pouvons affirmer qu'une diminution des concentrations et des flux d'atrazine et de simazine est engagée depuis dix ans, même si ces deux produits sont toujours retrouvés quasi-systématiquement dans la Charente avec leurs principaux métabolites respectifs, la DEA et la DIA. Cette diminution depuis dix ans est la conséquence de l'ensemble des limitations d'utilisation qui ont été mises en place jusqu'à présent, et qui ont abouti à une interdiction totale d'utilisation de ces deux matières actives en septembre 2003. Concernant les phénylurées, actuellement aucune molécule n'est retrouvée de manière permanente. Toutefois, il semble que l'utilisation du diuron (d'avril à juin) et de l'isoproturon (de janvier à mars) devienne de plus en plus courante ces dernières années. Dans le cas du diuron, la raison vient probablement des limitations d'emploi des autres matières actives utilisées sur la vigne (terbuthylazine, simazine...). Le suivi aval en 2002 a d'ailleurs permis de mettre en évidence, pour la première fois sur la Charente deux produits de dégradation du diuron, la DCPMU et la DCPU a des teneurs toutefois relativement faibles. Ces exemples montrent qu'au-delà de l'importance du suivi des matières actives d'herbicides dans les eaux, il est primordial de suivre aussi les métabolites lorsque ceux-ci possèdent une mobilité, une rémanence, et une dangerosité au moins aussi importantes que leurs produits parents.

Pour la plupart des herbicides, des pics de concentration sont encore retrouvés régulièrement, notamment lors des périodes de traitement sur les bassins versants. De ce fait, aucune période de l'année n'est épargnée par la présence au-delà de 0,1 µg/l d'au moins un herbicide ou un produit de dégradation dans les eaux de la Charente. Si on applique la méthodologie du SEQ-eau (Version2), un tiers des prélèvements d'eau réalisés entre 1992 et 2002 à Bourg sont considérés comme pouvant avoir un effet négatif sur la biologie en raison de la présence d'herbicides et plus de la moitié sont au-dessus des seuils de potabilisation directe des eaux brutes, rendant obligatoire un traitement spécifique en vue de leur potabilisation (cf Chapitre III, §I.5.3.2.).

Par ailleurs, la prise en compte en parallèle de paramètres hydrologiques, météorologiques, et des pratiques culturales, nous a permis de définir les principaux déterminants conditionnant le transfert des herbicides à l'échelle du bassin versant de la Charente (c'est-à-dire la pluviométrie, liée à la réserve utile en eau des sols, et la localisation des périodes d'épandages). Suite à l'analyse des données amont et aval, les

périodes à risque en terme d'apports en herbicides par la Charente (matières actives et métabolites) ont été ciblées.

Le risque peut être considéré comme *modéré à important* à deux périodes :

- ✧ En *période d'épandage* lorsque le *niveau de saturation des sols est faible*, car même si les pluies occasionnent peu de ruissellement et peu d'écoulements de subsurface, les apports sont concentrés et les teneurs dans la Charente peuvent être particulièrement élevées en raison de la faible dilution (de 0,2 à 0,6 µg/l). Même si les débits restent faibles (20 à 80 m³/s), les flux peuvent donc être modérément importants, comme cela a été le cas en mai et juin 2002, avec respectivement 60 et 100 kg d'herbicides apportés par la Charente.
- ✧ *Hors période d'épandage* lorsque les *niveaux de saturation en eau des sols sont élevés*, car une pluie modérée à ce moment là peut provoquer une crue de la Charente. Celle-ci entraînera des flux relativement importants notamment de métabolites (cas des crues hivernales de janvier à mars 2001, avec entre 90 et 200 kg d'herbicides apportés par mois).

Le risque peut-être considéré comme *très important* en *période d'épandage* lorsque *les niveaux de saturation en eau des sols sont élevés*, car à ce moment là, le moindre évènement pluvieux même modéré, peut entraîner une élévation simultanée des concentrations et des débits. Une crue de la Charente en période d'épandages entraîne généralement des flux exceptionnels de matières actives et de métabolites. Cette situation s'est produite en mai 2001 avec plus de 400 kg d'herbicides apportés en un mois par la Charente jusqu'à son estuaire.

La période estivale (juillet, août et septembre) constitue la période où les flux d'herbicides apportés par la Charente sont les plus faibles, car on est en dehors des périodes d'épandages intensifs et les niveaux de saturation en eau des sols sont généralement très faibles. On relève ainsi entre 12 à 30 kg d'herbicides apportés par mois au cours de l'été.

Nous avons également montré qu'à partir du suivi aval, la Charente pouvait apporter annuellement des quantités variables d'herbicides jusqu'à son estuaire, avec des flux pouvant atteindre plus de 1360 kg en 2001 et environ 510 kg en 2002. Ces deux années étant respectivement l'une des plus humides et l'une des plus sèches de la décade, nous pouvons estimer que ces valeurs de flux constituent la gamme de variation des apports annuels en herbicides de la Charente (par rapport aux produits recherchés).

2) Le second axe de recherche concerne la caractérisation du comportement géochimique des herbicides lors de leur traversée de l'estuaire. En effet, il est important de préciser si le transfert des herbicides dans cette zone de transition entre milieu continental et marin n'est influencé que par le mélange des eaux douces dans les eaux salées (dilution) ou si d'autres facteurs conditionnent aussi leur devenir en amplifiant par exemple les phénomènes d'adsorption ou de dégradation... Nous avons donc réalisé deux campagnes de prélèvements dans le gradient de salinité de l'estuaire, en mai 2000 et en mars 2002, en suivant une masse d'eau qui se dilue progressivement. Ces deux périodes ont été sensiblement différentes du point de vue

hydrologique, les débits de la Charente étant respectivement de 190 et de 75 m³/s. Elles reflètent bien deux situations différentes pouvant se produire dans l'estuaire de la Charente (la première correspondant à un transfert rapide des apports et la seconde à un transfert plus lent). Les résultats obtenus montrent que seule l'atrazine semble posséder un comportement conservatif pérenne dans l'estuaire de la Charente, compte tenu des conditions hydro-climatiques et bio-géochimiques différentes des deux périodes d'échantillonnage. Les autres herbicides qui ont été quantifiés lors des deux campagnes (terbuthylazine, simazine, diuron, et DEA) montrent des pentes statistiquement différentes de leurs droites de dilution, ce qui indique des comportements bio-géochimiques variables d'une période à l'autre. La zone estuarienne constitue donc une zone de transition, qui peut être à la fois une zone tampon en retenant certains herbicides en provenance du bassin versant (par exemple la DEA en mars 2002) ou une simple voie de passage et de dilution des apports de la Charente vers le bassin de Marennes-Oléron comme cela a été le cas pour l'atrazine lors des deux campagnes réalisées. C'est pourquoi nous avons choisi cette dernière par la suite pour illustrer la dispersion d'un herbicide dans le bassin de Marennes-Oléron.

3) Enfin, le troisième axe de recherche s'est focalisé sur la simulation, à l'aide du modèle hydrodynamique Mars2D développé par l'Ifremer, de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron. Quatre événements correspondant à des situations rencontrées au cours des deux années d'étude (2001-2002) ont été simulés. Le caractère tout à fait différent de ces deux années, notamment au niveau hydrologique, nous a permis de représenter des situations variées, caractéristiques d'apports importants, modérés ou plus faibles de la Charente, sur la base de séries de données réalistes (hydrométriques, météorologiques, et d'herbicides) acquises au cours de l'étude. Ces simulations montrent que globalement les périodes d'épandage de l'atrazine correspondent aux périodes où les niveaux de concentration en atrazine dans l'estuaire de la Charente sont les plus élevés (jusqu'à 0,12 µg/l, alors que le niveau maximum est beaucoup plus bas hors périodes d'épandages : 0,045 µg/l). Par ailleurs, pour un même coefficient de marée, ce sont les débits de la Charente qui conditionnent l'extension du panache d'atrazine dans le bassin : ils permettent soit d'expulser l'atrazine présente dans l'estuaire lors des crues, soit au contraire de la garder confinée lors des périodes de faibles débits. Cette extension est ensuite minimisée ou amplifiée en fonction du coefficient de marée. Lorsqu'en période de crue de la Charente, l'extension du panache d'atrazine est maximale dans le bassin, il peut toucher l'ensemble de la zone située au droit de l'embouchure de l'estuaire (la limite ouest du panache étant fixée à ce moment là au niveau de Fort Boyard), mais aussi et surtout les zones de vasières situées de part et d'autre de l'estuaire (la vasière de Brouage au Sud et celles d'Aunis et de Chatellaillon au Nord). Les courants résiduels l'entraînent ensuite progressivement vers le Sud, vers le pertuis de Maumusson en contraignant le panache à longer les rives Est, c'est-à-dire au niveau des vasières de Brouage et de Marennes. Les durées d'expositions calculées indiquent que de manière générale, l'exposition à des teneurs supérieures à 0,1 µg/l d'atrazine est plutôt rare, sauf en période d'épandage (soit de 15 à 20% de l'année). A cette époque, on a calculé des durées d'exposition à une concentration >0,1 µg/l d'atrazine pouvant atteindre 35 jours dans l'estuaire de la Charente (lors des faibles débits du fleuve), 20 jours à

l'embouchure de l'estuaire, 14 jours au niveau des vasières proches de l'estuaire (seulement lors des crues) et jusqu'à 5 jours sur les parties les plus éloignées des vasières de part et d'autre de l'estuaire (également seulement lors des crues).

Ces simulations nous ont donc permis de préciser les niveaux de concentration et les durées d'exposition qui découlent de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron. Elles montrent que ponctuellement, les eaux du bassin de Marennes-Oléron peuvent présenter des teneurs élevées en atrazine (jusqu'à 0,12 µg/l). Cet herbicide peut alors entrer en contact avec des espèces non ciblées initialement (micro-algues en suspension, macro-faune benthique, coquillages filtreurs en élevage, larves d'huîtres...) et de manière suffisamment longue pour éventuellement entraîner des effets sur ces espèces (inhibition de la photosynthèse chez certaines espèces de phytoplancton pouvant entraîner des changements communautaires, ou entraînant une réduction globale de la production primaire, apparition de malformations chez des larves d'huîtres, faiblesse du captage...).

La présence d'herbicides à des concentrations pouvant occasionner dans le bassin une réduction de la photosynthèse rejoint les observations faites concernant la diminution des apports en sels nutritifs (avec le phosphore comme facteur limitant). Ces deux phénomènes agissent dans le même sens vers une diminution de la production phytoplanctonique et phytobenthique (qui constituent la nourriture des huîtres), alors que la biomasse en stock dans le bassin est particulièrement importante ; Le bassin de Marennes-Oléron étant le premier bassin ostréicole d'Europe.

Perspectives

Comme souvent en pareil cas, la difficulté à laquelle nous nous sommes principalement heurtés, suite à ce travail, a été la mise en évidence des effets liés à la présence d'herbicides dans les eaux. Les tests que nous avons réalisés en collaboration avec l'Ifremer concernant d'éventuelles corrélations entre la présence d'herbicides dans des eaux et les pourcentages de malformation de larves d'huîtres se sont révélés non significatifs, de fortes concentrations en herbicides ne coïncidant pas toujours avec des taux de malformation élevés. Pourtant, les taux d'anomalies larvaires ont parfois atteint des valeurs extrêmes de 100 %, signe que leur développement a véritablement été perturbé par la présence d'une contamination. Le nombre et la nature des contaminants mis en cause n'a pu être précisé faute d'analyses complémentaires. Suite à l'ensemble de ces résultats, une multitude de perspectives se dégagent de notre travail, certaines faisant actuellement l'objet de développements :

Etendre le diagnostic des apports de contaminants au littoral charentais :

La problématique est la même sur l'ensemble des pertuis charentais. Par exemple les apports de la Sèvre-Niortaise (au niveau du pertuis Breton, au Nord du bassin de Marennes-Oléron) peuvent avoir un impact sur l'activité conchylicole de la baie de l'Aiguillon et ceux de la Seudre peuvent également influencer la qualité de l'eau au Sud du bassin de Marennes-Oléron. Il est donc nécessaire de prendre en compte de façon globale l'ensemble des apports à la mer des Pertuis. Une attention particulière a été portée tout au long de notre travail, à l'estimation de flux réalistes en provenance de la Charente et sur la mise au point d'une méthodologie applicable aussi aux autres fleuves côtiers de la région. Cet effort est récompensé par l'application de cette méthodologie à l'aval de la Sèvre-Niortaise (collaboration Cemagref-DIREN avec installation d'une station de prélèvement automatisée), et en aval de la Seudre (collaboration Ifremer-Cemagref avec mise en place d'un échantillonnage ponctuel en période sensible vis à vis des coquillages). En outre, le suivi fin des événements de crue doit impérativement se poursuivre au niveau de la Charente (et maintenant de la Sèvre Niortaise) afin de mieux caractériser les épisodes les plus importants en terme d'apports.

Elargir la gamme des contaminants recherchés et développer des approches écotoxicologiques plus globales :

Compte tenu de l'ensemble des pressions qui s'exercent sur le milieu littoral et marin, notamment au niveau du bassin de Marennes-Oléron, une approche plus holistique de la contamination des zones côtières est devenue indispensable. Trop souvent les études, et la nôtre en est aussi un exemple, pour des raisons de moyens, ne se focalisent que sur un seul composé chimique ou une seule famille de contaminants, d'où la difficulté de caractériser ensuite les effets sur les écosystèmes. Aucune corrélation n'est visible, soit parce que les teneurs sont trop faibles dans le milieu littoral, soit parce que d'autres contaminants peuvent être présents simultanément et interférer sur les résultats. Par ailleurs, des effets synergiques ou combinés

commencent à être rapportés dans la littérature entre plusieurs contaminants (de la même famille ou de familles différentes) retrouvés à l'état de trace dans les eaux. Il a été montré que l'impact cumulé d'une dizaine d'herbicides à des teneurs environnementales sur des microalgues est nettement plus important que l'effet de chacun pris séparément. Pourquoi ne pas prendre en compte les effets cumulés d'un groupe de contaminants présents dans le bassin de Marennes-Oléron et les changements suspectés dans les communautés d'espèces phytoplanctoniques, les phénomènes de mortalités estivales ou encore la diminution des captages du naissain d'huître ? Ces approches écotoxicologiques nouvelles sont actuellement développées en partie sur le site atelier de la vasière de Brouage (Marennes-Oléron), dans le cadre du PEVS (Programme Environnement Vie et Société du CNRS). Elles sont basées sur les concentrations et les durées d'exposition obtenues dans cette étude et se focalisent plus particulièrement sur l'impact génotoxique de l'atrazine sur les huîtres (aneuploïdie) ou les effets combinés d'un groupe de pesticides (dont l'atrazine) sur l'immuno-déficience des coquillages. Ces approches plus globales et plus réalistes apporteront des avancées concrètes en matière d'évaluation du risque et des effets liés à la présence simultanée de plusieurs contaminants dans les eaux. Sur ce terrain, une importante avancée a été réalisée avec le développement des capteurs passifs, dont l'utilisation est à mon sens une priorité. Ils donnent une information nouvelle qui n'était pas accessible jusqu'à présent en raison de l'impossibilité de multiplier à l'infini les prélèvements : ils donnent une idée du niveau de contamination ambiant (même s'il est de l'ordre du $1/10^{\text{ème}}$ de nanogramme) au cours de la période pendant laquelle ils ont été plongés dans le milieu (de la journée à plusieurs semaines). Ces capteurs permettent de concentrer des groupes de contaminants présents dans les eaux, pour lesquels ils possèdent une affinité (métaux ou contaminants hydrophobes ou hydrophiles...). Cette caractéristique peut ainsi permettre une avancée importante dans la détermination des groupes de molécules présentes dans le milieu, et leurs niveaux (ambiants) de présence, sans pour autant devoir ramener des dizaines de litres d'eau au laboratoire. On peut donc imaginer utiliser plusieurs types de capteurs passifs simultanément afin d'élargir la gamme des produits recherchés et ainsi améliorer la représentativité des études écotoxicologiques.

Poursuivre vers une meilleure compréhension du comportement géochimique des herbicides en milieu estuarien, par la réalisation de nouveaux suivis longitudinaux, notamment en période de bas niveaux d'eau... car si le comportement des herbicides a été étudié à plusieurs reprises en milieu estuarien, il n'a jamais fait l'objet d'études en période d'étiage, lorsque les temps de transit sont longs dans l'estuaire, et le brassage des marées incessant (durée de contact plus importante avec les particules en suspension du bouchon vaseux, activité bactérienne plus intense lorsque les températures sont élevées). Rien ne nous permet d'affirmer à ce moment là, que le comportement d'herbicides habituellement conservatifs est pérenne. Des variations du temps de demi-vie ou de demi-disparition des herbicides dans l'eau sont possibles dans de telles conditions. Afin de mieux caractériser les apports de la Charente à cette période, il serait donc primordial de préciser ces phénomènes, qui serviront d'ailleurs aussi pour paramétrer le modèle. Comment mieux apprécier les demi-vies des herbicides en milieu estuarien ? Cette question est pour l'instant en suspend... car les

techniques actuelles qui consistent à utiliser des mésocosmes ne me semblent pas adaptées dans ce cas (le propre d'un estuaire, c'est justement d'être un milieu ouvert), l'ensemble des phénomènes de mélange et les divers gradients physico-chimiques et hydro-biologiques seraient alors difficiles à reproduire...

Améliorer encore le réalisme du modèle Mars2D :

Cette étude a permis de tester les derniers développements du modèle Mars2D dans la zone des pertuis Charentais. Le modèle a fait l'objet d'améliorations considérables par rapport aux versions précédentes. En gagnant en réalisme, il a ainsi pu répondre aux questions posées par notre étude. Toutefois, le fait même de l'avoir utilisé a mis en évidence des améliorations possibles qui seront indispensables si on souhaite l'utiliser pour d'autres types de molécules, et sur une zone plus large (par exemple la mer des Pertuis). L'hydrodynamisme doit impérativement être complété par les apports de la Seudre et la composante de la Gironde pénétrant dans le bassin, qui peuvent influencer de manière importante les salinités et la qualité des eaux dans le bassin de Marennes-Oléron (de façon plus locale pour la Seudre). De la même manière, les phénomènes de marées doivent être mieux simulés car une seule harmonique est actuellement prise en compte et dans certains cas, des écarts dans les cycles de marées sont observés. De même, la bathymétrie d'estran relativement mouvante du bassin peut constituer également un facteur d'erreur non négligeable. Il serait donc primordial d'améliorer chacun de ces points afin d'obtenir un outil fiable, parfaitement représentatif des phénomènes d'advection-dispersion en place dans le bassin. Car à partir de là, couplé à des résultats écotoxicologiques et à des données variées concernant les contaminants apportés par les bassins versants, il pourrait être utilisé comme un véritable outil d'évaluation du risque vis à vis de la présence de contaminants dans les eaux du bassin de Marennes-Oléron.

Références Bibliographiques

A

- AFNOR** (1984). Dosage de l'azote kjeldahl, méthode après minéralisation au sélénium. *Norme Internationale ISO 25663 : 1984*. 4p
- AFNOR** (1985). Huîtres Creuses, Dénomination et Classification. *AFNOR NF V 45-056*. 5p.
- AFNOR** (1996). Dosage de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique. *Norme Internationale ISO 13395 : 1996(F)*. 19p
- AFNOR** (1997). Dosage de certains agents de traitement des plantes : méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) avec détection UV après extraction solide-liquide. *Norme Internationale ISO 11369 : 1997(F)*. 21p
- AFNOR** (1997). Dosage du phosphore. Dosage spectrométrique à l'aide du molybdate d'ammonium. *Norme Européenne EN 1189 : 1996(F)*. 25p
- AGRESTE** (2001a). Premiers Résultats du Recensement Agricole 2000 en Charente-Maritime. *Statistique Agricole Annuelle. Direction Départementale de l'Agriculture et de la Forêt* Juin 2001 (Numéro Spécial): 4p.
- AGRESTE** (2001b). Premiers Résultats du Recensement Agricole 2000 en Charente. *Statistique Agricole Annuelle. Direction Départementale de l'Agriculture et de la Forêt* Juin 2001 (Numéro Spécial): 4p.
- AGRESTE** (2002). Résultats Provisoires de l'Année Agricole 2002. *Statistique Agricole Annuelle. Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, Poitou-Charentes* Mars 2003(2): 4p.
- AGRESTE** (2003). Enquête Pratiques Culturelles 2001 : Utilisation des produits phytosanitaires. *Statistique Agricole Annuelle. Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, Poitou-Charentes* Mars 2003(4): 14p.
- Albanis, T. A., Danis, T. G. & Hela, D. G.** (1995). Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, N.W. Greece). *The Science of The Total Environment* 171(1-3): 85-93.
- Altenburger, R., Boedeker, W., Faust, M. & Grimme, L. H.** (1996). Regulations for combined effects of pollutants: Consequences from risk assessment in aquatic toxicology. *Food and Chemical Toxicology* 34(11-12): 1155-1157.
- 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, Université de Poitiers*: 173p.
- Arantegui, J., Prado, J., Chamarro, E. & Esplugas, S.** (1995). Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 88(1): 65-74.
- Arsalane, W., Paresys, G., Duval, J. C., Wilhem, C., Conrad, R. & Büchel, C.** (1993). A new fluorometric device to measure the in-vivo chlorophyll-a fluorescence yield in microalgae and its use as a herbicide monitor. *Eur. J. Phycol.* 28: 247-252.
- Arzul, G. & Durand, G.** (1999). Effet des herbicides sur la croissance *in vitro* du phytoplancton marin. *Actes du colloque "Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral"*. E. Ifremer. Ploufragan (Saint Brieuc). Sept 1999: 86-94.
- Asare, D. K., Sitze, D. O., Monger, C. H. & Sammis, T. W.** (2000). Impact of irrigation scheduling practices on pesticide leaching at a regional level*1. *Agricultural Water Management* 43(3): 311-325.

B

- Backhaus, T., Altenburger, R., Arrhenius, A., Blanck, H., Faust, M., Finizio, A., Gramatica, P., Grote, M., Junghans, M. & Meyer, W.** (2003). The BEAM-project: prediction and assessment of mixture toxicities in the aquatic environment. *Continental Shelf Research* 23(17-19): 1757-1769.
- Barcelo, D. & Hennion, M. C.** (1997). Trace Determination of Pesticides and their Degradation Products in Water: 542p.
- Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M. & Soulas, G.** (1996). Les pesticides et les polluants organiques des sols. *Etude et gestion des sols* 3, 4: 279-296.
- Bassoullet, 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(12-13): 1635-1653.
- Bayne, B. L.** (1998). The physiology of suspension feeding by bivalve molluscs : an introduction to the Plymouth 'TROPHEE' workshop. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 219: 1-21.
- Beattie, J. H., Chew, K. K. & Hershberger, W. K.** (1980). Differential survival of selected strains of pacific oysters (*Crassostrea gigas*) during summer mortality. *Proc. Natl. Shellfish Assoc.* 70: 184-189.
- Belfroid, A. C., van Drunen, M., Beek, M. A., Schrap, S. M., van Gestel, C. A. M. & van Hattum, B.** (1998). Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems. *The Science of The Total Environment* 222(3): 167-183.
- Biagianti-Risbourg, S. & Bastide, J.** (1995). Hepatic perturbations induced by a herbicide (atrazine) in juvenile grey mullet *Liza ramada* (Mugilidae, Teleostei): an ultrastructural study. *Aquatic Toxicology* 31(3): 217-229.
- Bougrier, S., Geairon, P., Deslous-Paoli, J. M., Bacher, C. & Jonquieres, G.** (1995). Allometric relationships and effects of temperature on clearance and oxygen consumption rates of *Crassostrea gigas* (Thunberg). *Aquaculture* 134(1-2): 143-154.
- Bouilly, K., Leitao, A., McCombie, H. & Lapegue, S.** (2003). Impact of atrazine on aneuploidy in Pacific oysters, *Crassostrea gigas*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(1): 219-223.
- Bouilly, K., McCombie, H., Leitão, A. & Lapègue, S.** (2004). Persistence of atrazine impact on aneuploidy in Pacific pysters, *Crassostrea gigas*. *Marine Biology* Sous presse (published online 30 April 2004).
- Boyd, R. A.** (2000). Herbicides and herbicide degradates in shallow groundwater and the Cedar River near a municipal well field, Cedar Rapids, Iowa. *The Science of The Total Environment* 248(2-3): 241-253.
- Boyle, E., Collier, R., Dengler, A. T., Edmond, J. M., Ng, A. C. & Stallard, R. F.** (1974). On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 38: 1719-1728.
- Briand, O., Bertrand, F., Millet, M. & Seux, R.** (2001). Etude expérimentale des transferts sol-air de pesticides à l'échelle d'une parcelle. Utilité de déterminer les flux de volatilisation. *Ingénieries EAT* n° spécial 2001: 67-72.
- Briand, O., Bertrand, F., Seux, R. & Millet, M.** (2002). Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *The Science of The Total Environment* 288(3): 199-213.
- Brown, J. R. & Hartwick, E. B.** (1988). Influences of temperatures, salinity and available food upon suspended culture of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Aquaculture* 70(II. Condition index and survival): 253-267.

Buser, H. R. (1990). Atrazine and other s-triazine herbicides in the lakes and in the rain in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 24: 1049-1058.

C

Calderbank, A. (1989). The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 108: 73-103.

Calvet, R., Terce, M. & Arvieu, J. C. (1980a). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. I. Description du phénomène d'adsorption. *Annales agronomiques* 31: 33-62.

Calvet, R., Terce, M. & Arvieu, J. C. (1980b). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. II. Les facteurs de l'adsorption. *Annales agronomiques* 31(2): 125-162.

Calvet, R., Terce, M. & Arvieu, J. C. (1980c). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. III. Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides. *Annales agronomiques* 31(3): 239-257.

Calvet, R., Terce, M. & Arvieu, J. C. (1980d). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. IV. Conséquences des phénomènes d'adsorption. *Annales agronomiques* 31(4): 385-411.

Carabias-Martinez, R., Rodriguez-Gonzalo, E., Herrero-Hernandez, E., Sanchez-San Roman, F. J. & Prado Flores, M. G. (2002). Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography; Evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters. *Journal of Chromatography A* 950(1-2): 157-166.

Chevreuil, M. & Garmouma, M. (1993). Occurrence of triazines in the atmospheric fallout on the catchment basin of the river Marne (France). *Chemosphere* 27: 1605-1608.

Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M. J. & Chesterikoff, A. (1996). Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *The Science of The Total Environment* 182: 25-37.

Chung, S.-w. & Gu, R. R. (2002). Estimating time-variable transformation rate of atrazine in a reservoir. *Advances in Environmental Research* In Press, Corrected Proof.

Collet, M. (1988). Evaluation des transferts existants ou potentiels de produits phytosanitaires utilisés en agriculture vers le milieu marin. *Rapport Ifremer*. Brest. DERO 83-4-EI: 111p.

Combe, J. & Naffrichoux, F. (1998). Substances actives phytosanitaires à rechercher prioritairement dans les eaux de la région Poitou-Charentes. *Rapport DRAF, SRPV, FREDEC Poitou-Charentes*. 39p

Cornelissen, G., Rigterink, H., Vrind, B. A., Ten Hulscher, D. T. E. M., Ferdinandy, M. M. A. & Van Noort, P. C. M. (1997). Two stage desorption kinetics and in situ partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminated sediment. *Chemosphere* 35(10): 2405-2416.

D

Dabène, E. & Marie, F. (1993). Caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques matières actives dans l'environnement. *Rapport du Ministère de l'agriculture et de la pêche, direction de l'espace rural et de la forêt*. Document provisoire

Davies, P. E., Cook, L. S. J. & Barton, J. L. (1994). Triazine herbicide contamination of Tasmanian streams : source, concentrations and effects on biota. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 45: 209-226.

- De Noyelles, F., Kettle, W. D. & Sinn, D. E.** (1992). The responses of plankton communities in experimental ponds to atrazine, the most heavily used pesticide in the united states. *Ecology* 63(5): 1285-1293.
- Dechambenoy, C., Pontier, L., Sirou, F. & Vouve, J.** (1977). Apport de la thermographie infrarouge aéroportée à la connaissance de la dynamique superficielle des estuaires (système Charente-Seudre-Anse de l'aiguillon). *C.R. Acad. Sci. de France* 284: 1269-1272.
- Delmas, R. & Treguet, P.** (1983). Evolution saisonnière des nutriments dans un écosystème eutrophe d'Europe occidentale (rade de Brest). Interactions marines et terrestres. *Oceanol. Acta* 6: 345-356.
- Detoc, S.** (2001). Contamination des eaux par les pesticides : bilan national des données 1998-1999. *Ingénieries EAT* N° spécial Phytosanitaires: p15-21.
- Di Corcia, A., Costantino, A., Crescenzi, C. & Samperi, R.** (1999). Quantification of phenylurea herbicides and their free and humic acid-associated metabolites in natural waters. *Journal of Chromatography A* 852(2): 465-474.
- Dorfler, U., Feicht, E. A. & Scheunert, I.** (1997). S-triazine residues in groundwater. *Chemosphere* 35(1-2): 99-106.
- Dorfler, U. & Scheunert, I.** (1997). S-triazine herbicides in rainwater with special reference to the situation in Germany. *Chemosphere* 35(1-2): 77-85.
- Dorobisz, N.** (2000). Transfert des produits phytosanitaires par ruissellement et réseau de drainage : La Jaillièrre 1993-1999. Mémoire de DESS Ressources Naturelles et Environnement, *Univ. Nancy et Metz*: 37p.
- Dupas, S.** (1996a). Recherche des phénylurées et des triazines et de leurs produits de dégradation dans les environnements fluviaux et marins côtiers. Laboratoire de Physique et Chimie Marines (LPCM). Paris, *Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*: 349p.
- Dupas, S., Scribe, P. & Dubernet, J.-F.** (1996c). On-Line and Off-Line Solid-Liquid Extraction and Liquid Chromatographic Analysis at Trace Levels, for Monitoring of Herbicides and their Degradation Products in River and Fluvio-Estuarine Freshwater-Seawater Interfaces. *Journal of Chromatography A* 737: 117-126.
- Dupas, S., Scribe, P., Etcheber, H. & Saliot, A.** (1994). Phenylurea and triazine herbicides in the Garonne river (France) during high flood and low water periods. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 58: 397-409.
- Dupré, N.** (2003). Les apports des bassins versants en relation avec l'état d'eutrophisation des lagunes du Languedoc-Roussillon. Application à l'étang de l'Or. *CEPRALMAR (Centre d'Etude et de PRomotion des Activités Littorales et MARines)*. Rapport de Stage de DESS "Activités et Aménagements Littoraux et Maritimes", Montpellier. 122p.

E

- El Jay, A., Ducruet, J. M., Duval, J. C. & Pelletier, J. P.** (1997). A high sensitivity chlorophyll fluorescence assay for monitoring herbicide inhibition of photosystem II in the chlorophyte *Selenastrum capricornutum*: Comparison with effect on cell growth. *Arch. Hydrobiol.* 142: 273-286.

F

- Farley, C. G.** (1992). Mass mortalities and infectious lethal diseases in bivalve molluscs and association with geographic transfers of populations. *Dispersal of living organisms into aquatic ecosystems*. Maryland, Maryland Sea Grant Publishers. éd Rosenfield, A., Mann, R.: 139-155.
- Faust, M., Altenburger, R., Backhaus, T., Blanck, H., Boedeker, W., Gramatica, P., Hamer, V., Scholze, M., Vighi, M. & Grimme, L. H.** (2001). Predicting the joint algal toxicity of multi-component s-triazine mixtures at low-effect concentrations of individual toxicants. *Aquatic Toxicology* 56(1): 13-32.
- Faust, M., Altenburger, R., Backhaus, T., Blanck, H., Boedeker, W., Gramatica, P., Hamer, V., Scholze, M., Vighi, M. & Grimme, L. H.** (2003). Joint algal toxicity of 16 dissimilarly acting chemicals is predictable by the concept of independent action. *Aquatic Toxicology* 63(1): 43-63.
- Forney, D. R. & Davis, D. E.** (1981). Effects of low concentration of herbicides on submersed aquatic plants. *Weed Sci.* 29: 677-685.
- Fushiwaki, Y. & Urano, K.** (1988). Biodégradation test of herbicide CNP in river water and sediment using modified river die away method. *Water Res.* 22: 1137-1141.

G

- Gaynor, J. D., MacTavish, D. C. & Labaj, A. B.** (1998). Atrazine and metolachlor residues in brookston CL following conventional and conservation tillage culture. *Chemosphere* 36(15): 3199-3210.
- GESAMP.** (1987). Land/Sea Boundary Flux of Contaminants : Contribution from Rivers. *UNESCO United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. GESAMP Reports and Studies, 32: 172p
- GESAMP.** (2002). Hazards Evaluation Procedure for Chemical Substances carried by Ships. *IMO*. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Review of GESAMP Reports and Studies 35, publication n°64: 137p.
- Glotfelty, D. E., Seiber, J. N. & Liljedahl, L. A.** (1987). Pesticides in fog. *Nature* 325: 602-605.
- Glotfelty, D. E., Taylor, A. W., Isensee, A. R., Jersey, J. & Glenn, S.** (1984a). Atrazine and simazine movement to Wye River estuary (Chesapeake Bay). *Journal of Environmental Quality* 13(1): 115-121.
- Glotfelty, D. E., Taylor, A. W., Turner, B. C. & Zoller, W. H.** (1984b). Volatilization of surface-applied pesticides from follow soil. *J. Agric. Food Chem.* 32: 638-643.
- Gonzalez, J. L., Boutier, B. & Chiffolleau, J. F.** (1991). Distribution of Cd and Hg in the bay of Marennes-Oléron. *Oceanol. Acta* 14(6): 559-568.
- Gosset, J. P.** (1992). Le désherbage des voies à la SNCF : évolution des traitements et du matériel. *Colloque Phyt'eau*, Palais des congrès - Versailles, 21-22 Octobre 1992.
- Gramatica, P. & Di Guardo, A.** (2002). Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. *Chemosphere* 47(9): 947-956.
- GRAP** (2002). Réseau Régional de Suivi de la Qualité des Eaux vis à vis des Produits Phytosanitaires (1999-2001). *Rapport de la Fédération Régionale de Défense contre les*

Organismes Nuisibles (FREDON), Groupe Régional d'Action contre les Produits phytosanitaires (GRAP). Poitou-Charentes. 71p

Graymore, M., Stagnitti, F. & Allinson, G. (2001). Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environment International* 26(7-8): 483-495.

Grébil, G., Novak, S., Perrin-Ganier, C. & Schiavon, M. (2001). La dissipation des produits phytosanitaires appliqués au sol. *Ingénieries EAT Spécial 2001*(Phytosanitaires. Transfert, diagnostic et solutions correctives): 155p.

Green, R. E. & Khan, M. A. (1987). Pesticide movement in soil : Mass flow and molecular diffusion. *Fate of pesticides in environment. Proc. Technical Seminar*. B. J. W. a. S. J. N. Eds. Oakland, Univ. California: 87-92.

Gryniewicz, M., Polkowska, Z., Gorecki, T. & Namiesnik, J. (2001). Pesticides in precipitation in the Gdansk region (Poland). *Chemosphere* 43(3): 303-312.

Guidotti, M., Giovanazzo, R., Cedrone, O. & Vitali, M. (2000). Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment. *Environment International* 26(1-2): 23-28.

H

Halsall, C. J. (2004). Investigating the occurrence of persistent organic pollutants (POPs) in the arctic: their atmospheric behaviour and interaction with the seasonal snow pack. *Environmental Pollution* 128(1-2): 163-175.

Halsall, C. J., Bailey, R., Stern, G. A., Barrie, L. A., Fellin, P., Muir, D. C. G., Rosenberg, B., Rovinsky, F. Y., Kononov, E. Y. & Pastukhov, B. (1998). Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. *Environmental Pollution* 102(1): 51-62.

Hamilton, P. B., Jackson, G., Kaushik, N. K., Solomon, K. R. & Stephenson, G. L. (1987). The impact of atrazine on lake periphyton communities including carbon uptake dynamics using track autoradiography. *Environmental Pollution* 46: 83-103.

Haria, A. H., Hodnett, M. G. & Johnson, A. C. (2003). Mechanisms of groundwater recharge and pesticide penetration to a chalk aquifer in southern England. *Journal of Hydrology* 275(1-2): 122-137.

HELCOM (1993). Second Baltic Sea Pollution Load Compilation. *Baltic Sea Environment Proceedings 45th*, Helsinki, Finland.

Hennion, M.-C. (2000). Graphitized carbons for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A* 885(1-2): 73-95.

Hennion, M.-C., Cau-Dit-Coumes, C. & Pichon, V. (1998). Trace analysis of polar organic pollutants in aqueous samples; Tools for the rapid prediction and optimisation of the solid-phase extraction parameters. *Journal of Chromatography A* 823(1-2): 147-161.

Hennion, M.-C., Coquart, V., Guenu, S. & Sella, C. (1995). Retention behaviour of polar compounds using porous graphitic carbon with water-rich mobile phases. *Journal of Chromatography A* 712(2): 287-301.

Hequet, V., Gonzalez, C. & Le Cloirec, P. (2001). Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. *Water Research* 35(18): 4253-4260.

Héral, M. (1989). L'ostréiculture française traditionnelle. *Aquaculture*. E. B. G. Paris, Lavoisier Technique et Documentation. Vol 1: 348-397.

Héral, M. (1991). Approche de la capacité trophique des écosystèmes conchylicoles : synthèse bibliographique. *ICES, Mar. Sci. Symp.* 192: 48-62.

- Héral, M., Razet, D., Deslous Paoli, J. M., Manaud, F., Truquet, I. & Garnier, J.** (1984). Hydrobiologie du bassin de Marennes-Oléron. Résultats du réseau national d'observation de 1977 à 1981. *Ann. Soc. Sci. Nat. Char. Mar.*(7): 259-277.
- Huijbregts, M. A. J., Thissen, U., Guinee, J. B., Jager, T., Kalf, D., van de Meent, D., Ragas, A. M. J., Wegener Sleeswijk, A. & Reijnders, L.** (2000a). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: Calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USES-LCA. *Chemosphere* 41(4): 541-573.
- Huijbregts, M. A. J., Thissen, U., Jager, T., van de Meent, D. & Ragas, A. M. J.** (2000b). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part II: assessing parameter uncertainty and human variability in the calculation of toxicity potentials. *Chemosphere* 41(4): 575-588.
- Hydro-m** (2002). Plan de Gestion des Etiages. Bassin de la Charente. Etat des lieux. *Rapport de l'Institution Interdépartementale pour l'Aménagement du Fleuve Charente et de ses Affluents*. Saintes. 67p

I

- IFEN** (2002). Flux à la mer : trop d'azote, mais moins de phosphore. *Rapport de l'Institut Français de l'Environnement*. Orléans. n°72: 4p
- IFEN** (2002). Les pesticides dans les eaux : bilan national des données 1999 et 2000. *Rapport de l'Institut Français de l'Environnement*. Orléans. 25p.
- Ifremer** (2002). Les normes de qualité environnementale dans la directive cadre sur l'eau. Commentaires pour le milieu marin. *Rapport de la Cellule mixte Ifremer /Ineris ARC*. Nantes. 39p
- Ifremer, DDASS, DDE, C. & LBEM, U. L. R.** (2000). Qualité des Eaux Littorales des Pertuis Charentais. Bilan et Diagnostic. *Rapport*. 130p
- Isaksson, E., Hermanson, M., Hicks, S., Igarashi, M., Kamiyama, K., Moore, J., Motoyama, H., Muir, D., Pohjola, V. & Vaikmae, R.** (2003). Ice cores from Svalbard--useful archives of past climate and pollution history. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 28(28-32): 1217-1228.

J

- Jones, T. W., Kemp, W. M., Stevenson, J. C. & Means, J. C.** (1982). Degradation of Atrazine in Estuarine Water/Sediment Systems and Soils. *J. Environ. Qual.* 11(4): 632-638.

K

- Kenega, E. E. & Goring, C. A.** (1978). Relationship between water solubility, soil-sorption, octanol-water partitioning and concentration of chemicals in Biota. *Aquatic Toxicology*. J. G. Eaton, Parish, P.R. and Hendricks A.C. (éd.). ASTM STP 707: 78-115.
- Khan, S. U. & Ivarson, K. C.** (1981). Microbial release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. *J. Agric. Food Chem.* 29: 1301-1303.
- Klöpffer, 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: 145-159.

- Kolpin, D. W. & Kalkhoff, S. J.** (1993). Atrazine degradation in a small stream in Iowa. *Environ. Sci. Technol.* 27: 134-139.
- Konstantinou, I. K., Zarkadis, A. K. & Albanis, T. A.** (2001). Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. *Journal of Environmental Quality* 30(1): 121-130.
- Kreuger, J. & Staffas, A.** (1993). Monitoring of pesticides in swedish rain water. *4th workshop on chemistry and fate of modern pesticides and related pollutants*, Prague, 8-10 september 1993.

L

- Laboratoire central d'hydraulique de France, L.** (1975). Etude sur modèle réduit des phénomènes hydrauliques régissant le bassin ostréicole de Marennes-Oléron. *LCHF-DDE Charente Maritime*. Maison-Alfort. 108p
- Lackshminarayana, J. S. S., O'Neill, H. J., Jonnavithula, S. D., Leger, D. A. & Milburn, P. H.** (1992). Impact of atrazine-bearing agricultural tile drainage discharge on planktonic drift of a natural stream. *Environmental Pollution* 76: 201-210.
- Lazure, P. & Jegou, A. M.** (1998). 3D modelling of seasonal evolution of Loire and Gironde plumes on Biscay Bay. *Oceanol. Acta* 21(2): 165-177.
- Le Roux, F., Gay, M., Lambert, C., Waechter, M., Poubalanne, S., Chollet, B., Nicolas, J.-L. & Berthe, F.** (2002). Comparative analysis of *Vibrio splendidus*-related strains isolated during *Crassostrea gigas* mortality events. *Aquatic Living Resources* 15(4): 251-258.
- Leborgne-David** (1973). Le phytoplancton des eaux superficielles du bassin de Marennes-Oléron et son incidence sur l'alimentation des huîtres. *Rapport I.S.T.P.M.*
- Leitão, A., Boudry, P. & Thiriou-Quévieux, C.** (2001). Negative correlation between aneuploidy and growth in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* : ten years of evidence. *Aquaculture*(193): 39-48.
- Lennartz, B. & Meyer-windel, S.** (1995). The role of immobile water in unsaturated substrates. *Hydrogeologie* 4: 75-83.
- Leonard, R. A.** (1990). Movement of pesticides into surface waters. *Pesticides in the soil environment*. H. H. é. Cheng. Madison: 303-349.
- Lerch, R. N. & Li, Y. X.** (2001). Analysis of hydroxylated atrazine degradation products in soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 79(3): 167-183.
- Lode, O., Eklo, O. M., Holen, B., Svensen, A. & Johnsen, a. M.** (1995). Pesticides in precipitation in Norway. *The Science of The Total Environment* 160-161: 421-431.
- Louchart, X., Voltz, M. & Andrieux, P.** (2000). Dynamique de la mobilisation et du transfert du diuron par ruissellement. *C.R. Acad. Sci. de France, Sciences de la terre et des planètes* 331: 475-481.

M

- Mackay, D., Paterson, S., Cheung, B. & Neely, W. B.** (1985). Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model. *Chemosphere* 14: 335-374.
- Mackin, J. G.** (1961). Mortalities of oysters. *Proc. Natl. Shellfish Assoc.* 50: 40-51.
- Mann, R.** (1979). Some biochemical and physiological aspects of growth and gametogenesis in *Crassostrea gigas* and *Ostrea Edulis* grown at sustained elevated temperatures. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 59: 95-110.

- Marchand, M.** (1985). Processus géochimiques d'apports et de distribution des polluants organiques dans l'environnement marin. Etude appliquée aux hydrocarbures et hydrocarbures halogénés. Paris, *Univ. Pierre et Marie Curie*: 310p.
- Marchand, M. & Kantin, R.** (1997). Contaminants Chimiques en Milieux Aquatiques. Troisième Partie : Présentation de quelques éléments caractéristiques. *Océanis* Vol 23(n°4): pp. 517-695.
- MartinNeto, L., Tragheta, D. G., Vaz, C. M. P., Crestana, S. & Sposito, G.** (2001). On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. *Journal of Environmental Quality* 30(2): 520-525.
- Masson, D.** (2000). Etat des recherches sur la problématique agro-conchylicole en Charente-Maritime. *Département Environnement Littoral DEL, Rapport Interne Ifremer*. La Tremblade (17). 4
- Matthiessen, P. & Law, R. J.** (2002b). Contaminants and their effects on estuarine and coastal organisms in the United Kingdom in the late twentieth century. *Environmental Pollution* 120(3): 739-757.
- Matthiessen, P., Thain, J. E., Law, R. J. & Fileman, T. W.** (1993). Attempts to assess the environmental hazard posed by complex mixtures of organic chemicals in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin* 26(2): 90-95.
- Mazoyer, V.** (2000). Les produits phytosanitaires sur le littoral picto-charentais. Les différents produits, comportement, nature des risques et classement des produits. *Rapport Ifremer La Tremblade-INRA*.
- McConnell, R., Pacheco, F., Wahlberg, K., Klein, W., Malespin, O., Magnotti, R., Akerblom, M. & Murray, D.** (1999). Subclinical Health Effects of Environmental Pesticide Contamination in a Developing Country: Cholinesterase Depression in Children*1. *Environmental Research* 81(2): 87-91.
- Méallier, P.** (1999). Phototransformation of pesticides in aqueous solution. *The handbook of Environmental Chemistry*. P. Boule. Berlin. 2 Part L Environmental photochemistry: 242-260.
- Means, J. C., Wijayarathne, R. D. & Boynton, W. R.** (1983). Fate and transport of selected herbicides in an estuarine environment. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40(2): 337-345.
- MEDD** (2003). Synthèse et proposition d'orientations pour une réforme de la politique de l'eau. *Rapport du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable*. 25p
- MEDD, DIREN & Agences_de_l'eau** (2002). Banque HYDRO, *Disponible en ligne sur Internet* : <http://hydro.rnde.tm.fr>.
- Meybeck, M. & Ragut, A.** (1998). Etablissement des flux de matériaux fluviaux à l'aval des grands bassins versants. *Méthodologie de calcul des flux*. Rapport de l'Agence de l'Eau et du Ministère de l'Environnement, Etude Inter-Agences de l'eau. 5: 33p.
- Ministère de la santé publique et de l'assurance maladie** (1995). Eaux destinées à la consommation humaine. *Code de la santé publique. Première partie*. Paris. DGS/VS4 - Juin 1995: 16p.
- Ministère de l'agriculture** (1997). Avis aux détenteurs d'autorisations de mise en marché, aux distributeurs et aux utilisateurs de produits phytosanitaires. *J.O. du 15.02.97*. NOR : AGRG9700284V & 285V (Atrazine & Simazine): p2635.
- Miquel, G. & Revol, H.** (2003). La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. *Sénat-Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*. Paris. Rapport législatif 215, tome 1, www.senat.fr: 195p.
- Molander, S., Dalh, B., Blanck, H., Jonsson, J. & Sjöstrom, M.** (1992). Combined effects of Tri-n-butyl Tin (TBT) and diuron on marine periphyton communities detected as pollution-induced community tolerance. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22: 419-427.

- Moore, A., Scott, A. P., Lower, N., Katsiadaki, I. & Greenwood, L.** (2003). The effects of 4-nonylphenol and atrazine on Atlantic salmon (*Salmo salar* L) smolts. *Aquaculture* In Press, Corrected Proof.
- Moraga, D. & Tanguy, A.** (2000). Genetic Indicators of Herbicide Stress in the Pacific Oyster *Crassostrea gigas* under Experimental Conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19(3): 706-711.
- Mori, K.** (1979). Effects of artificial eutrophication on the metabolism of the Japanese oyster *Crassostrea gigas*. *Marine Biology* 53: 361-369.
- Morris, A. W., Mantoura, R. F. C., Bale, A. J. & Howland, R. J. M.** (1978). Very low salinity regions of estuaries : important sites for chemicals and biological reactions. *Nature* 274: 678-680.
- Munsch, C.** (1995). Comportement Géochimique des herbicides et de leurs produits de dégradation en milieu estuarien et marin côtier. Paris, *Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*: 263p.

N

- Noble, A.** (1993). Partition coefficients (n-octanol-water) for pesticides. *J. Chromatogr.* 642: 3-14.
- Novak, S., Portal, J. M., Morel, J. L. & Schiavon, M.** (1998). Mouvement des produits phytosanitaires dans le sol et dynamique de transfert de l'eau. *C.R. Académie Agriculture de France* 84: 119-132.

O-P

- Papadopoulou-Mourkidou, E., Karpouzas, D. G., Patsias, J., Kotopoulou, A., Milothridou, A., Kintzikoglou, K. & Vlachou, P.** (2004). The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin in Macedonia, Northern Greece. Part I. Monitoring study in the north part of the basin. *Science of The Total Environment* 321(1-3): 127-146.
- Papadopoulou-Mourkidou, E., Karpouzas, D. G., Patsias, J., Kotopoulou, A., Milothridou, A., Kintzikoglou, K. & Vlachou, P.** (2004). The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin. Part II. Monitoring study in the south part of the basin. *Science of The Total Environment* 321(1-3): 147-164.
- Parlement européen & Conseil de l'union européenne** (2000). Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel des communautés européennes* France(L327): 1-72.
- Parlement européen & Conseil de l'union européenne** (2001). Décision n°2455/2001/CE du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE. *Journal officiel des communautés européennes* France(L 331): 1-5.
- Penuela, G. A. & Barcelo, D.** (2000). Comparative photodegradation study of atrazine and desethylatrazine in water samples containing titanium dioxide/hydrogen peroxide and ferric chloride/hydrogen peroxide. *Journal of Aoac International* 83(1): 53-60.
- Perdue, J., Beattie, J. H. & Chew, K. K.** (1981). Some relationship between gametogenic cycle and summer mortality phenomenon in the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) in Washington state. *J. Shellfish Res.* 1: 9-16.

- Peterson, H. G., Boutin, C., Martin, P. A., Freemark, K. E., Ruecker, N. J. & Moody, M. J.** (1994). Aquatic phyto-toxicity of 23 pesticides applied at expected environmental concentrations. *Aquatic Toxicology* 28(3-4): 275-292.
- Petty, J. D., Huckins, J. N., Alvarez, D. A., Brumbaugh, W. G., Cranor, W. L., Gale, R. W., Rastall, A. C., Jones-Lepp, T. L., Leiker, T. J., Rostad, C. E. & Furlong, E. T.** (2004). A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere* 54(6): 695-705.
- Pichon, V., Cau Dit Coumes, C., Chen, L., Guenu, S. & Hennion, M.-C.** (1996a). Simple removal of humic and fulvic acid interferences using polymeric sorbents for the simultaneous solid-phase extraction of polar acidic, neutral and basic pesticides. *Journal of Chromatography A* 737(1): 25-33.
- Pichon, V., Cau Dit Coumes, C., Chen, L. & Hennion, M.-C.** (1996b). Solid-phase extraction, clean-up and liquid chromatography for routine multiresidue analysis of neutral and acidic pesticides in natural waters in one run. *International Journal of Environment Analytical Chemistry* 65: 11-25.
- Pichon, V., Chen, L., Guenu, S. & Hennion, M.-C.** (1995). Comparison of sorbents for the solid-phase extraction of the highly polar degradation products of atrazine (including ammeline, ammelide and cyanuric acid). *Journal of Chromatography A* 711(2): 257-267.
- Pigeot, J.** (2001). Approche Ecosystémique de la Contamination Metallique du Compartiment Biologique Benthique des littoraux Charentais : Exemple du Bassin de Marennes-Oléron. Laboratoire de Biologie et Ecologie Marines (LBEM), *Thèse, Université de La Rochelle*: 305p.
- Polkowska, Z., Kot, A., Wiergowski, M., Wolska, L., Wolowska, K. & Namiesnik, J.** (2000). Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland. *Atmospheric Environment* 34(8): 1233-1245.
- Power, M.** (1999). Trends in agricultural pesticides (atrazine, lindane, simazine) concentrations in the Thames estuary. *Environmental Pollution* 104: 31-39.

Q-R

- Ralph, P. J.** (2000). Herbicide toxicity of *Halophila ovalis* assessed by chlorophyll *a* fluorescence. *Aquatic Botany* 66: 141-152.
- Ravail-Legrand, B.** (1993). Incidences du débit de la Charente sur la capacité biotique du bassin ostréicole de Marennes-Oléron. Ecole doctorale de chimie-biologie, spécialité biologie marine et écologie, *Thèse, Université de Nantes*: 171p.
- Readman, J. W., Albanis, T. A., Barcelo, D., Galassi, S., Tronczynski, J. & Gabrielides, G. P.** (1993). Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters: Results from a MED POL pilot survey. *Marine Pollution Bulletin* 26(11): 613-619.
- Readman, J. W., Albanis, T. A., Barcelo, D., Galassi, S., Tronczynski, J. & Gabrielides, G. P.** (1997). Fungicide contamination of Mediterranean estuarine waters: Results from a MED POL pilot survey. *Marine Pollution Bulletin* 34(4): 259-263.
- Rebich, R. A., Coupe, R. H. & Thurman, E. M.** (2003). Herbicide concentrations in the Mississippi River Basin, the importance of chloroacetanilide herbicide degradates. *The Science of The Total Environment* In Press, Corrected Proof.
- Redfield, A. C.** (1934). On the proportions of organic derivatives in sea water, their relation to the composition of plankton. *James Johnstone Memorial Volume*. University press of Liverpool: 176-192.

- Reupert, R., Plöger, E. & Brausen, G.** (1990). HPLC Determination of 29 Controlled Herbicides in Water Supplies. *Hewlett Packard, Application note, Environnemental analysis* Publication number : 12-5952-2229: 23p.
- Reus, J., Leendertse, P., Bockstaller, C., Fomsgaard, I., Gutsche, V., Lewis, K., Nilsson, C., Pussemier, L., Trevisan, M. & van der Werf, H.** (2002). Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 90(2): 177-187.
- Richards, R. P., Baker, D. B., Christensen, B. R. & Tierney, D. P.** (1995). Atrazine exposures through drinking water : exposure assessments for Ohio, Illinois and Iowa. *Environ. Sci. Technol.* 29: 406-412.
- RNO** (1998). Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin. *Rapport Ifremer*. Brest.
- RPA : Risk and Policy Analysts Limited** (2000). Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the Water Framework Directive. Final Report. *European Commission. Directorate-General Environment*. Norfolk. 104p.

S

- Scalla, R.** (1991). Les herbicides : mode d'action et principes d'utilisation. *INRA*. Paris. 250p
- Schiavon, M., Perrin-Ganier, C. & Portal, J. M.** (1995). La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine. *Agronomie* 15: 157-170.
- Scribe, P., Dupas, S. & Dubernet, J. F.** (1999). Apports des triazines et des phényl-urées aux eaux du littoral par la Charente et les canaux de Marennes-Oléron. *Actes du Colloque : L'Estuaire de la Seine fonctionnement, perspectives. Programme Scientifique Seine-Aval*(Rouen): page 82.
- Seta, A. K. & Karathanasis, A. D.** (1997). Atrazine adsorption by soil colloids and co-transport through subsurface environments. *Soil Science Society of America Journal* 61(2): 612-617.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C. G. & Bidleman, T.** (2004). Hexachlorocyclohexanes in the north american atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 38(4): 965-975.
- Soletchnik, P., Faury, N., Razet, D. & Gouletquer, P.** (1998). Hydrobiology of the Marennes-Oleron bay. Seasonal indices and analysis of trends from 1978 to 1995. *Hydrobiologia* 386: 131-146.
- Soletchnik, P., Le Moine, O., Faury, N., Razet, D., Geairon, P. & Gouletquer, P.** (1999). Summer mortality of the oyster in the Bay Marennes-Oleron: Spatial variability of environment and biology using a geographical information system (GIS). *Aquatic Living Resources* 12(2): 131-143.
- Soletchnik, P., Le Moine, O., Gouletquer, P., Geairon, P., Razet, D., Faury, N., Fouche, D. & Robert, S.** (2001). Optimisation of the traditional Pacific cupped oyster (*Crassostrea gigas* Thunberg) culture on the French Atlantic coastline: autumnal fattening in semi-closed ponds. *Aquaculture* 199(1-2): 73-91.
- Soletchnik, P., Razet, D., Geairon, P., Faury, N. & Gouletquer, P.** (1997). Ecophysiologie de la maturation sexuelle et de la ponte de l'huître creuse *Crassostrea gigas* : réponses métaboliques (respiration) et alimentaires (filtration, absorption) en fonction des différents stades de maturation. *Aquat. Living Resour.* 10: 177-185.

- Solomon, K. R., Baker, D. B., Richards, R. P., Dixon, K. R., Klaine, S. J., La Point, T. W., Kendall, R. J., Weisskopf, C. P., Giddings, J. M., Giesy, J. P., Hall, L. W. & Williams, W. M.** (1996). Ecological Risk Assessment of Atrazine in North American Surface Waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(1): 31-76.
- Sornin, J.-M., Feuillet, M., Héral, M. & Fardeau, J.-C.** (1986). Influence des cultures d'huîtres *Crassostrea gigas* sur le cycle du phosphore en zone intertidale : rôle de la biodéposition. *Oceanol. Acta* 9(3): 313-322.
- Soulas, G.** (1999). Techniques d'évaluation de l'écotoxicité des substances xénobiotiques vis à vis de la microflore des sols. *Ingénieries EAT* 19: 57-66.
- Squillace, P. J., Thurman, E. M. & Furlong, E. T.** (1993). Groundwater as a nonpoint source of atrazine and deethylatrazine in a river during base flow conditions. *Water Resources Research* 29(6): 1719-1729.
- Stangroom, S. J., Collins, C. D. & Lester, J. N.** (2000b). Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. A review: II. Transformation. *Environmental Technology* 21(8): 865-882.
- Stangroom, S. J., Lester, J. N. & Collins, C. D.** (2000a). Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. A review: I. Partitioning. *Environmental Technology* 21(8): 845-863.
- Steen, R. J. C. A., Evers, E. H. G., Van Hattum, B., Cofino, W. P. & Brinkman, U. A. T.** (2002). Net fluxes of pesticides from the Scheldt Estuary into the North Sea: a model approach. *Environmental Pollution* 116(1): 75-84.
- Steen, R. J. C. A., Leonards, P. E. G., Brinkman, U. A. T., Barcelo, D., Tronczynski, J., Albanis, T. A. & Cofino, W. P.** (1999b). Ecological risk assessment of agrochemicals in European estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(7): 1574-1581.
- Steen, R. J. C. A., Van der Vaart, J., Hiep, M., Van Hattum, B., Cofino, W. P. & Brinkman, U. A. T.** (2001). Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt Estuary (1995-1997). *Environmental Pollution* 115(1): 65-79.
- Steinberg, C. E. W., Lorenz, R. & Spieser, O. H.** (1995). Effects of atrazine on swimming behaviour of zebrafish, *Brachydanio rerio*. *Water Res.* 29(3): 981-985.

T

- The Pesticide Manual** (1991). 9th Edition. *Worthing C.R. and Hance R.J. (Eds.)*, The British Crop Protection Council: 850p.
- Thomas, G., Héral, M. & Kantin, R.** (1999). La Charente, un estuaire conchylicole. *Recherches Marines* 22: 20-25.
- Thurman, E. M. & Fallon, J. D.** (1996). The deethylatrazine/atrazine ratio as an indicator of the onset of the spring flush of herbicides into surface water of the midwestern United States. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 65(1-4): 203-214.
- Tronczynski, J.** (1990). Programme de recherche sur les produits phytosanitaires en zones littorales et estuariennes. *Rapport Interne Ifremer*. Nantes. 39p
- Tronczynski, J.** (1993). An Overview of Atrazine in the Estuarine Environment. *Actes du Colloque ICES/MCWG*, 12p.
- Tronczynski, J., Moisan, K. & Munsch, C.** (1995). Biogéochimie et flux des produits phytosanitaires en zones estuariennes et cotières en France. *Actes du colloque : "Qualité des eaux et produits phytosanitaires : du diagnostic à l'action"*, 27 novembre 1995, Rennes.

- Tronczynski, J., Munsch, C., Durand, G. & Barcelo, D.** (1993). Monitoring of trace-levels of herbicides and their degradation products in the River Rhone, France, by gas chromatography-mass spectrometry. *Science of the Total Environment* 132(2-3): 327-337.
- Tronczynski, J., Munsch, C. & Moisan, K.** (1999). Les contaminants organiques qui laissent des traces. Sources, transport et devenir. *Rapport Ifremer*. Programme Scientifique Seine-Aval, 12: 40p.
- Tsui, M. T. K. & Chu, L. M.** (2003). Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors. *Chemosphere* 52(7): 1189-1197.

U-V

- Vanhoutte-Brunier, A.** (2001). Devenir de l'Atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron. Approche par la modélisation hydrodynamique, hydrosédimentaire et biogéochimique. *Rapport de DEA de l'Université de La Rochelle*. DEA Exploitation Durable des Ecosystèmes Littoraux. 45p
- Verhoff, F. H., Yaksich, S. M. & Melfi, D. A.** (1980). River nutrient and chemical transport estimation. *J. Environ. Engng. Div. ASCE* 10: 591-608.
- Veyssy, E., Etcheber, H., Lin, R. G., Buat-Menard, P. & Maneux, E.** (1999). Seasonal variation and origin of particulate organic carbon in the lower Garonne river at La Reole (southwestern France). *Hydrobiologia* 391: 13-126.
- Vighi, M., Altenburger, R., Arrhenius, A., Backhaus, T., Bodeker, W., Blanck, H., Consolaro, F., Faust, M., Finizio, A. & Froehner, K.** (2003). Water quality objectives for mixtures of toxic chemicals: problems and perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54(2): 139-150.
- Villa, S., Finizio, A. & Vighi, M.** (2003a). Pesticide risk assessment in a lagoon ecosystem. Part I : Exposure assessment. *Environ. Technol. and Chemistry* 22(4): 928-935.
- Villa, S., Finizio, A. & Vighi, M.** (2003b). Pesticide risk assessment in a lagoon ecosystem. Part II : Effect assessment and risk characterisation. *Environ. Technol. and Chemistry* 22(4): 936-942.
- Voltz, M. & Louchart, X.** (2001). Les facteurs-clés de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface. *Ingénieries EAT* n° spécial 2001: 45-54.
- Vouvé, 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, Université de Perpignan*: 263p.

W

- Walling, D. E. & Webb, B. W.** (1985). Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: Some cautionary comments. *Marine Pollution Bulletin* 16(12): 488-492.
- Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby, A. G., Augustijn-Beckers, P. W. M. & Burt, J. P.** (1992). The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1-155.
- Webb, B. W., Phillips, J. M. & Walling, D. E.** (2000). A new approach to deriving 'best-estimate' chemical fluxes for rivers draining the LOIS study area. *The Science of The Total Environment* 251-252: 45-54.

Webb, B. W., Phillips, J. M., Walling, D. E., Littlewood, I. G., Watts, C. D. & Leeks, G. J. L. (1997). Load estimation methodologies for British rivers and their relevance to the RACS(R) program. *Sci. Total. Environ.* 194/195: 263-283.

Wong, P. K. (2000). Effects of 2,4-D, glyphosate and paraquat on growth, photosynthesis and chlorophyll-a synthesis of *Scenedesmus quadricauda* Berb 614. *Chemosphere* 41(1-2): 177-182.

Worrall, F., Besien, T. & Kolpin, D. W. (2002). Groundwater vulnerability: interactions of chemical and site properties. *The Science of The Total Environment* 299(1-3): 131-143.

X-Y-Z

Zhou, J. L., Fileman, T. W., House, W. A., Long, J. L. A., Mantoura, R. F. C., Meharg, A. A., Osborn, D. & Wright, J. (1999). Fluxes of Organic Contaminants from the River Catchment into, through and out of the Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin* 37(3-7): 330-342.

Index des Figures et Tableaux

Figure 01 : Carte de la « qualité » des cours d'eau français vis à vis des pesticides en 1999-2000 (Source : Agences de l'eau, Traitement IFEN, 2002)	36
Figure 02 : Liste des principaux pesticides présents dans les eaux superficielles pour la période 1999-2000, tous réseaux de mesure confondus (Source IFEN)	41
Figure 03 : Liste des principaux pesticides présents dans les eaux souterraines pour la période 1999-2000, tous réseaux de mesure confondus (Source IFEN)	41
Figure 04 : Répartition spatiale des taux de quantification de l'atrazine et de la déséthylatrazine pour la période 1998-1999 (Detoc, 2001)	42
Figure 05 : Différentes voies de transfert des pesticides à partir de leur site d'épandage (d'après Voltz, 2001)	47
Figure 06 : Courbes théoriques de variation du pourcentage de substances transportées sur les matières en suspension pour différentes valeurs du K_d	52
Figure 07 : Produits de dégradation du DDT	57
Figure 08 : Chaîne de dégradation de l'atrazine	57
Figure 09 : Herbicides de la famille des urées substituées et leurs métabolites dérivés de l'aniline	58
Figure 10 : Structure moléculaire générale d'une 1,3,5-triazine et exemples de quelques s-triazines	69
Figure 11 : Bassin versant et réseau hydrologique du fleuve Charente	73
Figure 12 : Carte du sous-bassin littoral de la Charente	73
Figure 13 : Moyenne des précipitations mensuelles sur le bassin versant de la Charente (Source Météo-France)	75
Figure 14 : Chronique des débits de la Charente à Jarnac de 1993 à 2003	75
Figure 15 : Cumul annuel des précipitations à quatre stations du bassin versant de la Charente. Représentation par années hydrologiques	76
(Source Météo-France)	76
Figure 16 : Carte de l'occupation et de l'usage des sols sur le bassin versant de la Charente (Source BD Carthage)	78
Figure 17 : Carte des surfaces agricoles irriguées sur le bassin versant de la Charente Répartition par assolement et par sous-bassin versant (Source BD Carthage)	79
Figure 18 : Répartition des surfaces traitées en herbicides durant l'année 2000/2001	80
Figure 19 : Estimation des flux annuels d'atrazine, de simazine et leurs métabolites (DEA, DIA) à Brives sur Charente (Scribe, 1999)	83
Figure 20 : Le bassin de Marennes-Oléron à marée basse (encadré) : situation géographique, localisation des zones conchylicoles, des vasières et des marais littoraux	85
Figure 21 : Bathymétrie du bassin de Marennes-Oléron, Source Ifremer.	86
Figure 22 : Circulation des masses d'eau au niveau du bassin de Marennes-Oléron	88
Figure 23 : Analyse en composantes principales d'une centaine de pesticides. Les quatre groupes représentent les différentes tendances concernant le comportement des pesticides dans l'environnement	113
Figure 24 : Localisation du point d'échantillonnage sur la Charente et des sites de mesures hydrométriques (DIREN) utilisés au cours de l'année 2001	115
Figure 25 : Localisation des points d'échantillonnage sur la Charente et des sites de mesures hydrométriques (DIREN) utilisés au cours de l'année 2002	117
Figure 26 : Localisation des points d'échantillonnage sur la Charente et des sites de mesures hydrométriques (DIREN) utilisés au cours de l'année 2003	118
Figure 27 : Schéma de la section de la Charente instrumentée par la DIREN et le Cemagref à St Savinien (échelles non conservées)	123

Figure 28 : Schéma représentant une vue du dessus de la Charente instrumentée par la DIREN et le Cemagref à St Savinien (échelles non conservées)	124
Figure 29 : Schéma explicatif de la mesure des vitesses par ultrasons le long d'une corde AB	124
Figure 30 : Carte de localisation des points de prélèvement et de mesure hydrométrique situés sur l'amont de la Charente.....	127
Figure 31 : Séquence type de l'extraction liquide/solide	131
Figure 32 : Front d'éluat théorique obtenu par percolation d'un volume « V_p » d'échantillon dopé (absorbance initiale A_0) à travers une cartouche d'extraction. La réponse UV correspond à l'absorbance de l'éluat en sortie de cartouche.	134
Figure 34 : Représentation graphique des chroniques de débits de la Charente à Jarnac et des concentrations en atrazine mesurées à Bourg de 1993 à 2002	145
Figure 35 : Représentations graphiques en boîtes à moustaches de la pluviométrie mensuelle à Angoulême de 1992 à 2002 et comparaison avec la pluviométrie particulière des années 2001 (haut) et 2002 (bas).....	147
Figure 36 : Représentations graphiques en boîtes à moustaches des moyennes mensuelles des débits de la Charente respectivement à Jarnac et à Vindelle, de 1992 à 2002. ...	151
Figure 37: Représentation graphique conjointe de la pluviométrie journalière à Angoulême (mm) et du débit de la Charente à Jarnac (m^3/s) au cours de l'année 2001.	152
Figure 38 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des moyennes mensuelles des débits de la Charente à Jarnac de 1992 à 2002, et comparaison avec les valeurs de l'année 2001.	153
Figure 39 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des moyennes mensuelles des débits de la Charente à Jarnac de 1992 à 2002, et comparaison avec les valeurs de l'année 2002.	154
Figure 40: Représentation graphique conjointe de la pluviométrie journalière à Angoulême (mm) et du débit de la Charente à Jarnac (m^3/s) au cours de l'année 2002.	155
Figure 41 : Représentation en boîte à moustache des concentrations en nitrates relevées au niveau des stations « Charente amont » entre 1993 et 2002 (n=117).....	156
Figure 42 : Densité de population sur le bassin versant de la Charente en 1999	158
Figure 43 : Représentation en boîte à moustache des concentrations en nitrites relevées au niveau des stations « Charente amont » entre 1993 et 2002 (n=117).....	160
Figure 45 : Représentation en boîte à moustache des concentrations en ammonium relevées au niveau des stations « Charente amont » entre 1993 et 2002 (n=117).....	159
Figure 46 : Représentation en boîte à moustache des concentrations en ortho-phosphates relevées au niveau des stations « Charente amont » entre 1993 et 2002 (n=120).	161
Figure 47 : Représentation graphique en boîtes à moustache des rapports N/P pour les cinq stations de la Charente amont. (n=117).	163
Figure 48 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en nitrates relevées à Bourg de 1993 à 2002 dans l'eau de la Charente, et comparaison avec les valeurs de l'année 2001	164
Figure 49 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en phosphates relevées à Bourg de 1993 à 2002 dans l'eau de la Charente, et comparaison avec les valeurs de l'année 2001	164
Figure 50 : Evolution du rapport N/P moyen annuel à Bourg de 1993 à 2002	166
Figure 51 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en nitrates relevées à Bourg de 1993 à 2002 dans l'eau de la Charente, et comparaison avec les valeurs de l'année 2002.....	168

Figure 52 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en phosphates relevées à Bourg de 1993 à 2002 dans l'eau de la Charente, et comparaison avec les valeurs de l'année 2002.....	168
Figure 53 : Flux annuels de nitrates à Bourg sur Charente.....	170
Figure 54 : Flux annuels de phosphates à Bourg sur Charente.....	171
Figure 55 : Part des différentes formes de l'azote dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Bourg en 2001.....	173
Figure 56 : Part des différentes formes de l'azote dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Chalonne en 2001.....	173
Figure 57 : Part des différentes formes du phosphore dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Bourg en 2001.....	173
Figure 58 : Part des différentes formes du phosphore dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Chalonne en 2001.....	173
Figure 59 : Part des différentes formes de l'azote dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Bourg en 2002.....	174
Figure 60 : Part des différentes formes de l'azote dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Chalonne en 2002.....	174
Figure 61 : Part des différentes formes du phosphore dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Bourg en 2002.....	174
Figure 62 : Part des différentes formes du phosphore dans le bilan des apports de la Charente jusqu'à Chalonne en 2002.....	174
Figure 63 : Flux annuels de nitrates apportés par la Charente jusqu'à Bourg en fonction des volumes d'eau écoulés annuellement à Bourg.....	175
Figure 64 : Flux annuels de phosphates apportés par la Charente jusqu'à Bourg en fonction des volumes d'eau écoulés annuellement à Bourg.....	176
Figure 65 : Evolution des concentrations annuelles pondérées pour les nitrates et les phosphates à Bourg sur Charente, de 1993 à 2002 (les valeurs de 1997 ne peuvent être présentées en raison de l'indisponibilité des débits cette année là).....	177
Figure 66 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution annuelle des concentrations en atrazine relevées à Bourg de 1992 à 2002 dans l'eau de la Charente.....	180
Figure 67 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution annuelle des concentrations en déséthylatrazine (DEA) relevées à Bourg de 1992 à 2002 dans l'eau de la Charente.....	180
Figure 68 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution annuelle du rapport DAR (Déséthylatrazine Atrazine Ratio) calculé à Bourg sur Charente de 1992 à 2002.....	181
Figure 69 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en atrazine relevées à Bourg sur Charente de 1992 à 2002, et comparaison avec les valeurs de l'année 2001.....	183
Figure 70 : Représentation graphique en boîtes à moustaches des concentrations mensuelles en atrazine relevées à Bourg sur Charente de 1992 à 2002, et comparaison avec les valeurs de l'année 2002.....	183
Figure 71 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution mensuelle des concentrations en diuron à Bourg sur Charente de 1992 à 2002.....	186
Figure 72 : Débits de la Charente à Jarnac (m ³ /s) au cours de l'année 2001 et histogramme des concentrations en diuron (ng/l) relevées à Bourg la même année.....	186
Figure 73 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution mensuelle des concentrations en simazine relevées à Bourg sur Charente de 1992 à 2002.....	184

Figure 74 : Représentation graphique en boîtes à moustaches de l'évolution annuelle des concentrations en isoproturon relevées à Bourg de 1992 à 2002 dans l'eau de la Charente.....	187
Figure 75 : Représentation graphique en boîte à moustache de l'évolution longitudinale des concentrations en atrazine au niveau des cinq stations situées sur la partie amont de la Charente, entre 1992 et 2002 (n=121).	189
Figure 76 : Représentation graphique en boîte à moustache de l'évolution longitudinale des concentrations en DEA au niveau des cinq stations situées sur la partie amont de la Charente, entre 1992 et 2002 (n=121).	190
Figure 77 : Représentation graphique en boîte à moustache de l'évolution longitudinale des concentrations en simazine au niveau des cinq stations situées sur la partie amont de la Charente, entre 1992 et 2002 (n=121).	191
Figure 78 : Représentation graphique en boîte à moustache de l'évolution mensuelle des flux de six herbicides (matière active ou métabolite) calculés à Bourg au cours de la période 1993 - 2002.....	198
Figure 79 : Synthèse mensuelle de la somme des flux des différents herbicides retrouvés à Bourg de 1993 à 2002.	199
Figure 80 : Flux d'herbicides cumulés (toutes matières confondues) à Bourg sur Charente au cours des années 2000, 2001 et 2002.	200
Figure 81 : Evolution pluriannuelle des flux d'atrazine, de simazine et de leurs principaux métabolites (DEA et DIA) à Bourg sur Charente.....	201
Figure 82 : Flux annuels de cinq phényl-urées à Bourg sur Charente.	203
Figure 83 : Localisation des points de suivi aval et des stations hydrométriques utilisées dans le cadre du suivi de la Charente de 2001 à 2003.	205
Figure 84 : Représentation graphique des concentrations en nitrates au Pont de la Cepe (en mg/l) et des débits de la Charente (en m ³ /s) au cours de l'année 2001.....	207
Figure 85 : Représentation graphique des concentrations en nitrates à St Savinien (en mg/l) et des débits de la Charente (en m ³ /s) de janvier 2002 à avril 2003.	207
Figure 86 : Représentation graphique des concentrations en phosphates au Pont de la Cepe (en mg/l) et des débits de la Charente (en m ³ /s) au cours de l'année 2001.....	210
Figure 87 : Représentation graphique des concentrations en phosphates à St Savinien (en mg/l) et des débits de la Charente (en m ³ /s) de janvier 2002 à avril 2003.	210
Figure 88 : Représentation graphique des teneurs en atrazine (µg/l) au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).	212
Figure 89 : Représentation graphique du rapport DAR au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).	212
Figure 90 : Concentrations en atrazine à St Savinien (2002-2003) en fonction du cumul de la pluviométrie efficace des trente jours précédents chaque prélèvement.	214
Figure 91 : Représentation graphique des teneurs en simazine (µg/l) au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).....	216
Figure 92 : Représentation graphique des teneurs en DIA (µg/l) au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).	216
Figure 93 : Représentation graphique des teneurs en diuron au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).	220
Figure 94 : Représentation graphique des teneurs en DCPMU à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).	220
Figure 95 : Représentation graphique des teneurs en isoproturon au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).	221
Figure 96 : Représentation graphique des teneurs en acétochlor à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).	222

Figure 97 : Représentation graphique des teneurs en terbuthylazine au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).....	217
Figure 98 : Représentation graphique des teneurs en DET au Pont de la Cèpe (2001) et à St Savinien (2002-2003), et des débits de la Charente (m ³ /s).....	218
Figure 99 : Relation entre les volumes d'eau mensuels passés à St Savinien (Charente aval) et la somme des volumes d'eau mensuels passés à Jarnac, St Seurin de Palenne et Salles d'Angles (Charente amont) au cours de l'année 2003.....	224
Figure 100 : Relation entre les volumes d'eau mensuels passés aux écluses de Carillon (Boutonne aval) et à St Jean d'Angély (Boutonne amont), au cours de l'année 2003.....	225
Figure 101 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente au cours de l'année 2001 (Flux Charente + Boutonne).....	232
Figure 102 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente au cours de l'année 2002 (Flux Charente + Boutonne).....	233
Figure 103 : Flux bruts mensuels de six matières actives (diuron, isoproturon, acétochlor, terbuthylazine, simazine et atrazine) et deux métabolites (DEA & DIA) apportés par la Charente de février 2001 à avril 2003 (flux de la Boutonne inclus).....	234
Figure 104 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Boutonne jusqu'à l'écluse de Carillon au cours de l'année 2002.....	236
Figure 105 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente jusqu'à St Savinien au cours de l'année 2002.....	236
Figure 106 : Chronique des débits de la Charente à St Savinien (m ³ /s) et de la pluviométrie à Saintes (mm) au cours du premier semestre 2003, et localisation des prélèvements réalisés au cours de cette période.....	239
Figure 107 : Bilan des flux bruts d'herbicides apportés par la Charente au cours du premier semestre 2003 (Flux Charente + Boutonne), et réalisé grâce au suivi intégré proportionnel aux volumes d'eau passés.....	240
Figure 108 : Comparaison des flux avals 2001 calculés avec deux méthodologies d'estimation différentes.....	242
Figure 109 : Comparaison des flux avals 2002 calculés avec deux méthodologies d'estimation différentes.....	242
Figure 110 : Comparaison des flux bruts des quatre premiers mois de l'année 2003 calculés avec les deux méthodologies de prélèvements, ponctuels ou intégrés.....	243
Figure 111 : Evolution des concentrations en herbicides dans l'eau au cours d'une crue de la Charente (février 2003).....	244
Figure 112 : Relations concentration et salinité pour l'atrazine au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.....	260
Figure 113 : Relations concentration et salinité pour la DEA au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.....	260
Figure 114 : Relations concentration et salinité pour le diruon au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.....	261
Figure 115 : Relations concentration et salinité pour la terbuthylazine au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.....	261
Figure 116 : Relations concentration et salinité pour la simazine au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente, en mai 2000 et mars 2002.....	261
Figure 117 : Relations concentration et salinité pour l'isoproturon au cours de son mélange dans l'estuaire de la Charente en mars 2002 (non retrouvé en mai 2000).....	262
Figure 118 : Localisation des limites de chacun des niveaux « imbriqués » du modèle Mars2D sur le littoral Charentais, et positionnement des points de validation des vitesses de courant (points rouges) et de hauteurs d'eau (points verts).....	263

Figure 119 : Localisation des points de validation du modèle Mars2D vis à vis de la salinité, et situation des zones de concessions conchylicoles exploitées.....	265
Figure 120 : Comparaison des courants mesurés et des courants simulés sur la même période de temps au point de validation O dans le bassin de Marennes-Oléron. En haut, composante U, au milieu composantes U & V, et en bas, composante V du courant.....	266
Figure 121 : Comparaison des hauteurs d'eau mesurées et simulées en deux points de validation du modèle, Aix en haut et Gatseau en bas, au cours d'un cycle complet de marée pour un coefficient de 45 (à gauche) et de 95 (à droite).....	267
Figure 122 : Comparaison des variations journalières simulées de la salinité aux mesures ponctuelles réalisées dans le cadre des réseaux REPHY (en rouge) et RAZLEC (en vert) de l'Ifremer, sur six points répartis dans le bassin de Marennes-Oléron.....	268
Figure 123 : Evolution des débits avals de la Charente reconstitués (= débit Charente amont+Né+Seugne+Boutonne) au cours des années 2001 et 2002, et localisation des quatre évènements simulés grâce au modèle Mars2D, en terme d'apports de la Charente.....	271
Figure 124 : Mise en place du panache d'atrazine au cours d'un évènement de crue d'hiver du 28/02/01 au 29/03/01. Visualisation des cartes à l'étale de haute mer.....	274
Figure 125 : Carte de synthèse de la concentration moyenne en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°1.....	275
Figure 126 : Carte de synthèse de la concentration maximale obtenue en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°1.....	275
Figure 127 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à 0,05 µg/l au cours de la simulation de l'évènement n°1.....	276
Figure 128 : Carte de synthèse de la concentration moyenne en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°2.....	278
Figure 129 : Carte de synthèse de la concentration maximale obtenue en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°2.....	278
Figure 130 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à 0,1 µg/l au cours de la simulation de l'évènement n°2.....	279
Figure 131 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à 0,05 µg/l au cours de la simulation de l'évènement n°2.....	279
Figure 132 : Carte de synthèse de la concentration maximale obtenue en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°3.....	280
Figure 133 : Carte de synthèse de la concentration moyenne en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°3.....	281
Figure 134 : Carte de synthèse de la concentration maximale obtenue en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°4.....	282
Figure 135 : Carte de synthèse de la concentration moyenne en chaque maille du modèle au cours de la simulation de l'évènement n°4.....	283
Figure 136 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à 0,05 µg/l au cours de la simulation de l'évènement n°4.....	283
Figure 137 : Carte de synthèse du temps d'exposition de chaque maille du modèle à une concentration supérieure ou égale à 0,1 µg/l au cours de la simulation de l'évènement n°4.....	284

Tableau 01 : Statistiques générales de l'année 2000 concernant les dix pesticides faisant parti de la liste des substances prioritaires définie par la DCE (Source IFEN, 2002).....	44
Tableau 02 : Normes de Qualité Environnementale provisoires et Valeurs du seuil Très bon/Bon du SEQ-Eau (version 2) pour différents pesticides faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE (nd : non disponible) (Source IFREMER, 2002)	45
Tableau 03 : Solubilité, K_{ow} et BCF pour différentes familles chimiques de pesticides (d'après Kenega, 1978)	59
Tableau 04 : Classement SIRIS des 26 matières actives ayant les rangs les plus élevés pour le bassin versant de la Charente (liste ESU Ecotox)	66
Tableau 05 : Substances à risque sur le littoral Charentais, d'après les résultats du classement par rang moyen réalisé par Mazoyer (2000).	67
Tableau 06 : Propriétés physico-chimiques de composés faisant partie de différentes familles d'herbicides : triazines (T), urées substituées (U), chloroacétanilides (C) ou d'autres (A).....	70
Tableau 07 : Relations entre les débits de la Charente et les temps de transfert des masses d'eau au niveau de l'aval de la Charente. Le temps moyen correspond au temps de passage du maximum de concentration du traceur chimique.	76
Tableau 08: Liste des herbicides recherchés dans les eaux au cours de cette étude	111
Tableau 09 : Chronologie des points d'échantillonnage aval et des débits journaliers utilisés pour le calcul des flux de produits phytosanitaires.	126
Tableau 12 : Tableau des concentrations médianes annuelles en atrazine et de la fréquence de dépassement de 0,1 $\mu\text{g/l}$ à Bourg sur Charente, de 1992 à 2002.....	182
Tableau 13 : Concentrations maximales en herbicides relevées mensuellement dans les eaux de la Charente, à Bourg depuis mars 1992 (en $\mu\text{g/l}$).	194
Tableau 14 : Somme des concentrations de l'ensemble des herbicides détectés sur chacun des échantillons prélevés sur la Charente, à Bourg depuis mars 1992 (en $\mu\text{g/l}$).	195
Tableau 15 : Identification des sites de prélèvement d'eau et des sites de mesure hydrométrique utilisés à l'aval de la Charente au cours des années 2001 à 2003.	204
Tableau 16 : Bilan des flux bruts d'éléments nutritifs, d'azote organique et de phosphore total apportés par la Charente jusqu'à son estuaire au cours des années 2001 et 2002 (en tonnes). (NB : P_{total} non dosé en 2001).....	226
Tableau 17 : Comparaison des bilans en azote et en phosphore de différents fleuves ou groupes de fleuves (données IFEN recueillies sur la période 1992-2002)(IFEN, 2002), avec les bilans aval obtenus sur la Charente en 2001 et 2002.....	228

Annexes

Annexe I : Caractéristiques des pesticides utilisés dans l'analyse en composantes principales réalisée par Gramatica et Di Guardo, (2002)

	Compounds	CAS	log K_{ow}	log S_w	log K_{oc}	log VP	log H
1	Alachlor	15972-60-8	3.52	2.38	2.28	-4.65	-8.07
2	Butachlor	23184-66-9	4.50	1.36	2.86	-5.54	-7.29
3	Metalaxyl	57837-19-1	1.65	3.92	1.57	-5.25	-8.53
4	Metolachlor	51218-45-2	3.13	2.72	2.46	-4.5	-8.05
5	Propachlor	1918-16-7	2.18	2.79	2.42	-3.63	-7.04
6	Aldicarb	116-06-3	1.13	3.78	1.50	-4.46	-8.84
7	Aldicarb sulfone	1646-88-4	-0.57	4.00	0.42	-4.05	-8.47
8	Aminocarb	2032-59-9	1.9	2.96	1.94	-5.73	-9.25
9	Bendiocarb	22781-23-3	1.7	2.41	1.83	-4.46	-7.41
10	Benomyl	17804-35-2	2.12	0.58	2.71	-8.43	-11.3
11	Butylate	2008-41-5	4.15	1.66	2.11	-1.89	-4.07
12	Carbaryl	63-25-2	2.36	2.04	2.40	-5.87	-8.48
13	Carbendazim	10605-21-7	1.52	1.46	2.35	-9.12	-10.67
14	Carbofuran	1563-66-2	2.32	2.55	1.75	-5.31	-8.51
15	Chlorpropham	101-21-3	3.51	1.95	2.53	-5.12	-7.62
16	Cycloate	1134-23-2	3.88	1.93	2.54	-2.7	-5.17
17	Desmedipham	13684-56-5	3.39	0.85	2.71	-8.52	-9.77
18	Diallate (cis)	2303-16-4	4.49	1.15	3.28	-3.82	-5.42
19	EPTC	759-94-4	3.21	2.57	2.38	-1.62	-4.8
20	Methiocarb	2032-65-7	2.92	1.43	2.32	-6.57	-8.93
21	Methomyl	16752-77-5	0.60	4.76	1.30	-5.27	-10.7
22	Molinate	2212-67-1	3.21	2.99	1.92	-2.25	-5.39
23	Oxamyl	23135-22-0	-0.47	5.45	1.00	-3.64	-9.63
24	Pebulate	1114-71-2	3.84	2	2.80	-1.05	-3.63
25	Phenmedipham	13684-63-4	3.59	0.67	2.84	-11	-12
26	Propham	122-42-9	2.60	2.25	1.83	-1.82	-7.41
27	Propoxur	114-26-1	1.52	3.26	1.67	-5.01	-8.84
28	Thiobencarb	28249-77-6	3.40	1.45	3.27	-4.66	-6.57
29	Triallate	2303-17-5	4.6	0.60	3.35	-3.71	-4.71
30	Vernolate	1929-77-7	3.84	1.95	2.33	-1.98	-4.51
31	Asulam	3337-71-1	-0.27	3.60	2.48	-5.84	-11.77
32	Chlorbufam	1967-16-4	3.02	2.73	2.21	-4.8	-8.06
33	Fenobucarb	3766-81-2	2.78	2.62	1.71	-3.85	-7.23
34	Pirimicarb	23103-98-2	1.70	3.43	1.90	-5.14	-9.07
35	Thiodicarb	59669-26-0	1.7	1.54	2.57	-4.15	-6.03
36	Xylicarb	02425-10-7	2.09	2.76	1.71	-3.24	-6.98
37	Benfluralin	1861-40-1	5.29	-1.00	3.99	-4.18	-3.54
38	Butralin	33629-47-9	4.93	0.00	3.98	-4.9	-5.31
39	Dinitramine	29091-05-2	4.3	0.04	3.63	-5.44	-5.86
40	Ethalfuralin	55283-68-6	5.11	-0.52	3.72	-4.06	-3.89
41	Fluchloralin	33245-39-5	5.07	-0.05	3.55	-4.68	-4.96
42	Isopropalin	33820-53-0	5.8	0.96	3.5	-4.52	-3.95
43	Nitralin	4726-14-1	2.92	-0.22	2.92	-8.03	-8.15
44	Oryzalin	19044-88-3	2.73	0.40	3.40	-8.01	-8.72
45	Pendimethalin	40487-42-1	5.18	-0.56	3.14	-4.52	-6.07
46	Prodiamine	29091-21-2	4.1	-1.89	3.73	-7.61	-6.06
47	Profluralin	26399-36-0	5.58	-1.00	4.01	-4.16	-3.5
48	Trifluralin	1582-09-8	5.34	-0.73	3.93	-4.34	-3.99
49	Aldrin	309-00-2	6.50	-1.77	4.69	-3.92	-4.36
50	Chlordane	57-74-9	6.16	-1.25	5.15	-5.01	-4.31
51	<i>p,p'</i> -DDT	50-29-3	6.91	-2.26	5.31	-6.79	-5.08
52	<i>p,p'</i> -DDE	72-55-9	6.51	-1.40	4.82	-5.22	-4.38
53	Dieldrin	60-57-1	5.40	-0.71	4.55	-5.23	-5
54	Endosulfan	115-29-7	3.83	-0.49	4.13	-6.76	-4.19
55	Heptachlor	76-44-8	6.1	-0.74	4.76	-3.4	-3.53
56	Lindane	58-89-9	3.72	0.86	3.00	-4.38	-5.29
57	Methoxychlor	72-43-5	5.08	-1.00	4.90	-5.59	-6.69
58	Acephate	30560-19-1	-0.85	5.91	1.29	-5.77	-12.3

	Compounds	CAS	log K_{ow}	log S_w	log K_{oc}	log VP	log H
59	Azinphos methyl	86-50-0	2.75	1.32	2.28	-5.8	-7.62
60	Carbophenthion	786-19-6	5.33	-0.20	4.66	-6.52	-6.67
61	Chlorfenvinphos (cis)	470-90-6	3.81	2.09	2.47	-5.4	-7.81
62	Chlorpyrifos	2921-88-2	4.96	0.05	3.70	-4.69	-5.53
63	Chlorpyrifos methyl	5598-13-0	4.31	0.68	3.52	-4.38	-5.43
64	Crotoxyphos (trans)	7700-17-6	3.30	3.00	2.00	-4.85	-8.24
65	Diazinon	333-41-5	3.81	1.6	2.75	-4.04	-6.95
66	Dicrotophos (cis)	141-66-2	-0.49	6.00	1.66	-3.8	-10.3
67	Dimethoate	60-51-5	0.78	4.40	1.20	-5.08	-9.98
68	Disulfoton	298-04-4	4.02	1.21	3.22	-4.00	-5.66
69	Ethion	563-12-2	5.07	0.3	4.06	-5.82	-6.42
70	Ethoprophos	13194-48-4	3.59	2.88	1.80	-3.42	-6.79
71	Fenamiphos	22224-92-6	3.23	2.52	2.51	-6	-8.92
72	Fenitrothion	122-14-5	3.30	1.58	2.63	-4.27	-6.03
73	Fensulfothion	115-90-2	2.23	3.3	2.52	-4.3	-7.8
74	Fenthion	55-38-9	4.09	0.87	3	-4.98	-5.84
75	Fonofos	944-22-9	3.94	1.2	3.44	-3.47	-5.16
76	Isazophos	42509-80-8	3.82	1.84	2.01	-4.06	-6.28
77	Malathion	121-75-5	2.36	2.15	3.07	-5.47	-8.31
78	Methamidophos	10265-92-6	-0.8	6.00	1.27	-4.45	-9.06
79	Mevinphos (cis)	7786-34-7	0.13	5.78	2.30	-3.89	-10.19
80	Naled	300-76-5	1.38	0.18	3.38	-3.7	-4.19
81	Oxydemethon-methyl	301-12-2	-0.74	6.00	2.02	-4.55	-12.79
82	Parathion	56-38-2	3.83	1.04	3.20	-5.18	-6.53
83	Parathion methyl	298-00-0	2.86	1.58	3.00	-5.46	-7
84	Phorate	298-02-2	3.56	1.7	2.70	-3.19	-5.36
85	Phosalone	2310-17-0	4.38	0.48	2.63	-7.34	-6.4
86	Phosmet	732-11-6	2.78	1.39	2.34	-6.31	-8.08
87	Phosphamidon (trans)	297-99-4	0.38	6.00	2.26	-4.78	-11.19
88	Profenofos	41198-08-7	4.68	1.45	3.03	-6.05	-7.66
89	Terbufos	13071-79-9	4.48	0.70	2.82	-3.49	-4.62
90	Trichlorfon	52-68-6	0.51	5.08	1.90	-5.11	-10.77
91	Demeton-S-methyl	919-86-8	1.02	3.52	1.49	-3.52	-7.56
92	Dichlorvos	62-73-7	1.47	3.90	1.67	-1.8	-6.24
93	EPN	2104-64-5	4.78	0.49	3.12	-6.02	-6.35
94	Iprobenfos	26087-47-8	3.34	2.6	2.40	-4.39	-7.42
95	Leptophos	21609-90-5	6.31	-1.52	4.50	-7.64	-5.58
96	Methodathion	950-37-8	2.2	2.27	1.53	-5.47	-8.14
97	Monocrotophos (trans)	6923-22-4	-0.2	6.00	1.65	-5.66	-12.19
98	Piperophos	24151-93-7	4.04	1.40	3.44	-6.62	-8.35
99	Pirimiphos methyl	29232-93-7	4.2	0.93	3	-4.82	-6.15
100	Sulprofos	35400-43-2	5.48	-0.51	4.08	-5.92	-5.78
101	Siduron	1982-49-6	3.8	1.26	2.31	-8.4	-10.17
102	Fenuron	101-42-8	0.98	3.6	1.40	-4.43	-8.7
103	Fluometuron	2164-17-2	2.42	2.04	2.00	-6.03	-8.58
104	Monuron	150-68-5	1.94	2.36	1.95	-6.3	-9.24
105	Metoxuron	19937-59-8	1.64	2.83	1.72	-4.49	-7.84
106	Chlorotoluron	15545-48-9	2.41	1.85	2.02	-7.44	-9.84
107	Diuron	330-54-1	2.68	1.62	2.40	-7.16	-9.3
108	Chloroxuron	1982-47-4	3.7	0.57	3.55	-8.41	-9.39
109	Monolinuron	1746-81-2	2.30	2.97	2.10	-3.82	-7.34
110	Metobromuron	3060-89-7	2.38	2.52	2.10	-5.52	-8.51
111	Linuron	330-55-2	3.20	1.88	2.70	-5.84	-8.2
112	Chlorbromuron	13360-45-7	3.09	1.54	2.70	-6.4	-8.36
113	Ametryn	834-12-8	2.98	2.32	2.59	-5.56	-8.61
114	Atrazine	1912-24-9	2.61	1.54	2.24	-6.54	-8.63
115	Cyanazine	21725-46-2	2.22	2.23	2.28	-6.86	-11.53
116	Dipropetryn	4147-51-7	3.81	1.20	3.07	-5.8	-7.47

Compounds	CAS	log K_{ow}	log S_w	log K_{oc}	log VP	log H	
117	Metribuzin	21087-64-9	1.70	3.02	1.71	-6.36	-9.93
118	Prometon	1610-18-0	2.99	2.87	2.60	-5.64	-9.04
119	Prometryn	7287-19-6	3.51	1.52	2.85	-5.7	-7.88
120	Propazine	139-40-2	2.93	0.93	2.40	-6.88	-8.34
121	Simazine	122-34-9	2.18	0.79	2.10	-7.66	-9.03
122	Secbumeton	26259-45-0	3.64	2.79	2.78	-5.14	-8.46
123	Terbutryn	886-50-0	3.74	1.4	2.85	-5.68	-7.94
124	Anilazine	101-05-3	3.88	0.90	3.3	-8.21	-9.55
125	Cyromazine	66215-27-8	-0.06	4.11	2.3	-8.47	-13.25
126	Terbuthylazine	5915-41-3	3.21	0.93	2.32	-5.95	-7.43
127	Imazalil	35554-44-0	3.82	2.25	3.73	-5.92	-8.59
128	Iprodione	36734-19-7	3	1.14	2.73	-8.43	-9.93
129	Myclobutanyl	88671-89-0	2.94	2.15	2.92	-5.8	-8.37
130	Oxadiazon	19666-30-9	4.80	-0.15	3.51	-6.95	-7.14
131	Propiconazole	60207-90-1	3.72	2.04	3.39	-6	-8.38
132	Tebuthiuron	34014-18-1	1.79	3.40	1.83	-5.7	-9.92
133	Thiabendazole	148-79-8	2.47	1.70	3.24	-8.4	-10.67
134	Triadimefon	43121-43-3	2.77	1.85	2.71	-7.82	-10.09
135	Tricyclazole	41814-78-2	1.70	3.20	3.09	-6.7	-10.51

S_w (mg/l); VP (mm Hg); H (atm m³/mol). All at 25 °C. Predicted values for K_{oc} in bold.

Annexe II : Explication de la lecture des graphiques en boîtes à moustaches :

1-Chaque boîte rectangulaire représente la dispersion de 50% des valeurs d'une variable (dans l'exemple donné ci-dessous, la variable analysée correspond au débit de la Charente à Bourg) situées entre les valeurs des 1^{er} et 3^{ème} quartiles (correspondant respectivement à 25 et 75 % de la série de données).

2-Le point noir à l'intérieur de la boîte représente la médiane de la série de données pour le mois considéré.

3-Le trait vertical de part et d'autre de la médiane représente les moustaches. La moustache supérieure relie la médiane à la valeur la plus élevée comprise entre la valeur du 3^{ème} quartile plus 1,5 fois la distance interquartile*. De la même façon, la moustache inférieure relie la médiane à la valeur la plus basse comprise entre la valeur du 1^{er} quartile moins 1,5 fois la distance interquartile*.

NB : En raison de la dispersion plus ou moins importante de la série de donnée, les moustaches peuvent donc être plus ou moins longues. Elles ne possèdent pas forcément une largeur d'1,5 fois l'écart interquartile.

4-Les tirets horizontaux isolés au-dessus ou au-dessous des moustaches représentent les valeurs exceptionnellement élevées ou faibles pour le mois considéré, et par rapport à la série temporelle analysée. Elles sont donc situées au-delà de la valeur du 3^{ème} quartile plus 1,5 fois l'écart interquartile et en deçà de la valeur du 1^{er} quartile moins 1,5 fois l'écart interquartile.

NB : Selon la distribution des données, il peut ne pas y avoir de valeurs exceptionnelles pour une série.

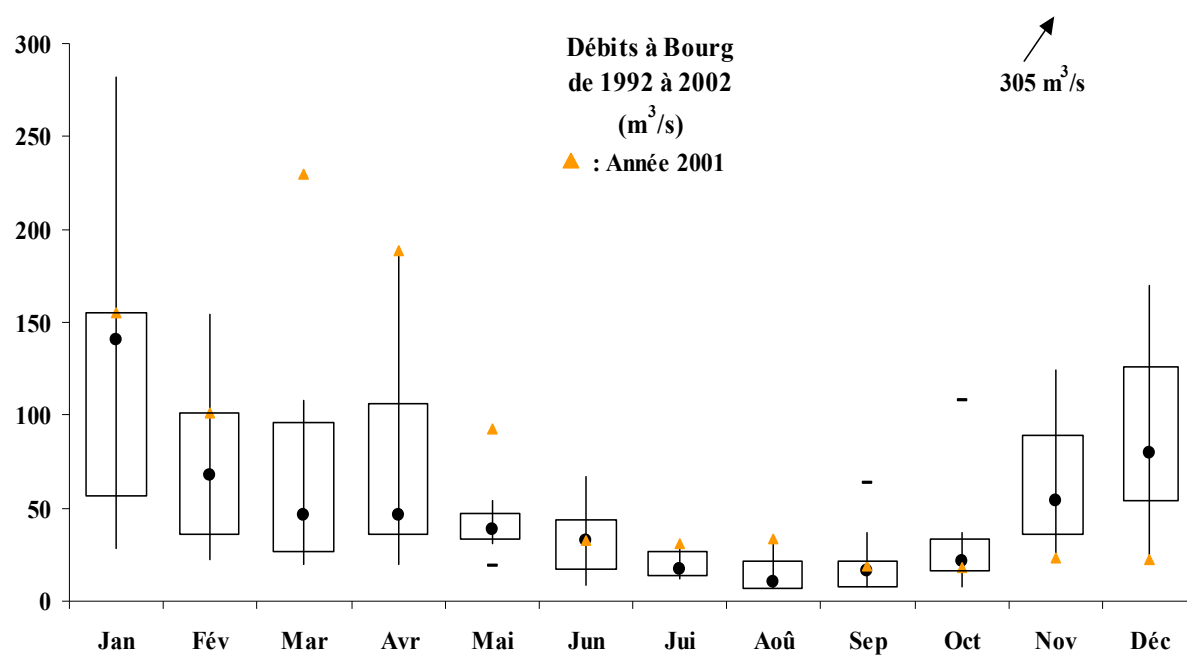
5-Les triangles colorés représentent les valeurs d'une année particulière (dans l'exemple proposé il s'agit de l'année 2001).

6-Les flèches noires indiquent des valeurs extrêmes pour le mois considéré, qui sont hors échelle. La valeur exacte est indiquée sous la flèche.

Exemple de graphique en boîte à moustache : (au dos)

* La distance interquartile correspond à la différence entre la valeur du 3^{ème} et du 1^{er} quartile. Elle donne une idée de la dispersion de la série de données.

Exemple de graphique en boîte à moustache :



Annexe III : Teneurs en herbicides retrouvées aux principales stations de la Charente (données brutes en µg/l)

Bourg sur Charente

Date. ▼	DEA	Atraz	DIA	Simazine	DET	Terbut.	Isoprot.	Diuron	Metox.	Chlorto.	Linuron
23/12/91	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00			0,00
10/03/92	0,08	0,09	0,00	0,03		0,00	0,00	0,00			0,00
13/04/92	0,18	0,15	0,00	0,09		0,00	0,03	0,06			0,00
12/05/92	0,00	0,11	0,00	0,07		0,03	0,00	0,00			0,00
22/07/92	0,00	0,13	0,00	0,09		0,00	0,00	0,00			0,00
10/08/92	0,00	0,16	0,00	0,10		0,00	0,00	0,00			0,00
13/01/93	0,00	0,09	0,00	0,05		0,00	0,00	0,00			0,00
10/02/93	0,00	0,09	0,00	0,06		0,00	0,00	0,00			0,21
16/03/93	0,09	0,06	0,00	0,03		0,00	0,00	0,00			0,00
22/04/93	0,15	0,07	0,00	0,07		0,00	0,00	0,00			0,00
26/05/93	0,33	0,16	0,00	0,25		0,00	0,00	0,16			0,00
16/06/93	0,30	0,58	0,12	0,15		0,00	0,00	0,00			0,00
15/07/93	0,14	0,24	0,00	0,12		0,03	0,00	0,13			0,00
17/08/93	0,21	0,11	0,10	0,11		0,00	0,00	0,07			0,00
22/09/93	0,22	0,12	0,09	0,10		0,00	0,00	0,04			0,00
20/10/93	0,18	0,11	0,00	0,03		0,00	0,00	0,00			0,00
15/12/93	0,19	0,03	0,14	0,03		0,00	0,00	0,00			0,00
19/01/94	0,00	0,02	0,00	0,02		0,00	0,00	0,00			0,00
16/02/94	0,09	0,05	0,03	0,02		0,00	0,00	0,00			0,00
16/03/94	0,18	0,09	0,05	0,15		0,00	0,00	0,00			0,00
20/04/94	0,09	0,03	0,04	0,05		0,00	0,00	0,00			0,00
18/05/94	0,16	0,23	0,08	0,18		0,00	0,00	0,22			0,00
13/06/94	0,10	0,17	0,05	0,06		0,11	0,00	0,00			0,00
20/07/94	0,17	0,18	0,00	0,11		0,00	0,00	0,00			0,00
17/08/94	0,07	0,06	0,00	0,04		0,00	0,00	0,00			0,00
27/09/94	0,14	0,09	0,07	0,00		0,00	0,00	0,00			0,00
20/10/94	0,16	0,22	0,04	0,05		0,00	0,00	0,31			0,00
16/11/94	0,23	0,08	0,05	0,04		0,00	0,00	0,00			0,00
14/12/94	0,13	0,06	0,05	0,03		0,00	0,08	0,00			0,00
16/01/95	0,12	0,06	0,05	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/02/95	0,09	0,03	0,04	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/03/95	0,15	0,00	0,00	0,05		0,00	0,00	0,00	0,46		0,00
19/04/95	0,15	0,10	0,11	0,00		0,00	0,00	0,00	0,58		0,00
17/05/95	0,22	0,09	0,11	0,06		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
12/06/95	1,58	0,24	0,09	0,05		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
10/07/95	0,22	0,08	0,11	0,07		0,00	0,00	0,00	1,37		0,00
16/08/95	0,35	0,10	0,11	0,12		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
12/09/95	0,07	0,12	0,14	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
16/10/95	0,29	0,09	0,34	0,08		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
20/11/95	0,22	0,04	0,20	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
18/12/95	0,17	0,05	0,08	0,03		0,08	0,00	0,00	0,00		0,00
15/01/96	0,20	0,09	0,25	0,04		0,08	0,00	0,00	0,00		0,00
12/02/96	0,16	0,06	0,15	0,04		0,09	0,00	0,00	0,00		0,00
18/03/96	0,09	0,02	0,12	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/04/96	0,56	0,17	0,35	0,15		0,28	0,00	0,00	0,00		0,00
20/05/96	0,36	0,10	0,12	0,09		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/06/96	0,61	0,20	0,24	0,69		0,00	0,00	0,07	0,00		0,00
16/09/96	0,45	0,05	0,39	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/10/96	0,20	1,24	0,11	0,23		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
18/11/96	0,08	0,03	0,07	0,03		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
18/12/96	0,16	0,06	0,12	0,10		0,00	0,22	0,00	0,00		0,00
20/01/97	0,16	0,05	0,13	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
18/02/97	0,18	0,05	0,37	0,08		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/03/97	0,18	0,04	0,28	0,11		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
14/04/97	0,21	0,04	0,18	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
12/05/97	0,34	0,08	0,14	0,13		0,05	0,00	0,15	0,00		0,00
16/06/97	0,23	0,14	0,13	0,24		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/07/97	0,23	0,25	0,09	0,41		0,00	0,00	0,00	0,13		0,00
18/08/97	0,48	0,27	0,04	0,66		0,06	0,00	0,00	0,08		0,00
15/09/97	0,21	0,06	0,04	0,09		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
20/10/97	0,19	0,49	0,04	0,27		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/11/97	0,17	0,05	0,04	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/12/97	0,19	0,04	0,04	0,06		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00

Bourg sur Charente (suite)

19/01/98	0,19	0,03	0,22	0,08		0,02	0,00	0,00	0,00		0,00
17/02/98	0,19	0,03	0,16	0,05		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
16/03/98	0,14	0,03	0,04	0,05		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
14/04/98	0,11	0,07	0,06	0,14		0,02	0,00	0,00	0,00		0,00
18/05/98	0,14	0,07	0,43	0,05		0,02	0,00	0,00	0,00		0,00
15/06/98	0,14	0,07	0,09	0,22		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/07/98	0,10	0,05	0,07	0,10		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/08/98	0,09	0,06	0,06	0,05		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
14/09/98	0,10	0,03	0,06	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
19/10/98	0,11	0,02	0,09	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
16/11/98	0,13	0,03	0,00	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
14/12/98	0,04	0,04	0,03	0,06		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
19/01/99	0,09	0,04	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/02/99	0,09	0,04	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/03/99	0,09	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00
17/05/99	0,04	0,08	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
14/06/99	0,28	0,12	0,10	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00
12/07/99	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16/08/99	0,40	0,00	0,37	0,16	0,18	0,00	0,00	0,00	1,38	0,36	0,00
13/09/99	0,14	0,05	0,21	0,03	0,12	0,00	0,13	0,06	0,00	0,12	0,00
25/10/99	0,43	0,03	0,03	0,00	0,09	0,00	0,00	0,05	0,04	0,00	0,00
22/11/99	0,20	0,05	0,02	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14/12/99	0,11	0,04	0,04	0,03	0,06	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
17/01/00	0,12	0,03	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21/02/00	0,13	0,02	0,05	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
20/03/00	0,13	0,02	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17/04/00	0,15	0,03	0,04	0,12	0,14	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/05/00	0,08	0,12	0,03	0,03	0,04	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00
13/06/00	0,17	0,20	0,06	0,07	0,12	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00
10/07/00	0,12	0,11	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00
07/08/00	0,12	0,06	0,06	0,06	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11/09/00	0,00	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16/10/00	0,21	0,05	0,04	0,05	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14/11/00	0,21	0,07	0,07	0,02	0,11	0,00	0,02	0,04	0,02	0,00	0,00
18/12/00	0,16	0,03	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/01/01	0,06	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
19/02/01	0,06	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12/03/01	0,07	0,04	0,02	0,07	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
09/04/01	0,06	0,05	0,02	0,03	0,05	0,11	0,00	1,17	0,00	0,00	0,00
14/05/01	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00
11/06/01	0,07	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16/07/01	0,13	0,12	0,06	0,00	0,00	0,06	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
13/08/01	0,08	0,04	0,03	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
17/09/01	0,10	0,03	0,06	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/10/01	0,10	0,04	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12/11/01	0,12	0,04	0,07	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17/12/01	0,26	0,03	0,03	0,02	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
15/01/02	0,09	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
18/02/02	0,08	0,03	0,04	0,02	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
18/03/02	0,10	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
15/04/02	0,07	0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
13/05/02	0,05	0,07	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
10/06/02	0,13	0,31	0,08	0,03	0,03	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
15/07/02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
19/08/02	0,06	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
16/09/02	0,07	0,07	0,04	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/10/02	0,07	0,05	0,00	0,03	0,07	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
25/11/02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16/12/02	0,07	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
	DEA	Atrazine	DIA	Simazine	DET	Terbut.	Isoprot.	Diuron	Metox.	Chlorto.	Linuron

NB : Pas de valeur = Analyse non réalisée
 Valeur de 0,00 = Analyse réalisée, résultat inférieur au seuil de quantification de 0,02 µg/l

Chalonne

Date.	Donné	DEA	Atraz	DIA	Simazine	DET	Terbut.	Isoprot.	Diuron	Metox.	Chlorto.	Linuron
23/12/91		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00			0,00
10/03/92		0,07	0,14	0,00	0,11		0,00	0,00	0,00			0,00
13/04/92		0,04	0,20	0,00	0,07		0,00	0,00	0,00			0,00
12/05/92		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00			0,00
22/07/92		0,00	0,17	0,00	0,06		0,00	0,00	0,00			0,07
10/08/92		0,11	0,39	0,00	0,14		0,00	0,00	0,00			0,00
13/01/93		0,00	0,07	0,00	0,07		0,00	0,00	0,00			0,00
10/02/93		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00			0,00
16/03/93		0,14	0,08	0,00	0,03		0,00	0,00	0,00			0,00
22/04/93		0,00	0,14	0,00	0,08		0,00	0,00	0,00			0,00
26/05/93		0,18	0,37	0,00	0,27		0,00	0,00	0,00			0,00
16/06/93		0,27	1,00	0,12	0,23		0,00	0,00	0,03			0,00
15/07/93		0,25	0,37	0,11	0,09		0,00	0,00	0,00			0,00
17/08/93		0,07	0,15	0,05	0,06		0,00	0,00	0,00			0,00
22/09/93		0,25	0,20	0,07	0,09		0,00	0,00	0,03			0,00
20/10/93		0,24	0,13	0,05	0,03		0,00	0,00	0,00			0,00
15/12/93		0,21	0,02	0,15	0,04		0,00	0,00	0,00			0,00
19/01/94		0,00	0,02	0,00	0,02		0,00	0,00	0,00			0,00
16/02/94		0,12	0,04	0,03	0,02		0,00	0,00	0,00			0,00
16/03/94		0,15	0,09	0,00	0,16		0,00	0,00	0,00			0,00
20/04/94		0,11	0,18	0,03	0,03		0,00	0,00	0,00			0,00
18/05/94		0,13	0,13	0,03	0,05		0,00	0,00	0,00			0,00
13/06/94		0,20	0,55	0,06	0,09		0,00	0,00	0,00			0,00
20/07/94		0,29	0,30	0,06	0,06		0,00	0,00	0,00			0,00
17/08/94		0,08	0,06	0,00	0,07		0,00	0,00	0,00			0,00
27/09/94		0,15	0,13	0,00	0,07		0,00	0,00	0,00			0,00
20/10/94		0,16	0,08	0,03	0,02		0,00	0,00	0,00			0,00
16/11/94		0,57	0,13	0,13	0,04		0,00	0,00	0,00			0,00
14/12/94		0,15	0,07	0,32	0,02		0,00	0,11	0,00			0,00
16/01/95		0,15	0,05	0,08	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/02/95		0,09	0,03	0,18	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/03/95		0,22	0,00	0,35	0,06		0,00	0,00	0,00	0,14		0,00
19/04/95		0,25	0,08	0,16	0,06		0,00	0,00	0,00	1,36		0,00
17/05/95		0,35	0,11	0,14	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
12/06/95		0,58	0,36	0,48	0,23		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
10/07/95		0,54	0,21	0,42	0,07		0,13	0,00	0,00	2,18		0,00
16/08/95		0,36	0,09	0,09	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
12/09/95		0,37	0,10	0,18	0,05		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
16/10/95		0,44	0,09	0,36	0,05		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
20/11/95		0,18	0,10	0,20	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
18/12/95		0,15	0,07	0,21	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/01/96		0,15	0,07	0,13	0,03		0,08	0,00	0,00	0,00		0,00
12/02/96		0,14	0,11	0,18	0,04		0,11	0,00	0,00	0,00		0,00
18/03/96		0,31	0,05	0,13	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/04/96		0,52	0,02	0,09	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
20/05/96		0,28	0,21	0,08	0,09		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/06/96		0,18	0,23	0,00	0,19		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
16/09/96		0,21	0,10	0,07	0,03		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/10/96		0,26	0,10	0,13	0,11		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
18/11/96		0,21	0,04	0,17	0,03		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
18/12/96		0,10	0,07	0,19	0,17		0,65	0,00	0,00	0,00		0,00
20/01/97		0,18	0,05	0,18	0,11		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
18/02/97		0,13	0,04	0,29	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/03/97		0,09	0,03	0,07	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
14/04/97		0,13	0,05	0,07	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
12/05/97		0,23	0,22	0,08	0,10		0,04	0,00	0,05	0,00		0,00
16/06/97		0,28	0,48	0,10	0,11		0,00	0,00	0,00	0,19		0,00
15/07/97		0,28	0,40	0,07	0,32		0,00	0,00	0,00	0,20		0,00
18/08/97		0,88	0,33	0,23	0,80		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/09/97		0,15	0,12	0,04	0,08		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
20/10/97		0,32	0,18	0,04	0,36		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/11/97		0,19	0,05	0,04	0,08		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/12/97		0,16	0,04	0,04	0,04		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00

Chalonne (suite)

19/01/98	0,14	0,04	0,04	0,09		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/02/98	0,21	0,05	0,16	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
16/03/98	0,13	0,06	0,20	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
14/04/98	0,17	0,09	0,04	0,07		0,01	0,00	0,00	0,00		0,00
18/05/98	0,10	0,11	0,22	0,08		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/06/98	0,18	0,10	0,00	0,33		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
15/07/98	0,21	0,13	0,06	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
17/08/98	0,18	0,09	0,84	0,09		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
14/09/98	0,13	0,00	0,42	0,03		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
19/10/98	0,18	0,07	0,09	0,07		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
16/11/98	0,20	0,05	0,00	0,03		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
14/12/98	0,08	0,05	0,04	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
19/01/99	0,05	0,03	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/02/99	0,07	0,03	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/03/99	0,10	0,00	0,07	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00
17/05/99	0,04	0,05	0,10	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
14/06/99	0,04	0,19	0,05	0,13	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
12/07/99	0,31	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16/08/99	0,13	0,07	0,25	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	0,11	0,00
13/09/99	0,17	0,06	0,04	0,02	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
25/10/99	0,18	0,07	0,10	0,04	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
22/11/99	0,21	0,05	0,03	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14/12/99	0,07	0,02	0,03	0,06	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
17/01/00	0,10	0,02	0,15	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21/02/00	0,13	0,02	0,02	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20/03/00	0,13	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17/04/00	0,13	0,03	0,02	0,06	0,19	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
15/05/00	0,14	0,17	0,02	0,03	0,04	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
13/06/00	0,20	0,18	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
10/07/00	0,04	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
07/08/00	0,22	0,12	0,07	0,05	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11/09/00	0,13	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16/10/00	0,19	0,05	0,04	0,02	0,07	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14/11/00	0,18	0,05	0,05	0,03	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00
18/12/00	0,08	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/01/01	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
19/02/01	0,10	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12/03/01	0,09	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
09/04/01	0,10	0,05	0,04	0,03	0,00	0,05	0,00	0,47	0,00	0,00	0,00
14/05/01	0,00	0,04	0,02	0,05	0,00	0,06	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
11/06/01	0,12	0,11	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
16/07/01	0,16	0,16	0,04	0,05	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
13/08/01	0,12	0,05	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
17/09/01	0,18	0,07	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/10/01	0,17	0,04	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12/11/01	0,20	0,04	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17/12/01	0,18	0,05	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
15/01/02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
18/02/02	0,09	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
18/03/02	0,10	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
15/04/02	0,12	0,04	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
13/05/02	0,11	0,09	0,03	0,00	0,02	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
10/06/02	0,10	0,30	0,05	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
15/07/02	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
19/08/02	0,11	0,06	0,04	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16/09/02	0,19	0,07	0,04	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15/10/02	0,10	0,09	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25/11/02	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
16/12/02	0,08	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
	DEA	Atrazine	DIA	Simazine	DET	Terbut.	Isoprot.	Diuron	Metox.	Chlorto.	Linuron

NB : Pas de valeur = Analyse non réalisée
 Valeur de 0,00 = Analyse réalisée, résultat inférieur au seuil de quantification de 0,02 µg/l

Pont de la Cèpe (commune de Cabariot)

Date.	DEA	Atrazine	DIA	Simazine	DET	Terbut.	soproturor	Diuron	Metox.	Chloro.	Linuron	DCPMU	DCPU	Acetochlor
19/02/01	0,00	0,03	0,05	0,03	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
26/02/01	0,09	0,03	0,03	0,00	0,11	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
05/03/01	0,09	0,04	0,04	0,00	0,11	0,08	0,00	0,00						
12/03/01	0,11	0,05	0,05	0,00	0,05	0,04	0,00	0,05						
19/03/01	0,07	0,05	0,00	0,00	0,03	0,02	0,05	0,00						
26/03/01	0,10	0,04	0,06	0,05	0,02	0,02	0,00	0,00						
02/04/01	0,11	0,05	0,08	0,09	0,03	0,02	0,04	0,07						
10/04/01	0,12	0,05	0,08	0,06	0,00	0,02	0,00	0,10						
23/04/01	0,15	0,05	0,07	0,06	0,04	0,06	0,00	0,07						
09/05/01	0,16	0,19	0,07	0,08	0,06	0,19	0,00	0,09						
15/05/01	0,09	0,10	0,00	0,07	0,00	0,07	0,00	0,06						
21/05/01	0,11	0,09	0,04	0,05	0,00	0,05	0,00	0,04						
28/05/01	0,10	0,08	0,05	0,10	0,00	0,03	0,00	0,05						
05/06/01	0,12	0,08	0,04	0,02	0,06	0,03	0,00	0,00						
11/06/01	0,11	0,07	0,04	0,02	0,08	0,03	0,00	0,00						
18/06/01	0,11	0,07	0,05	0,02	0,05	0,02	0,00	0,03						
03/07/01	0,10	0,07	0,05	0,03	0,06	0,00	0,00	0,05						
09/07/01	0,02	0,05	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00						
23/07/01	0,07	0,05	0,03	0,03	0,02	0,00	0,00	0,05						
01/08/01	0,03	0,07	0,04	0,03	0,07	0,04	0,00	0,11						
08/08/01	0,08	0,05	0,04	0,03	0,04	0,00	0,00	0,05						
13/08/01	0,10	0,05	0,04	0,03	0,03	0,00	0,00	0,05						
20/08/01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00						
03/09/01	0,12	0,04	0,09	0,03	0,00	0,02	0,00	0,04						
24/09/01	0,13	0,03	0,09	0,02	0,03	0,02	0,00	0,02						
01/10/01	0,15	0,05	0,10	0,04	0,04	0,03	0,00	0,04						
08/10/01	0,12	0,04	0,08	0,02	0,05	0,02	0,00	0,03						
15/10/01	0,12	0,04	0,08	0,03	0,00	0,02	0,00	0,04						
22/10/01	0,13	0,06	0,09	0,03	0,00	0,03	0,00	0,08						
30/10/01	0,11	0,07	0,07	0,02	0,00	0,02	0,00	0,05						
05/11/01	0,13	0,04	0,08	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02						
12/11/01	0,14	0,04	0,09	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02						
22/11/01	0,12	0,04	0,08	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02						
27/11/01	0,14	0,04	0,12	0,05	0,02	0,02	0,00	0,00						
03/12/01	0,19	0,05	0,09	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00						
11/12/01	0,16	0,07	0,03	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00						
17/12/01	0,08	0,07	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
03/01/02	0,10	0,04	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
09/01/02	0,14	0,00	0,08	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
15/01/02	0,11	0,05	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
21/01/02	0,14	0,02	0,06	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
28/01/02	0,09	0,03	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
01/02/02	0,10	0,02	0,06	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
11/02/02	0,12	0,03	0,06	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
18/02/02	0,12	0,03	0,05	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
26/02/02	0,06	0,03	0,04	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
04/03/02	0,10	0,04	0,07	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,00	0,05	0,00			
11/03/02	0,08	0,03	0,04	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00			
18/03/02	0,09	0,03	0,06	0,02	0,00	0,02	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00			
25/03/02	0,11	0,03	0,08	0,02	0,00	0,03	0,02	0,04	0,00	0,02	0,00			
02/04/02	0,06	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00			1,08
08/04/02	0,07	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00			0,05
29/04/02	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,07	0,02	0,05
13/05/02	0,10	0,06	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02		
27/05/02	0,21	0,18	0,09	0,03	0,00	0,05	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,04		
04/06/02	0,05	0,12	0,05	0,00	0,00	0,04	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,02		0,26
17/06/02	0,05	0,14	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02		0,06

NB : Pas de valeur = Analyse non réalisée
Valeur de 0,00 = Analyse réalisée, résultat inférieur au seuil de quantification de 0,02 µg/l

St Savinien

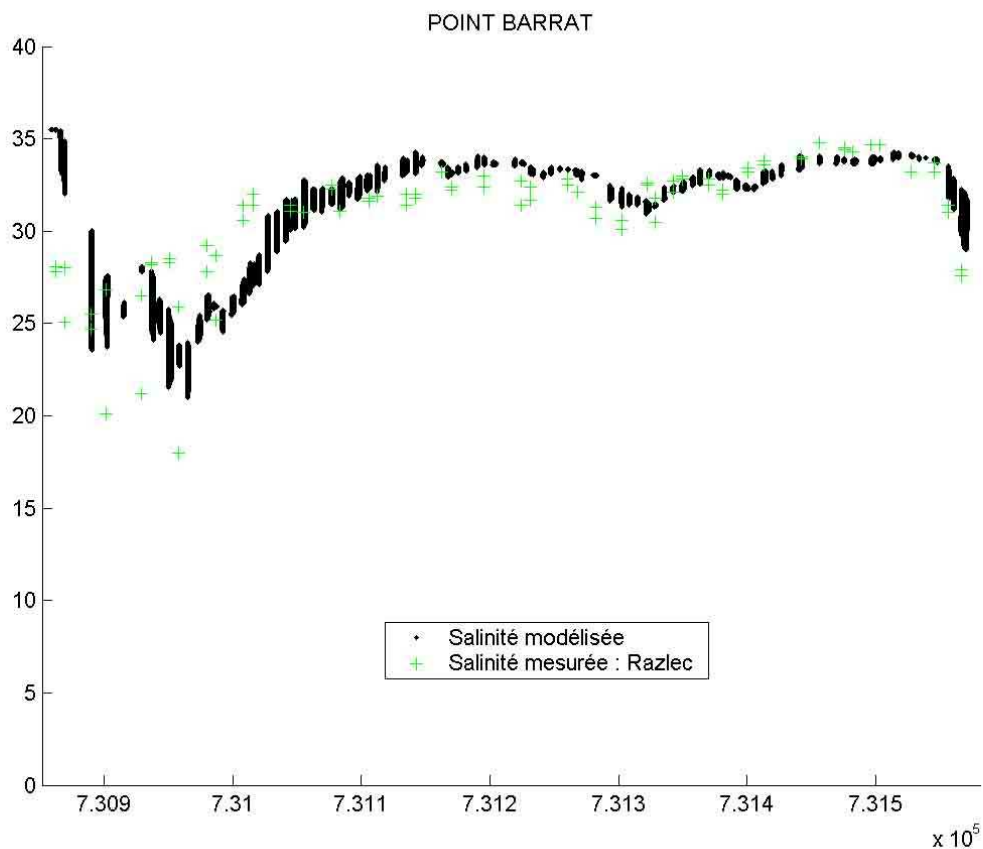
Date.	Donné													
DEA	Atrazine	DIA	Simazine	DET	Terbut.	Isoprot.	Diuron	Metox.	Chlorto.	Linuron	DCPMU	DCPU	Acetochlor	
11/12/01	0,19	0,04	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00				
17/12/01	0,23	0,04	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00				
03/01/02	0,12	0,03	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
09/01/02	0,11	0,13	0,06	0,02	0,00	0,09	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
15/01/02	0,11	0,05	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
21/01/02	0,13	0,03	0,06	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
28/01/02	0,15	0,03	0,04	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
01/02/02	0,08	0,02	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
11/02/02	0,12	0,03	0,04	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
18/02/02	0,14	0,03	0,06	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
26/02/02	0,10	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	
04/03/02	0,07	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02		0,03	0,00	0,00	0,00	
11/03/02	0,09	0,03	0,05	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02		0,00	0,00	0,00	0,00	
18/03/02	0,09	0,03	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04		0,02	0,00	0,00	0,00	
25/03/02	0,11	0,03	0,06	0,03	0,00	0,03	0,03	0,03		0,02	0,00	0,00	0,00	
02/04/02	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04		0,00	0,00	0,00	0,51	
08/04/02	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,07		0,00	0,00	0,00	0,13	
15/04/02	0,10	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,06		0,00	0,00	0,02	0,08	
22/04/02	0,16	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,06		0,00	0,00	0,02	0,04	
29/04/02	0,08	0,05	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,15		0,00	0,00	0,02	0,03	
06/05/02	0,14	0,07	0,06	0,03	0,00	0,06	0,00	0,14		0,00	0,00	0,04	0,00	
13/05/02	0,07	0,03	0,03	0,05	0,00	0,02	0,00	0,03		0,00	0,00	0,03	0,00	
21/05/02	0,19	0,15	0,06	0,04	0,00	0,06	0,00	0,04		0,00	0,00	0,03	0,00	
27/05/02	0,16	0,15	0,09	0,02	0,00	0,05	0,00	0,08		0,00	0,00	0,05	0,00	
04/06/02	0,10	0,20	0,10	0,00	0,00	0,05	0,00	0,15		0,00	0,00	0,03	0,08	
10/06/02	0,13	0,27	0,11	0,00	0,00	0,07	0,00	0,13		0,00	0,00	0,04	0,06	
13/06/02	0,07	0,33	0,09	0,00	0,00	0,04	0,00	0,08		0,00	0,00	0,04	0,17	
17/06/02	0,11	0,40	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04		0,00	0,00	0,02	0,63	
24/06/02	0,13	0,26	0,08	0,00	0,00	0,03	0,00	0,05		0,00	0,00	0,03	0,23	
01/07/02	0,08	0,17	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04		0,00	0,00	0,00	0,12	
08/07/02	0,05	0,09	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05		0,00	0,00	0,00	0,02	
15/07/02	0,03	0,05	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03		0,00	0,00	0,00	0,02	
22/07/02	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05		0,00	0,00	0,02	0,12	
06/08/02	0,06	0,05	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,07		0,00	0,00	0,03	0,18	
12/08/02	0,04	0,04	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,07		0,00	0,00	0,03	0,07	
19/08/02	0,04	0,03	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,09		0,00	0,00	0,02	0,02	
26/08/02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02		0,00	0,00	0,00	0,02	
29/08/02	0,06	0,04	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,06		0,00	0,00	0,00	0,00	
02/09/02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03		0,02	0,02			
09/09/02	0,09	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02		0,00	0,00			
16/09/02	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02		0,00	0,00			
23/09/02	0,10	0,05	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02		0,00	0,00			
30/09/02	0,13	0,03	0,07	0,03	0,10	0,02	0,00	0,06		0,00	0,00			
08/10/02	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00			
14/10/02	0,10	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00			
21/10/02	0,06	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04		0,00	0,00			
24/10/02	0,06	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03		0,00	0,00			
28/10/02	0,06	0,03	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,02		0,00	0,00			
04/11/02	0,07	0,03	0,00	0,02	0,10	0,02	0,00	0,02		0,00	0,00			
12/11/02	0,05	0,04	0,00	0,02	0,08	0,03	0,05	0,02		0,00	0,00			
18/11/02	0,05	0,04	0,00	0,02	0,02	0,02	0,05	0,00		0,00	0,00			
25/11/02	0,07	0,04	0,05	0,02	0,02	0,03	0,06	0,03		0,00	0,00			
02/12/02	0,04	0,03	0,00	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02		0,00	0,00			
06/12/02	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00		0,00	0,00			
09/12/02	0,07	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03	0,00		0,00	0,00			
16/12/02	0,07	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,00	0,00			
23/12/02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00		0,00	0,00			
07/01/03	0,05	0,03	0,06	0,01	0,00	0,01	0,04	0,00		0,00	0,00			
13/01/03	0,05	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00			
20/01/03	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00			
27/01/03	0,08	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00			
04/02/03	0,07	0,05	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01		0,00	0,00			
11/02/03	0,06	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00			
18/02/03	0,09	0,01	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00			
24/02/03	0,09	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
04/03/03	0,06	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00			
10/03/03	0,07	0,03	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00			
17/03/03	0,06	0,03	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00			
25/03/03	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00			
31/03/03	0,06	0,06	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00			
08/04/03	0,06	0,02	0,03	0,14	0,00	0,04	0,02	0,04	0,00	0,01	0,05			
14/04/03	0,04	0,04	0,03	0,11	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,01			
22/04/03	0,06	0,03	0,03	0,05	0,01	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01		
28/04/03	0,14	0,04	0,03	0,20	0,02	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01		
05/05/03	0,04	0,02	0,03	0,06	0,00	0,01	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01		
12/05/03	0,06	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,02		
19/05/03	0,10	0,11	0,00	0,09	0,01	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02		
26/05/03	0,04	0,02	0,12	0,06	0,41	0,38	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,20		
02/06/03	0,06	0,07	0,04	0,02	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02		

Ecluses de Carillon

Date.	Donné													
	DEA	Atrazine	DIA	Simazine	DET	Terbut.	Isoprot.	Diuron	Metox.	Chloro.	Linuron	DCPMU	DCPU	Acetochlor
28/01/02	0,08	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
11/03/02	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00			
18/03/02	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00			
25/03/02	0,08	0,03	0,03	0,04	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00			
02/04/02	0,07	0,03	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00			0,07
08/04/02	0,07	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02		0,02
22/04/02	0,04	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,02		0,17
29/04/02	0,05	0,11	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,02		0,03
06/05/02	0,08	0,07	0,00	0,02	0,08	0,72	0,00	4,14	0,00	0,00	0,00	0,37	0,02	
13/05/02	0,07	0,14	0,00	0,00	0,09	0,04	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,07	0,02	
21/05/02	0,11	0,09	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05		
27/05/02	0,07	0,05	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,06		
04/06/02	0,06	0,13	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,05		0,04
10/06/02	0,05	0,17	0,03	0,00	0,00	0,15	0,00	0,90	0,00	0,00	0,00	0,16	0,02	0,58
17/06/02	0,06	0,19	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,04		0,44
24/06/02	0,09	0,26	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,06		0,12
01/07/02	0,08	0,16	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,04		0,19
08/07/02	0,08	0,16	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05		0,07
02/09/02	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00			
16/09/02	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00			
30/09/02	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
24/10/02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
28/10/02	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00			
04/11/02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,11	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00			
12/11/02	0,04	0,02	0,00	0,00	0,08	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00			
18/11/02	0,04	0,03	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00			
25/11/02	0,06	0,08	0,00	0,00	0,07	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00			
02/12/02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00			
09/12/02	0,05	0,03	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00			
16/12/02	0,05	0,02	0,00	0,00	0,06	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00			
23/12/02	0,05	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00			
07/01/03	0,05	0,03	0,04	0,00	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00			
13/01/03	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00			
20/01/03	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
27/01/03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00			
04/02/03	0,04	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00			
11/02/03	0,05	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00			
18/02/03	0,06	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
24/02/03	0,05	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
04/03/03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00			
10/03/03	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00			
17/03/03	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00			
25/03/03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00			
31/03/03	0,04	0,07	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00			
08/04/03	0,02	0,01	0,00	0,04	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02			
14/04/03	0,02	0,01	0,01	0,06	0,01	0,01	0,02	0,25	0,00	0,00	0,02	0,05		

NB : Pas de valeur = Analyse non réalisée
 Valeur de 0,00 = Analyse réalisée, résultat inférieur au seuil de quantification de
 0,02 µg/l

*Annexe IV : Données de validation du Modèle Mars 2D :
Validation de la salinité au point Barat.*



En abscisses, le temps en jours (années 2001 & 2002)
En Ordonnées, les salinités