

Cadre d'utilisation :

La méthodologie développée dans le projet Pharma BV est adaptée au contexte rural et cible deux types de pollution - diffuse et ponctuelle - en identifiant à priori les contaminants susceptibles d'être déversés dans le milieu par des enquêtes et en recherchant une large gamme de produits pharmaceutiques et pesticides, destinées aussi bien à l'homme qu'à l'animal, à l'aide de campagnes de terrain réalisées sur une année dans des conditions hydrologiques contrastées.

Les retours d'expériences décrits dans ce projet concernant la mise en place de cette approche combinée ont permis de proposer une méthode de diagnostic de l'état de contamination des bassins versants ruraux aux produits pharmaceutiques solide et relativement facile à transposer à des contextes autres que Méditerranéen, qui est particulièrement complexe autant en termes d'hydrologie que d'usage des terres et d'émission de polluants.

Contacts :

IGE : Jean MARTINS, jean.martins@univ-grenoble-alpes.fr

IRSTEA : Marina COQUERY, marina.coquery@irstea.fr

CERMOSEM : Nicolas ROBINET, nicolas.robinet@univ-grenoble-alpes.fr

Références:

Boudevillain, B., Delrieu, G., Galabertier, B., Bonnifait, L., Bouilloud, L., Kirstetter, P. E., et al. (2011). The Cevennes-Vivarais Mediterranean Hydrometeorological Observatory database. *Water Resources Research*, 47.

Martin A., Margoum C., Coquery M., Randon J. (2016). Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for the passive sampling of polar and apolar pesticides in water. *J. Sep. Science*. 39 (20), pp. 3990-3997

Martins J.M.F., C. Legout, G. Nord, L. Spadini, M.-C. Morel, C. Duwig, J. Némery, N. Hachgenei, M. Hirigoyen, J. Jene, E. Vince, S. Boubkraoui, N. Robinet, T. Duplus, P. Mao, C. Margoum, C. Miège, B. Mathon, L. Ligier and M. Coquery (2019). Coupling processes studies, field observations and surveys for identifying the main sources of pharmaceuticals contaminations and produce vulnerability maps in an agricultural Mediterranean basin. SSS8.5/BG2.67/HS8.3.15 –European Geophysical Union Congress. Vienna (A). April 2019

Martins J.M.F., C. Legout, G. Nord, L. Spadini, M.-C. Morel, C. Duwig, J. Némery, N. Hachgenei, M. Hirigoyen, J. Jene, E. Vince, S. Boubkraoui, N. Robinet, T. Duplus, P. Mao, C. Margoum, C. Miège, B. Mathon, L. Ligier and M. Coquery. Origine et devenir des contaminants PHARMaceutiques dans les Bassins Versants agricoles. Le cas de la Claduègne (Ardèche). Rapport final du projet PHARMA-BV. (Juin 2019).

Morin N. (2013) Évaluation du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : Domaines d'application et performances pour 56 micropolluants organiques – Application aux hormones, pharmaceutiques, alkylphénols, filtres UV et pesticides. Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon1, 377 p.

Nord, G., Boudevillain, B., Berne, A., Branger, F., Braud, I., Dramais, G., (2017). A high space-time resolution dataset linking meteorological forcing and hydro-sedimentary response in a mesoscale Mediterranean catchment (Auzon) of the Ardeche region, France. *Earth System Science Data*, 9(1).

Origine et devenir des contaminants PHARMaceutiques dans les Bassins Versants agricoles. Le cas de la Claduègne (Ardèche). PHARMA-BV

Résumé :

L'état de contamination en produits pharmaceutiques et leurs sources ont été évalués sur un bassin versant rural de méso-échelle (42km²) sujet à divers types d'occupation des sols et diverses sources de pollutions ponctuelles et diffuses, et à une hydrologie spécifique sous climat méditerranéen par une combinaison de 3 approches complémentaires basées sur : **1/** des enquêtes de terrain auprès des utilisateurs locaux pour dresser une liste de molécules « cibles » spatialisée sur tout le bassin (vulnérabilité des terrains), **2/** des suivis des contaminants pharmaceutiques pour confronter la réalité des concentrations mesurées dans les eaux de surface (ciblées sur 10 antibiotiques et 10 sites représentatifs), avec les usages annoncés ; couplés à des suivis hydrochimiques des ions majeurs et **3/** des essais de laboratoire pour évaluer, avec seulement 2 paramètres faciles à mesurer, la mobilité de contaminants pharmaceutiques modèles dans les sols et les eaux de surface de ce bassin versant

Contexte :

La présence généralisée des produits pharmaceutiques, et en particulier des antibiotiques, dans les milieux naturels est aujourd'hui avérée, notamment en lien avec l'accroissement des sources ponctuelles et diffuses de ces produits, et à l'amélioration des performances analytiques. Malgré ce contexte, la compréhension des processus contrôlant le devenir des antibiotiques dans les sols et les eaux de surface est aujourd'hui largement insuffisante en raison de la complexité et du manque de connaissances des mécanismes potentiellement impliqués (réactivité, bio- ou photodégradation, rôle des chemins de l'eau et des sédiments, temps de résidence dans le bassin versant...). Une meilleure connaissance des sources de ces contaminants et du rôle de ces différents facteurs permettrait de limiter l'émission de ces produits pharmaceutiques vers le milieu naturel et/ou de proposer des stratégies de remédiation des pollutions.

Objectifs:

Deux axes de recherche ont été développés dans ce projet visant à :

1/ identifier précisément les sources, par un travail d'enquêtes de terrain, afin de déterminer l'origine des contaminants pharmaceutiques sur le site d'étude (Claduègne, Ardèche, bassin versant rural de méso-échelle - 42km² - sujet à divers types d'occupation des sols et diverses sources de contamination diffuse et ponctuelle), et de dresser une liste de molécules « cibles » pour tenter de représenter spatio-temporellement ces émissions de contaminants (vulnérabilité des terrains).

2/ évaluer les transferts réactifs de ces contaminants pharmaceutiques dans les sols et les eaux de surface du bassin versant étudié, avec un focus sur les antibiotiques.

Intérêt opérationnel:

Le principal intérêt opérationnel du projet PHARMA-BV est de disposer d'une méthodologie couplant enquêtes, suivis hydrologiques et de micropolluants pour établir un état des lieux de la contamination en polluants pharmaceutiques d'un bassin versant représentatif de conditions rurale et agricole en contexte méditerranéen à la climatologie particulière. Ce premier travail multidisciplinaire permet d'améliorer les connaissances sur les différentes sources de contamination, et devrait contribuer à les réduire à l'avenir.



Principaux résultats :

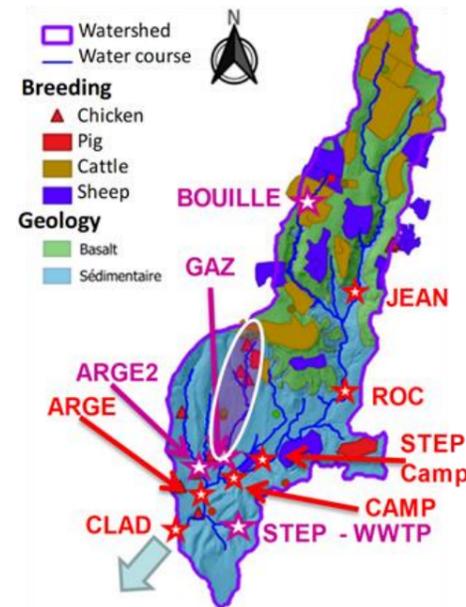
1 - Inventaire préalable et enquêtes

La méthode a consisté à réaliser un inventaire le plus exhaustif possible des produits pharmaceutiques et pesticides pouvant se retrouver dans les sols ou dans les eaux de surface. Elle s'est déroulée en deux étapes distinctes :

1. phase bibliographique pour inventorier les molécules étudiées et relevées dans des études de cas similaires.
2. comparaison et enrichissement de la liste par des enquêtes auprès des vétérinaires du secteur, d'agriculteurs, des gestionnaires et responsables d'infrastructures collectives (stations d'épuration), touristiques (camping) et établissements de santé.

Ce travail visait à cibler les recherches lors des futures campagnes de relevés terrain. Il a permis la mise en place d'une méthodologie reproductible avec des informations réutilisables pour de futurs projets (conditions similaires et comparables au bassin de la Claduègne). De plus, le fait de disposer d'une liste de molécules courantes de base, peut permettre de gagner beaucoup de temps au moment des entretiens avec des vétérinaires, peu disponibles (ex : listes à « cocher »).

Les problèmes rencontrés : la liste de molécules est très longue et il a fallu faire un choix de celles qui seraient pertinentes et surtout traçables avec les techniques actuelles. Il s'avère ensuite que de nombreuses molécules de la liste n'ont pas été retrouvées en rivière. Un élément de réponse vient probablement de la périodicité des traitements souvent curatifs et pas forcément préventifs, donc variables dans le temps et de l'intermittence des écoulements liés à une saisonnalité des pluies dans ce contexte méditerranéen. Il est important de noter que peu de molécules utilisées exclusivement dans l'élevage sont détectables aujourd'hui avec les protocoles analytiques disponibles, ce qui reste une priorité de recherche beaucoup des pharmaceutiques sont d'usage vétérinaire et humain.



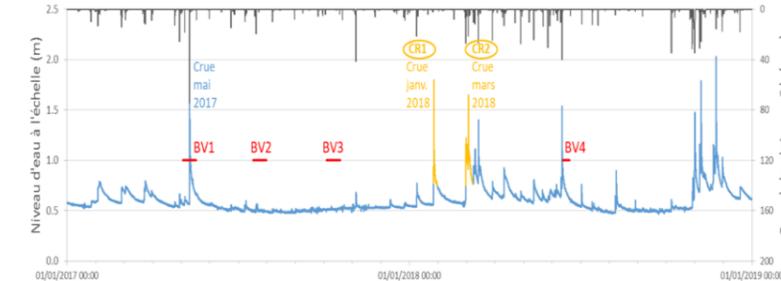
Localisation des sites de prélèvement d'eaux de surface sur le bassin versant de la Claduègne (Ardèche). Les échantillons ont été prélevés (étoiles) directement dans le cours d'eau de la Claduègne (JEAN, ROC, CAMP, ARGE, CLA), ou dans des affluents (BOUILLE, STEP-CAMP, GAZ, ARGE-2, STEP)

Ce qui pourrait être amélioré pour aller plus loin : Afin d'avoir une liste encore plus exhaustive et plus précise sur le territoire étudié, une piste identifiée est d'impliquer quelques agriculteurs/éleveurs, avec un suivi de leur activité en continu, pour une meilleure caractérisation des quantités et périodes de traitements. En se rapprochant ainsi des sources, on s'affranchirait des superpositions des sources diffuses avec celles plus domestiques. Il semble aussi important d'avoir accès aux cahiers de traitement des animaux et des cultures, car certaines informations manquaient pour réaliser des cartes de vulnérabilité (quantités d'utilisation des produits, nombre d'animaux par hectare et répartition spatiale). Une seconde piste nous a montré l'importance d'associer en amont du projet des partenaires tels que la chambre d'agriculture, le Groupement de Défense Sanitaire ou le syndicat de rivière. Leur connaissance du terrain et des acteurs et de leurs pratiques nous aurait fait gagner un temps précieux.

2 – Suivi des contaminants organiques d'origine anthropique

Les prélèvements ponctuels d'eaux de rivière réalisés sur les 10 sites du bassin versant à 4 périodes (mai 2017 à juin 2018) permettent d'obtenir une "photographie" instantanée des contaminations à différents sites du bassin. Ils sont relativement faciles à réaliser et permettent une bonne couverture spatiale ; en revanche, ils manquent de représentativité temporelle. Les 10 antibiotiques recherchés sont retrouvés au moins une fois. Hormis dans le rejet de la STEP ou juste à l'aval de rejets ponctuels (camping en période estivale), les niveaux de contamination mesurés sont faibles. Des prélèvements par Echantillonnage Intégré Passif (EIP) ont aussi été réalisés sur

plusieurs sites afin de prendre en compte la variation des concentrations sur des périodes de deux semaines et de capter des événements transitoires (cru). En revanche, tous les EIP exposés in situ n'ont pas pu être récupérés, à cause soit de vandalisme, soit des importants changements de niveau d'eau. Une adaptation des systèmes d'exposition serait nécessaire, par exemple l'utilisation de la Tige Silicone Polaire (TSP) est prometteuse : ces nouveaux EIP sont très peu coûteux et faciles à exposer sur le terrain.



Positionnement des différentes campagnes de prélèvements (BV1 à BV4 et CR1 et CR2) sur l'hydrogramme (site CLA) de toute la période de suivi du bassin versant. Les périodes où des échantillonnages pour analyse des pharmaceutiques ont été réalisés sont indiquées en rouge et jaune.

En complément, des prélèvements en crue ont été réalisés sur 2 sites. Ces échantillons ont permis de différencier le comportement des contaminants en fonction de leur origine agricole ou urbaine (rejets STEP). Cette approche est toutefois limitée du fait de la technicité nécessaire (préleveur automatisé et anticipation des événements) et du nombre d'échantillons à analyser (coût). Il serait utile à l'avenir de les reproduire avec une liste de molécules spécifiques de l'élevage pour mieux évaluer le rôle des crues dans leur dissémination.

3 – Suivis hydrochimiques (ions majeurs)

Concernant les suivis hydrochimiques, des résultats intéressants, mais à confirmer, ont été obtenus notamment sur l'évolution des concentrations en ions majeurs dans les rivières qui pourraient être utilisées pour identifier l'origine et les chemins de l'eau. Leur suivi au cours des crues semble particulièrement informatif, puisque les eaux fortement minéralisées semblent alimenter la rivière en phase de crue. Certains ions majeurs pourraient donc être utilisés à l'avenir comme des indicateurs de la contribution des eaux souterraines à l'écoulement de la Claduègne, en complément de la conductivité électrique. Nos résultats ont également montré un comportement spécifique des sous-bassins ruraux, dont le fonctionnement hydrologique mériterait d'être mieux caractérisé, afin de contraindre au mieux la modélisation hydrologique, mais aussi de mieux coupler processus hydriques et processus réactifs liés aux contaminants pharmaceutiques, et ce en lien étroit avec les sources d'émission de ces produits, identifiées à l'aide des enquêtes de terrain au plus près des éleveurs et agriculteurs.

4 – Intérêt des études de processus en laboratoire

Cette approche préliminaire a permis d'obtenir des indices de lixiviation potentielle et de risque de contamination des nappes par les antibiotiques à partir de seulement deux processus : leur rétention normalisée par la matière organique des sols (Koc) et leur persistance dans les sols (demi-vie, $T_{1/2}$). Cette approche pourrait donc permettre d'établir à priori des cartes d'aléa pour différentes molécules, à l'aide des valeurs moyennes de ces deux paramètres (de la littérature ou mesurées). Il suffirait pour cela de disposer des teneurs en CO des sols, déjà largement disponibles en France.

CONCLUSION

Le projet multidisciplinaire PHARMA BV était particulièrement ambitieux, compte tenu de sa relative faible durée et de son niveau de financement (analyses chimiques coûteuses). La plupart des objectifs ont malgré tout été atteints, parfois partiellement, notamment en raison de difficultés liées à l'échantillonnage, à la perte d'outils par vandalisme ou lors de crues et de problèmes analytiques inévitables. Les résultats concrets obtenus ainsi que les nombreux retours d'expérience sont une base très utile pour le développement d'indices de vulnérabilité aux contaminants pharmaceutiques en contexte rural et il faut insister ici sur la validation de la démarche multidisciplinaire transposable mise en place dans ce projet. La sélection des indicateurs pertinents spécifiques de l'élevage puis la mise au point de protocoles analytiques pour la détection des molécules ciblées (qu'il s'agisse de la phase filtrée de l'eau ou de la phase particulière) sont nécessaires pour aller plus loin.