

Suivi des pesticides dans la rade de Brest

Sylviane Thomas et Gaël Durand

La rade de Brest reçoit les eaux d'un bassin versant d'une superficie de 2 800 km². Une grande partie de ces terres est agricole et des traitements de produits phytosanitaires y sont appliqués. Une culture prédomine dans le bassin versant, celle du maïs. Elle utilise divers pesticides mais principalement un herbicide, l'atrazine. Cette molécule se retrouve dans toutes les eaux, en quantité variable selon la saison et la localisation.

Dans le cadre du programme rade il était nécessaire de faire un état de la qualité des eaux du bassin versant et des eaux marines. Au niveau des pesticides peu de valeurs étaient disponibles sur la contamination de la rade par ceux-ci. Pour ce qui est des bassins versants quelques données disponibles, pour le contrôle des stations d'eau potable (données DASS, CEO, Agence de l'eau.), permettent une première approche (Ferran, 1995).

Un suivi analytique des rivières se jetant en rade permet d'établir une cartographie des apports et de les quantifier.

Une étude sur les herbicides

Les pesticides sont composés de différents groupes ayant des actions spécifiques : herbicides, insecticides, fongicides, nématicides, etc.

Et à l'intérieur de ces groupes il existe des familles chimiques variées ayant des propriétés physico-chimiques très différentes. Pour l'usage agricole, les principales matières actives utilisées dans le Finistère sont : l'atrazine, le lindane, le mécoprop, le fenpropimorphe, le prochloraze, le carbendazime, l'isoprotron, la trifluraline, l'alachlore... (Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, Rennes).

Pour l'usage non-agricole les principaux pesticides sont : le diuron, l'aminotriazole, le dichlorprop, le 2,4 D, le 2,4 MCPA, la simazine, le glyphosate, le mécoprop (Bouvot, 1994).

Le choix des pesticides à analyser parmi les plus utilisés dans la région a porté sur : l'atrazine, le lindane, l'isoproturon, la trifluraline, l'alachlore

Les méthodes analytiques utilisées pour ces pesticides permettent de déterminer les concentrations d'autres produits phytosanitaires, et même de certains *produits de dégradation*. Les analyses effectuées en rade ont porté sur :

- atrazine, simazine : *déséthylatrazine* (DEA), *désisopropylatrazine* (DIA), cyanazine,
- alachlore : métolachlore,
- lindane : endosulfan a et b et *endosulfan sulfate*,
- isoproturon, diuron : chlortoluron, linuron, diflubenzuron,
- trifluraline,
- terbufos.

Prélèvements effectués dans la rade

La campagne de prélèvements d'eaux a été réalisée grâce à la collaboration de la Marine Nationale qui a mis à notre disposition la vedette « PALENGRIN II ». Les prélèvements ont été effectués soit du bateau avec un système de « panier plombé », soit à partir du youyou ou du Zodiac.

Les campagnes de prélèvements en Rade ont été effectuées sur 13 stations et mensuellement, à partir de Mars 1993. La localisation de ces points est indiquée sur les cartes présentées en figures 1 et 2.

**Sylviane Thomas
et Gaël Durand**
Cellule Rade de Brest,
Communauté Urbaine
de Brest
3, rue Duplex,
29200 Brest

La fréquence de ces prélèvements a permis de bien cerner les événements saisonniers et l'influence de certains événements pluviométriques.

Les points de prélèvements ont été choisis dans les zones estuariennes, zones a priori d'apports plus ou moins importants.

Ils se sont effectués à différentes salinités.

Dans l'Aulne et l'Elorn, deux zones de salinités ont été choisies : 0-5 ‰ et 10-15 ‰.

Pour les autres rivières et anses la salinité peut varier de 5 à 32 ‰ selon la marée.

Deux points, très marins, le Caro et Roscanvel, dont les salinités oscillent entre 31 et 34,5 ‰ ont également été suivis.

Les échantillons d'eaux ont été prélevés environ 10 cm sous la surface dans des bouteilles de 2,5 litres, en verre.

Ces bouteilles ont été préalablement passées au four à 450°C, pour éliminer toute trace de matière organique qui pourrait contaminer les échantillons.

Les échantillons furent conservés au réfrigérateur jusqu'à leur extraction.

Les analyses

Pendant l'année 1993, les pesticides ont été extraits des eaux (2.5 l) par la méthode d'extraction liquide-liquide en ampoule à décanter de 2 l. Le solvant utilisé pour l'extraction est le dichlorométhane (2 x 100 ml pour 1.250 l d'eau), (Durand, 1989a). L'extrait est concentré par évaporation sous azote, à sec. L'échantillon est ensuite partagé en deux, une fraction pour l'analyse en chromatographie gazeuse (Durand, 1989b), (Durand, 1992a), (Durand, 1992b) et une fraction pour l'analyse en chromatographie liquide (Durand, 1989a).

En 1994, afin de simplifier l'étape d'extraction et de consommer moins de solvants organiques, qui posent des problèmes pour l'environnement (ils sont toxiques et sont donc à recycler) les pesticides ont été extraits par la méthode liquide-solide (Durand, 1993), (Barcelo, 1993) adaptée à un système d'automatisation AutoTrace (Zymark, Hopkinton, MA, USA). Ces extractions ont été effectuées sur des disques EMPORE 3M C 18 (Saint Paul, MN, USA) distribués par J.T. Baker (Le Floréal, France).

Ces deux méthodes ont été intercalibrées et comparées sur des échantillons réels dans le laboratoire.

La détection de ces pesticides s'est effectuée au moyen de différentes techniques chromatographiques :

- atrazine, simazine, déséthylatrazine, désisopropylatrazine, cyanazine, trifluraline, terbufos, alachlore et métolachlore en chromatographie gazeuse (GC) avec un détecteur spécifique azote-phosphore (NPD),
- trifluraline, lindane, alachlore, métolachlore, endosulfan a et b et endosulfan sulfate en chromatographie gazeuse avec un détecteur spécifique à capture d'électrons (ECD),
- les mêmes composés plus le chlortoluron, l'isoproturon, le diuron, le linuron et le diflubenuron en chromatographie liquide (LC) avec un détecteur à barrette de diodes (DAD).

La présence de pesticides dans les échantillons a été confirmée par spectrométrie de masse. Les pesticides analysés en GC-NPD ou en GC-ECD ont été confirmés en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et les pesticides analysés en LC-DAD ont été confirmés en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse avec une interface de thermospray (TSP LC-MS) ou une interface d'électrospray (ElecSP LC-MS).

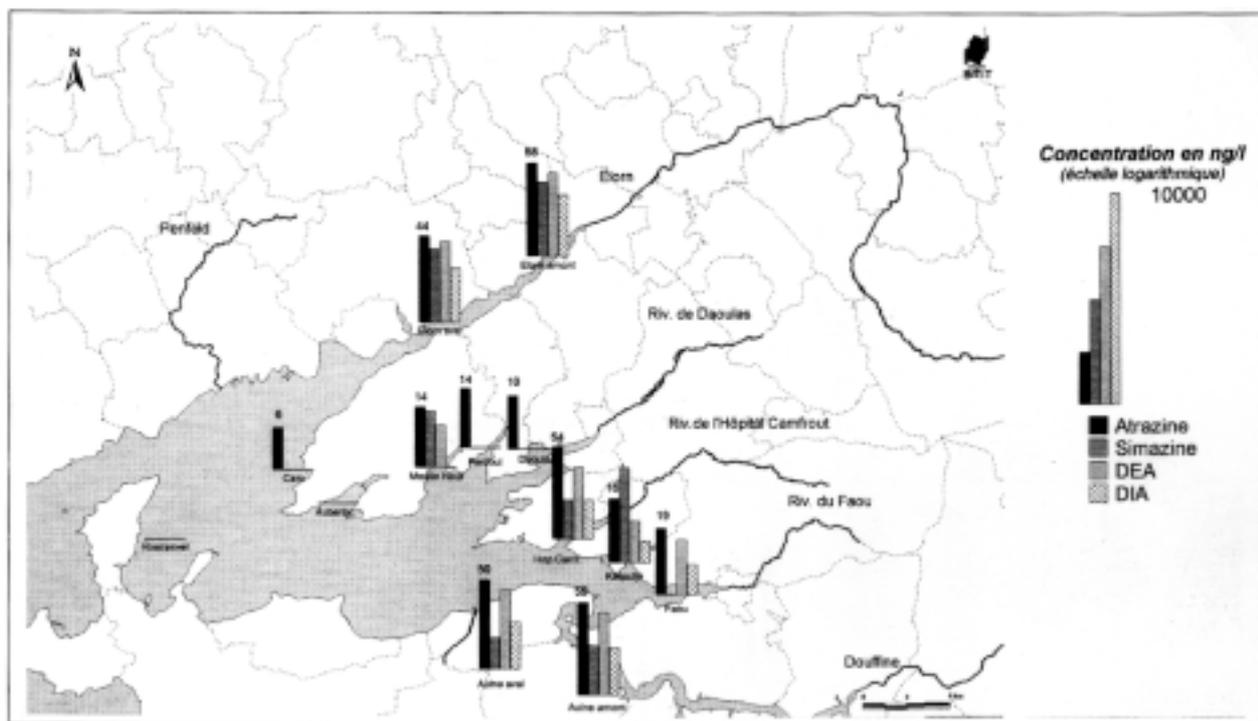
Résultats et discussions

La totalité des résultats des 13 prélèvements mensuels (figures 1 et 2) effectués en rade en 1993 sont présentés dans le rapport d'activité 'Suivi des pesticides en rade de Brest, 1993 et pour l'année 1994 les résultats seront présentés dans le rapport d'activité 'Suivi des pesticides en rade de Brest, 1994.

Ces résultats montrent la présence d'atrazine (molécule utilisée principalement sur la culture du maïs) tout au long de l'année, même à des salinités importantes.

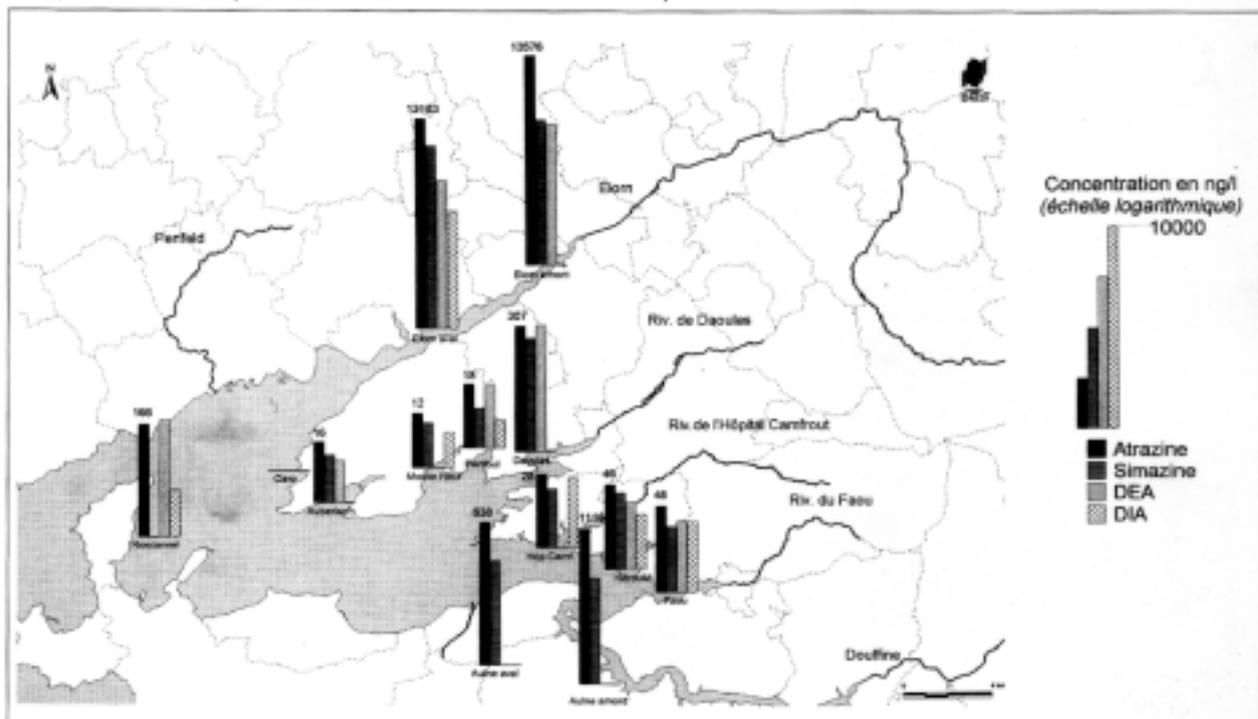
Dans les eaux potables la législation indique par le Décret du 9 janvier 1989 que la concentration d'un pesticide doit être inférieure à 0,1 µg/l et pour plusieurs pesticides la somme de leur concentration doit être inférieure à 0,5 µg/l.

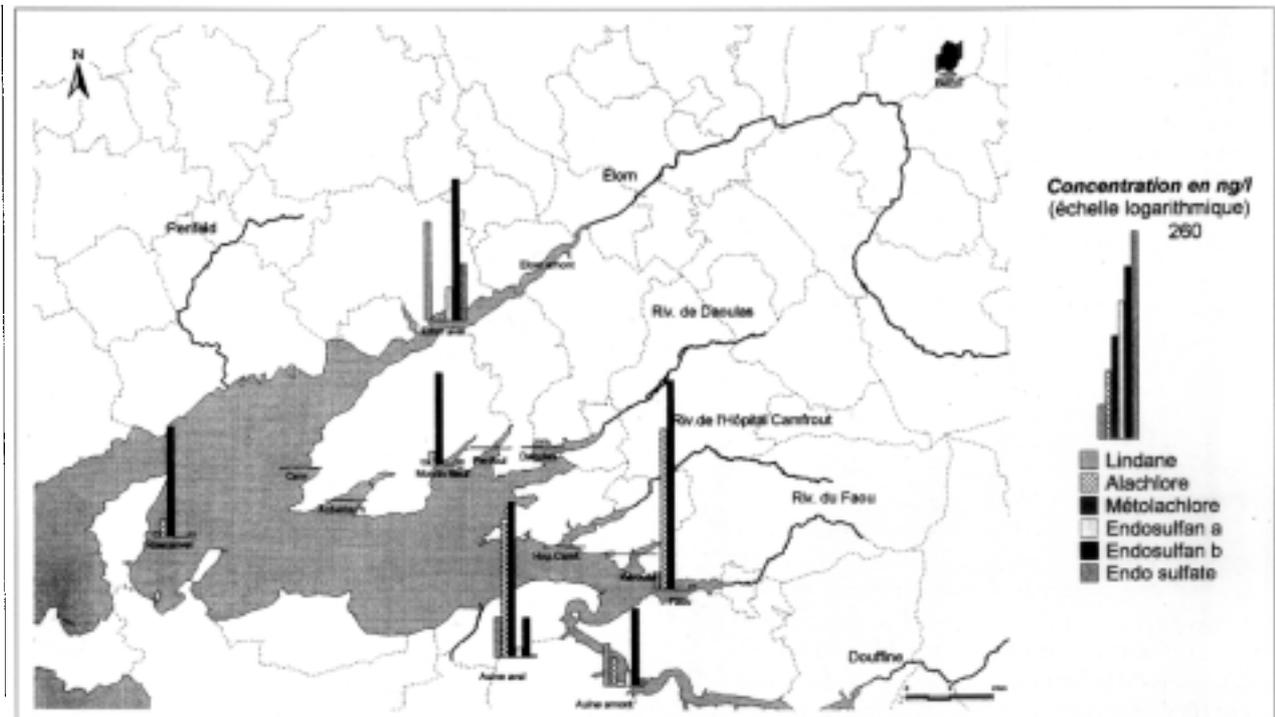
(Ces limites législatives sont indiquées sur les figures par deux simples lignes, pour ainsi mettre en évidence les échantillons dépassant ces normes.)



▲ Figure 1. - Points de prélèvements et concentrations de triazines en mai 1993

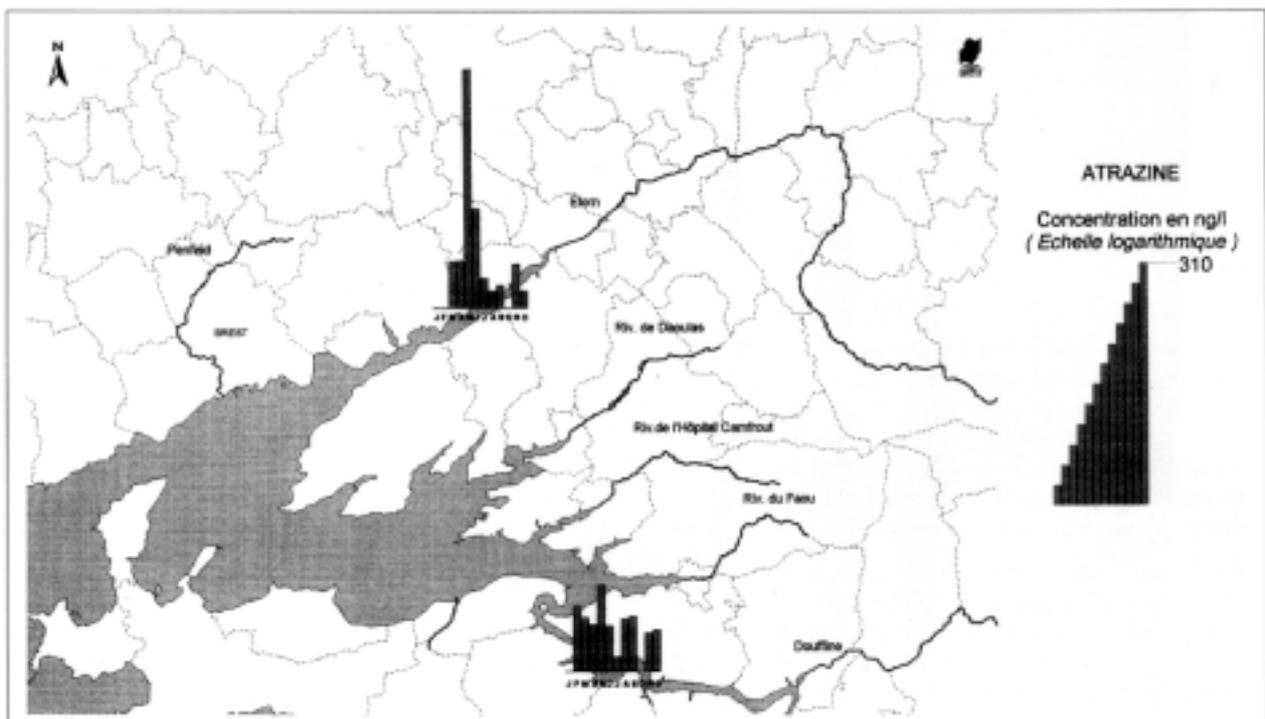
▼ Figure 2. - Points de prélèvements et concentrations de triazines en juin 1993





▲ Figure 3. - Concentrations de divers pesticides en Rade de Brest en août 1993

▼ Figure 4. - Concentrations d'atrazine dans l'Elorn et l'Aulne durant l'année 1994



Pour l'environnement il n'y a, actuellement, aucune norme, les effets sur les organismes vivants sont peu connus surtout en milieu marin.

Le mois de mai 1993 (figure 1) peut être considéré comme représentant le bruit de fond restant issu de la culture de l'année précédente, 1992. Les concentrations dans les eaux des différents points de prélèvements en mai oscillent de quelques nanogrammes par litre à 60-70 ng/l. pour l'atrazine ; on remarque des concentrations similaires pour ces deux produits de dégradation recherchés, la déséthylatrazine et la désisopropylatrazine.

Les prélèvements de début juin 1993 montrent (figure 2) une augmentation très importante des concentrations en triazines, ces concentrations pouvant dépasser les 13 000 ng/l. dans l'Elorn à une salinité de 15 ‰. Des concentrations aussi élevées ont été atteintes car juste après la période d'utilisation du traitement phytosanitaire, il y a eu une période de pluie intense (un pic maximum à 20 mm sur six heures entre 12 et 18 heures la veille du prélèvement) (étude détaillée dans le cadre de l'expérience pilote agricole). La concentration d'atrazine est encore de 4 500 ng/l au 30 juin 1993.

Dans l'Elorn les apports en juin 1993 (figure 2) ne sont pas uniquement agricoles sur l'histogramme du prélèvement à 15 ‰, on remarque que la concentration en simazine généralement d'origine non-agricole, est très élevée (4 000 ng/l).

L'impact de l'atrazine sur le milieu marin est pour l'instant peu étudié mais (Robert *et al.*, 1986) ont montré que les concentrations sans effet sur le milieu marin pour l'atrazine et la simazine étaient de 0,1 mg/l pour la croissance du nanoplancton et de 0,25 mg/l pour le développement larvaire de *C. gigas*.

Une présentation d'autres familles de pesticides tels que organochlorés ou amides (figure 3) met en évidence la présence de nombreux pesticides. On peut remarquer aussi un contraste entre le bassin de l'Elorn et le bassin de l'Aulne avec l'utilisation d'autres herbicides (alachlore et métalochlore) en plus de l'atrazine, sur le bassin versant de l'Aulne.

Sur l'année 1993, le mois de juin a atteint des concentrations en pesticides très au-dessus des normes préconisées pour les eaux potables. Cependant pour l'année 1994 (figure 4) on remarquera que les concentrations en triazines ne

dépassent pas les 300 ng/l dans l'Elorn et l'Aulne. En juin 1994 la pluviométrie n'a pas été très importante et donc il n'y a pas eu d'entraînement de pesticides de façon aussi rapide après l'épandage comme en 1993.

Conclusion

Cette étude de la contamination de la rade de Brest par quelques pesticides permet une première approche sur les différences en concentrations obtenues deux années de suite avec une météorologie bien particulière le mois suivant l'application des produits phytosanitaires.

La présence de nombreux pesticides en plus de la concentration élevée d'atrazine (13 160 ng/l) tels que lindane (430 ng/l), simazine (4 040 ng/l), alachlore (330 ng/l), métalochlore (225 ng/l), endosulfan a et b (100 ng/l), diuron (600 ng/l) à des salinités de ~ 15 ‰ (le 9 juin) démontre, à certaines périodes, des risques importants de contamination dont les impacts sont mal connus à ce jour.

Une campagne de prélèvements de sédiments dans les zones qui ont montré de fortes concentrations en produits phytosanitaires a été effectuée en 1994, pour évaluer l'adsorption sur les sédiments et évaluer la possibilité de relargage.

La mise au point d'une méthode d'extraction liquide-solide de pesticides acides tels que, le 2,4 D, le MCPA, le dichlorprop, le mecoprop, la bentazone et le dicamba, permettra en couplage avec la méthode présentée dans cet article, d'augmenter le nombre de familles analysées.

Remerciements

Tout d'abord la Marine Nationale et particulièrement le Service de Surveillance Radiologique, le Commandant Picard ; le bateau du Service le Palangrin II et tout son équipage grâce à qui toutes ces campagnes ont lieu.

Le laboratoire Ifremer et particulièrement Monsieur A. Abarnou, Mademoiselle V. Loizeau et Madame A.M. Le Guellec pour la place qu'ils ont faite pour m'accueillir dans leur laboratoire.

Le Laboratoire Municipal de Brest, M. J. Dussauze. Le CID-CSIC de Barcelone, Espagne, M. D. Barcelo.

Résumé

Dans le cadre du contrat de Baie de la rade de Brest, des campagnes de prélèvements pour l'analyse des pesticides en rade se sont effectuées mensuellement sur treize stations, à partir de mars 1993. Les points de prélèvements ont été choisis dans les zones estuariennes ou dans les anses, zones *a priori* d'apports plus ou moins importants : l'Elorn, l'Auberlac'h, Moulin Neuf, Penfoul, Daoulas, l'Hôpital Camfrout, Kéroullé, Le Faou et l'Aulne.

Ils se sont effectués à différentes salinités : dans l'Aulne et l'Elorn deux zones de salinité ont été choisies 0,5 ‰ et 10-15 ‰. Dans les autres rivières et anses la salinité peut varier de 5 à 32 ‰ selon la marée. Deux points très marins ont été échantillonnés, le Caro et Roscanvel, dont les salinités oscillent entre 31 et 34,5 ‰.

Les résultats obtenus dans le cadre du suivi en rade montrent la présence quasi permanente de l'atrazine sur les points estuariens, et moindre sur les points de forte salinité. Cependant, on remarque aussi la présence à certaines époques, d'une grande diversité de pesticides dans les familles analysées, et de produits de dégradation. On peut aussi distinguer clairement les deux grands usages de pesticides, l'usage agricole et l'usage non-agricole, ce dernier étant caractérisé par des matières actives comme le diuron et la simazine.

On distingue au cours de l'année principalement deux grandes périodes.

- Une période hivernale, qui représente par rapport à l'activité agricole les résidus de l'année précédente. Les résidus d'atrazine sont quand même importants pour l'Aulne et l'Elorn, de l'ordre de 40-60 ng/l.
- Une période printanière et estivale où les concentrations dans l'Aulne et l'Elorn augmentent considérablement, pouvant atteindre les 14 000 ng/l, ceci suite à un traitement fin mai des champs de maïs et aux événements pluvieux.

Abstract

Brest Bay Contract's main objective : achieving restoration, management and protection of the environmental quality of Brest bay and its waterheds.

Some objectives are :

- ensure environmental monitoring : follow-up changes in environmental states, identify sensitive areas, reinforce monitoring networks.
 - ensure monitoring of the effects of environmental policies or programmes : monitoring and measuring the relevance of actions and programmes undertaken within the Bay contract framework.
- In Brittany, the nitrate and pesticide content in surface and underground waters has constantly increased over the past fifteen years.

The Brest bay catchment area is a very agricultural region with particularly an intensive corn agriculture. Large amounts of herbicides are applied, atrazine is the main one.

The analysis of pesticides in Brest Bay show that even at high salinity the pesticides are present. Desethylatrazine (DEA) and desisopropylatrazine (DIA), atrazine degradation products, are also present and the ratio between atrazine DEA ou DIA is much more important in May, that represent the back-ground of atrazine from the year before.

In the same time other pesticides also arrive to Brest Bay (metolachlor, alachlor, diuron, isoproturon.).

Key words : Pesticides, herbicides, atrazine, simazine, déséthylatrazine (DEA), désisopropylatrazine (DIA), cyanazine, alachlore, métolachlore, lindane : endosulfan a et b, endosulfan sulfate, isoproturon, diuron : chlortoluron, linuron, diflubenzone, trifluraline, analysis, Brest bay, France.

Bibliographie

- Agence de bassin Loire-Bretagne, 1986. Catalogue des études de la qualité des cours d'eau, bassins côtiers bretons.
- Agence de l'eau Loire-Bretagne, 1991. Etude des micropolluants dans les cours d'eau, Bassin Loire-Bretagne, Campagne
- BOUVOT, V., 1994. Rapport IUT-UBO, Enquête sur l'utilisation de pesticides à usage non-agricole sur le bassin versant de la rade de Brest, Mai 1994.
- CORPEP, 1991. Bretagne. *Rapport*. DRAF, SRPV, Rennes.
- DRAF, SRPV, 1991. Contamination des eaux par les herbicides utilisés dans les zones non cultivées en Bretagne. *Rapport*.
- DURAND, G., BARCELO, D., 1989a. Liquid chromatographic analysis of chlorotriazine herbicides and its degradation products in water samples with photodiode array detection. I- Evaluation of two liquid-liquid extraction methods, *Toxicol. Environ. Chem.*, Vol.25, pp.1-11.
- DURAND, G., FORTEZA, R., BARCELO, D., 1989b. Determination of chlorotriazine herbicides, their dealkylated degradation products and organophosphorus pesticides in soil samples by means of different clean up procedures, *Chromatographia*, Vol.28, n°11-12.
- DURAND, G., BOUVOT, V., BARCELO, D., 1992a. Determination of trace levels of herbicides in estuarine waters by gas and liquid chromatographic techniques. *J. Chromatogr.*, 607, pp.319-327.
- DURAND, G., GILLE, P., FRAISSE, D., BARCELO, D., 1992b. Comparison of gas chromatographic-mass spectrometric methods for screening of chlorotriazine pesticides in soil. *J. Chromatogr.*, 603, pp.175-184
- BARCELO, D., DURAND G., BOUVOT, V., NIELEN, M., 1993. Use of extraction disks for trace enrichment of various pesticides from river water and simulated seawater samples followed by liquid chromatography-rapid scanning UV-Visible and thermospray-mass spectrometry detection, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.27, n°2
- DURAND, G. et BARCELO, D., 1993. Solid-phase extraction using C 18 bonded silica disks : interferences and analysis of chlorotriazines in seawater samples, *Talanta*, Vol.40, n°11, pp.1665-1670.
- FERRAN, F., 1995. Bilan de la contamination en pesticides des eaux du bassin versant de la rade de Brest. *Rapport Programme rade*, Service rade de Brest, Communauté Urbaine de Brest.
- GIOVANNI, R., 1993. Contamination des cours d'eau par l'atrazine et le lindane : exemple de la Flume et de la Loysance en Ille-et-Vilaine, Rapport, Lab. Ecol. Hydrobiol., INRA, Rennes.
- GIOVANNI, R., 1994. Contamination des eaux et des poissons par les pesticides dans les rivières de l'Ouest, *Rapport*, Lab. Ecol. Hydrobiol., INRA, Rennes.
- ROBERT, R., HIS E. et MAURER, D., 1986. Toxicité d'un désherbant, l'atrazine-simazine, sur les jeunes stades larvaires de *Crassostrea gigas* et sur deux algues fourrages, *Isochrysis aff-galbana* et *Chaetoceros calcitrans*, *Haliotis*, 15, 319-325.
- TRONCZYNSKI, J., MUNSCHY, C., DURAND G., BARCELO, D., 1993. Monitoring of trace levels of herbicides and their degradation products in the river Rhône, France, by gas chromatography-mass spectrometry. *Sc. Tot. Environ.*, 132, pp.327-337.