

Sous-produits de dégradation d'herbicides dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux

Quelles origines, quels impacts et quelles solutions?

Synthèse des travaux de doctorat
Webinaire France Nature Environnement

Dr. Alexis Grandcoin

29 Mars 2021



Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives

Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

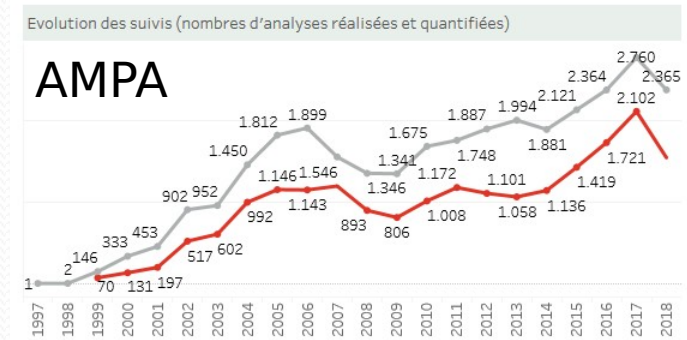
- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives

Contexte

Occurrence des SPD dans les eaux

- Usage massif des herbicides (+12 % 2014-16 ≈ 30k tonnes) [1]
- Omniprésence SPD dans les eaux de surface et ↗ de leur FD [2]
- Fréquents déclassements des ressources et des ECDH à cause des SPD [3,4]
- Surveillance de plusieurs SPD *pertinents* dans les EDCH [5]



[1] Note de suivi Ecophyto (2017)

[2] Observatoire de l'environnement en Bretagne (2017)

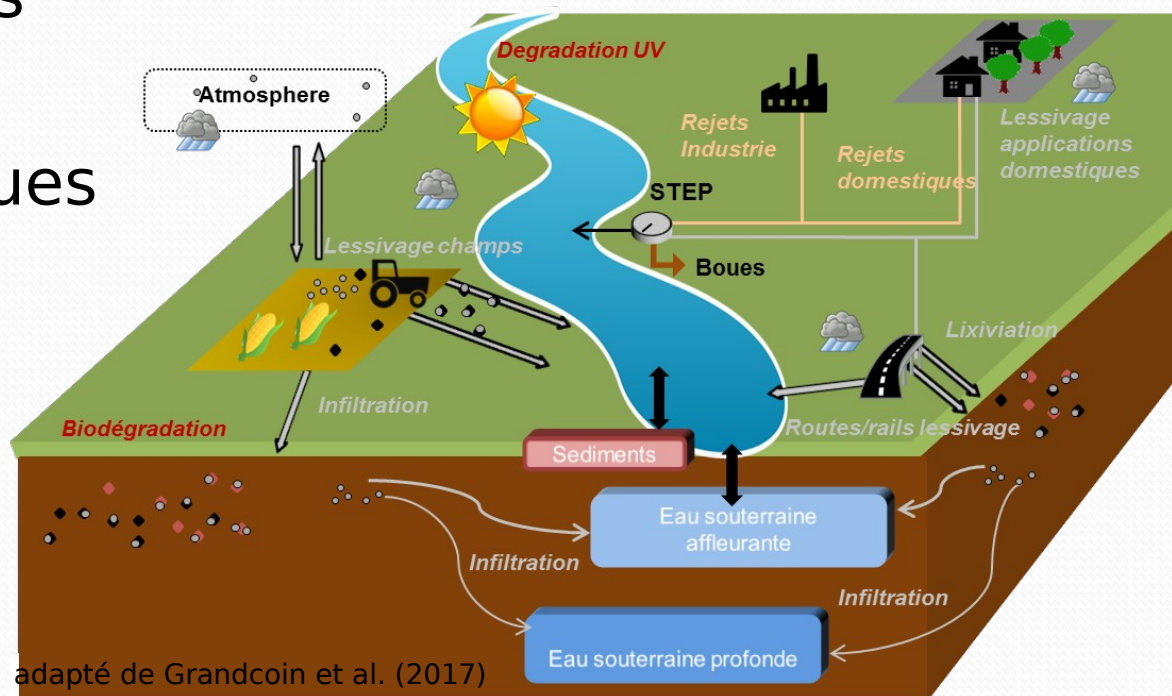
[3,4] Botta et Dulio (2014); Ministère de la Santé (2017)

[5] ANSES (2019)

Contexte

Devenir environnemental des SPD

- Herbicides dégradés rapidement [1,2,3]
- SPD demi-vies longues [1,3,4,5]
- Multiples compartiments en équilibre [1,2,3]
- Sources multiples, flux mal connus



adapté de Grandcoin et al. (2017)

[1] PPDB (2018)
[2] Bono-Blay et al. (2012)
[3] Rose et al. (2018)

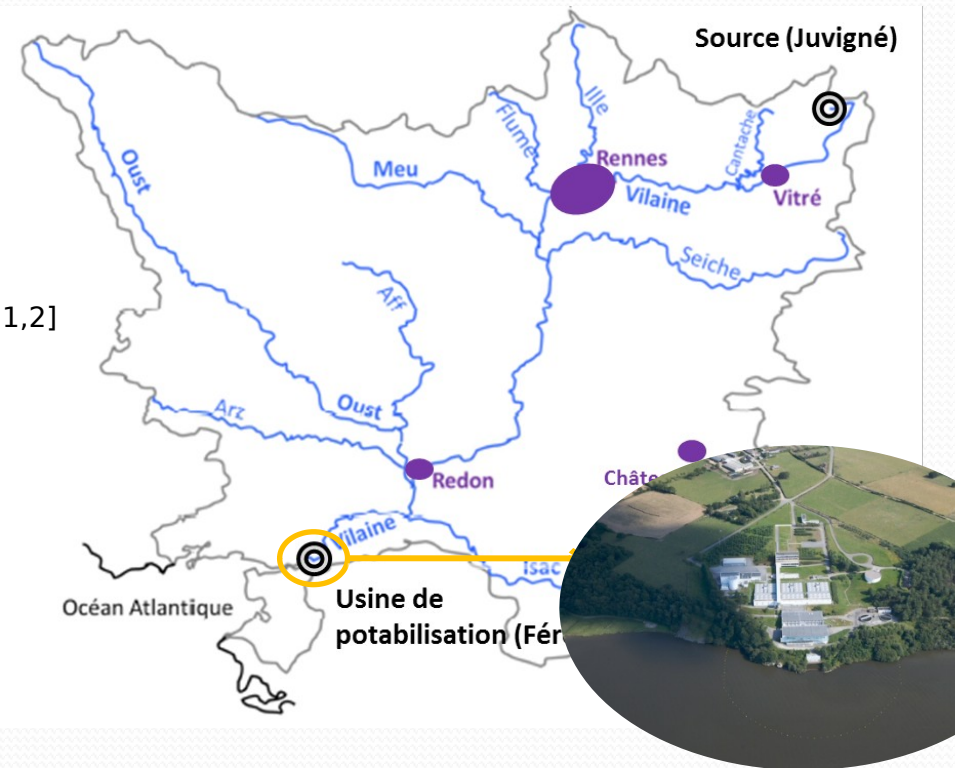
[4] Aga et al. (2010)
[5] Degenhart et al. (2012)

Problématique de la production d'eau en Bretagne

Contexte

- 10 500 km² à dominante agricole
- 1 métropole (350k hab)
- Etiages de forte intensité [1,2]
- Etat des masses d'eau moyenne à mauvaise qualité [3]
- Sous-sols peu perméables

□ **80 % captages ECDH**



[1,2] Delpla (2011); Piel (2013)

[3] SAGE Vilaine (2015)

Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives

Station d'épuration étudiée

40k Equivalents habitants
($\approx$ 30k habitants
raccordés)

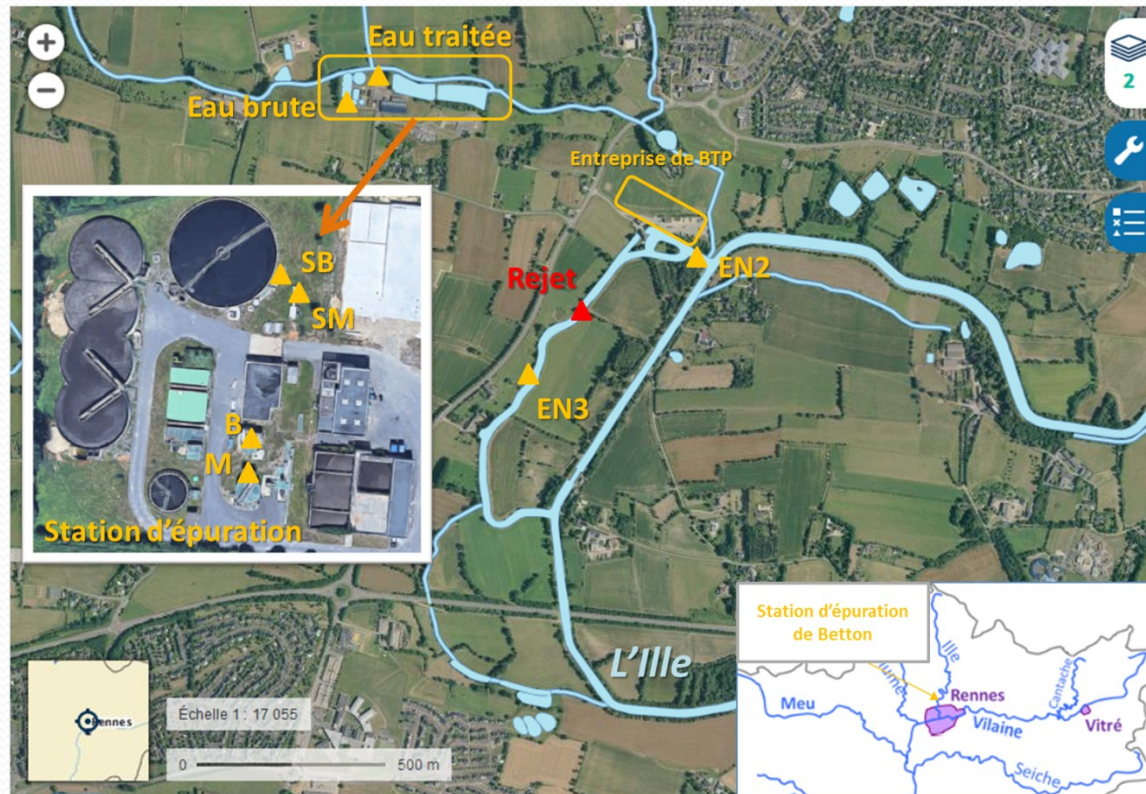
Activités soumises à
autorisation de rejet :

- 1 biscuiterie ($15\text{m}^3/\text{j}$)
- 1 garage auto
- 1 entreprise BTP
- 1 aire lavage bus
- 1 hôpital ($100\text{m}^3/\text{j}$)

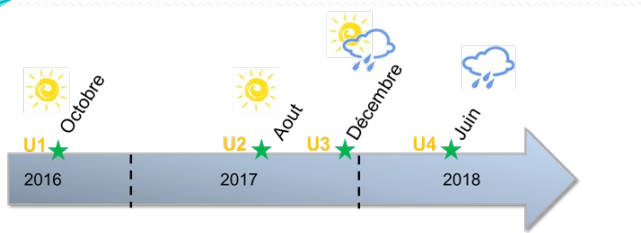
($5\text{m}^3/\text{j}$)

Rejet dans l'Ille

Prélèvements réalisés
selon la norme AENOR



Synoptique de station et prélèvement



Eaux brutes

Dégrillag

Digestion
biologique
(M)

Digestion
biologique
(P)

Filtration
membranaire

Clarification

Vers cours d'eau
(Ile)

★ Prélèvement asservi au débit

Etiage (U1 - U2)

Précipitations et débits minimum/1 mois

U1 Etiage (été)

U2 Etiage (automne)

Temps de pluie (U3 - U4)

précipitations $> 10\text{mm}/24\text{h}$

U3 0 désherbage (nappe très

U4 Désherbage (nappe haute)

Bilans 24h

Entrée/sortie: 4 flacons de 10

L / 6 h

Régulation: impulsion tous les 7

Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

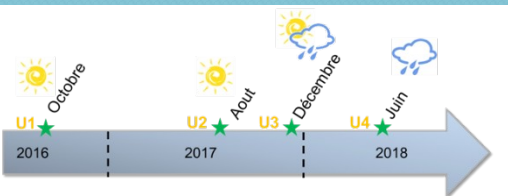
2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives



Phosate & AMPA: bilans entrée/sortie

Eaux brutes

Gly présent dans 50 % des échantillons

[Gly] moyenne [intervalle] ($\mu\text{g/L}$)

U1 - [$<0,5$; 1,6]

U2 2,7 [1,9 ; 3,8]

U3 - [$<0,5$]

U4 2,4 [$<0,5$; 4,6]

[Gly] $\geq$ [AMPA] au printemps

AMPA présent dans 91 % des échantillons

[AMPA] moyenne [intervalle] ($\mu\text{g/L}$)

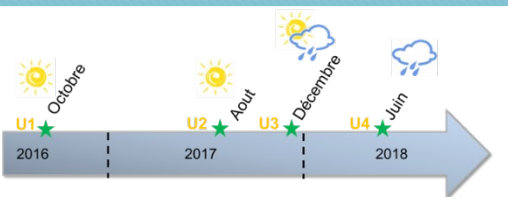
U1 8,9 [3,8 ; 15,4]

U2 21,2 [8,0 ; 30,1]

U3 1,9 [1,2 ; 3,1]

U4 2,7 [<1 ; 8,8]

Omniprésence - pic été



Phosate & AMPA: bilans entrée/sortie

Eaux brutes

Gly présent dans 47 % des échantillons

[Gly] moyenne [intervalle] (µg/L)

U1 - [$<0,5$; 1,6]

U2 2,7 [1,9 ; 3,8]

U3 - [$<0,5$]

U4 2,4 [$<0,5$; 4,6]

AMPA présent dans 91 % des échantillons

[AMPA] moyenne [intervalle] (µg/L)

U1 8,9 [3,8 ; 15,4]

U2 21,2 [8,0 ; 30,1]

U3 1,9 [1,2 ; 3,1]

U4 2,7 [<1 ; 8,8]

Eaux traitées

Gly présent dans 13 % des échantillons

[Gly] moyenne [intervalle] (µg/L)

U1 - [$<0,5$]

U2 0,4 [0,9 ; 1,6]

U3 - [$<0,5$]

U4 - [$<0,5$; 0,9]

AMPA présent dans 100 % des échantillons

[AMPA] moyenne [intervalle] (µg/L)

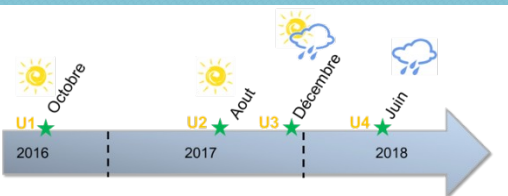
U1 2,9 [1,0 ; 5,0]

U2 4,5 [3,8 ; 4,9]

U3 2,0 [1,5 ; 2,4]

U4 1,1 [0,6 ; 1,8]

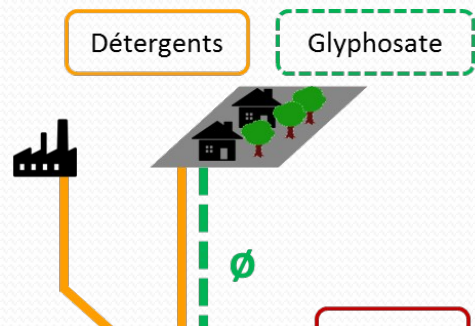
*Elimination au cours du traitement
Meilleurs abattements périodes sèches*



Flux d'AMPA et impact sur le cours d'eau

Campagnes d'étiage (U1 et U2)

- *Phosphonates : principale source d'AMPA*
- *Abattement ≈ 65 %*

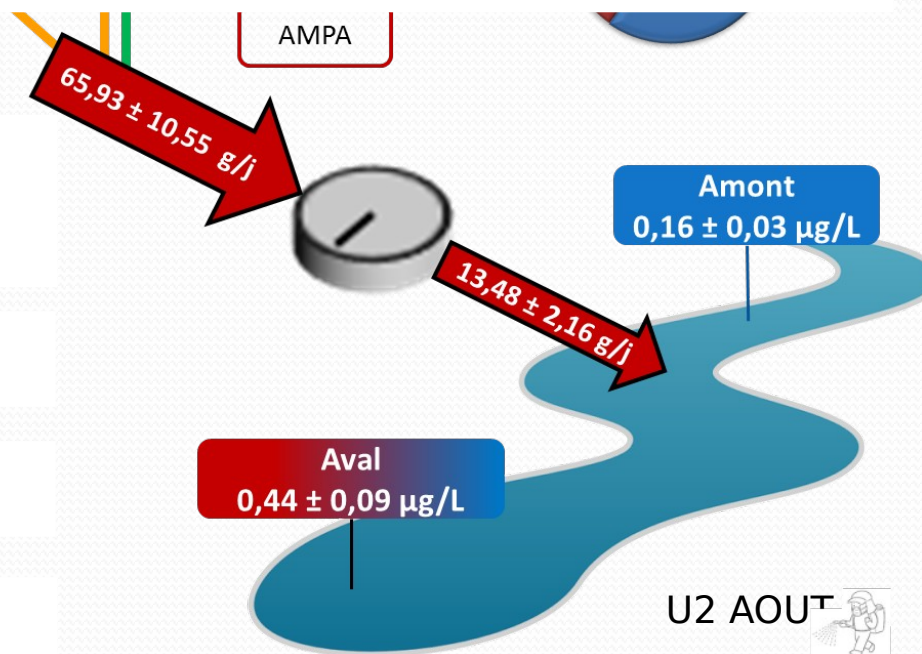


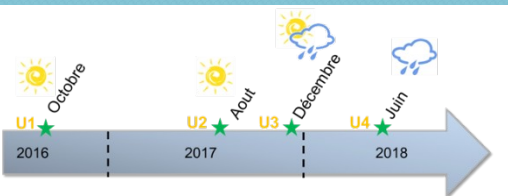
- *Glyphosate : principale source d'AMPA*

- *Flux entrant U2 $\approx 2 \times$ U1*

- *Flux sortant U1 = U2*

- *Abattement ≈ 80 %*

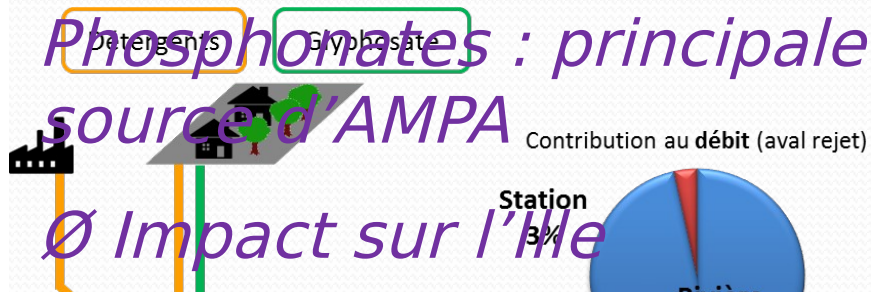




Flux d'AMPA et impact sur le cours d'eau

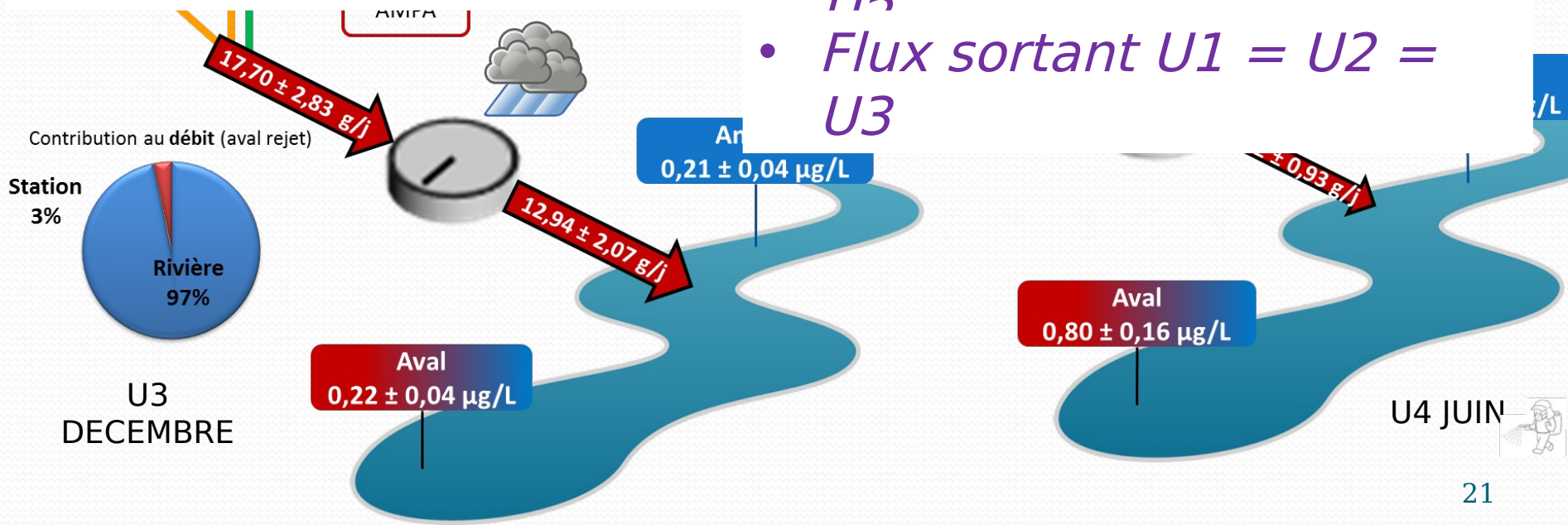
Campagnes ø Glyp (U3) et usage intensif (U4)

- $[Gly] \geq [AMPA]$
- Flux entrant U4=U3 et < U1, U2
- Flux sortant < Flux U1-U2-U3



Flux entrant U3 < U1 < U2

- Flux sortant U1 = U2 = U3

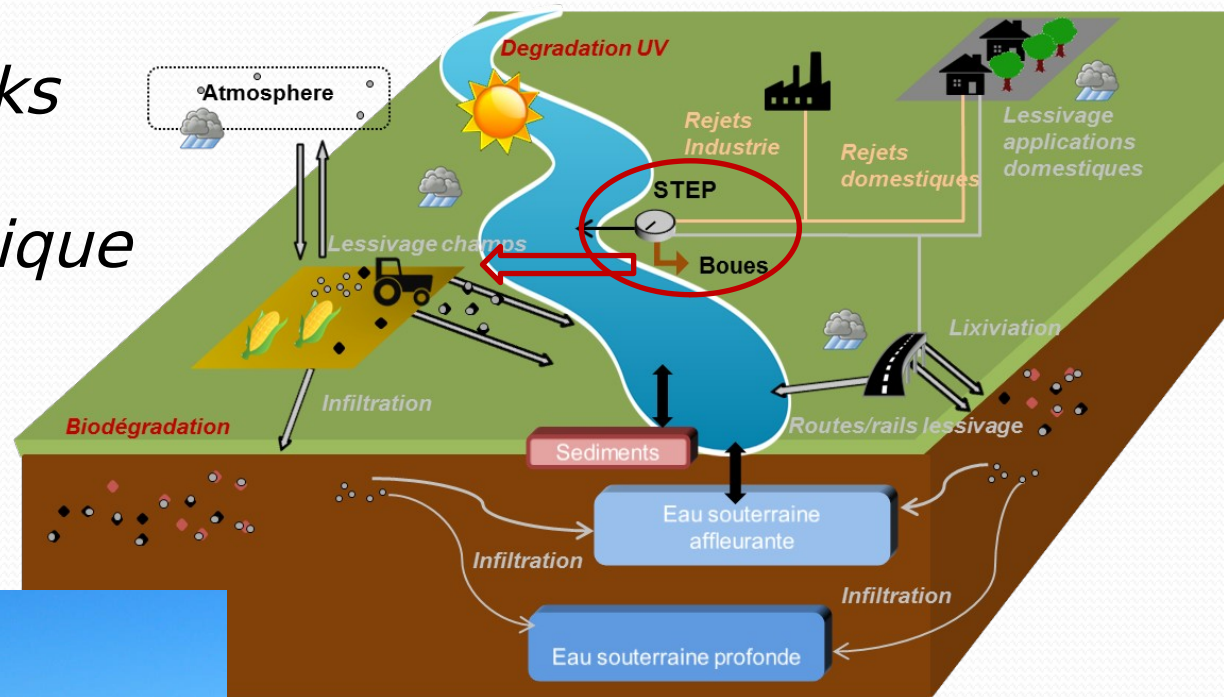


Synthèse

- **Freq. quantification et concentration AMPA > glyphosate** (sauf printemps) dans les eaux brutes
- **Traitement efficace**, limitations liées au temps de séjour et à la création d'AMPA *in situ*
- **Flux d'AMPA sortants stables** 10-13 g/j (sauf printemps 6 g/j)
- **Origine AMPA** principalement liée au **glyphosate en été/aux phosphonates le reste de l'année**
- **Impact majeur** sur le cours d'eau **en étiage** (Octobre/Août)

Quelques implications

Epandage des stocks
Dégradation biologique
Remobilisation



Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives

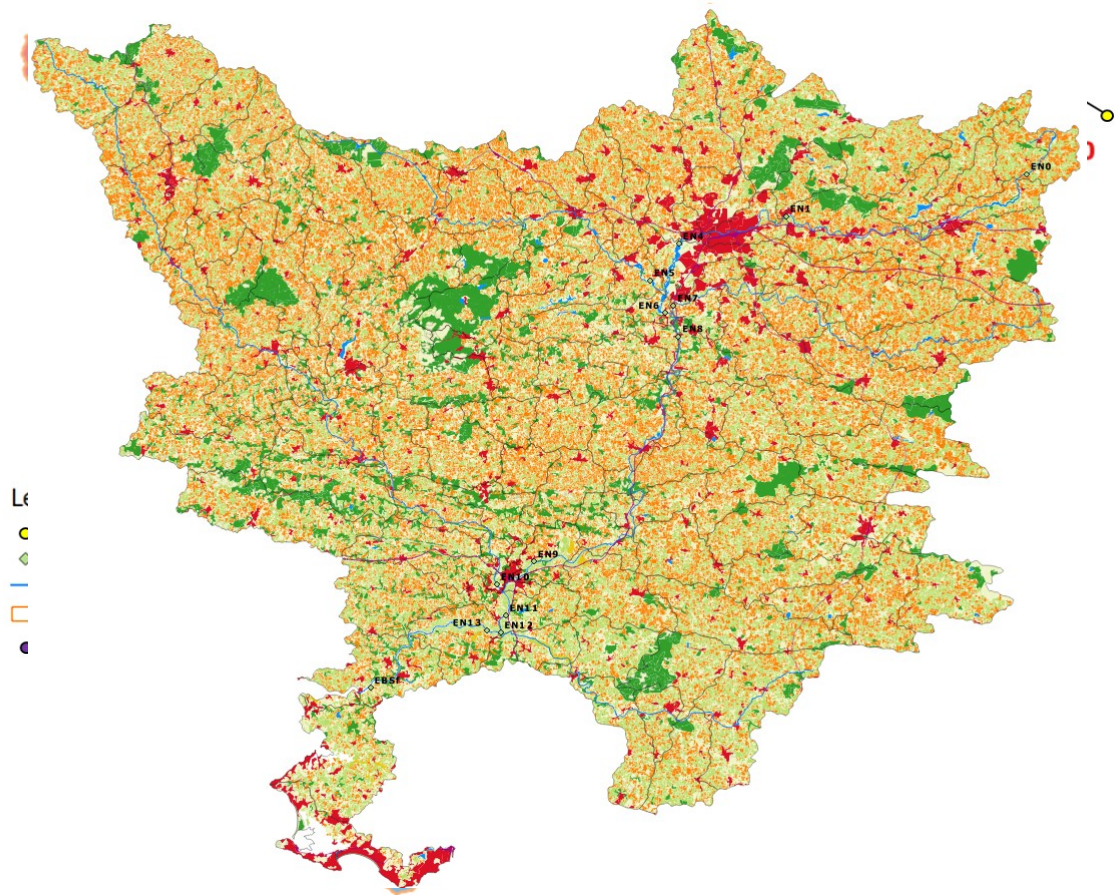
Choix des stations de mesures

Etat de l'art des pressions du BV: sur la base des travaux de Piel (2013)

- Caractérisation des sources potentielles de sous-produits
- Caractérisation des sous BV majeurs

Surfaces
imperméabilis
ées

Surfaces/
types de
culture



Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

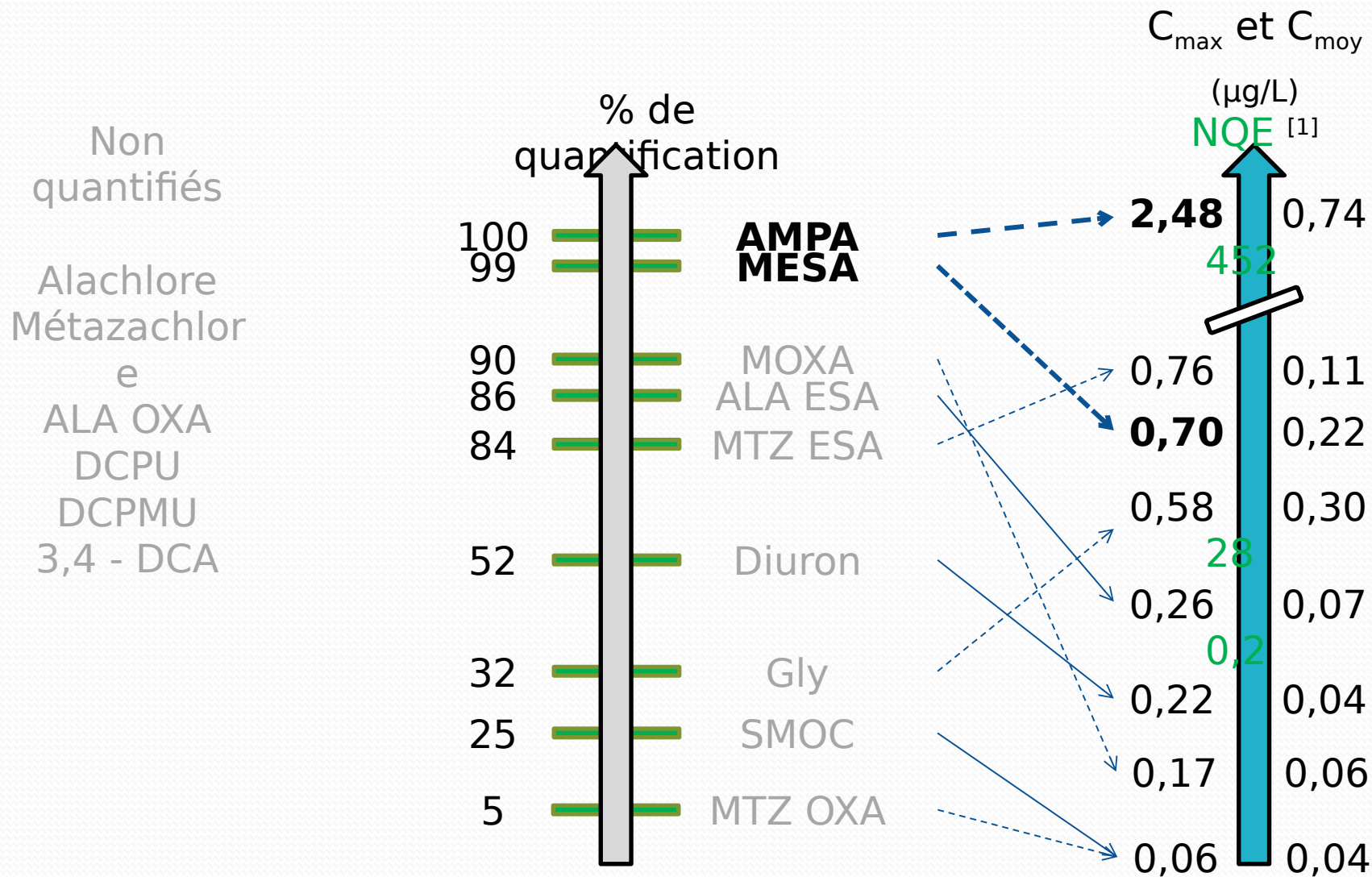
- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives

Contamination du bassin versant

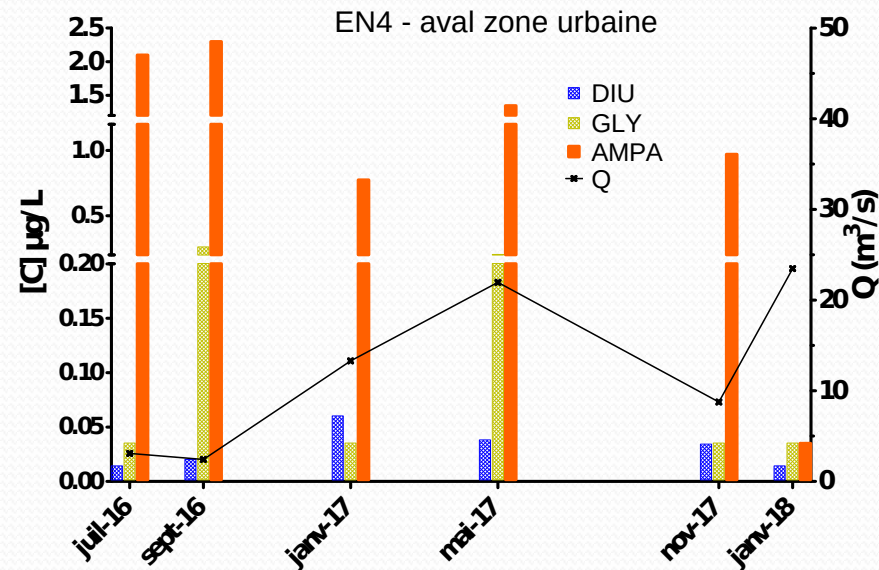


Adapté de Piel (2013)

[1] INERIS (2019)

ations saisonnières des [herbicides - SPD]-

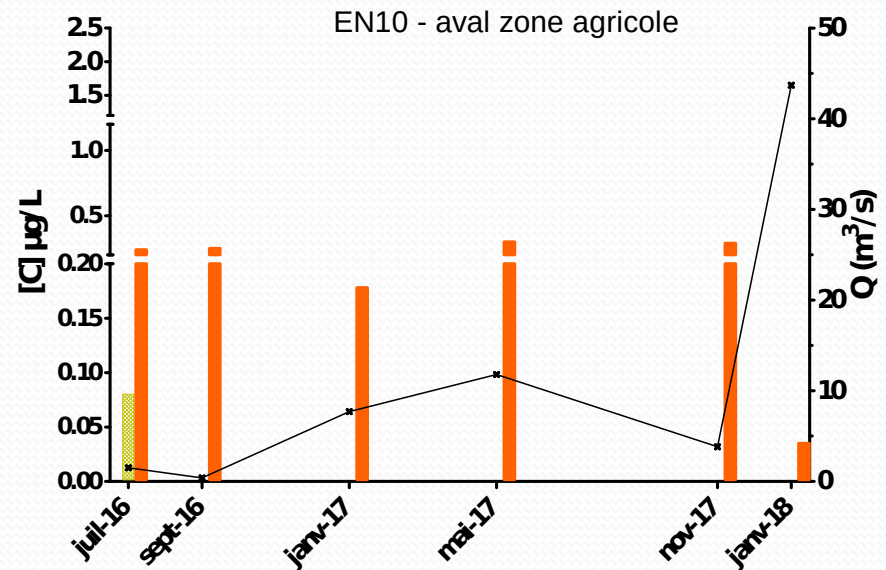
1



Diuron état de traces toute l'année (0,02 à 0,05 µg/L)

AMPA pic étiage (effet inverse débit)

Glyphosate retrouvé lors des périodes de désherbage

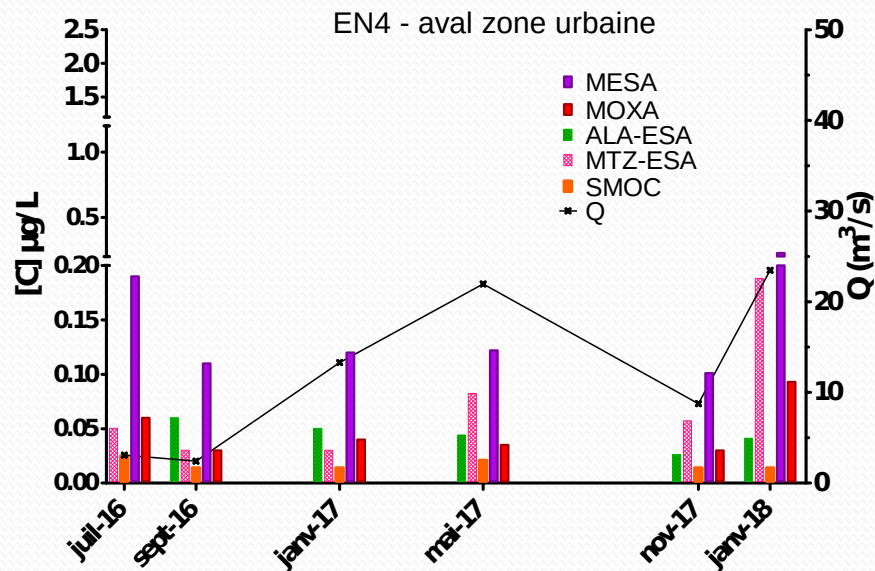


Ø Diuron / Glyphosate

AMPA stable, dilution période de crue, concentrations << zone urbaine (0,2- 0,3 vs 1 - 2,5 µg/L)

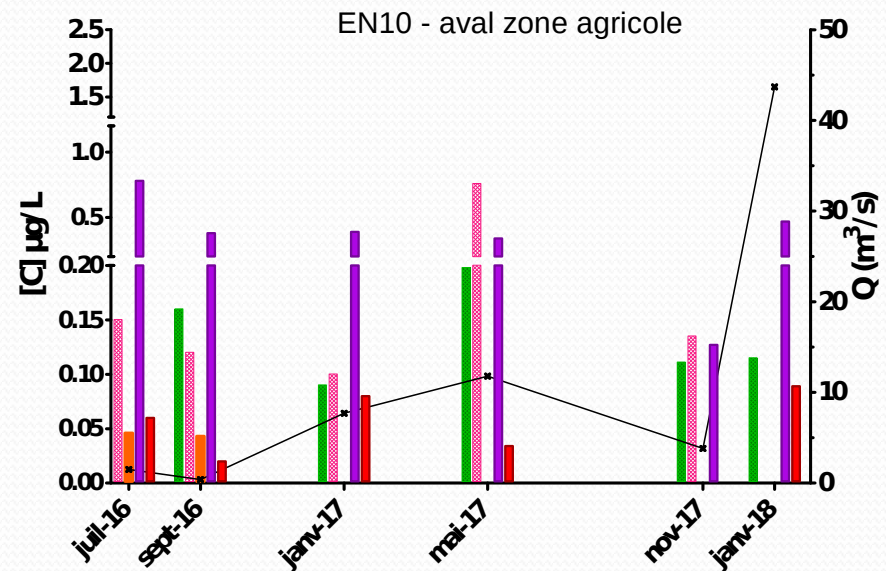
Concentrations saisonnières des [herbicides - SPD]-

2



Faibles variations annuelles

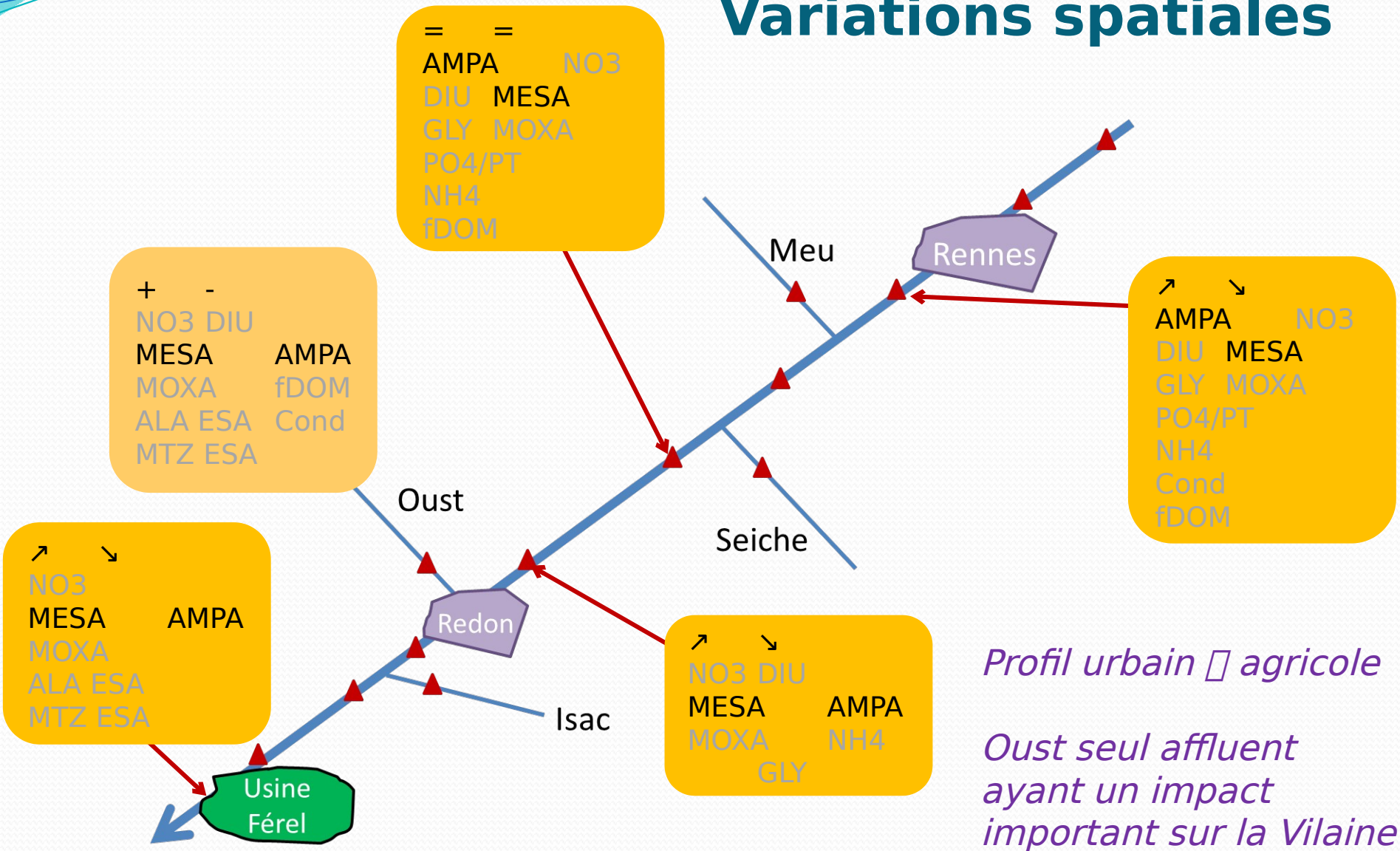
Pic hivernal (crue → lessivage sols)



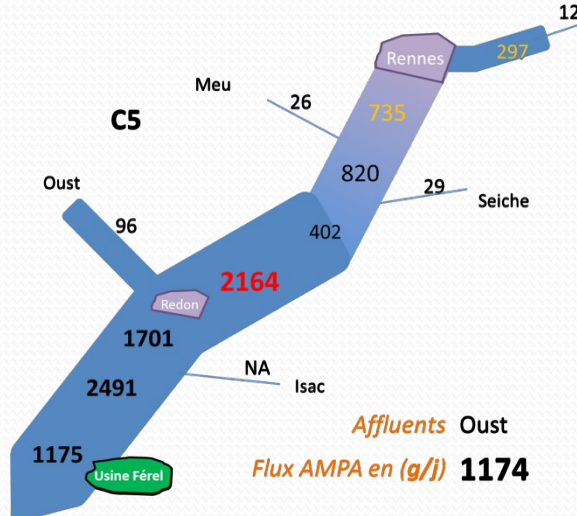
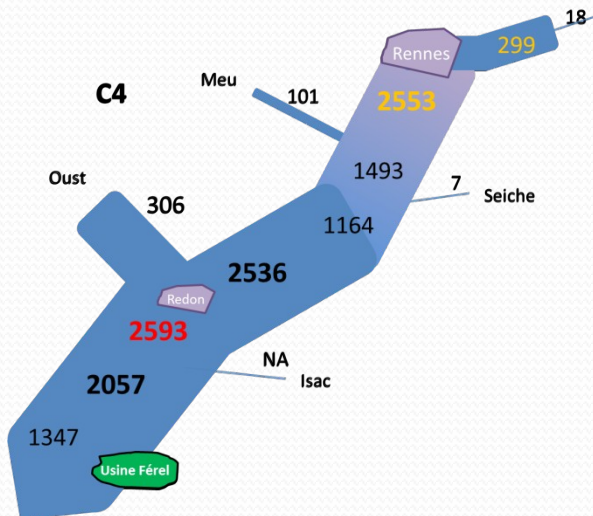
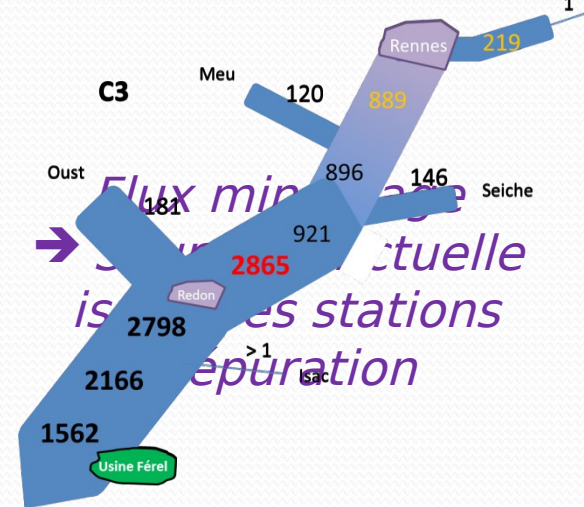
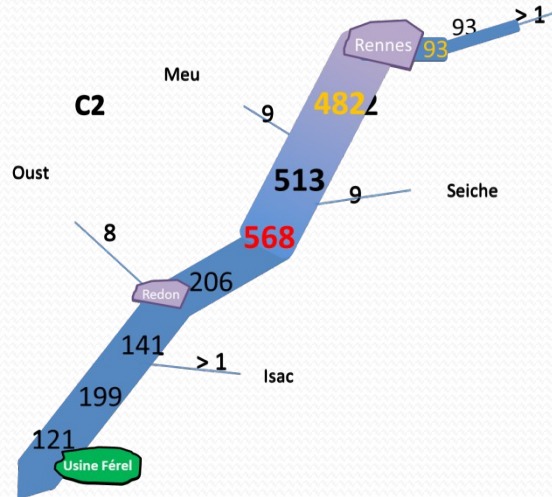
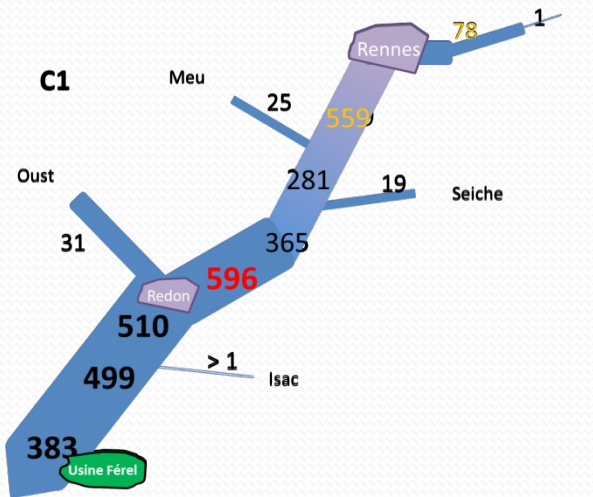
[Chloroacétamides] ↗ avec les périodes de précipitations et d'usage de leurs herbicides-mères

Pas de dilution avec ↗ débit

Variations spatiales



Flux d'AMPA dans les eaux du BV Vilaine

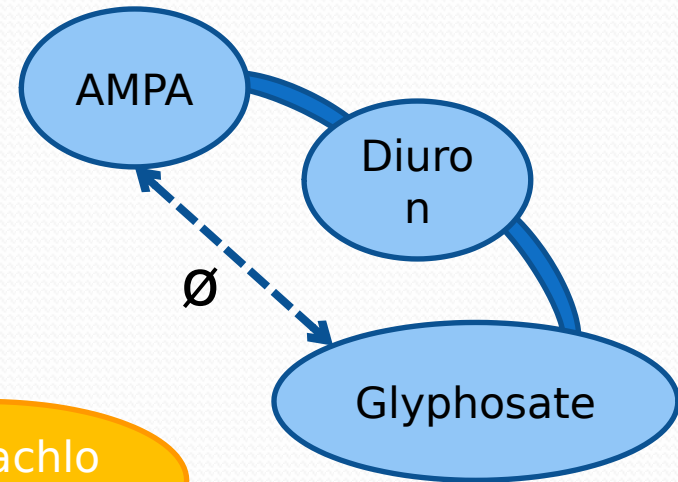
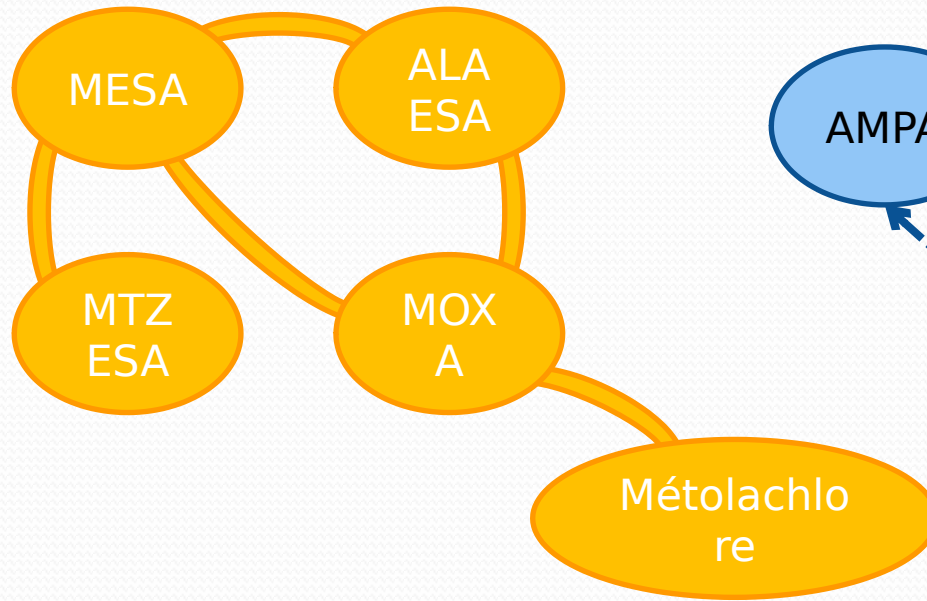


*Flux max périodes
pluvieuses*

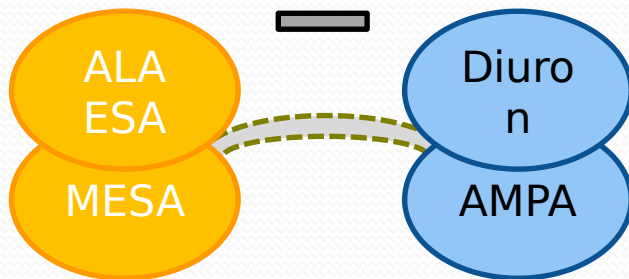
*□ Source diffuse issue de
la lixiviation des sols*



Relations entre les micropolluants



2 groupes **urbains** / **agricoles**
opposés

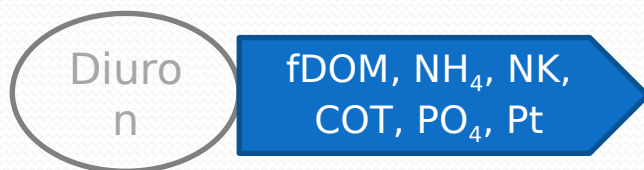


Corrélations de Spearman
(p-value < 0,05)

Campagnes C1 à C5, 64 échantillons

Relations paramètres de qualité de l'eau et μpolluants

Marqueurs urbains



Co-transport NO3

Anti corrélation marqueurs « urbains »



Corrélations de Spearman
(p-value < 0,05)

Campagnes C1 à C5, 64 échantillons



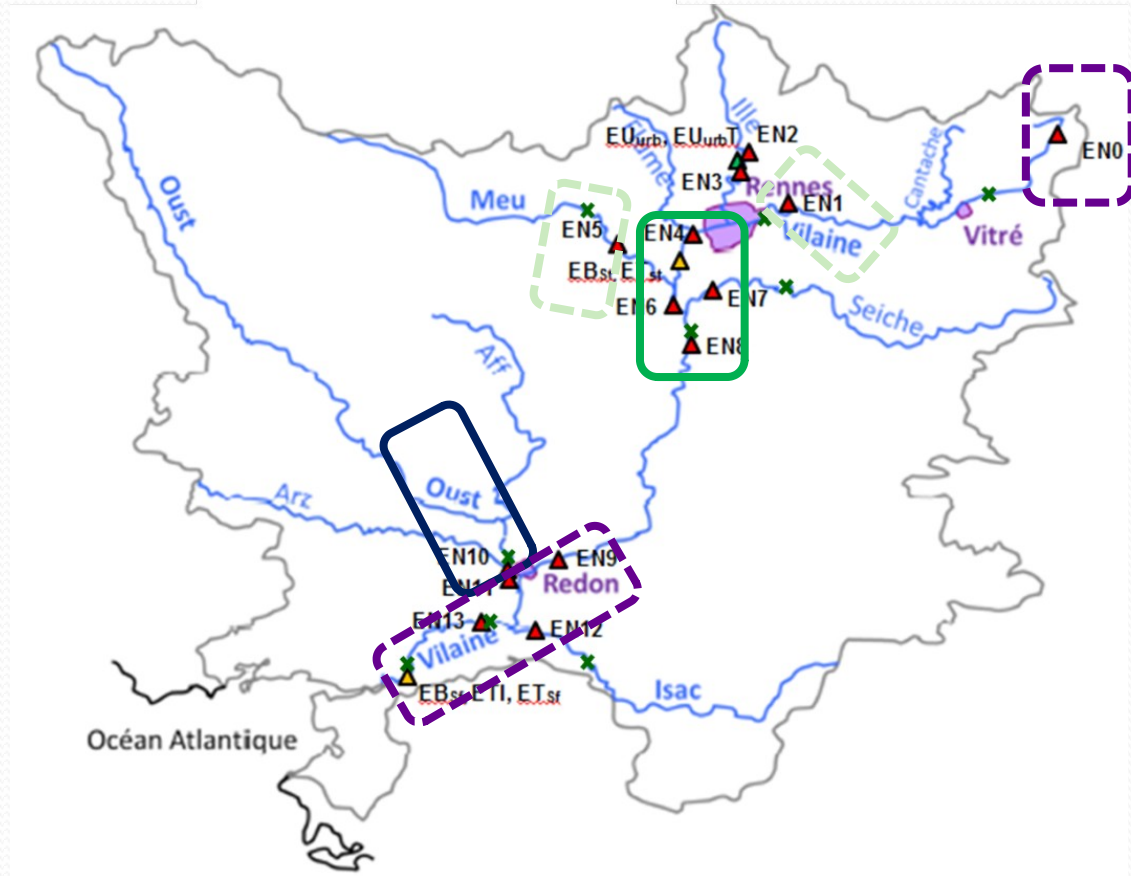
Identification des sources

3 clusters (CAH)
identifiés lors des 5
campagnes

➤ **Cluster 1: agricole**
(NO₃, SPD de
chloroacétamides -
MESA)

➤ **Cluster 2:
hydroclimatique**
(Turb, MES, COD, COT)

➤ **Cluster 3: urbain**
(NH₄, PO₄, Conductivité,
Glyphosate, AMPA,



Synthèse

AMPA ubiquitaire, avec apports urbains majeurs au nord BV (aval Rennes – lié aux **eaux usées**)

Périodes de stress hydrique : **concentration de l'AMPA** mais **flux minimaux** □ **source agricole diffuse majoritaire le reste de l'année**

Chloroacétamides prépondérants dans la partie sud-ouest du BV : apports agricoles

↗ **export chloroacétamides (MESA, MOXA...) lors des périodes pluvieuses** (printemps/hiver)

Transport commun avec les **nitrate**s

Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives

Sélection du MESA

Ubiquité dans les eaux de surface du BV Vilaine
(FD= 98, 6 %; $C_{\text{moy}} = 0,23 \mu\text{g/L}$; cette étude)

Occurrence régulière dans la
ressource à potabiliser (0,16 – 0,69
 $\mu\text{g/L}$)

Résistance partielle aux traitements
(dépassement du seuil de $0,1 \mu\text{g/L}$)

Source: Surveillance interne SAUR

et plus généralement en France ^[1] ; 77,3 % des ressources
échantillonnées (percentile 90 = $0,14 \mu\text{g/L}$)

Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives

Prospection de l'ozonation du MESA

$O_{3(aq)}$ ↗ avec le temps de mélange et de la quantité d'ozone initiale

T_r (min) = variable d'ajustement de la réaction

Dégradation du MESA :

Incomplète séries 1 à 3 (5 – 84 %)

Totale série 7 (21 gO₃/m³)

Dégradation du MESA ↗ avec la dose et $O_{3(aq)}$

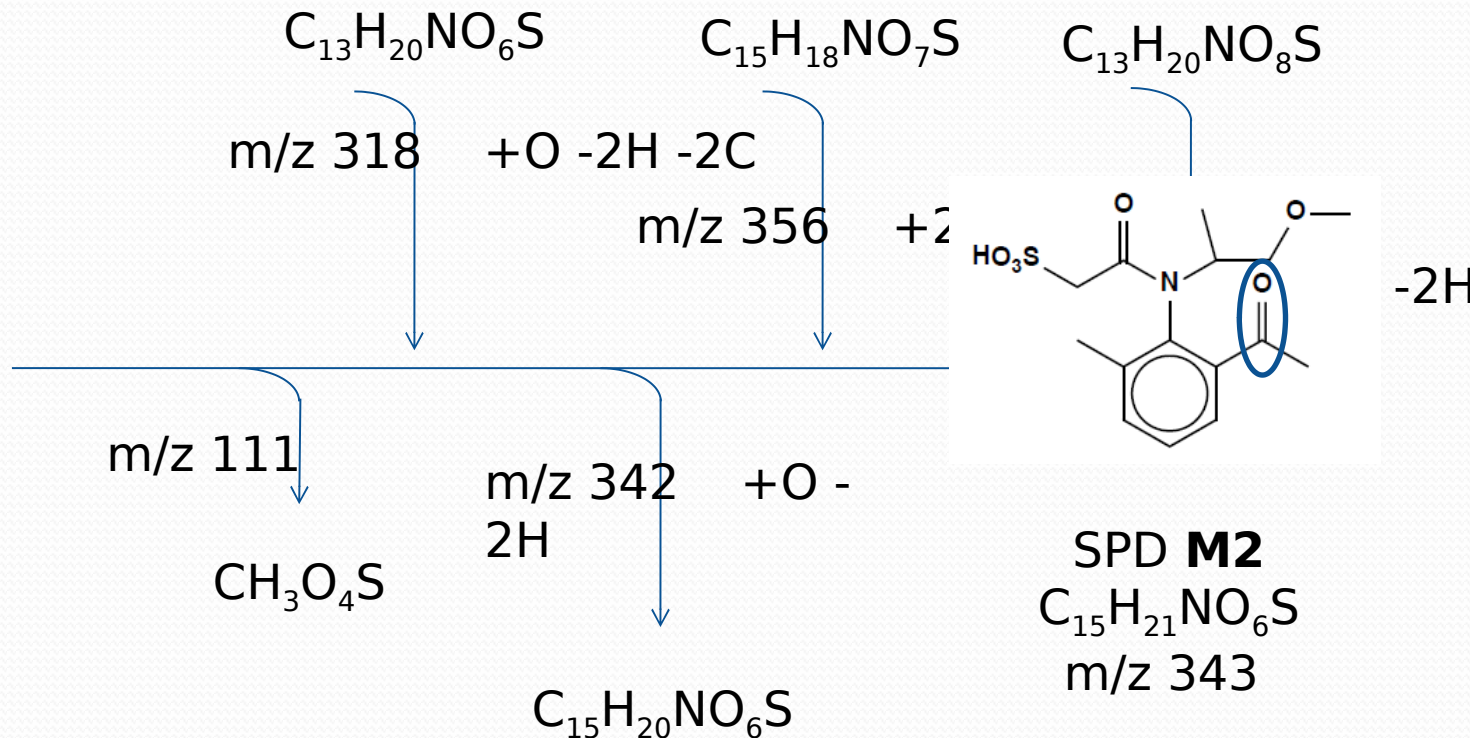
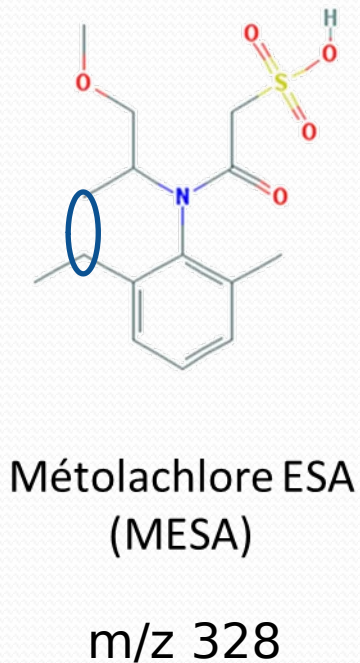
Aucun modèle cinétique adapté aux expérimentations suivies

(ordres 0-1-2)

Création des SPD du MESA

SPD significatifs (MS)

1 SPD identifié : +
Cétone



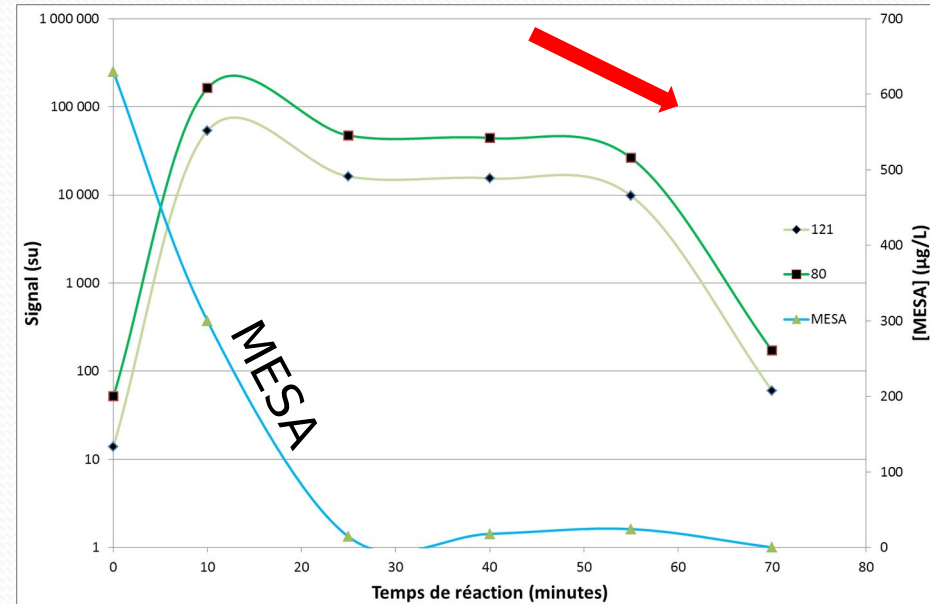
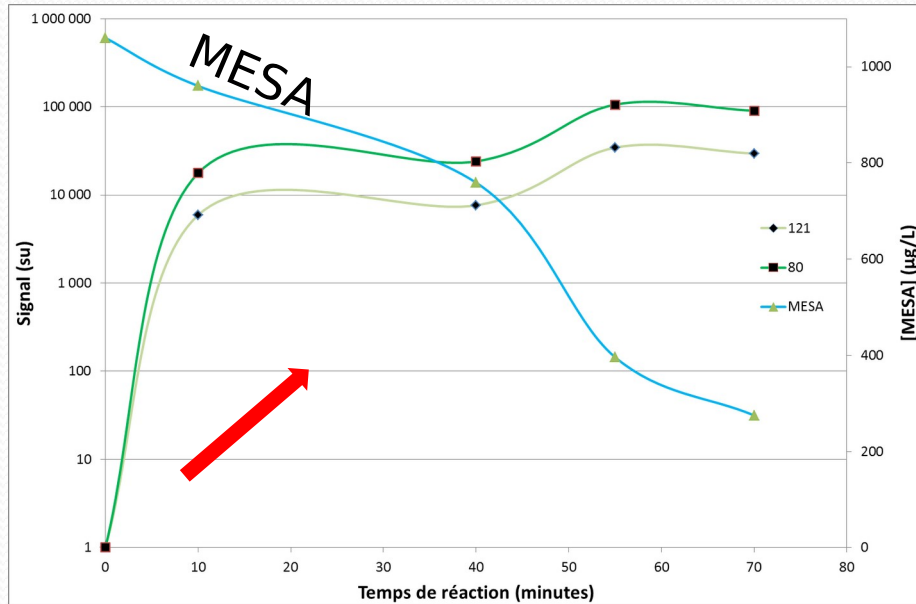
Evolution des SPD

Suivi du signal (MS)

3,1 gO₃/m³

SPD 4 m/z = 318

21 gO₃/m³



6 SPD suivis

4 SPD détectés – évolution commune



Intermédiaires réactionnels

Dose (gO₃/m³)

3,2 21

10'	↗	↗
25'-40'	↗	≈
40+	↗	↘

Ozone efficace sur le MESA en phase aqueuse (dégradation totale)

Modélisation non effectuée : méthodologie à revoir/adapter

Création de plusieurs SPD: intermédiaires de réaction dont 1 identifié

Implications :

- Identifier

- Suivre évolution en conditions réelles

- Evaluer leur dangerosité

Quelques pistes pour éliminer les SPD

Agir sur les sources

*Améliorer
des
pratiques*

*Réduire les
volumes*



*Bénéfice
sanitaire*

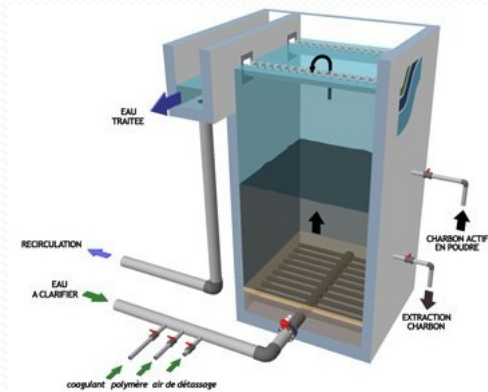
Traiter

*Adsorber
(Charbon
actif)*

*Oxyder
(Chlore, Ozone,
UV...)*



*Coûts
Déchets
Métabolites*



Plan de la présentation

Contexte et objectifs

1. L'AMPA et le glyphosate dans les eaux usées

- Méthodologie
- Résultats

2. Les sous-produits dans le bassin versant de la Vilaine

- Méthodologie
- Résultats

3. L'ozonation du MESA

- Méthodologie
- Résultats

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

- Etude de l'AMPA et du glyphosate dans les eaux usées
Apport de connaissances sur la saisonnalité, les sources et la traitabilité de l'AMPA dans les eaux résiduelles
- Etude de la contamination du BV et variations spatiales et saisonnières
Apport de connaissance quant à la qualité de l'eau du BV Vilaine et de la ressource à potabiliser
Identification de sites, de périodes hydroclimatiques à risques, et des polluants associés
- Etude de la traitabilité du MESA
Information préliminaire quant à l'efficacité de O_3
Contribution à l'identification des SPD créés lors du traitement de l'eau

Perspectives

- Etudier les sources d'AMPA alternatives (industries)

↳ Analyser et suivre les phosphonates, y compris dans les stations d'épuration

- Combiner étude des eaux et études des sédiments/nappes.

↳ Compléter les mesures ponctuelles par un échantillonnage passif

- Evaluer l'impact des restrictions d'usages récentes (Loi « Labbé » JORF 2014-110)



Merci de votre attention



La Vilaine à Pont-Réan (35)