HAL
open science

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

Jean Martins, Guillaume Nord, Celine Duwig, Cédric Legout, Marie Christine Morel, Lorenzo Spadini, Nico Hachgenei, Julien Nemery, Pascal Mao, Nicolas Robinet, et al.

To cite this version:

Jean Martins, Guillaume Nord, Celine Duwig, Cédric Legout, Marie Christine Morel, et al.. Origine et devenir des contaminants PHARMAceutiques dans les Bassins Versants agricoles. Le cas de la Claduègne (Ardèche). PHARMA-BV, Rapport final. [Rapport de recherche] Université Grenoble Alpes (UGA); Institut des géosciences de l'environnement (IGE); Irstea; Cermosem. 2019. halshs-03792642

HAL Id: halshs-03792642

https://shs.hal.science/halshs-03792642

Submitted on 30 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

Titre de l'action :

Origine et devenir des contaminants PHARMAceutiques dans les Bassins Versants agricoles. Le cas de la Claduègne (Ardèche).

PHARMA-BV

Rapport final

Action n° 155837 PHARMA-BV du Programme 2016 au titre de l'accord cadre Agence de l'Eau ZABR

Jean Martins, Guillaume Nord, Céline Duwig, Cédric Legout, Marie-Christine Morel, Lorenzo Spadini, Nico Hachgenei, Julien Némery, Pascal Mao, Nicolas Robinet, Christelle Margoum, Cécile Miège, Amandine Daval, Baptiste Mathon, Lucie Liger, et Marina Coquery.

19 Avril 2019

1. INTRODUCTION

Finalités et attendus opérationnels

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 eaux de surface est aujourd'hui largement insuffisante en raison de la complexité et du manque de connaissances sur les 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 mitigation des contaminations.

Description du site d'étude et synthèse des travaux antérieurs portant sur l'hydrologie du bassin

Le site Rivières Cévenoles de la ZABR a fait l'objet de cette étude, et en particulier le bassin versant de la Claduègne (sous bassin de l'Auzon). Situé dans le Bas-Vivarais en Ardèche qui fait partie de l'observatoire OHMCV, (membre de l'infrastructure de recherche OZCAR) les suivis réalisés au niveau de l'observatoire visent à améliorer les connaissances et les capacités de prévision du risque hydro-météorologique associé aux pluies intenses et aux crues éclairs en région méditerranéenne, Boudevillain et al., 2011). Depuis 2010 et dans le cadre des projets HyMeX (Ducrocq et al., 2013) et Floodscale (Braud et al., 2014) l'OHMCV maintient sur le site de la Claduègne des dispositifs d'observation hydro-météorologique et sédimentaires pour un suivi à haute fréquence spatiale et temporelle et une mise à disposition des données pour la communauté scientifique (Nord et al., 2017). Ce BV est représentatif des conditions de Piémont largement présentes sur un axe nord-sud de la région où l'agriculture occupe une place importante (vigne, élevage). La géologie est partagée pour moitié entre roches basaltiques au nord (plateau du Coiron dont l'altitude évolue entre 600 et 800 m) et roches sédimentaires au sud (altitude comprise entre 200 et 500 m), les deux types de géologie étant séparés par un contour de falaises. Les types de sols sont fortement influencés par la géologie. Ce bassin versant présente des cours d'eau intermittents soumis à des évènements hydrologiques intenses et très variables spatialement (site pilote OHMCV). Les spécificités du BV laissaient présager des contaminations potentielles aux antibiotiques, du fait de la présence de zones de pâturage, de zone potentielles d'épandage de fumiers et de boues d'épuration ou encore de zones d'habitation ou touristiques connues comme sources de produits pharmaceutiques en lien avec les stations d'épuration. Le contexte hydrométéorologique, typique d'une influence méditerranéenne forte (épisodes de pluies parfois intenses en automne et pluies moins régulières au printemps et des étés très secs, écoulements intermittents des petits cours d'eau à l'exception de la Claduègne), faisait aussi ressortir une importance particulière aux premières crues de l'année (automne) pour la mobilisation des sédiments et des polluants lors de la remise en eau des rivières. Les temps de réponse des crues produites par des épisodes pluvieux impulsifs (pluies intenses et courtes) sont relativement courts dans ces bassins versants : de l'ordre de 20 à 30 min pour les plus petits bassins versants (de surface drainée inférieure ou égale au km²) jusqu'à 2h30 pour le bassin de la Claduègne (42 km²).

Sources potentielles de produits pharmaceutiques

Hôpital Claude Dejeau	344 lits
Elevage	5500 UGB
STEP Villeneuve de Berg	2600 Eqhab
Deux campings	>1000 hab (été)

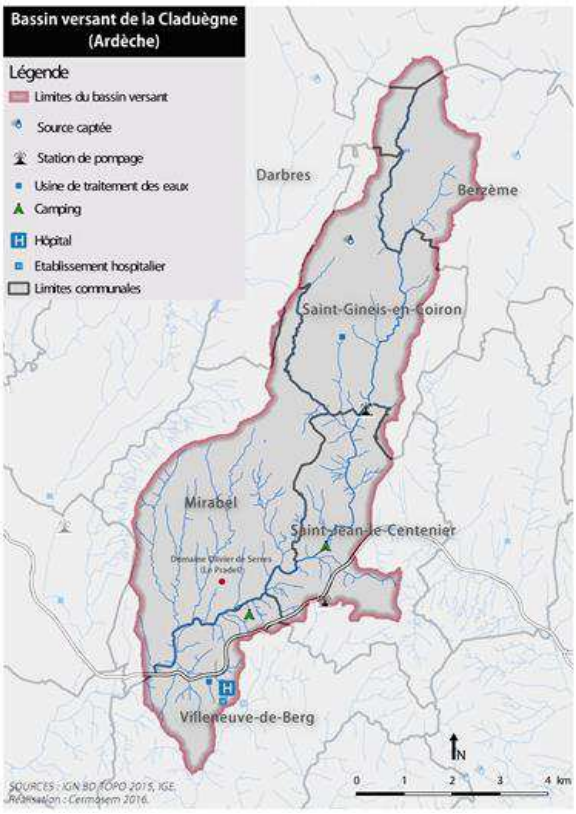
Le bassin est relativement représentatif de la région avec la mixité de zones agricoles (prairies, forêts et vignes) et également de zones de sols dégradés sur marnes (apports sédimentaires importants). L'élevage est bien présent sur ces bassins : élevage bovin extensif sur les prairies du plateau du Coiron, élevages porcin, caprin et avicole sur les coteaux marno-calcaires. Les principaux types d'occupation des terres sont les pâturages, les vignes et les forêts de feuillus le long des vallées incisées.

Objectifs du projet :

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

1/ à identifier précisément les sources, par un travail d'enquêtes, afin de déterminer l'origine des contaminants pharmaceutiques sur le site d'étude et de dresser une liste de molécules « cibles », pour, enfin, tenter de représenter spatio-temporellement ces émissions de contaminants (vulnérabilité des terrains).

2/ à évaluer les transferts réactifs de ces polluants émergents dans les sols et eaux de surface d'un bassin versant de méso-échelle (42km²) sujet à divers types d'occupation des sols et donc diverses sources de contamination.



Localisation des sources ponctuelles potentielles de contaminants de type pharmaceutique dans le BV de la Claduègne (hôpital, habitations, camping, station d'épuration). Source : Données IGN)

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

La démarche utilisée est principalement une démarche de terrain (transposable à d'autres BV) visant à identifier les principales sources de polluants émergents, de type antibiotiques notamment, à l'échelle d'un bassin versant présentant des types d'occupations des sols et des niveaux d'anthropisation variables. Pour cela nous avons mené des campagnes d'échantillonnage des sols et des eaux de surface à différents points stratégiques du bassin à des périodes spécifiques correspondant au risque maximum attendu pour les différents types d'émissions ponctuelles ou diffuses et en lien avec le cycle hydrologique très intermittent (orages de fin d'été) spécifique de ce type de bassins hydrologiques assez répandus en France.

En complément des mesures hydrologiques qui ont été menées très régulièrement dans le cadre du service national d'observation OHMCV, un suivi géochimique des eaux de surface a été initié pour tenter de caractériser l'origine et les chemins de l'eau s'écoulant à l'exutoire de la Claduègne. Des échantillonnages de sols ont également été effectués selon une stratégie d'échantillonnage combinant la géologie, la pédologie et l'occupation des sols afin de caractériser leurs propriétés physico-chimiques et quantifier les niveaux de pollution aux antibiotiques.

2.1 Suivis hydrologiques

Deux stations hydrométriques présentant des contrôles hydrauliques naturels sont situées sur les cours d'eau du Gazel et de la Claduègne, seul cours d'eau permanent du bassin car soutenu par une source sous-basaltique

importante du Coiron (BRGM). La station de la Claduègne est localisée au niveau d'un pont afin de faciliter l'accès et les manipulations lors des crues ; elle a été installée en octobre 2011. Le niveau d'eau est mesuré au moyen d'un radar. La station Gazel a été installée en avril 2011. Le niveau d'eau est mesuré à l'aide d'une sonde de pression. Les variables de base fournies par ces deux stations sont le niveau d'eau et le débit obtenu par l'intermédiaire de courbes de tarage hauteur-débit. La fréquence de mesure est respectivement de 2 min et 10 min pour les stations de Gazel et Claduègne. Un effort important a été consacré à l'établissement des courbes de tarage au cours de la période 2012-2014. De nombreuses campagnes d'alerte en crue ont été menées pour effectuer des mesures de débit à hautes eaux, ce qui est assez rare dans ce type de bassin versant. Les mesures de débit ainsi que leurs incertitudes estimées à un niveau de confiance de 95 % ont été présentées par Nord et al (2017). Différentes variables physico-chimiques des eaux de surface sont aussi mesurées en continu au niveau des deux stations : température, conductivité et turbidité. Des échantillonneurs séquentiels, déclenchés par la station d'acquisition, prélèvent des échantillons d'eau et de matière en suspension lorsque les valeurs seuils du niveau et de turbidité sont dépassées. Des mesures de concentration en matière solide (g/L +/-15%) sont effectuées par pesée séchage (Navratil et al. 2011).

2.2 Echantillonnage des eaux de surface

Sur la base de l'analyse des données d'occupation des sols ainsi que de la localisation de sources ponctuelles connues de produits pharmaceutiques (rejets de stations d'épuration domestique - STEP, camping, hôpital, zones agricoles) nous avons développé une stratégie d'échantillonnage prenant en compte les niveaux annuels des cours d'eau. L'échantillonnage des eaux de surface a été mené sur les points détaillés sur la Figure 1 en amont et en aval des zones de rejets ponctuels ainsi qu'à l'exutoire du BV :

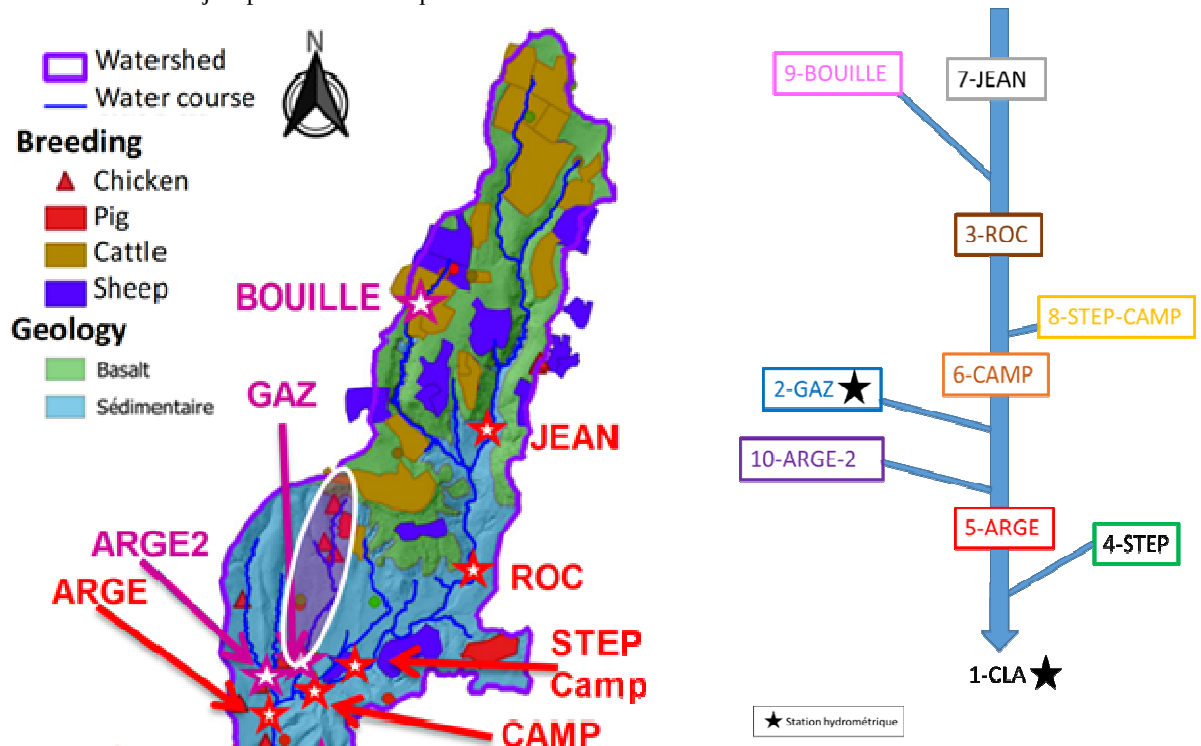


Figure 1 : Localisation des sites de prélèvement d'eaux de surface sur le site d'étude de la Claduègne (Ardèche). Les échantillons ont été respectivement prélevés (étoiles) soit directement dans le cours d'eau de la Claduègne (JEAN, ROC, CAMP, ARGE), soit dans des affluents (BOUILLE, STEP-CAMP, GAZ, ARGE-2, STEP)

2.3 Stratégie d'échantillonnage des eaux pour le suivi des contaminants organiques

L'évaluation de la présence de contaminants organiques anthropiques (antibiotiques et autres contaminants agricoles -pesticides- ou urbains -médicaments-) en rivière s'est appuyée sur :

- la mise en œuvre d'un suivi spatial (10 sites répartis sur l'ensemble du bassin, Figure 1) et temporel (4 campagnes BV1-4 de 2 semaines chacune réparties sur les différentes saisons), avec des prélèvements ponctuels d'eau en début et fin de campagne lorsque le cours d'eau n'était pas à sec, et un déploiement d'Echantillonneurs Intégratifs Passifs (EIP : POCIS – Polar Organic Chemical Integrative Sampler (Morin, 2013) ou TSP – Tige Silicone Polaire (Martin et al., 2016a) suivant les sites et les contaminants ciblés) pour obtenir une concentration en contaminants intégrée sur la période d'exposition des outils (Figures 2 et 3, Tableau 1) ;
- un suivi fin pendant 2 crues (CR1 et CR2) avec des prélèvements ponctuels d'eau à l'aide de préleveurs automatisés asservis au débit à l'aval de la Claduègne (site CLA, Annexe 1) et sur son affluent le Gazel (GAZ). Quelques échantillons d'eau représentatifs ont été sélectionnés pour chaque crue afin de mieux évaluer le transfert des contaminants au cours de ces deux types d'évènements.

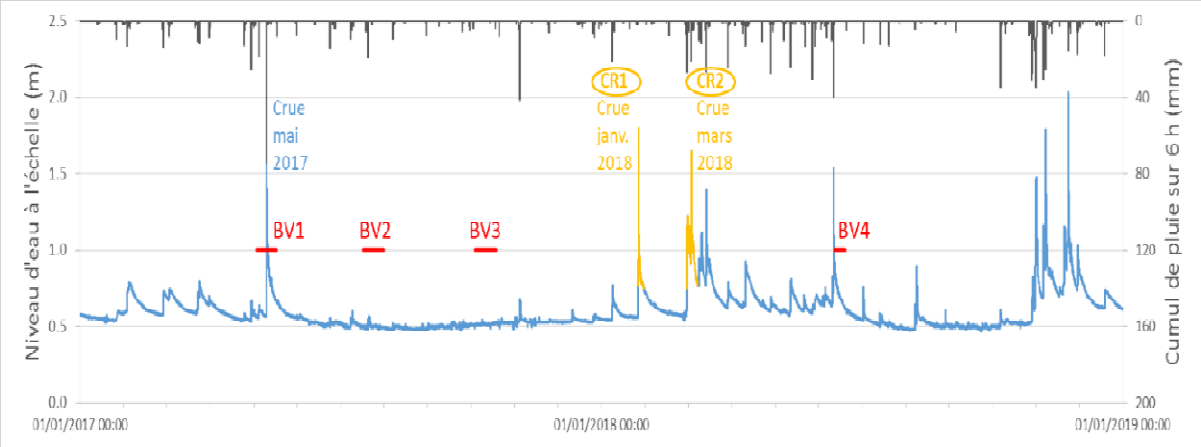


Figure 2 : Positionnement des différentes campagnes de prélèvements (BV1 à BV4 et CR1 et CR2) sur l'hydrogramme (site CLA) de toute la période de suivi du bassin versant. Les périodes où des échantillonnages pour analyse des pharmaceutiques ont été réalisées sont indiquées en rouge et jaune.

Les échantillonneurs passifs POCIS sont achetés chez Exposmeter (http://www.exposmeter.com/) et les TSP sont fabriquées au laboratoire LAMA d'Irstea selon le protocole de synthèse et de prétraitement décrit dans Martin (2016b). Les outils sont déployés dans le cours d'eau à chaque site pendant toute la période d'exposition dans des cages pour les protéger des débris transportés en cas de crue (Annexe 2). Les prélèvements d'eau ponctuels ou automatisés sont réalisés en flacon en verre. Tous les échantillons collectés sur le terrain (EIP et eaux) sont conservés en glacière réfrigérée et rapportés au laboratoire d'Irstea Lyon dans les 24h.

2.4 Stratégie d'échantillonnage des sols

En plus de certains sols déjà prélevés en 2016, deux campagnes d'échantillonnage des sols ont été réalisées à l'échelle de tout le bassin versant de 43 km² dans le but d'évaluer la variabilité de leurs compositions et leurs propriétés de fixation des contaminants pharmaceutiques. La stratégie d'échantillonnage des 46 sols s'est basée sur une combinaison entre la carte d'usage des sols et la carte pédologique (Figure 3).

Quinze sols (7 sur la zone basaltique et 8 sur séries carbonatées sédimentaires) ont fait l'objet d'analyses complètes (pH, C_{org}, N_{tot}, texture, P_{tot}, spectrométrie de réflectance dans le visible, spectrométrie de fluorescence aux rayons X) de manière à mettre en relation ces propriétés avec les propriétés de sorption de l'antibiotique modèle retenu, le sulfaméthoxazole, SMX, mesurées en batch au laboratoire (K_D) (Hirigoyen 2017).

Pour les 31 autres sols, seules les textures et les mesures spectrométriques sont disponibles, l'objectif étant à terme d'utiliser ces co-variables pour spatialiser les capacités des sols à retenir des antibiotiques.

Tableau 1 : Synthèse des campagnes et prélèvements d'eau et déploiement d'échantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants organiques

Campagnes et périodes	BV1	BV2	BV3	BV4	CR1	CR2
	mai-17	juillet-17	octobre-17	juin-18	jan-18	mars-18
Etat hydrologique Conditions hydro.	Moyennes eaux et hautes eaux	Basses eaux	Basses eaux	Moyennes eaux	Hautes eaux : crue	Hautes eaux : crue
CLA	2 eaux 1 POCIS 1 TSP	2 eaux 1 POCIS	2 eaux 1 POCIS	1 eau 1 TSP	3 eaux	5 eaux
STEP	2 eaux 1 POCIS 1 TSP	2 eaux 1 POCIS	1 eau			
ARGE	2 eaux 1 POCIS 1 TSP	2 eaux 1 POCIS	2 eaux 1 POCIS			
CAMP	2 eaux	2 eaux	1 eau	1 eau 1 TSP		
GAZ	2 eaux 1 POCIS 1 TSP	1 eau		1 eau 1 TSP	4 eaux	3 eaux
ROC	2 eaux	2 eaux 1 POCIS	1 eau			
JEAN	2 eaux	2 eaux 1 POCIS	1 eau			
STEP_CAMP			1 eau			
BOUILLE				1 eau 1 TSP		
ARGE-2				1 eau 1 TSP		

Les principales propriétés des 15 sols sélectionnés sont synthétisées dans le Tableau 2 et certaines peuvent être visualisées en ANNEXE 3.

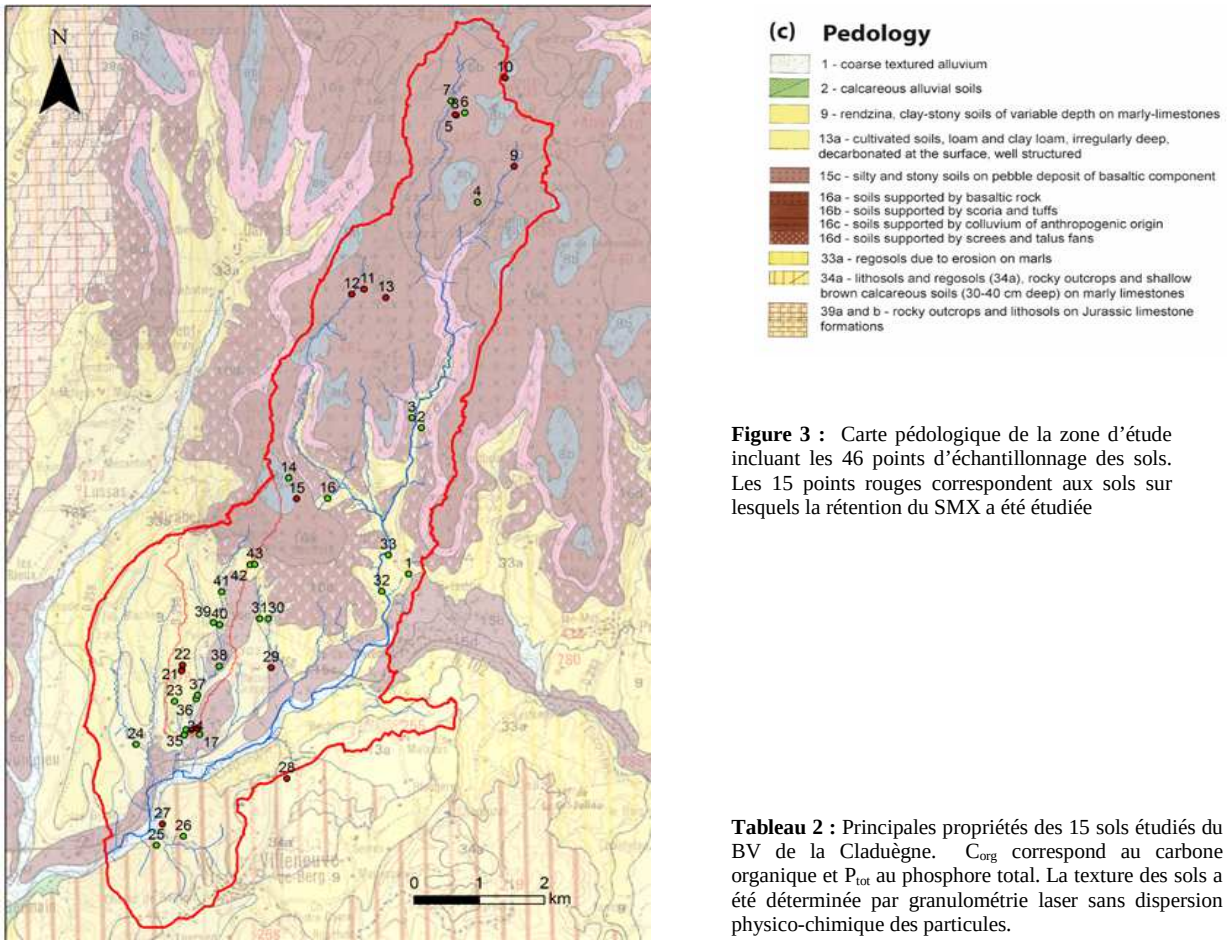


Figure 3 : Carte pédologique de la zone d'étude incluant les 46 points d'échantillonnage des sols. Les 15 points rouges correspondent aux sols sur lesquels la rétention du SMX a été étudiée

Tableau 2 : Principales propriétés des 15 sols étudiés du BV de la Claduègne. C_{org} correspond au carbone organique et P_{tot} au phosphore total. La texture des sols a été déterminée par granulométrie laser sans dispersion physico-chimique des particules.

Sol N°	*pH (-)*	*Corg. (g kg^{-1})*	*C/N (-)*	*Ptot. (g kg^{-1})*	*Argile (%)*	*Limon (%)*	*Sable (%)*	*Kd SMX (L kg^{-1})*	*K_{oc} SMX (L kg^{-1})*
Sols basaltiques		37,6	10,1	1,5	6,8	72,9	20,2	15,6	416
[illegible]	[illegible]	29,6	10,4	1,0	4,9	64,2	30,9	18,7	633
10	5,7	8,4	12,4	0,9	5,8	53,1	41,1	5,29	627
11	5,8	75,4	12,7	2,4	3,8	55,8	40,4	55,1	731
12	6,3	23,7	10,3	1,7	10,2	70,8	19,0	20,8	878
13	5,4	19,4	10,8	3,1	6,4	65,5	28,1	11,0	567
15	6,3	22,8	11,0	2,6	5,2	65,5	29,2	10,0	436
18	7,7	13,9	9,2	0,4	12,4	76,5	11,1	0,54	39
19	7.6	23,2	9,4	0,7	11,3	74,5	14,2	5,79	250
Sols sédimentaires		22,1	10,5	0,8	13,0	76,2	10,8	4,93	223
21	7,7	13,1	8,1	0,5	11,5	73,2	15,2	13,5	1031
22	7,6	32,0	11,9	0,4	8,9	69,0	22,1	4,31	135
27	7,6	16,9	11,7	0,6	6,5	68,8	24,7	9,45	559
28	7,5	22,0	9,7	0,9	8,4	66,1	25,6	10,4	472
29	7,7	11,0	9,0	0,6	11,6	71,7	16,7	4,78	435

2.5 Enquêtes : méthode

La méthodologie d'investigation s'est déroulée en 4 phases principales :

2.5.1 Recherche bibliographique

L'analyse de travaux antérieurs, l'étude de l'occupation du sol et les connaissances personnelles en pollution ont permis de déterminer des sources potentielles de pollution chimique dans le bassin versant. De plus, l'étude bibliographique a permis d'établir une première liste de molécules récurrentes, ainsi que leurs quantités associées, dans les effluents hospitaliers, urbains et eaux de surface.

2.5.2 Échantillonnage des acteurs du territoire en deux étapes

Le choix de l'ordre des personnes à enquêter s'est fait suivant la nature potentielle de l'information recherchée sur le terrain, qui alimente et parfait la grille d'entretien durant l'enquête (Figure 4).

- Les acteurs identifiés pour réaliser les entretiens exploratoires

Le cadre non restrictif et la flexibilité qu'apportent les entretiens exploratoires au début d'une enquête, façonnent les connaissances des pratiques « communes » au territoire ainsi que les caractéristiques intrinsèques de chaque population étudiée. Cette prospection exploratoire permet une approche indirecte de la connaissance des pratiques en vigueur sur le territoire, des informations nécessaires à la construction d'un entretien semi-directif et une connaissance des différents acteurs impliqués.

Les institutions et les « experts » du territoire, c'est-à-dire les acteurs ressources de la communauté de Berg-et-Coiron et maires interrogés sur le fonctionnement territorial et l'occupation agricole du sol (5 entretiens), ainsi que les chercheurs du Pradel (6 entretiens) et représentants de la cave coopérative Natura pro (2 entretiens) enquêtés sur les pratiques agricoles et la nature des polluants chimiques et pharmaceutiques, ont été sélectionnés pour leur connaissance du territoire, des fonctionnements institutionnels et des pratiques exercées ainsi que pour leur dimension « non sensible » à l'approche.

S'entretenir avec les acteurs identifiés au début de l'enquête assure une avancée rapide dans l'enquête, permettant de recenser directement les données territoriales (type d'occupation du sol, noms des agriculteurs avec leurs caractéristiques, pouvoirs publics et institutions en place sur le territoire, l'histoire du bassin versant...).

	Activité	Secteur d'usage enquêté	Information à extraire	Nombre interrogé
Entretiens exploratoires	Enseignants et chercheurs du Pradel	Agriculture	Produits pharmaceutiques, pesticides, engrais et connaissance des pratiques agricoles	6
	Maires des différentes communes	Agriculture	Connaissance des agriculteurs locaux et du cadastre agricole	4
	Représentants de la Communauté de la commune Berg-et-Coiron	Territoire	Connaissance des agriculteurs locaux, du territoire et des différentes institutions	1
	Représentants de la coopérative "Natura Pro"	Viticulture et élevage	Pratiques et pesticides	2
Entretiens transitions	Vétérinaires	Élevage	Produits pharmaceutiques et pratiques	5
Entretiens principaux	Éleveurs	Élevage	Pratiques, produits pharmaceutiques et pesticides	8
	Viticulteurs	Viticulture	Pratiques et pesticides	4
	Pharmacienne Hôpital	Médecine humaine	Pratiques et produits pharmaceutiques	1
	Médecin coordinateur Maison de retraite	Médecine humaine	Pratiques et produits pharmaceutiques	1
	Agents d'entretien des STEP	Territoire	Fonctionnement épuration	3
	Camping	Tourisme	Fonctionnement épuration	1

Figure 4 : Récapitulatif des enquêtes et entretiens réalisés auprès de différentes catégories d'acteurs locaux

- Les acteurs identifiés pour la réalisation des entretiens principaux

L'entretien principal est l'outil de collecte de données brutes, quantitatives et qualitatives, permettantde répondre à une hypothèse de départ via des informateurs locaux ici plus « sensibles » à la question de la pollution. Cet entretien, se veut plus « directif » pour une collecte d'informations plus ciblées, concernant le secteur d'activité agricole et tertiaire. La nature « sensible » des agriculteurs ou autres acteurs locaux se traduit ici par leur disposition à accorder une entrevue en raison de la controverse qu'évoque ce type d'étude. Ces acteurs « sensibles », plus difficiles à aborder, nécessitent un dispositif d'action adapté à la collecte de données des polluants recherchés.

2.5.3 Construction de grilles d'entretiens adaptées

La méthodologie de construction des grilles d'entretiens adaptées est présentée en détail en Annexe 4. Elle s'est basée sur une étude qualitative des acteurs, autrement dit, un travail de production de données qualitatives des aspects techniques des pratiques du territoire (Charmillot et Dayer, 2007) et de leur comportement géographique, le but étant d'identifier et caractériser les pratiques récurrentes afin d'en appréhender la logique et d'évaluer l'organisation spatiale et temporelle.

2.5.4 Traitement des résultats d'enquêtes

-Traitement quantitatif des données recueillies

Les critères de sélection des molécules ont été élaborés d'après la récurrence des molécules prioritaires de la littérature, combinée avec la consommation des produits et de leurs usages.

Concernant les pratiques agricoles, une liste de molécules prioritaires basée sur la littérature a été validée par les vétérinaires sollicités, mettant en avant les différentes classes pharmaceutiques utilisées, les différentes molécules et leur degré de prescription. Un indicateur de fiabilité des quantités utilisées est déduit à partir de l'indicateur « degré de prescription » sur une échelle de 0 à 3 estimée par les vétérinaires, et se basant sur la récurrence des molécules citées dans le discours.

Indice de fiabilité = Somme des molécules évoquées par les vétérinaires

Une valeur élevée de cet indice permet de corroborer l'utilisation d'une molécule par les vétérinaires.

-Traitement qualitatif de la recherche des données recueillies

La partie qualitative a été traitée sous forme d'un résumé et d'une frise synchronique actuelle représentant les pratiques récurrentes de ces dernières années qui se dégagent des enquêtes.

Deux travaux de représentations spatiales ont ainsi été réalisés : le 1er vise à représenter l'occupation du sol agricole en fonction des pratiques actuelles et le 2nd est une démarche exploratoire et prototype visant à spatialiser l'utilisation d'une molécule jugée critique sur un territoire donné.

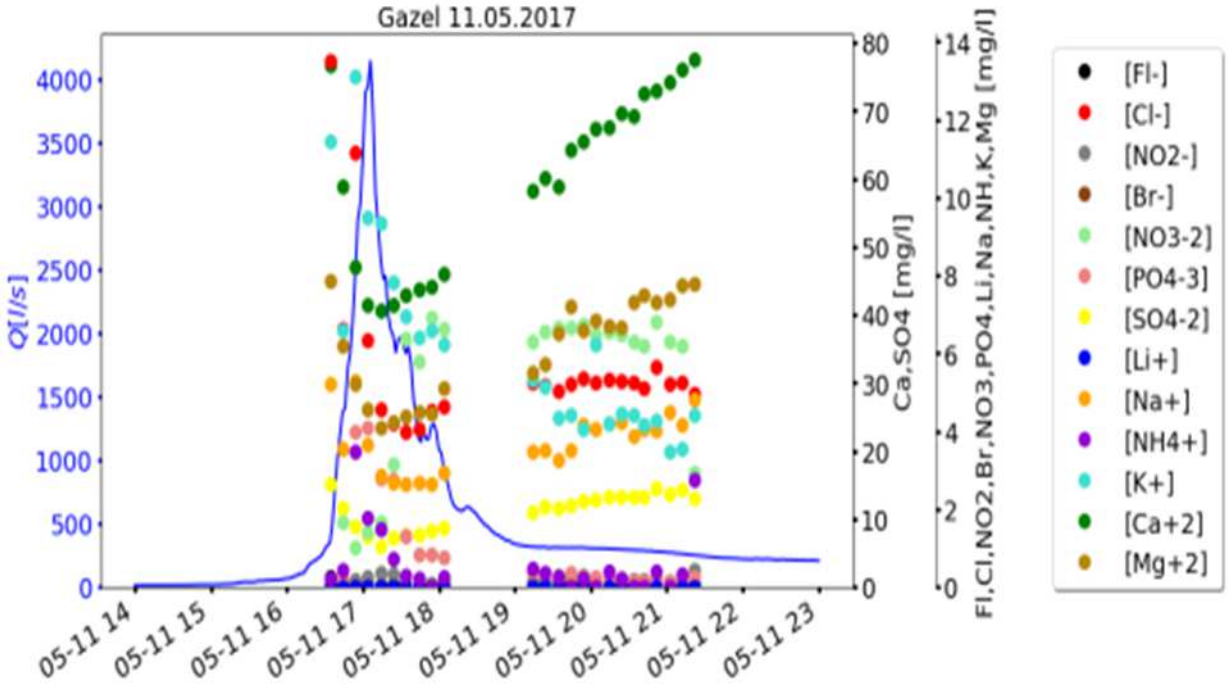
3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Fonctionnement hydrochimique du bassin versant :

3.1.1. Evolution des ions majeurs et de la conductivité électrique

La Figures 5 montre l'évolution des ions majeurs enregistrée pendant la crue d'exemple du 03/04/2016 à l'exutoire de la Claduègne (station CLA). En phase de crue on constate une diminution générale des concentrations des majeurs les plus concentrés (dit dominants : Ca^{++}, Mg^{++}, Cl^{-}). Les minimas des dominants sont décalés par rapport au pic du débit mesuré, le retard ainsi exprimé est de l'ordre de l'heure. Or, certains ions majeurs ne suivent pas cette tendance. En particulier, la concentration de l'ion nitrate semble généralement augmenter puis se stabiliser. Une augmentation initiale nette, ou au moins relative par rapport aux ions dominants est observée pour presque toutes les crues enregistrées de la Claduègne (Annexe 5, toutes Figures de crues sauf f2), et du Gazel (Annexe 6, toutes Figures sauf b1) et e). Dans quelques rares cas (Annexe 5 f2) et Annexe 6, b1) et e), l'ion nitrate suit la courbe de dilution des dominants (généralement après une longue période de hautes eaux de plusieurs jours (en exemple Annexe 5, Figure f2) : Débit ~5 m^3/s pendant 2.5 jours).

La conductivité électrique (CE) qui représente une mesure de la charge totale des ions dans l'eau, suit généralement la tendance des ions dominants. Lors des grandes crues la CE diminue en effet avec les dominants comme attendu (Annexe 5, Figure g). Inversement, au passage de petites crues qui ne dépassent pas un débit de 4 m^3/s la conductivité augmente.



De façon générale, ces analyses des ions majeurs ainsi que les séries temporelles suggèrent que des eaux fortement minéralisées alimentent la rivière en phase de crue. Lors de petites crues, l'absence de dilution observée (i.e. par de l'eau de pluie moins minéralisée) laisse penser que les débits sont assurés quasiment exclusivement pas des eaux souterraines activées par les précipitations et qui ont globalement un niveau de minéralisation important. Lors de fortes crues, les grandes masses d'eaux de ruissellement de surface faiblement minéralisées ont comme effet une dilution générale des eaux dans la rivière. Il est en revanche intéressant de noter que pour les deux bassins versants le pic de dilution n'arrive que quelques heures après le pic de débit pour

la Claduègne (quelques minutes pour le Gazel), ce qui laisse supposer que les eaux souterraines contribuent aux écoulements dès la phase de montée de crue, la contribution maximale du ruissellement de surface semblant arriver après cette phase d'augmentation des débits.

3.2 Enquêtes : Origine des contaminants pharmaceutiques et vulnérabilité

L'analyse a prioritairement concerné les émetteurs potentiellement importants du bassin versant : les infrastructures médicinales (hôpital, maison de retraite), les stations d'épuration domestique (STEP et STEP de camping) et l'agriculture (élevage et viticulture). La Figure 6 résume les différentes sources de pollution du bassin versant (agricoles ou urbaines), les processus de diffusion (types de rejets, épandages, etc.) et leurs transports jusqu'aux eaux de surface.

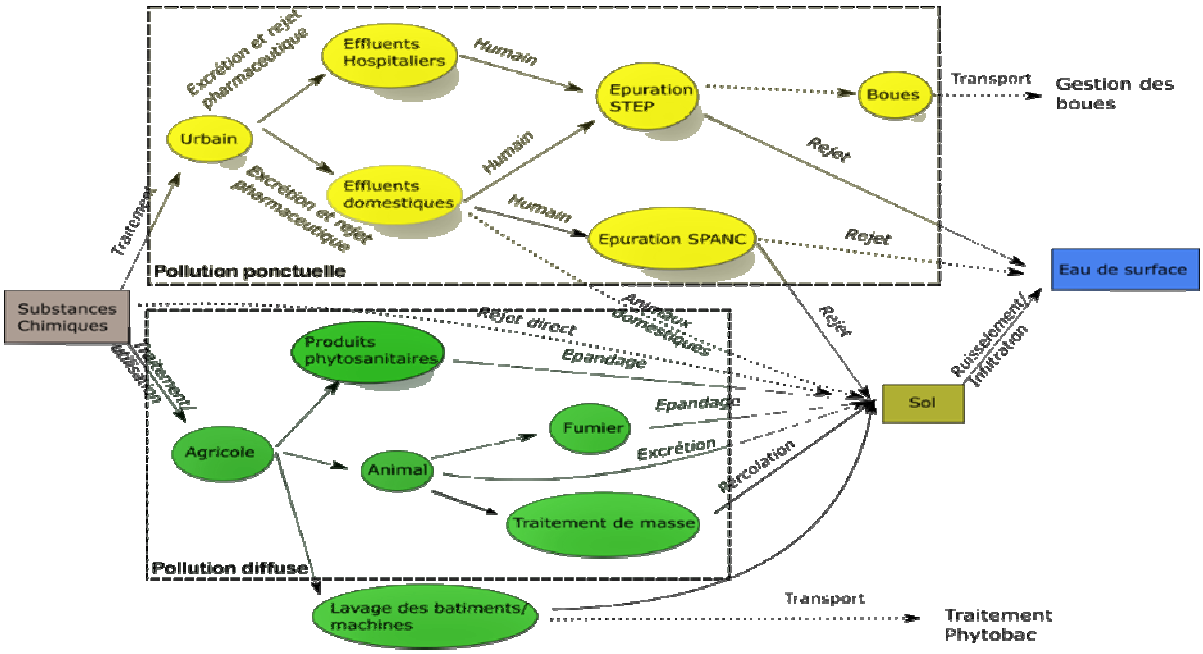


Figure 6 : Schéma des sources et modes de transfert des polluants dans les eaux de surface du bassin versant de la Claduègne en Ardèche.

La Figure 7 résume les pratiques agricoles et urbaines du bassin versant sur une année. Les infrastructures urbaines et touristiques ont une périodicité simple sur l'année, fonctionnant l'intégralité de l'année pour celles médicinales ou seulement l'été pour le camping des Pommiers (plus grand d'Europe). Les pratiques agricoles sont beaucoup plus discontinues et fragmentées.

Les résultats des entretiens des exploitations d'élevage, sont présentés en Annexe 7.

Molécules vétérinaires prioritaires

Les enquêtes auprès des vétérinaires ont permis de constituer une liste des différentes molécules utilisées en élevage et leur degré de prescription. Le taux de prescription de chaque molécule est appuyé par l'indice « récurrence de molécules » évoqué par les vétérinaires (nombre de vétérinaires utilisant une molécule) venant appuyer la véracité de l'indice degré de prescription afin de déceler une tendance chez les vétérinaires à l'utilisation d'une molécule. En considérant la classe antibiotique, la famille d'antibiotique qui semble être la plus utilisée est la pénicilline avec le plus large panel de molécules prescrites et une forte utilisation

d'amoxicilline, de benzylpenicilline et de dihydrostreptomycine. Les autres molécules à fort usage sont la streptomycine, la triméthropine, la colistine, la sulfadimethoxine, l'oxytetracycline et la terramycine.

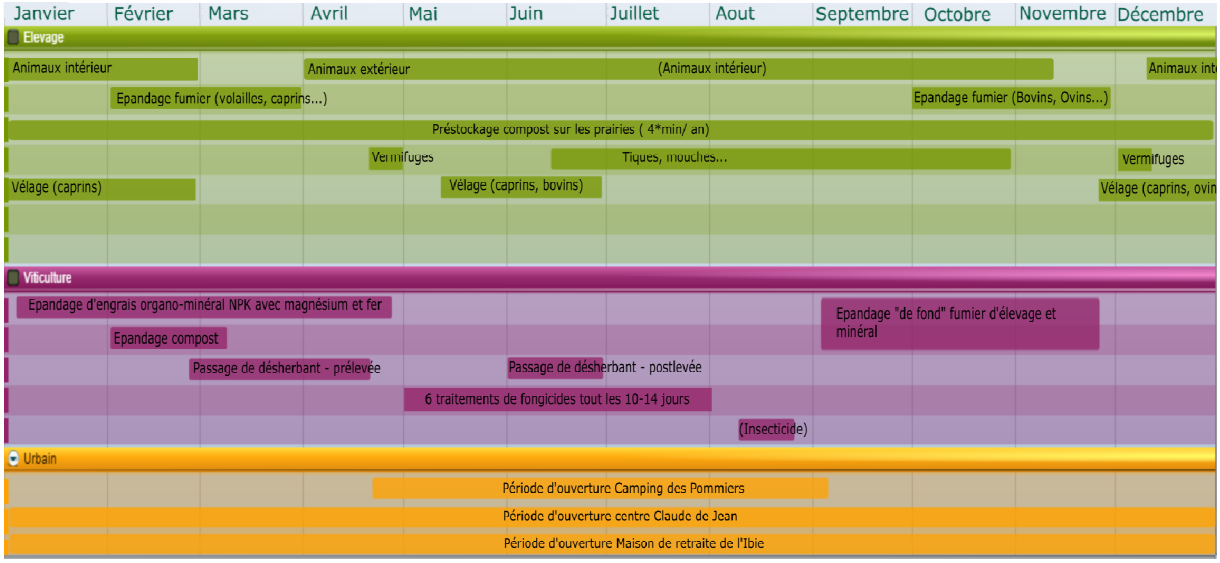


Figure 7 : Frise synchronique (2017) des pratiques agricoles et urbaines sur le bassin versant de la Claduègne construite à partir des enquêtes auprès des éleveurs et vétérinaires.

Les antiparasitaires représentent une autre part importante de classe pharmaceutique en médecine vétérinaire. Les molécules qui se dégagent en termes de prescriptions sont l'albendazole, le benzimidazol, le decoquinate, la sulfadimérazine et la sulfadiméthoxine, chacune pouvant être une source de pollution pour les sols et les eaux de surface.

Suite aux deux classes les plus utilisées (antiparasitaires et antibiotiques), le couple anti-inflammatoires-antalgiques présente les molécules acides tolfénamique, flunixine et meloxicame à forte utilisation, suivi de la classe antiseptique (bétadines et iode) et hormonale (prostaglandines et clopostenol) à utilisation plus modérée.

Malgré les limites de l'échantillon, des pratiques et des fonctions vétérinaires différentes, nous pouvons tout de même déceler une certaine cohérence dans les degrés de prescription témoignés par les vétérinaires.

En 2008, l'AFSSA (Agence française de sécurité sanitaire des aliments) a établi une liste nationale de 23 molécules prioritaires à rechercher dans les eaux de surface d'origine vétérinaire. La concordance des molécules à rechercher sur le site d'étude avec la liste procurée par AFSSA est faible. Au total, seulement 5 molécules sur 23 (dont 4 antibiotiques et 1 antiparasitaires) correspondent avec les résultats de l'enquête (en prenant en compte les taux élevés de prescriptions, soit les molécules citées ci-dessus). Cette différence est liée à une certaine obsolescence de la liste AFSSA (2008). Le décret de 2016 a en effet restreint l'utilisation des deux produits critiques enrofloxacine et marbofloxacine.

Cette disparité peut également provenir d'une spécificité territoriale, c'est-à-dire d'autres molécules non utilisées par les vétérinaires enquêtés (entre autres l'ampronium, ciblant la volaille qui traite des coccidioses intestinales, la diclanyl, qui aide à lutter contre les myiases atteignant les agneaux, l'altrénogest, une hormone, et le parconazole, un antiparasitaire).

Tableau 3 : Liste de molécules récurrentes à l'EHPAD les Terrasses de l'Ibie (2017)

Composés pharmaceutiques	Molécules	Niveau prescription (0 à 5)
Antibiotiques	Sulfaméthoxazole	1
	Triméthoprime	1
	Oflaxacine	2
	Norfloxacine	2
	Ciprofloxacine	1
	Doxycycline	1
	Lincomycine	1
	Norfloxacine	2
	Pénicilline	2
	Oxytétracycline	1
	Amoxicilline	5
	Clarithromycine	1
Analgésiques et anti-inflammatoires	Kétoprofène	1
	Diclofénac	1
	Ibuprofène	4
	Codéine	1
	Naproxène	1
	Paracétamol	5
	Acide salicylique	1
Bêta bloquant	Aténol	2
	Propranolol	1
	Carbamazépine	1
	Aténolol	3
	Métroprolol	2
	Propranolol	1
Antihypertensives	Diltiazem	2
Régulateur de lipides	Gemfibrozil	1
Antihistamines	Ranitidine	1
diurétique	Furosémide	4
Antiparkinsoniens	Chlorhydrate de bipéridène, Lévodopa, Chlorhydrate de bensérazide, Sulpiride	3

Les résultats des entretiens avec les viticulteurs sont présentés en Annexe 8. Les résultats des investigations sur l'urbain et infrastructures médicinales sont présentés en Annexe 9.

Un exemple de résultat est présenté dans le Tableau 3 ou sont listées les principales molécules utilisées dans la maison de retraite EPAHD de lIbie.

Le paracétamol et l'antibiotique amoxicilline sont, selon le médecin coordinateur, les deux molécules les plus consommées. Le furosémide et l'ibuprofène viennent en deuxième position, suivis par les molécules antiparkinsoniennes (dont la différenciation entre molécules n'a pas pu être faite) et l'aténolol

Notons que l'amoxicilline est la seule molécule commune aux secteurs médecine vétérinaire (élevage) et humaine (hôpital et maison de retraite), et vient se placer en tête des utilisations dans les 3 cas.

Infrastructures urbaines (STEPs et campings)

Le camping est ouvert de fin avril à début septembre et double la population de Villeneuve de Berg en été Cette affluence estivale peut potentiellement faire doubler la consommation urbaine de produits pharmaceutiques et cosmétiques, et être ainsi une source de produits anti-UV relâchés directement dans la Claduègne.

Le rayon d'action de la STEP de Villeneuve de Berg comprend 90 % du village, et 10 % de la commune procède en épuration autonome (incluant le camping des Pommiers). La maison de retraite de l'Ibie est ainsi connectée au réseau d'épuration communale.

En termes de traitement des eaux usées, seul un dégrilleur est présent en sortie de l'hôpital et est ensuite relié directement au « tout-à-l'égout ». Le camping des Arches, ainsi que le village de Saint-Jean-de-Centenier et le hameau de Loubarès, sont reliés à l'assainissement collectif de la station d'épuration communale, celle-ci se déversant dans le bassin versant de l'Ecoutay, à l'extérieur du territoire étudié.

D'après les vétérinaires, les animaux domestiques (chiens et chats) sont de nos jours une importante source de produits antibiotiques à prendre en considération, aucune règlementation n'étant en vigueur pour réguler les prescriptions pharmaceutiques pour la filière domestique. Ces sources n'ont pas été considérées dans le présent projet.

Prospectives post-exploratoires

Traitements statistiques

Dans une optique de perfectionnement de la méthode de travail et de transférabilité à d'autres territoires ruraux, quelques pistes peuvent être approfondies.

Via les molécules citées par les vétérinaires, une liste des produits pharmaceutiques utilisés en élevage est en cours de réalisation afin de questionner les éleveurs sur les produits précis employés. Le même processus est en cours avec les viticulteurs. Le but étant qu'ils repèrent les produits familiers dans une liste, afin de déterminer un taux d'utilisation de chacun.

Les entretiens menés dans cette étude peuvent servir de base à l'élaboration de questionnaires destinés aux agriculteurs et vétérinaires d'Ardèche afin d'extrapoler spatialement l'échantillon et traiter les résultats avec une plus grande acuité (mise en place d'indices qualitatifs concernant les types de maladies récurrentes en élevage, de coefficient de variation des degrés de prescriptions vétérinaires afin de comparer la variabilité entre les échantillons...). Le questionnaire (comprenant une liste des produits à cocher) offrirait par exemple la possibilité de calculer la variabilité entre les catégories de médicaments (en travaillant sur la quantité de médicaments cochée dans les questionnaires), de déterminer les modalités d'utilisation des produits

pharmaceutiques (ex. : âge d'administration des animaux) afin de mettre en évidence des pratiques différenciées (ex. : différences d'utilisation entre les espèces). Ce travail « post-exploratoire » pourrait permettre d'affiner les résultats locaux et d'archiver les produits fréquemment utilisés dans les cas d'études semblables.

Cependant, avec un échantillon plus important de vétérinaires, des traitements statistiques plus pertinents auraient pu être conduits sur le degré de prescription de molécules.

Dans l'exemple de travail ci-dessus, le calcul de la moyenne du degré de prescriptions a été réalisé à partir de données extrapolées. Sous condition de résultats fiables, ceci offre la possibilité d'une analyse statistique plus poussée et donc la production de résultats plus représentatifs du site d'étude. Une transférabilité de ces traitements à d'autres territoires ruraux similaires en termes de pratiques et d'usages à l'Ardèche (cas de la Drôme) semble tout à fait réalisable.

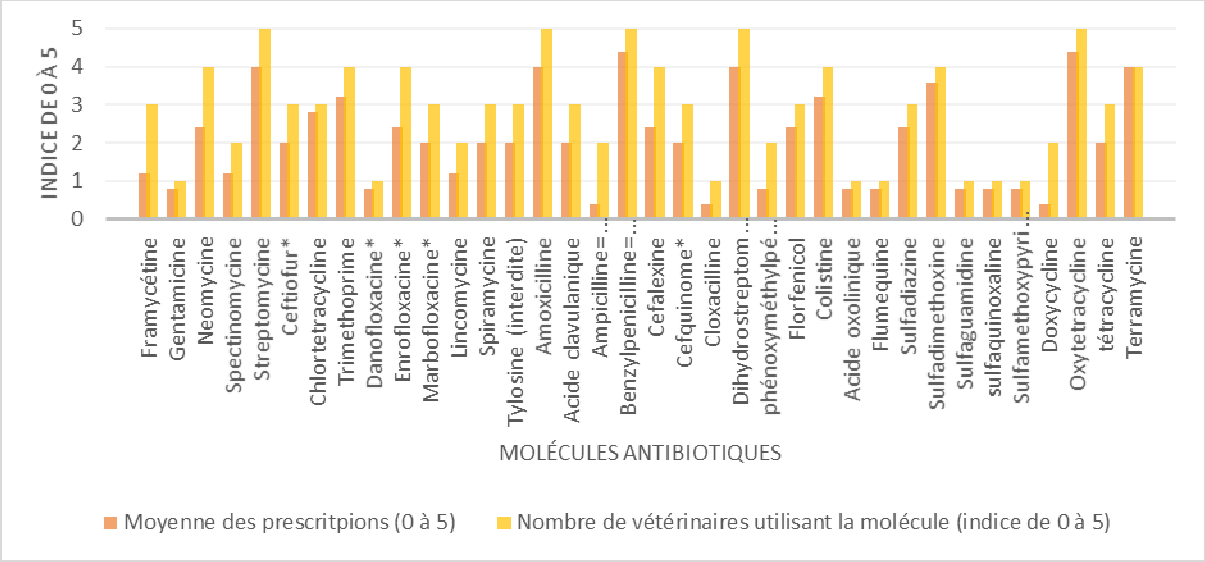


Figure 8 : Estimation de l'utilisation moyenne d'antibiotiques vétérinaires dans le BV de la Claduègne. Cette figure a été réalisée à partir d'une extrapolation des résultats des entretiens conduits auprès des vétérinaires et n'est donc pas significative

Cartographie de l'utilisation des produits chimiques dans un BV rural

Méthodologie

1/ Digitalisation grâce aux résultats des entretiens :

- du type de pratiques agricoles et du nombre d'animaux par exploitation
- des exploitations viticoles (détection aérienne)

2/ Sélection d'une molécule jugée critique via les résultats de l'échantillonnage : l'Ivermectine

3/ Mise en place de l'indice créé :

$$\textit{Indice de criticité d'utilisation de polluants} = \frac{\textit{dose} * \textit{nombre de traitements par animal} * \textit{total du poids vif du cheptel traité}}{\textit{Superficie de l'exploitation}}$$

Avec :

- Dose (mg/poids vif traité) : voir posologie du RCP (Résumé Caractéristique du Produit)

source : http://www.ircp.anmv.anses.fr/)

- Superficie de l'exploitation (Hectare) : Traitement cartographique

- Nombre de traitement/animal : voir posologie du RCP (Résumé Caractéristique du Produit)

source : http://www.ircp.anmv.anses.fr/)

*- Total du poids vif du cheptel (kg) = Nombre de têtes traitées (nombre total du cheptel choisi, dans le cas où toutes les bêtes soient traitées) * poids-type de l'animal (130kg pour les moutons d'après animaux.org, 650kg en moyenne pour une vache allaitante d'Aubrac, 280kg pour un veau d'après « Union Aubrac » Association pour la sélection de la race bovine d'Aubrac et 250kg pour un porc d'après www.aveltis.com).*

Cet indice représente une valeur d'utilisation d'une molécule (de 0 à 5) sur une superficie.

Ce travail cartographique a pour but de représenter spatialement les apports de contaminants dans le sol et leur organisation sur le territoire, pouvant par la suite être utilisé comme outil servant à l'étude du comportement et de la diffusion de chaque molécule dans le sol et eaux de surface.

Cependant, en prenant en compte la connaissance globale des parcelles agricoles et des pratiques de pâturages tournants, une conception cartographique fidèle et figée dans le temps de l'occupation du sol est irréalisable sur certains territoires, ce qui pourrait être limitant pour certaines situations.

De plus, l'approche cartographique envisagée ci-dessus pourrait être couplée avec d'autres facteurs : distance à la rivière, type de sol, vitesse des écoulements, durée de vie des molécules…

Malgré ces limitations, nous avons produit une cartographie test pour une des molécules les plus utilisées sur le bassin versant de la Claduègne : l'Ivermectine (Figure 9).

3.3 Evaluation in situ des sources et niveaux de contamination des micropolluants

3.3.1 Méthodes de préparation des échantillons et d'analyse chromatographiques

3.3.1.1. Préparation des échantillons d'eaux et d'EIP

Préparation des eaux : la filtration des eaux sur filtre de type GF/F (0,7 µm, en fibre de verre, préalablement calcinés à 500°C pendant 1h, puis conservés à l'étuve (52°C) jusqu'à utilisation) est réalisée dès réception des échantillons qui sont ensuite conservés au congélateur ou extraits et analysés dans les 24h. Un volume de 250mL d'échantillon acidifié à pH 5 et dopé avec des traceurs analytiques deutérés est extrait sur phase solide (SPE). Après conditionnement de la cartouche OASIS HLB (Waters, 6 mL, 500 mg), l'échantillon est percolé. Puis, après une étape de rinçage à l'eau ultrapure, la phase HLB est séchée sous azote, et éluée avec 10 mL de méthanol. Les extraits obtenus sont évaporés à sec sous azote, puis le résidu est repris dans un mélange eau/acétonitrile (95/5, v/v).

Préparation des POCIS : les POCIS sont démontés en laboratoire sous hotte pour récupération de la phase HLB. Après séchage de cette phase sous flux d'azote, des traceurs deutérés sont ajoutés, puis la phase est éluée successivement 3 fois avec 10 mL de méthanol, puis 10mL méthanol/dichlorométhane (50/50, v/v), puis 10 mL de dichlorométhane. Les extraits obtenus sont évaporés à sec sous azote, puis le résidu est repris dans un mélange eau/acétonitrile (95/5, v/v) pour analyse chromatographique.

Préparation des TSP : de retour au laboratoire, les tiges sont nettoyées à l'eau ultrapure et conservées au congélateur jusqu'à l'analyse. Les pesticides fixés sur les TSP sont désorbés chimiquement pendant 15 min aux ultrasons avec 200 µL d'un mélange méthanol/acétonitrile (50/50, v/v). Un étalon interne (diuron d6) est ensuite ajouté à l'extrait organique obtenu.

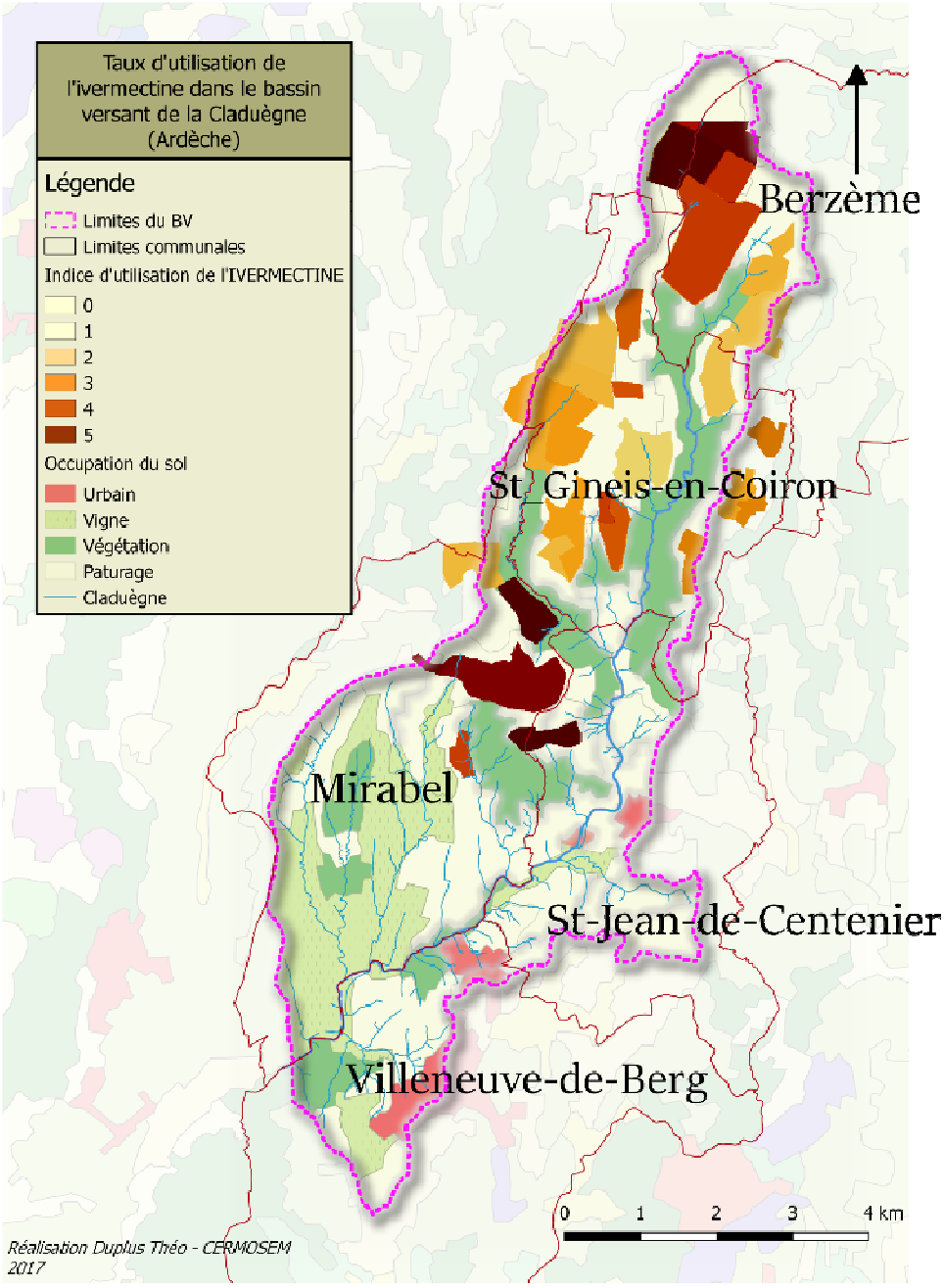


Figure 9 : Cartographie-test de l'utilisation de l'Ivermectine dans le BV de la Claduègne

3.3.1.2. Dosage de pharmaceutiques et pesticides dans les extraits d'eau ou d'EIP

L'analyse est réalisée par chromatographie en phase liquide (UHPLC Acquity H-Class, Waters) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS, TQ-XS, Waters). La séparation chromatographique est effectuée en phase inverse, sur une colonne de type C18 Waters© (2,1 x 100 mm x 1,7 µm). Le gradient d'élution est constitué d'eau et d'acétonitrile, additionnés chacun de 0,1% d'acide formique. L'acquisition MS/MS sur un triple quadripôle est réalisée en ionisation positive et négative.

3.3.2. Les substances étudiées

Différentes familles de contaminants organiques ont été analysées :

3.3.2.1. Les antibiotiques

Il s'agit des substances suivantes : Azithromycine, Ciprofloxacine, Clarithromycine, Clindamycine, Erythromycine, Métronidazole, Norfloxacine, Ofloxacine, Sulfaméthoxazole, Triméthoprime.

3.3.2.2. Les indicateurs de contamination urbaine

Il s'agit des substances suivantes, typiques des rejets de stations d'épuration domestiques :

- Antidépresseurs / Neuroleptiques / Benzodiazépines : Amitriptyline, Fluoxétine, Venlafaxine, Amisulpride, Alprazolam, Diazepam, Nordiazepam, Ozaxépam ;
- Bétabloquants / antihypertenseurs : Acébutolol, Aténolol, Métoprolol, Propranolol, Sotalol, Irbesartan;
- Hypolipémiants / diurétiques / bronchodilatateurs : Bezafibrate, Gemfibrozil, Salbutamol, Théophylline
- Antiépileptiques / anticancéreux : Carbamazépine, Lamotrigine, Cyclophosphamide ;
- Antalgiques / antiinflammatoires : Acide niflumique, Diclofénac, Ketoprofen, Naproxen, Paracétamol
- Pesticides : Atrazine, Dichloroaniline, Diuron, Isoproturon, Simazine, Diméthoate, Imidaclopride, Mecoprop, Pirimicarbe ;
- Métabolites : Acétylsulfaméthoxazole, Atrazine desethyl, Carbamazépine époxyde, Desisopropyl Atrazine, Norfluoxétine ;

3.3.2.3. Les indicateurs de contamination agricole

22 pesticides d'usages divers, pour lesquels les outils TSP ont été calibrés, ont été recherchés :

- Herbicides : Acétochlore, Atrazine, Chlortoluron, Diflufenicanil, Diuron, Isoproturon, Linuron, Métolachlore, Norflurazon, Simazine et Dichloroaniline, DCPMU (métabolites) ;
- Fongicides : Azoxystrobine, Boscalide, Carbendazime, Diméthomorphe, Procymidone, Spiroxamine, Tébuconazole ;
- Insecticides : Chlorfenvinphos, Chlorpyriphos Ethyl, Chlorpyriphos Methyl.

3.3.3. Niveaux de contamination et fréquences de quantification des antibiotiques

Les gammes de concentration (ng/L) et fréquences de quantification (%) mesurées dans les échantillons ponctuels d'eaux pour les 10 antibiotiques dans le BV de la Claduègne sont reportées dans le Tableau 4. Ces résultats sont issus des campagnes BV2, BV3 et BV4. Tous les antibiotiques recherchés ont été retrouvés au moins une fois.

Le site le plus contaminé est celui de la station d'épuration (3 échantillons analysés), avec toutes les molécules quantifiées aux concentrations les plus élevées, généralement supérieures à 10 ng/L (sauf pour Erythromycine et Metronidazole), voire supérieures à 100 ng/L pour Clindamycine, Ofloxacine et Sulfamethoxazole. Mais, mis à part ce site de la station d'épuration, la contamination par les antibiotiques est globalement faible (<10 ng/L, sauf Clindamydine et Sulfamethoxazole sur le site 8-STEP-CAMP à l'aval du camping (1 seul prélèvement) ; et Azythromycine sur le site 1-CLA).

Le site le moins contaminé est celui de la Bouille (mais 1 seul échantillon analysé), avec seulement 2 molécules quantifiées à des concentrations de l'ordre du ng/L ou inférieures (Erythromycine à 3,3 ng/L et Metronidazole à

0,04 ng/L). Quelques molécules telles que l'Erythromycine semblent avoir des niveaux de concentrations légèrement plus élevés hors de l'influence de la station d'épuration, et pourraient donc marquer des rejets diffus. Les antibiotiques les plus fréquemment quantifiés sont Clarithromycine, Metronidazole, Ofloxacine et Sulfamethoxazole. A noter que le Metronidazole est quantifié au moins 1 fois sur tous les sites.

Tableau 4 : Gamme de concentration (ng/L) et fréquence de quantification (%) pour les 10 antibiotiques dans les eaux du BV de la Claduègne*

Gamme de concentration (ng/L)	Bouille (n=1)	Jean (n=3)	Roc (n=3)	Step Camp (n=1)	Camp (n=4)	Gaz (n=2)	Arge (n=4)	Arge-2 (n=1)	Step (n=3)	Cla (n=5)	FQ (%) sur 27 éch.analysés
AZITHROMYCINE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd-14	nd	35-43	nd	15%
CIPROFLOXACINE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11-15	nd	11%
CLARITHROMYCINE	nd	nd-0,3	0,1-0,4	7,7	nd-0,2	nd-0,2	nd-0,1	nd	11-51	nd-0,2	70%
CLINDAMYCINE	nd	nd-0,1	nd	36	nd-0,2	nd	nd	0,1	387-842	nd-0,2	41%
ERYTHROMYCINE	3,3	nd	nd	0,8	nd-3,2	nd-4,0	nd	4,5	0,7-1,3	nd-0,8	33%
METRONIDAZOLE	0,04	0,01-0,1	0,03-0,04	0,1	nd-0,2	nd-0,02	nd-0,04	0,04	2,2-8,0	nd-0,03	74%
NORFLOXACINE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	29-35	nd	11%
OFLOXACINE	nd	nd-2,2	nd-2,0	nd	nd-0,9	nd-0,3	nd-1,5	nd	78-131	nd-2,0	70%
SULFAMETHOXAZOLE	nd	nd-0,5	nd-4,9	11	0,2-8,1	nd-0,1	nd-1,1	nd	2,2-422	0,7-4,2	70%
TRIMETHOPRIME	nd	nd-0,6	0,2-0,8	4,3	nd	nd	nd-0,6	nd	nd-39	nd-3,1	48%

*Echantillonnage ponctuel, sauf campagne BV1 (en rouge : résultats notables)

3.3.4. Les sources de contamination en antibiotiques

La Figure 10 représente le gradient spatial de contamination en antibiotiques et permet d'illustrer l'impact de rejets de deux stations d'épuration sur le milieu, avec la présence prédominante de la Clindamycine.

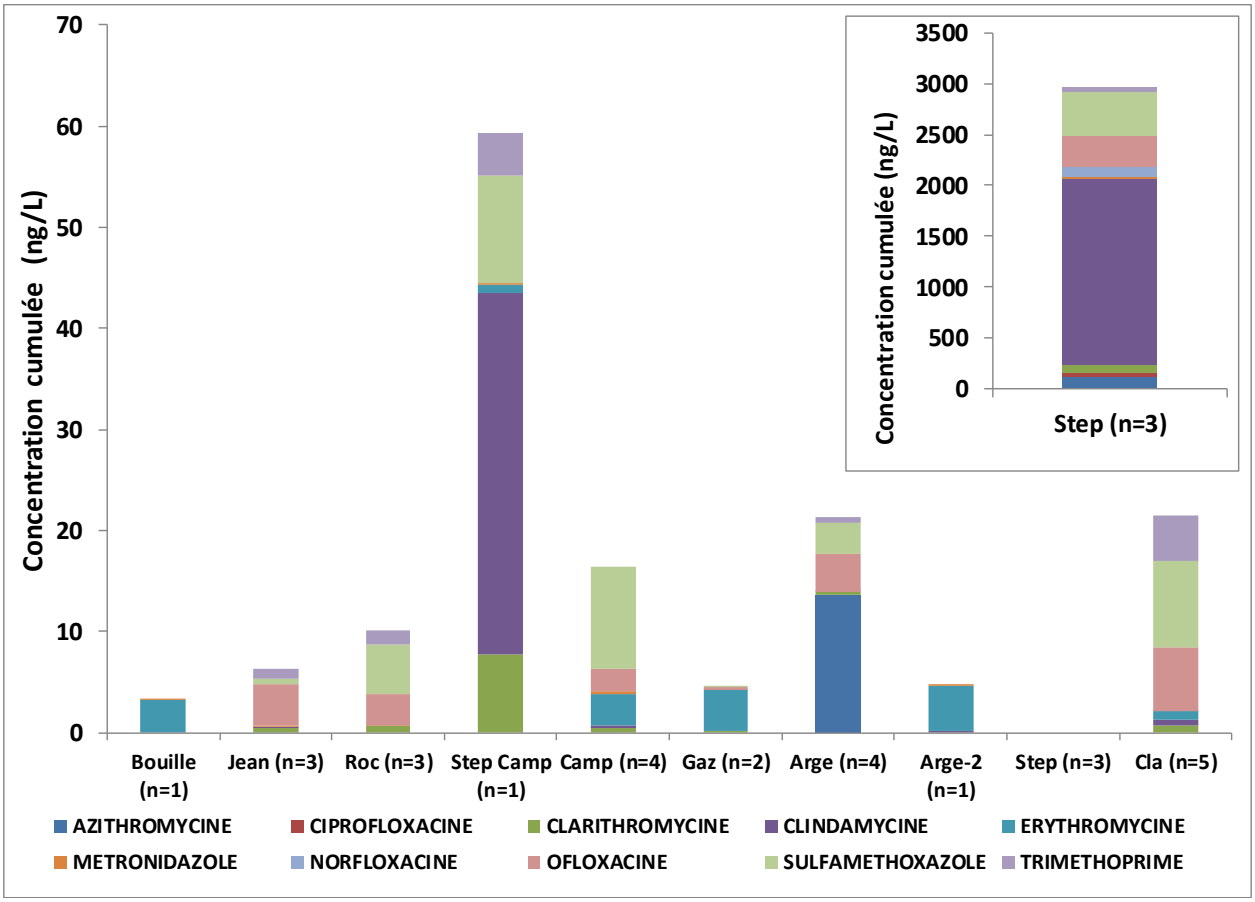


Figure 10 : Concentrations cumulées (ng/L) en antibiotiques sur les 10 sites de l'amont vers l'aval du bassin de la Claduègne. Le site STEP étant hors échelle est présenté séparément (droite)

Les niveaux de contamination dans les rejets de la station d'épuration sont 50 fois plus élevés que ceux de la station à l'aval du camping. On insiste ici sur le fait qu'on retrouve des traces de quelques antibiotiques en amont du bassin versant et des rejets ponctuels des stations d'épuration (Erythromycine à Bouille, Ofloxacine et Sulfamethoxazole à Jean et Roc). Ces antibiotiques sont utilisés pour des usages humains et aussi vétérinaires. Ils peuvent donc signer des rejets diffus d'origine agricole ou domestique.

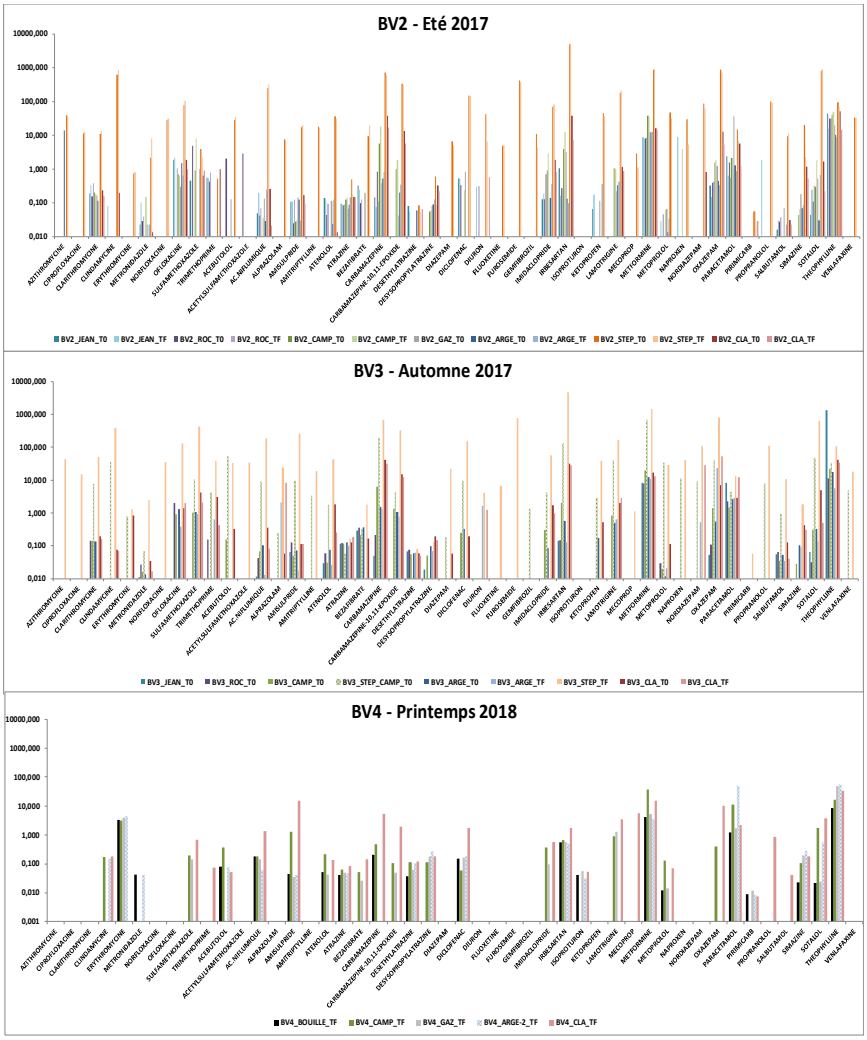


Figure 11 : Profil de concentrations en antibiotiques et indicateurs urbains (ng/L), sur tous les sites (Figure 1) et pour les campagnes BV2, BV3 et BV4. (Vue détaillée des 3 campagnes ci-après)

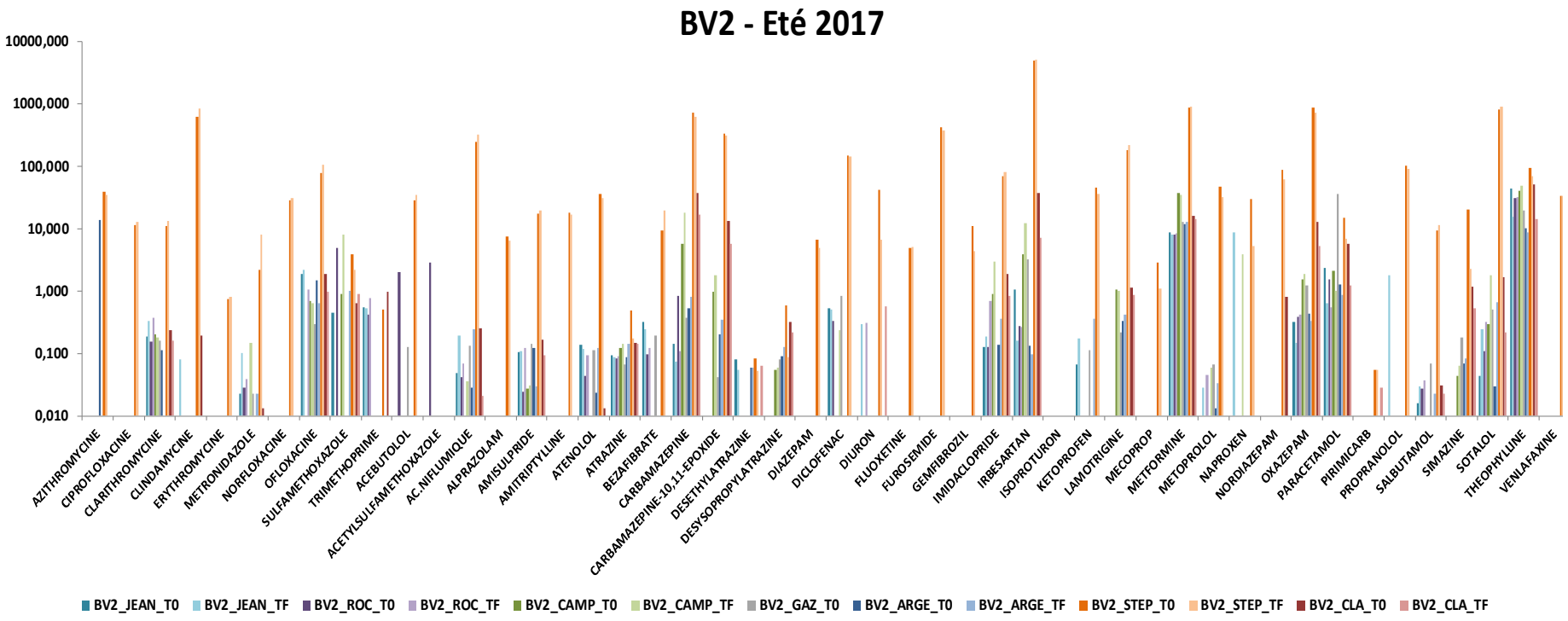
3.3.5. Les transferts de contaminants antibiotiques et urbains

<u>Profil de contamination</u>

Les concentrations en antibiotiques et en contaminants urbains dans les eaux sont reportées pour chaque site et pour les campagnes BV2, 3 et 4 dans la Figure 11 (antibiotiques à gauche). Les résultats de la campagne BV1 ne sont pas présentés ici (problème technique lié à une évolution vers un appareil d'analyse de sensibilité beaucoup plus élevée). On note un profil de contamination similaire pour les campagnes BV2 et BV3 (été et automne, basses eaux). Par contre, le profil de printemps 2018 (BV4) est caractérisé par une contamination moins élevée (moyennes eaux), mais avec toutefois des niveaux plus élevés d'Erythromycine. Cela démontre la forte influence de l'hydrologie sur les transferts et les niveaux de contamination dans ces rivières.

Z A B R

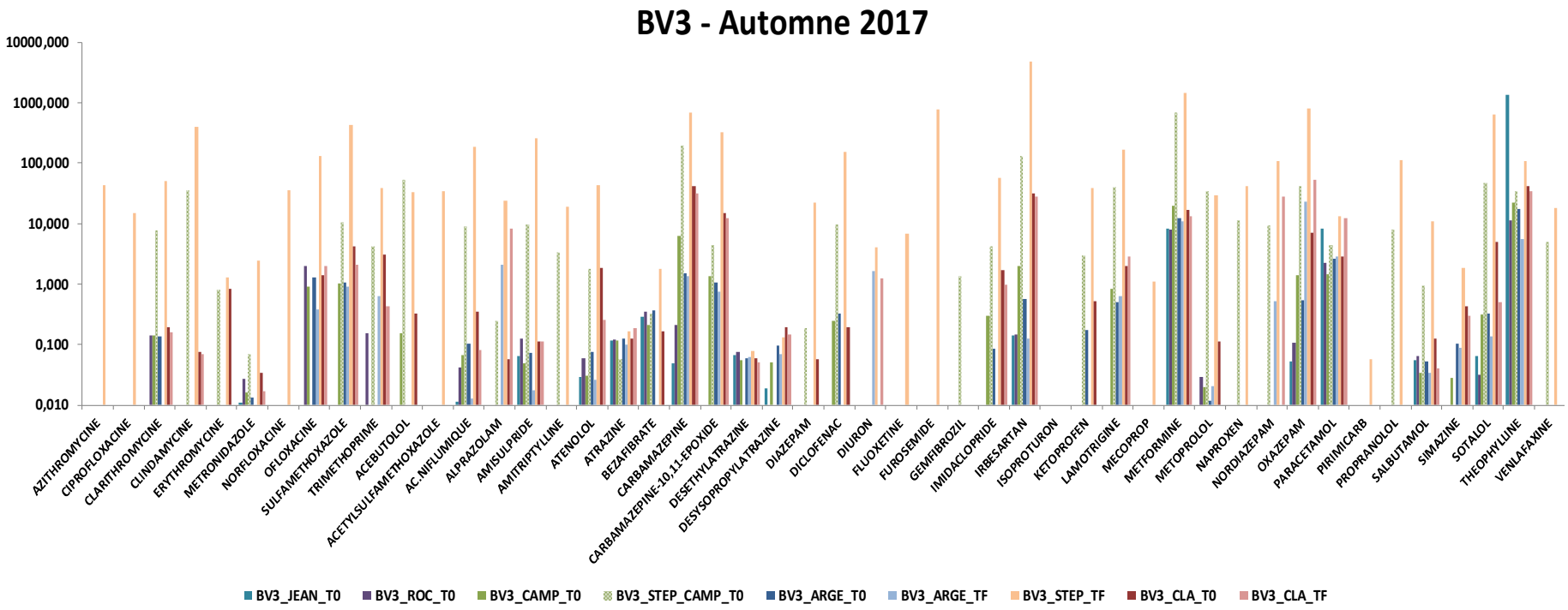
Zone Atelier Bassin du Rhône



IGE
Institut des Geosciences de l'Environnement
Cermosem
plateforme du développement territorial
irstea
cnrs
UGA
Univ. Grenoble Alpes

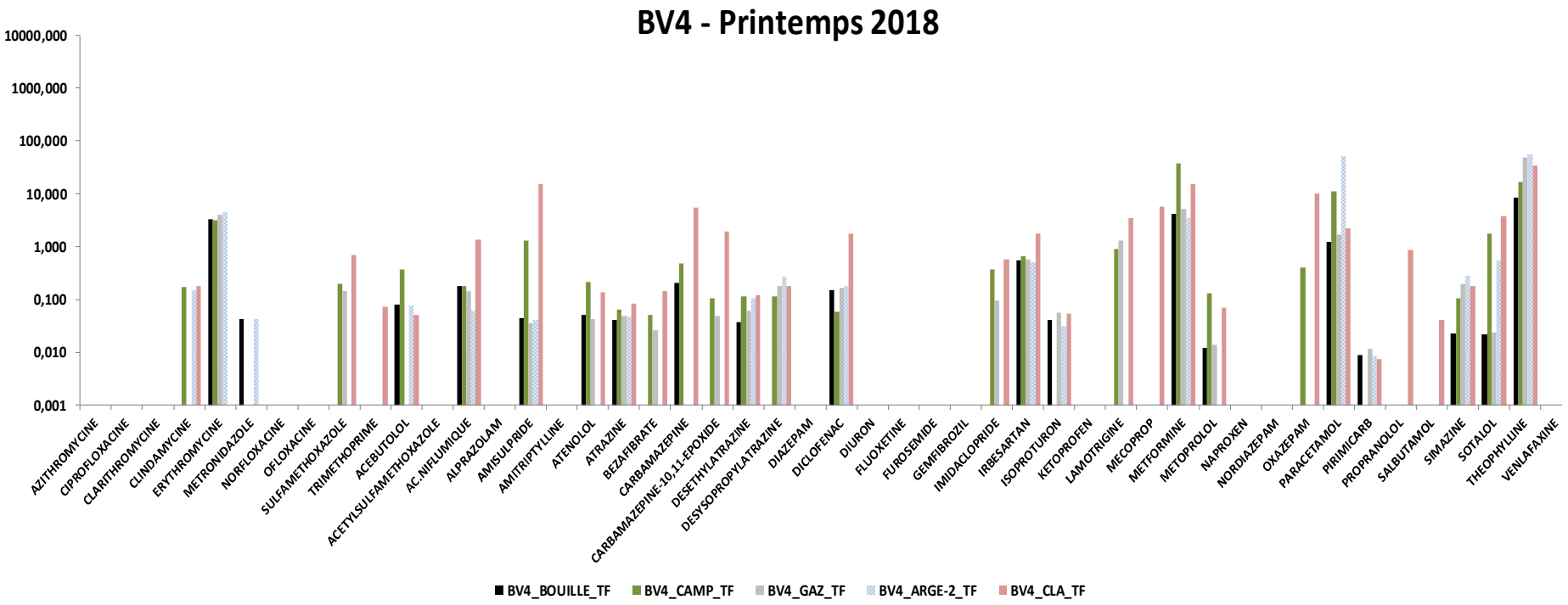
Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône



Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône



Effet crue :

Les indicateurs de contamination urbaine (dont les antibiotiques) ont été suivis lors de crues sur les sites de CLA et GAZ, à 2 périodes (mi-janvier 2018, fin mars 2018). Un exemple de profil obtenu est illustré dans la figure 12 pour le Diclofénac et Amisulpride d'une part (pharmaceutiques), et l'Atrazine, Simazine et Isoproturon (pesticides) d'autre part, sur le site de CLA. L'ensemble des profils a été étudié pour dégager des tendances de comportement en fonction des substances et des sites.

Sur le site de CLA, nous distinguons 2 comportements types :

1/ Des substances pharmaceutiques dont les concentrations en phase dissoute diminuent systématiquement pendant les crues, d'un facteur 2-4 (, metformine, sotalol, théophylline, irbesartan ainsi que le pesticide mecoprop) ou d'un facteur 5-8 (amisulpride, diclofenac, oxazepam), avec des concentrations qui restent faibles (généralement < 30 ng/L). Ces contaminants sont tous présents dans les rejets de la station d'épuration, à forte concentration. Ces comportements illustrent probablement la dilution des rejets ponctuels de la station dans la rivière pendant les crues. A noter que seul 1 antibiotique a été quantifié quasi systématiquement pendant ces crues (métronidazole) à des concentrations faibles (< 1,6 ng/L). D'autres antibiotiques ont été quantifiés au moins une fois pendant les crues (clindamycine, érythromycine, sulfaméthoxazole et trimétoprime). En particulier, l'érythromycine quantifiée à des concentrations (10-25 ng/L) plus élevées que dans les rejets de stations d'épuration pourrait provenir de rejets diffus (Annexe 10).

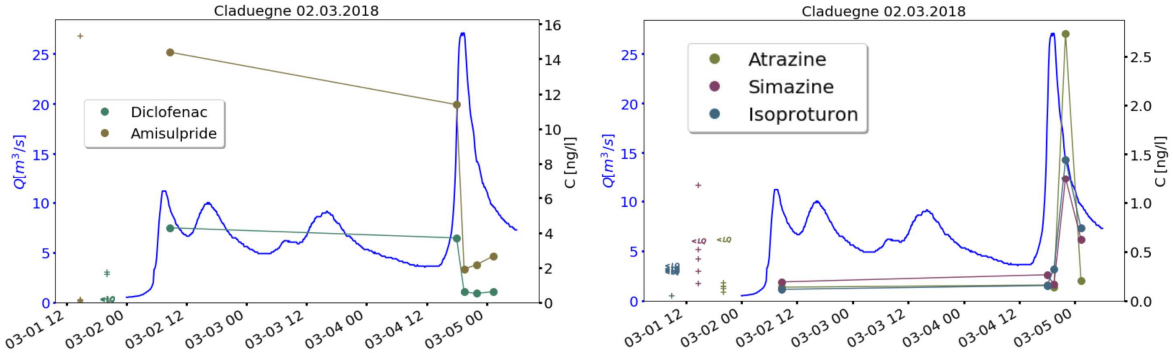


Figure 12 : Exemples de comportement des pharmaceutiques (source domestique) versus des pesticides (sources diffuses) pendant la crue de mars 2018 sur le site de CLA

2/ Trois pesticides dont les concentrations augmentent systématiquement pendant les crues, d'un facteur de 10 pour l'atrazine, ou variant selon les crues entre 2 et 7 (isoproturon et simazine). Il s'agit probablement de faibles apports d'origine diffuse, les concentrations restent inférieures à 5 ng/L.

Les comportements sont différents sur le site de GAZ. Plusieurs substances pharmaceutiques et les pesticides augmentent pour certains fortement pendant la crue ; plus particulièrement, les pharmaceutiques irbesartan, metformine, paracétamol, propranolol et théophylline (un maximum pendant la crue entre 16 et 120 ng/L) et les pesticides simazine, isoproturon et atrazine (un maximum de 500 ng/L pour la simazine). Ces comportements s'expliquent probablement par des apports d'origine diffuse agricole (ruissellement sur des sols contaminés) et aussi domestique (assainissement non collectif). Pour distinguer les sources agricoles des sources domestiques, il faudrait pouvoir utiliser un indicateur exclusivement domestique comme par exemple la caféine.

3.4/ Etude du transfert réactif d'un antibiotique modèle dans les sols du bassin

Pour évaluer la capacité de transfert des antibiotiques dans les sols, nous avons mené une étude en laboratoire en utilisant un composé modèle représentatif des antibiotiques, le sulfaméthoxazole (SMX), qui est très fréquemment détecté dans les eaux de surface à travers le monde et aussi dans ce bassin (Tableau 4). La mobilité des contaminants organiques dans les sols dépend très largement de leur réactivité avec les constituants des sols, dont le principal effet visible est un retard dans leur transfert en lien avec leur temps passé sur les surfaces réactives des sols. Pour cette raison, l'estimation du coefficient de partage (Kd) entre les phases vecteur (eau) et solide (sol) peut être un bon indicateur de leur mobilité globale. Cette étude a donc consisté à déterminer, via des isothermes de sorption, les valeurs de Kd du SMX dans différents sols représentatifs du bassin de la Claduègne pour, d'une part, évaluer la pertinence de cette démarche, et d'autre part, identifier d'éventuels facteurs contrôlant la mobilité des antibiotiques dans les sols (teneur en MO, pH, argiles, oxydes métalliques, Tableau 1).

3.4.1 Protocole expérimental pour l'analyse de sorption :

Les isothermes de sorption du SMX sur les sols ont été déterminées selon le protocole OECD (OECD, 2000) en utilisant un rapport solide-solution de 1/10. Pour cela, 5 g de chaque sol sec (triplicats) ont été conditionnés pendant 48h dans 20mL de KCl 0.01M à 4°C pour équilibrer la réaction de sorption. Ensuite, sont ajoutés 30 mL de solution contenant du SMX (concentrations de 5 à 300µg.L^{-1}) et du KCl 0.01 M, (maintien de la force ionique). L'ensemble a été agité à 25°C pendant 72h pour limiter la biodégradation du SMX. La suspension de sol est alors centrifugée à 10000 rpm afin de récupérer le surnageant dont la concentration en SMX est déterminée en HPLC-FLD (PerkinElmer series 200 avec pompe *PerkinElmer series 200*, et dégazeur *Biotech* DEGASI CLASSIC) à l'aide d'une colonne C18 Kromasil. La phase mobile est un mélange (30/70) de solution A (50% méthanol – 50% Acétonitrile, 0.02% acide formique) et de solution B (eau, 0.02% acide formique). L'analyse du SMX est faite en détection en fluorescence (multi ʎ Waters 2475) : fluorescence moléculaire à $ʎ_{excitation}$=269nm et $ʎ_{emission}$=341nm avec un gain de 10 et un EUFS de 1000. La gamme de concentration en SMX utilisée a été définie d'après les concentrations en SMX (<100 µg L^{-1}) retrouvées dans la nature (Goulas, 2016). Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont de 0.5 µg L^{-1} et 1.5 µg L^{-1}, respectivement.

3.4.2 Isothermes de sorption du SMX dans les sols du BV de la Claduègne

Les résultats des isothermes de sorption du SMX sont présentés dans la Figure 13. En considérant seulement les concentrations les plus faibles, pour une meilleure représentativité environnementale, on observe systématiquement un comportement linéaire pour la sorption du SMX dans tous les sols, ce qui permet de calculer des coefficients de partage sol – eau pour cette molécule (Tableau 1). On peut observer dans la Figure 13 que le Kd (pente de l'isotherme) du SMX est globalement plus élevé dans les sols de la zone basaltique que dans ceux de la zone sédimentaire du bassin.

Pour expliquer cette différence, nous avons cherché des corrélations entre les valeurs de Kd et celles de facteurs physicochimiques des sols tels que la teneur en carbone organique (C_{org}) (Figure 14). On observe globalement une bonne corrélation (r^2 =0.73) entre Kd et Corg, ce qui montre que dans ce bassin versant, la matière organique semble un assez bon indicateur de la rétention de ce type d'antibiotiques dans les sols, en bon accord avec la littérature.

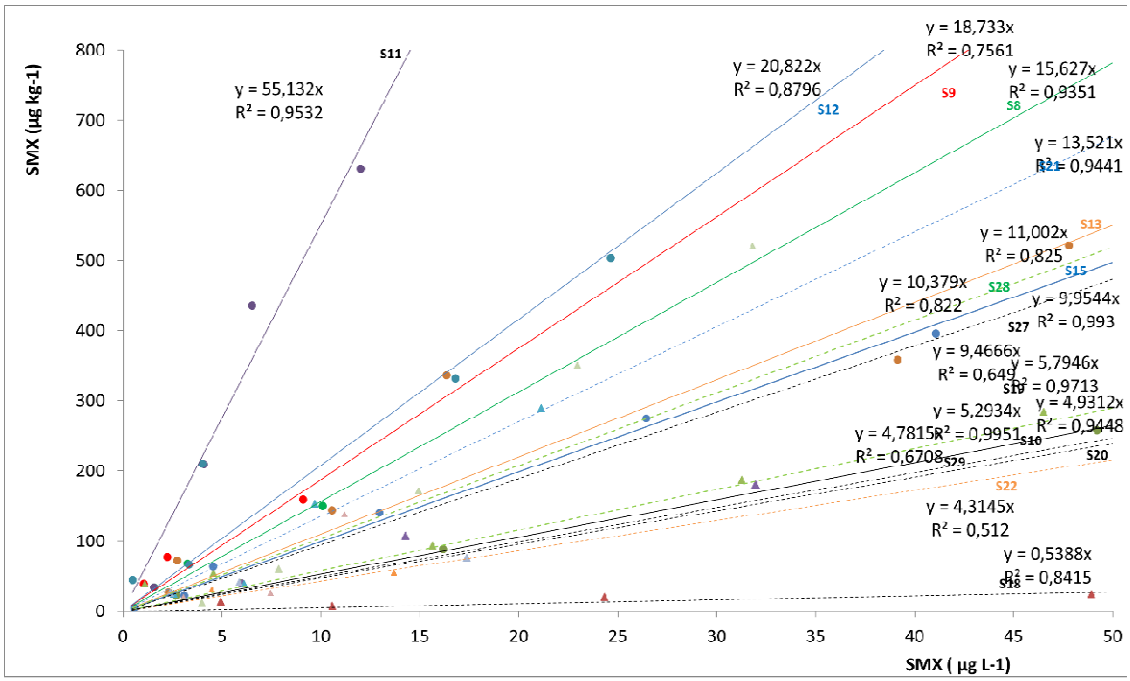


Figure 13 : Isothermes de sorption du sulfaméthoxazole (SMX) dans 15 sols du bassin Versant de la Claduègne (Ardèche) prélevés dans la zone basaltique (Lignes pleines) et dans la zone sédimentaire (lignes pointillées). Les nombres S1 à S29 correspondent aux sols étudiés, dont la localisation est donnée dans la Figure 3.

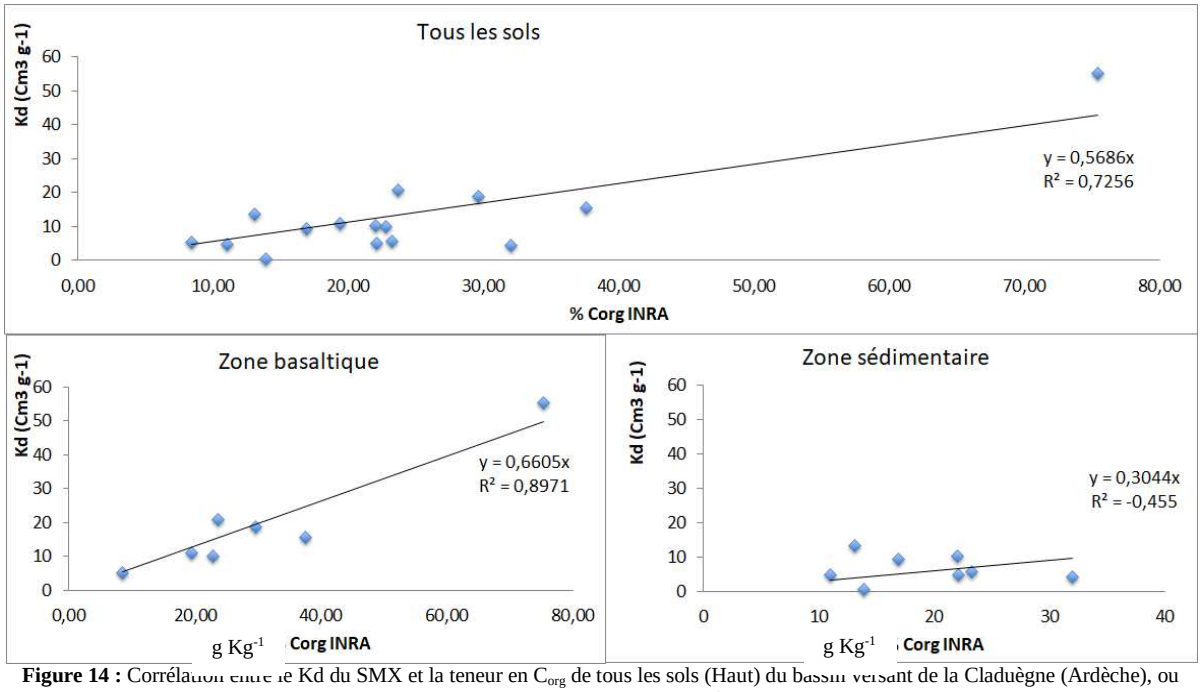


Figure 14 : Corrélation entre le Kd du SMX et la teneur en C_{org} de tous les sols (Haut) du bassin versant de la Claduègne (Ardèche), ou seulement des sols des zones basaltique ou sédimentaire (Bas).

Toutefois, cette corrélation est très forte dans les sols basaltiques mais beaucoup plus faible et peu significative dans les sols de la zone sédimentaire (Fig. 14bas), sans doute en lien avec les pH de ces derniers qui sont proches de 7. A ces pH, le SMX se trouve intégralement sous sa forme déprotonée anionique, qui est bien moins réactive que la forme protonée, plus hydrophobe, dominante à pH proche du pKa du SMX (5,7) comme c'est le cas dans les sols basaltiques (Tableau 5). Ces résultats indiquent qu'on pourrait prédire correctement la rétention du SMX, et donc son transfert réactif dans les sols de la zone basaltique, sur la simple base de leur teneur en C_{org}. En revanche, dans les sols de la zone sédimentaire, de natures très différentes (pédologie, pH, usage…), il semble

qu'en plus de la matière organique, d'autres facteurs interviennent dans les mécanismes de sorption de l'antibiotique, rendant ainsi la prédiction de son comportement dans cette zone plus complexe. Ceci est confirmé par les Koc du Tableau 5 qui présentent une valeur moyenne de 495 (± 270) L/Kg (plus élevée que dans la littérature : +/- 200 L/Kg), mais les valeurs sont assez contrastées entre les deux zones : 645 (± 162) L/Kg et 393 (± 313) L/Kg, dans les sols basaltiques et sédimentaires, respectivement, soit des Log(K_{oc}) de 2.81 et 2.59.

Tableau 5 : Valeurs de Koc et Kd mesurés (SMX, Koc moyen = 495 L Kg^{-1})) ou calculés d'après la littérature (érythromycine, métronidazole et triméthoprime) pour les 15 sols du bassin de la Claduègne étudiés

		Sulfamethoxazole		Erythromycine		Metronidazole		Trimethoprime	
	(L kg^{-1})	Kd#	Koc	Koc*[1]	Kd*	Koc*[2]	Kd*	Koc *[3]	Kd*
Sols basaltiques	8	15,6	416	570	21,4	23	0,9	75	2,8
	9	18,7	633	570	16,9	23	0,7	75	1,8
	10	5,29	627	570	4,8	23	0,2	75	0,6
	11	55,1	731	570	43,0	23	1,7	75	5,7
	12	20,8	878	570	13,5	23	0,5	75	2,2
	13	11,0	567	570	11,1	23	0,4	75	1,5
	15	10,0	436	570	13,0	23	0,5	75	1,7
Sols sédimentaires	18	0,54	39	570	7,9	23	0,3	75	1,0
	19	5,79	250	570	13,2	23	0,5	75	1,7
	20	4,93	223	570	12,6	23	0,5	75	1,7
	21	13,5	1031	570	7,5	23	0,3	75	1,0
	22	4,31	135	570	18,2	23	0,7	75	2,4
	27	9,45	559	570	9,6	23	0,4	75	1,3
	28	10,4	472	570	12,5	23	0,5	75	1,7
	29	4,78	435	570	6,3	23	0,3	75	0,8

K_d et K_{oc} mesurés * K_{oc} de la littérature utilisés pour calculer K_d ($K_d = K_{oc}$ x OC%)
[1] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/erythromycin#section=Environmental-Bioconcentration
[2] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4173
[3] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5578#section=Soil-Adsorption-Mobility

Les autres propriétés des sols sont assez peu corrélées au Kd de l'antibiotique, et notamment le pH, les teneurs en argile, limon, sable ou oxydes de fer (Annexe 11). Il apparait toutefois une relation non négligeable (R^2> 0.45) entre les Kd du SMX et les teneurs en N_{tot} et avec le taux d'argile (R^2> 0.4). Ces teneurs des sols sédimentaires présentent une corrélation similaire à celle de C_{org} avec les Kd du SMX, indiquant que dans ces sols, ce sont à la fois la MO (Corg, N_{tot}) et les argiles qui contrôlent la réactivité du SMX.

A partir de ces valeurs de Kd mesurées avec le SMX (Figure 13), il est possible d'estimer les proportions d'antibiotique non retenues sur les phases solides et donc potentiellement lessivables par les pluies. Ce calcul

peut aussi être fait pour les principales molécules antibiotiques détectées dans le bassin, à partir de leurs valeurs intrinsèques de Koc (= Kd/foc) issues de la littérature (Tableau 5). Les valeurs de Koc indiquent des probabilités variables de migration des différents antibiotiques à travers les sols du bassin, notamment pour le métronidazole et le triméthoprime, pour lesquels des valeurs faibles de sorption ont été calculées. Pour le SMX, bien qu'une mobilité importante peut être prévue par la littérature (Koc = +/- 200), nos résultats expérimentaux montrent un comportement hétérogène dans les différents sols du bassin, avec des valeurs de Koc mesurées variant entre 39 et 1031 L/Kg. Probablement en raison de son ionisation variable à différents pH du sol. Ce qui ne devrait pas être le cas pour les 3 autres méolécule du Tableau 5 dont le pKa est bien plus élevé.

3.4.3 Persistance des antibiotiques et indice de risque

La persistance de ces quatre molécules antibiotiques dans les sols a été estimée à partir de la littérature. Les valeurs de demi-vie ($T_{1/2}$) trouvées pour ces antibiotiques sont très similaires et courtes : 20, 30, 20 et 20 jours pour le sulfaméthoxazole, le triméthoprime, le métronidazole et l'érythromycine, respectivement, indiquant dans tous les cas une faible persistance dans les sols.

A partir de ces valeurs et de celles des Koc (Tableau 5) des 4 antibiotiques, nous avons estimé un indice empirique de lixiviation vers les nappes phréatiques avec l'approche GUS (Groundwater Ubiquity Score= Log(T1/2) x (4-log(Koc)) utilisée pour les pesticides (Gustafson, 1989). Nous avons ainsi pu calculer des indices GUS de 1.70, 3.14, 3.43 et 1.62 en utilisant les valeurs du Tableau 5 (pour le SMX, utilisation de la moyenne des Koc mesurés sur tous les sols du bassin, soit 495 L Kg^{-1}, à comparer au Koc moyen de la littérature de 200 L Kg^{-1}) pour le sulfaméthoxazole, le triméthoprime, le métronidazole et l'érythromycine, respectivement. Le SMX et l'érythromycine présenteraient un risque faible pour les nappes (GUS <1,8), le 1er en raison de sa faible persistance et forte rétention et le 2e pour sa forte rétention dans les sols. Le triméthoprime et le métronidazole présenteraient, eux, un fort indice de risque de lixiviation (>2,8) puisque malgré une persistance faible, ils présentent une très faible rétention dans les sols.

3.5 Synthèse et croisement des approches

La principale originalité du projet PharmaBV était de coupler des approches socio-hydro-géochimiques pour établir un diagnostic de contamination aux molécules antibiotiques dans un bassin versant agricole supposé présenter un état de contamination différent des bassins urbanisés, notamment en raison de sources d'antibiotiques et usages de sols différents.

Ces objectifs ont bien été atteints, puisque le screening des antibiotiques mis en œuvre a permis de mettre en évidence les principales sources de contamination et d'identifier les principaux antibiotiques présents dans le bassin et d'évaluer leurs niveaux de concentration qui se sont révélés globalement faibles. Les enquêtes menées auprès des acteurs locaux ainsi que l'étude à priori des sources et molécules suspectées, bien qu'incomplètes (difficile en si peu de temps d'interviewer l'ensemble des acteurs), ont permis d'établir une première liste assez exhaustive (même si certaines molécules sont étonnamment non recensées dans les utilisations potentielles telles le sulfaméthoxazole, l'érythromycine, métronidazole…) des molécules pharmaceutiques potentiellement utilisées sur le bassin et de proposer une cartographie type pour visualiser leur utilisation et identifier des zones vulnérables à ces produits du bassin versant. Cette approche nécessite un nombre important d'informations qui n'a pu être obtenu dans le cadre du projet que pour un médicament type qui n'est pas un antibiotique mais un

insecticide, l'Ivermectine, largement utilisée sur toute le bassin. Malgré cette limite, le projet a permis d'optimiser à la fois la typologie et le contenu des interviews à mener pour obtenir l'ensemble des informations nécessaires à la cartographie de l'utilisation de ces molécules. Ces enquêtes optimisées sont actuellement appliquées dans le cadre d'une nouvelle thèse initiée en octobre 2018, sur ce même sujet.

L'approche de screening des antibiotiques dans les eaux de surface a été menée selon une méthodologie ciblée appliquée à des échantillons ponctuels (eaux) et intégrés par échantillonneur passif (POCIS). Ces derniers ont donné des résultats incomplets en raison de problèmes de vandalisme sur ce site très touristique en période estivale et de perte des outils lors des crues très importantes sur le bassin. Cela a toutefois permis d'optimiser leur utilisation prometteuse pour le futur. Les suivis ont été menés en période de basses eaux et en hautes (moyennes) eaux, ce qui a permis d'évaluer l'effet de la saisonnalité sur la typologie des molécules présentes dans les eaux. De même, le suivi effectué lors de deux crues a permis de relier les concentrations en antibiotiques dans les eaux avec leurs sources probables. Un résultat important, mais qui est à relativiser au vu de la faible fréquence d'échantillonnage, est que le bassin semble globalement peu contaminé par ces molécules et que celles-ci proviennent majoritairement des sources ponctuelles telles que les STEP de Villeneuve de Berg et du camping en période estivale, avec la présence prédominante de la Clindamycine (jusqu'à 2µg L^{-1}). Il ressort toutefois qu'en période de crue, certaines molécules (médicaments, pesticides nouveaux et anciens et,) sont retrouvées en concentrations significatives (quelques dizaines de ng L^{-1}), indiquant sans doute une source qui s'active lors du déclenchement de processus hydrologiques qui restent à identifier ou confirmer.

Le suivi des débits du bassin existant depuis 2011 s'est avéré particulièrement utile à deux niveaux : i) pour la compréhension globale du fonctionnement hydrologique annuel des bassins versants et le choix des dates de campagnes d'échantillonnage et ii) pour l'estimation des masses exportées d'antibiotiques aux deux exutoires du Gazel et de la Claduègne ainsi qu'à la STEP. Ces résultats ont montré que l'ordre de grandeur des masses exportées de ces médicaments semblaient très faibles et de l'ordre de 1 à quelques grammes de matière active sur des périodes de 3 mois (étiage) à une semaine (crue). Ces estimations sont à prendre avec précautions car les données de concentrations d'antibiotiques restent très partielles et souvent proches des limites de détection. L'estimation des débits pour calculer les flux reste également très difficile, notamment en période de crue, pour les calculs de flux instantanés représentatifs de toute la durée de la crue, seul moyen d'estimer la contribution du transport de ces molécules lors de ces épisodes pour les comparer aux masses transportées en dehors des crues. Pour des molécules telles que l'érythromycine il semble toutefois que les flux dans les rivières soient plus importants en période de crue qu'en période d'étiage (dominance des molécules traceurs des activités humaines, potentiellement utilisées aussi en contexte vétérinaire) en sortie de STEP comme le SMX, triméthoprime ou métronidazole), et ce probablement en raison d'une source diffuse de cette molécule, éventuellement après stockage dans le compartiment sols (rétention plus forte) et relargage important en période de crue.

3.6. Retours d'expérience

3.6.1 Enquêtes : Inventaire préalable et enquêtes

La méthode a consisté à réaliser un inventaire le plus exhaustif possible de toutes les molécules qui peuvent théoriquement se retrouver dans les sols ou dans les eaux de surface. Il a été réalisé par un étudiant en master 2 de géographie et s'est déroulé en deux étapes distinctes :

1. Une première phase bibliographique a permis d'inventorier toutes les molécules étudiées et relevées dans des études de cas similaires.
2. La seconde visait à comparer et à compléter la liste par des entretiens et des enquêtes auprès de vétérinaires du secteur, d'agriculteurs, des gestionnaires et responsables des infrastructures collectives (STEP), touristiques (camping) et établissements de santé.

Ce travail visait à cibler les recherches lors des futures campagnes de relevés terrain. Même s'il a pris du temps (5 mois de stage), il a toutefois permis de mettre en place une méthode reproductible et l'ensemble des informations sont réutilisables. Dans le cadre de futurs projets (conditions similaires et comparables au bassin versant de la Claduègne), une simple remise à jour serait nécessaire.

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 souvent peu disponibles par exemple sous forme de listes à « cocher ».

Les conditions de réalisation de cette étape de travail sont :

- Une bonne connaissance du vocabulaire technique (chimie et noms des molécules) est utile.
- Des entretiens exploratoires auprès d'acteurs ressources doivent être faits afin de préparer au mieux les grilles d'entretien. Les acteurs « ressources » sont des institutions ou des personnes ayant une très bonne connaissance du territoire et/ou de la population ciblée. Le fait de travailler depuis un centre de formation en agriculture (le domaine Olivier de Serres au Pradel) et un laboratoire de recherche (CERMOSEM), tous les deux basés, qui plus est, sur notre terrain d'étude, a grandement facilité l'approche auprès des agriculteurs locaux, par exemple.
- Une attention toute particulière doit être portée aux termes utilisés, dont certains (contaminants, pollutions, …) peuvent quelques fois avoir une connotation négative et donc créer des réticences chez les personnes enquêtées, même si cela est moins vrai chez les plus jeunes d'entre eux.
- Profiter des réseaux pour avoir l'échantillon le plus large et via la méthode de « proche en proche » à la fin des entretiens, où les interviewés deviennent eux-mêmes informateurs.

Les problèmes rencontrés :

Le principal problème auquel nous avons été confrontés est que la liste de molécules est très longue et qu'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, (en partie parce que non recherchées…). Une des pistes de réponse vient peut-être du problème de la périodicité des traitements qui sont souvent curatifs, mais pas forcément préventifs, et donc variables et non prévisibles dans le temps.

Par ailleurs, nous nous sommes heurté à la difficile correspondance entre les enquêtes à dominante qualitative (recensement de noms de substances au mieux sur une exploitation) et la quantification dans le milieu [dont le résultat dépend - dans le cas de pollutions d'origine diffuse - du croisement entre i) la dose nominale utilisée pour chaque substance, ii) la situation de chaque parcelle source dans le BV (i.e. distance par rapport au cours d'eau), iii) le délai entre « application »/dépôt sur les sols et pluie/transfert vers le cours d'eau et iv) de la date du prélèvement. De plus ces substances vétérinaires ne sont, bien sûr, pas appliquées directement sur les sols – comme les pesticides par exemple - et ont donc pu subir en amont des transformations in vivo et/ou dans l'environnement avant leur transfert vers le cours d'eau…

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 des pistes identifiées serait 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 des sources, on s'affranchirait ainsi des superpositions des sources diffuses avec celles plus domestiques. Il semble aussi important d'avoir accès à leur cahier de traitement des bêtes, car nous nous sommes rendu compte tardivement qu'il nous manquait certaines informations pour réaliser les cartes de vulnérabilité (les quantités d'utilisation des produits, nombre d'animaux par hectare et leur répartition spatiale dans les parcelles). Cette étape était toutefois ici exploratoire, mais elle s'est avérée être une piste de travail indispensable à développer. C'est un des objectifs de la thèse de doctorat de Nico Hachgenei qui a débuté à l'IGE en octobre 2018.

Une seconde piste nous a montré qu'il est primordial d'associer en amont du projet des partenaires tels que la chambre d'agriculture, le Groupement de Défense Sanitaire (GDS) et le syndicat de rivière. Leur connaissance du terrain et des acteurs et de leurs pratiques nous aurait fait gagner un temps précieux.
Nous allons proposer un colloque de restitution pour présenter les résultats et ainsi faire un retour vers les acteurs locaux, ce qui pourrait les mobiliser un peu plus en vue d'une prochaine étude.

Une dernière piste non explorée est que, d'après les vétérinaires, les animaux domestiques (chiens et chats) sont de nos jours une importante source de produits antibiotiques à prendre en considération, aucune réglementation n'étant en vigueur pour réguler les prescriptions pharmaceutiques pour la filière domestique.

3.6.2 - Stratégie d'échantillonnage

Les prélèvements ponctuels d'eaux de rivière permettent d'obtenir une "photographie" instantanée des contaminations à différents endroits du bassin. Ils sont relativement faciles à réaliser et permettent une bonne couverture spatiale ; en revanche, ils manquent de représentativité temporelle et les analyses d'eau sur des échantillons ponctuels peuvent être limitées par les limites de quantification parfois insuffisantes (selon les composés).

En complément, des prélèvements en crue ont été réalisés sur 2 sites (Claduègne et Gazel). Ces échantillons sont riches d'enseignement sur le comportement des contaminants ; mais ce type de prélèvement est forcément limité du fait du matériel (préleveur automatisé...), du nombre d'échantillons à analyser (coût), et ils sont assez complexes à réaliser car il faut prévoir les évènements et il est impératif que les échantillons soient ramenés au laboratoire dans les 24h après la crue pour limiter le processus de sorption sur les parois du récipient et/ou de dégradation.

Des prélèvements par échantillonnage intégratif passif (EIP) ont aussi été réalisés sur plusieurs sites et permettent une intégration des concentrations sur une période de 2 semaines. Les EIP permettent de prendre en compte la variation des concentrations au cours du temps, par exemple, de capter des évènements transitoires (crue). En revanche, tous les EIP exposés in situ n'ont pas pu être récupérés, soit à cause de vandalisme, soit des importants changements de niveau d'eau dans les cours d'eau du BV ; de ce fait, l'exploitation des données des EIP en terme comparatif a été limitée. Une adaptation des systèmes d'exposition serait nécessaire. Ainsi, l'utilisation de la Tige Silicone Polaire (TSP) est prometteuse : ces nouveaux EIP sont très peu couteux et faciles

à exposer sur le terrain. Une calibration de ces EIP est en cours à Irstea pour d'autres contaminants que les pesticides pour lesquels ils ont été initialement développés [2].

3.6.3 – Suivis hydrochimiques

Concernant les suivis hydrochimiques, des résultats intéressants, mais encore 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, puisqu'on a pu montrer que des eaux fortement minéralisées alimentent 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 des suivis de conductivité électrique.

Nos résultats ont également montré un comportement spécifique des sous-bassins ruraux, dont le fonctionnement hydrologique mériterait d'être caractérisé plus en détail à l'avenir, afin de contraindre au mieux la modélisation hydrologique, mais aussi de mieux coupler les processus hydriques et les 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. C'est aussi un des objectifs de la thèse de doctorat de Nico Hachgenei à l'IGE.

3.6.4 – Intérêt des études de processus en laboratoire

Cette approche, même si elle était mineure en termes d'objectifs initiaux du projet, a permis de montrer qu'on pouvait obtenir des indices de lixiviation potentielle des antibiotiques à partir de seulement 2 processus : leur rétention, représentée par le paramètre Koc (coefficient de distribution Carbone organique du sol – eau) et leur persistance dans les sols (temps de demi-vie, $T_{1/2}$). Cette approche pourrait donc permettre à priori, en utilisant des gammes de valeurs de ces deux paramètres tirées de la littérature ou, mieux, mesurées en laboratoire, d'établir des cartes d'aléa pour ces différentes molécules. Il suffirait pour cela de disposer des teneurs en carbone organique des sols (facteur de contrôle prépondérant pour de nombreux polluants organiques), qui sont souvent disponibles dans de nombreux bassins versants en France (dans un souci de transposabilité), et en tout cas, relativement faciles à mesurer à moindre coût. Une caractérisation très fine de la teneur en carbone organique et du pH des sols d'un bassin versant donné ainsi que des propriétés intrinsèques des substances pharmaceutiques (pKa…), permettrait d'obtenir ces cartes d'aléas avec une très bonne résolution.

4. CONCLUSION

Le projet multidisciplinaire PHARMA BV était particulièrement ambitieux, compte tenu de sa relative faible durée et de ses divers objectifs, difficiles à aborder simultanément (types de travaux très divers : enquêtes, suivis de terrain, hydrologie, laboratoire…) et de son niveau de financement (analyses chimiques couteuses) qui n'a permis de cibler que quelques dates d'échantillonnage stratégiquement choisies. La plupart des objectifs ont malgré tout été atteints, parfois partiellement, notamment en raison de difficultés liées à l'échantillonnage ou à la non exhaustivité des enquêtes, à la perte d'outils par vandalisme ou lors de crues et de problèmes analytiques inévitables. Bien que des résultats très novateurs ont été obtenus et sont présentés dans ce rapport, nous voulons

surtout insister ici sur la validation de la démarche interdisciplinaire et transposable que nous avons mise en place et optimisée grâce aux précieux retours d'expérience des différents partenaires.

La question centrale visait à évaluer le caractère spécifique des bassins ruraux, en comparaison des bassins très urbanisés (sources ponctuelles), en lien avec la typologie et le niveau de contamination aux antibiotiques (sources mixtes diffuses et ponctuelles).

Une première liste de 9 contaminants indicateurs a été établie pour tracer les sources de contamination dans ce BV. A partir des différentes campagnes de terrain réalisées, 4 pharmaceutiques ont été retrouvés parmi ces indicateurs, dont 2 antibiotiques (théophylline et sulfaméthoxazole) ainsi que trimethoprim et naproxène. A contrario, l'érythromycine souvent retrouvée dans les eaux n'a pas été incluse dans les 9 indicateurs.

Les résultats obtenus sur les mesures de contaminants dans les eaux montrent que ce BV est relativement peu contaminé. Néanmoins, les eaux de surface sont nettement marquées par les rejets domestiques (sites en aval de la station d'épuration et du camping) comme observé en période de basses eaux. Les campagnes menées lors de deux crues (hiver et printemps) montrent pour plusieurs pharmaceutiques une nette dilution de ces apports ponctuels en période de crue à l'aval de la station d'épuration (CLA). Mais des apports transitoires de certains pharmaceutiques (e.g. érythromycine) et pesticides sont observés à l'amont du BV (GAZ). L'origine de ces contaminations reste à déterminer et peut être liée à des rejets d'origines domestique et/ou agricole. Les différentes observations durant les campagnes de terrain (spatial ponctuel et en crue) montrent que l'érythromycine apparait comme un marqueur potentiellement intéressant de pollution diffuse agricole (élevage), mais cela reste à confirmer, car on en retrouve aussi en sortie de STEP.
Des estimations des quantités exportées de certains de ces antibiotiques à l'exutoire et en sortie de STEP ont été faites mais leur fiabilité est faible en raison du faible nombre d'échantillonnages sur la période et des faibles concentrations de certaines molécules. Ces quantités apparaissent assez faibles, comme les concentrations, autant en période d'étiage que de plus hautes eaux, ce qui est plutôt rassurant d'un point de vue santé publique.

Sur la base de ces résultats, et sous réserve de confirmation lors de nouvelles campagnes de terrain, nous pouvons proposer certaines molécules comme indicatrices des sources de polluants dans le bassin de la Claduègne : L'Erythromycine et l'Ivermectine pourraient être indicatrices de l'activité d'élevage, l'herbicide Isoproturon (et ponctuellement les herbicides atrazine et simazine), seraient indicateurs des sources diffuses agricoles des sols de vigne (ou cultures) et enfin, le Diclofénac, et certains antidépresseurs peuvent être clairement utilisés comme indicateurs de sources humaines (hôpitaux, STEP, campings,…)

L'approche liée aux enquêtes auprès des acteurs locaux a montré un potentiel intéressant pour l'établissement d'un état des lieux des molécules les plus utilisées potentiellement dans un bassin versant agricole donné. Même si les résultats restent limités, puisqu'il fallait un nombre relativement important d'informations (que nous n'avions pas toutes anticipées initialement) pour établir une cartographie précise, ce que nous n'avons pu faire que pour une molécule : l'Ivermectine (Figure 9), la transposabilité et la puissance de cette approche est évidente et la méthode est finalement assez simple à mettre en œuvre moyennant la méthodologie optimisée mise au point (section 3.6). Celle-ci devrait pouvoir être déployée en quelques mois, par exemple dans le cadre d'un stage de Master. Idéalement, une collaboration étroite avec les acteurs locaux (chambres d'agriculture…), serait à développer dès le départ du projet, ce qui faciliterait et accélèrerait la démarche.

Concernant l'approche processus en laboratoire, elle a donné des résultats intéressants pour l'établissement d'un index de lixiviabilité des principaux antibiotiques susceptibles de contaminer les sols d'un bassin agricole. Bien que constituant une approche relativement globale (réactivité globale et persistance dans les sols), ces résultats étaient assez cohérents avec ceux des analyses des eaux de surface, autant en étiage qu'en période de crues, et constituent donc un acquis préliminaire simple et très informatif. Ces résultats pourraient par ailleurs aider à mieux comprendre le fonctionnement hydrochimique du bassin, en utilisant par exemple des molécules stables (ioniques ou isotopes) comme des traceurs de certains compartiments.

Sur ce dernier volet, des comportements singuliers ont été mis en évidence dans les deux sous-bassins basaltique et sédimentaire de la Claduègne : l'un réagit plus vite et l'autre plus lentement qu'attendu. Cela encourage la réalisation de nouvelles observations *in-situ*, en faisant appel à la géochimie (traceurs) et la géophysique notamment, afin de mieux comprendre les processus hydrologiques dominants dans ces bassins versants. En particulier, la caractérisation fine des chemins de l'eau, permettra de mieux comprendre les voies de transfert des pollutions diffuses aux antibiotiques, notamment en zone rurale. En effet, une étude préliminaire portant sur le transfert de nutriments associés aux matières en suspension lors des crues (Hirigoyen, 2016) dans le bassin de la Claduègne a permis de débroussailler ce sujet de l'origine des eaux et des sédiments mobilisés (les badlands semblent se démarquer et constituer la source principale de matière en suspension à l'exutoire du bassin). Ceci pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire particulièrement importante pour l'agence de l'eau RMC dans la mesure où le transfert des polluants associé aux phases particulaires et colloïdales est connu pour dominer les processus de transfert. Les verrous importants qui subsistent pour la compréhension des flux dans le bassin (origine et chemins de l'eau) pourraient être levés grâce au suivi fin de marqueurs d'écoulement (ions majeurs, isotopes…) en étiage et en crue, ce qui permettrait de complémenter les mesures low-cost existantes (conductivité électrique) et de se rapprocher de la communauté nationale de la zone critique au sein de l'infrastructure OZCAR.

Au-delà des résultats obtenus dans ce projet en lien avec les objectifs initiaux, une plus-value importante du projet est donc, selon nous, la mise au point d'une méthodologie interdisciplinaire, couplant des approches socio-hydro-géochimiques très pertinentes, facilement transposable à d'autres bassins versants moyennant un suivi hydrochimique précis (niveaux et qualité d'eau) combiné à des enquêtes ciblées et un suivi en produits pharmaceutiques optimisé par une stratégie d'échantillonnage et d'analyse spécifiques au contexte étudié.

Enfin, il faut noter que ce projet aura permis le développement de deux stages de Master 2 (T. Duplus et M. Hirigoyen) et qu'il sera prochainement valorisé au travers d'au moins deux publications scientifiques dans des revues internationales et dans des conférences internationales. Les résultats du projet ont été présentés lors de la journée Rivières Cévenoles à Alès le 1er février 2019 et au congrès international de l'EGU le 8 avril 2019 à Vienne en Autriche (Martins et al. 2019).

RÉFÉRENCES CITÉES :

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*

Braud, I., Ayral, P. A., Bouvier, C., Branger, F., Delrieu, G., Le Coz, J., et al. (2014). Multi-scale hydrometeorological observation and modelling for flash flood understanding. *Hydrology And Earth System Sciences*, *18*(9), 3733–3761.

Ducrocq, V., Drobinski, P., Lambert, D., Molinie, G., & Llasat, C. (2013). Preface: Forecast and projection in climate scenario of Mediterranean intense events: uncertainties and propagation on environment (the MEDUP project). *Natural Hazards And Earth System Sciences*, *13*(11), 3043–3047.

Martin A., Margoum C., Coquery M., Randon J. (2016a). 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

Martin A. (2016b). Développement de matériaux innovants à base d'élastomères de silicone pour l'échantillonnage passif de pesticides dans les eaux de surface et de subsurface. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon I, Irstea.

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 identifyingthe main sources of pharmaceuticals contaminations and produce vulnerability maps in an agricultural Mediterranean basin. SSS8.5/BG2.67/HS8.3.15 – Soils as a non-point source of contamination by emerging contaminants, including pesticides or their degradation products. European Geophysical Union Congress. Vienna (A). April 8th 2019.

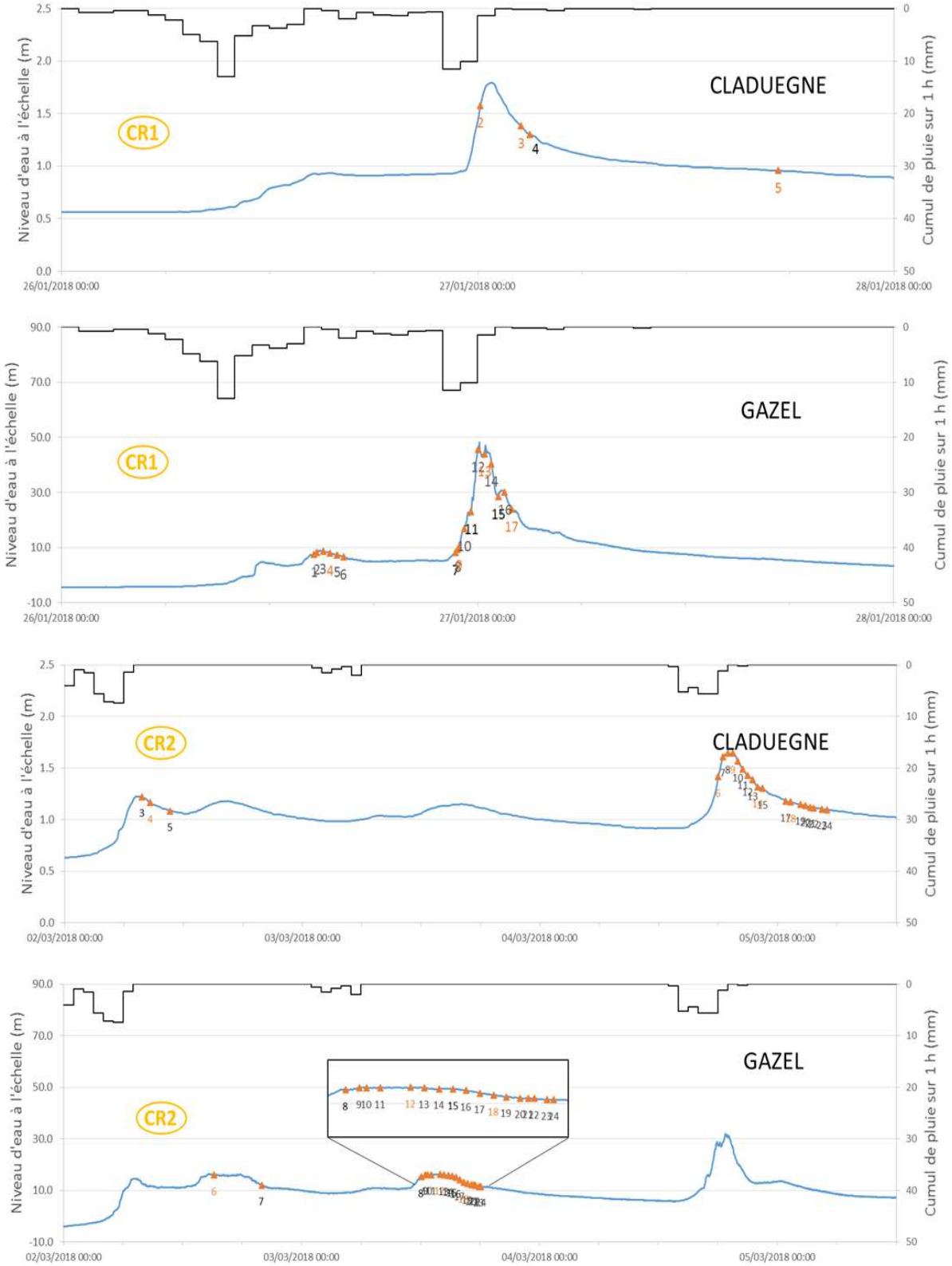
Morin N. (2013) Évaluation du POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : Domaines d'application et performances pour 56 micropolluants organiques – Application aux hormones, pharmaceutiques, alkylphénols, filtres UV et pesticides. Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon1, 377 p.)

Navratil, O., Esteves, M., Legout, C., Gratiot, N., Nemery, J., Willmore, S., et al. (2011). Global uncertainty analysis of suspended sediment monitoring using turbidimeter in a small mountainous river catchment. *Journal Of Hydrology*, *398*(3-4), 246–259.

Nord, G., Boudevillain, B., Berne, A., Branger, F., Braud, I., Dramais, G., et al. (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).

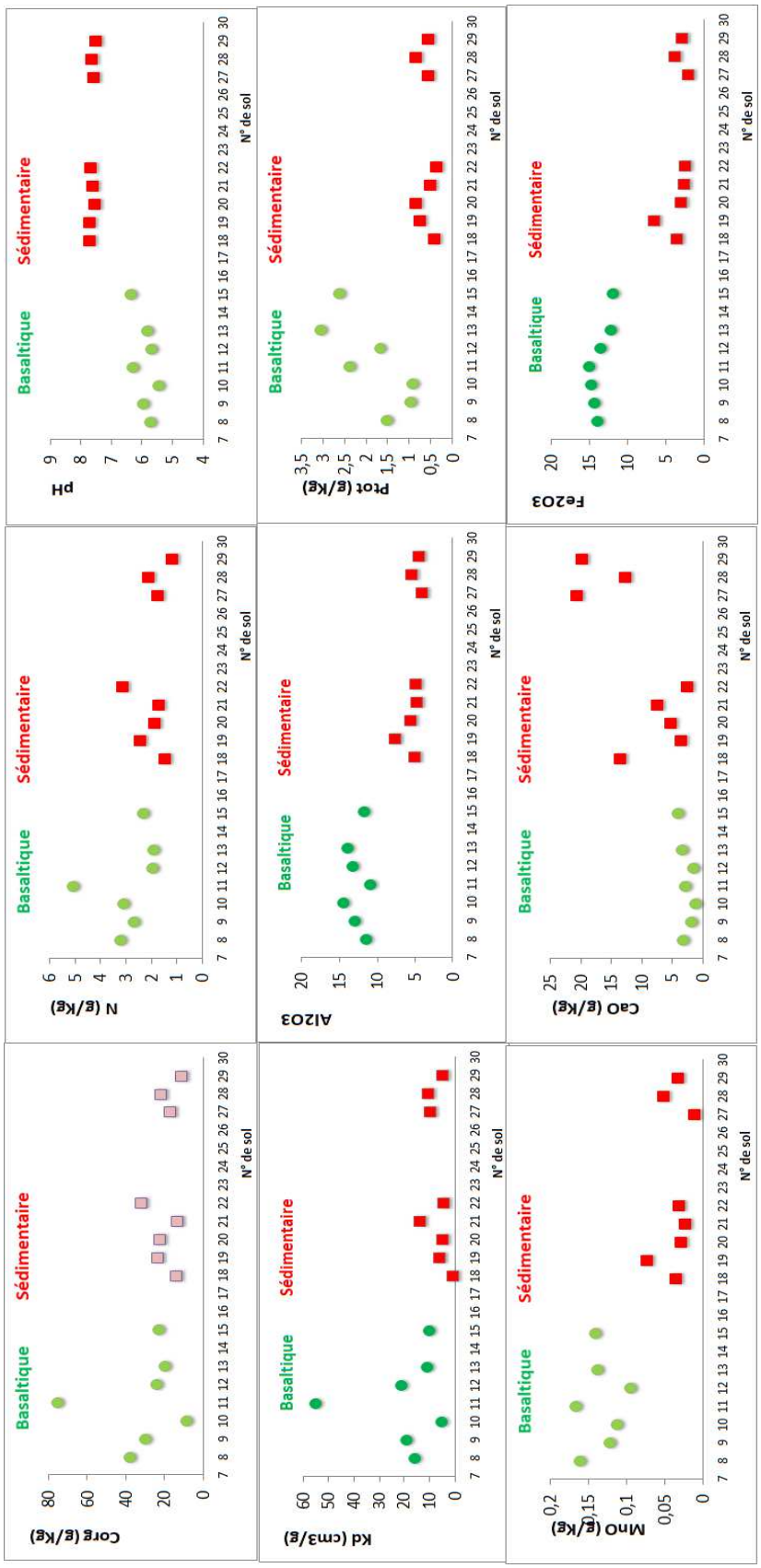
ANNEXES

ANNEXE 1 : Evolution des pluies et des hauteurs d'eau mesurées sur les sites Claduègne et Gazel lors des deux périodes de crues échantillonnées (CR1 et CR2). Les échantillons utilisés pour les analyses des pharmaceutiques sont numérotés en orange.



ANNEXE 2 : Illustration d'une campagne de mesure avec des suivis physico-chimiques par sondes multi-paramètres (haut) et installation sécurisée en rivière des systèmes POCIS pour la mesure temporellement intégrée des concentrations en produits pharmaceutiques et pesticides (bas)

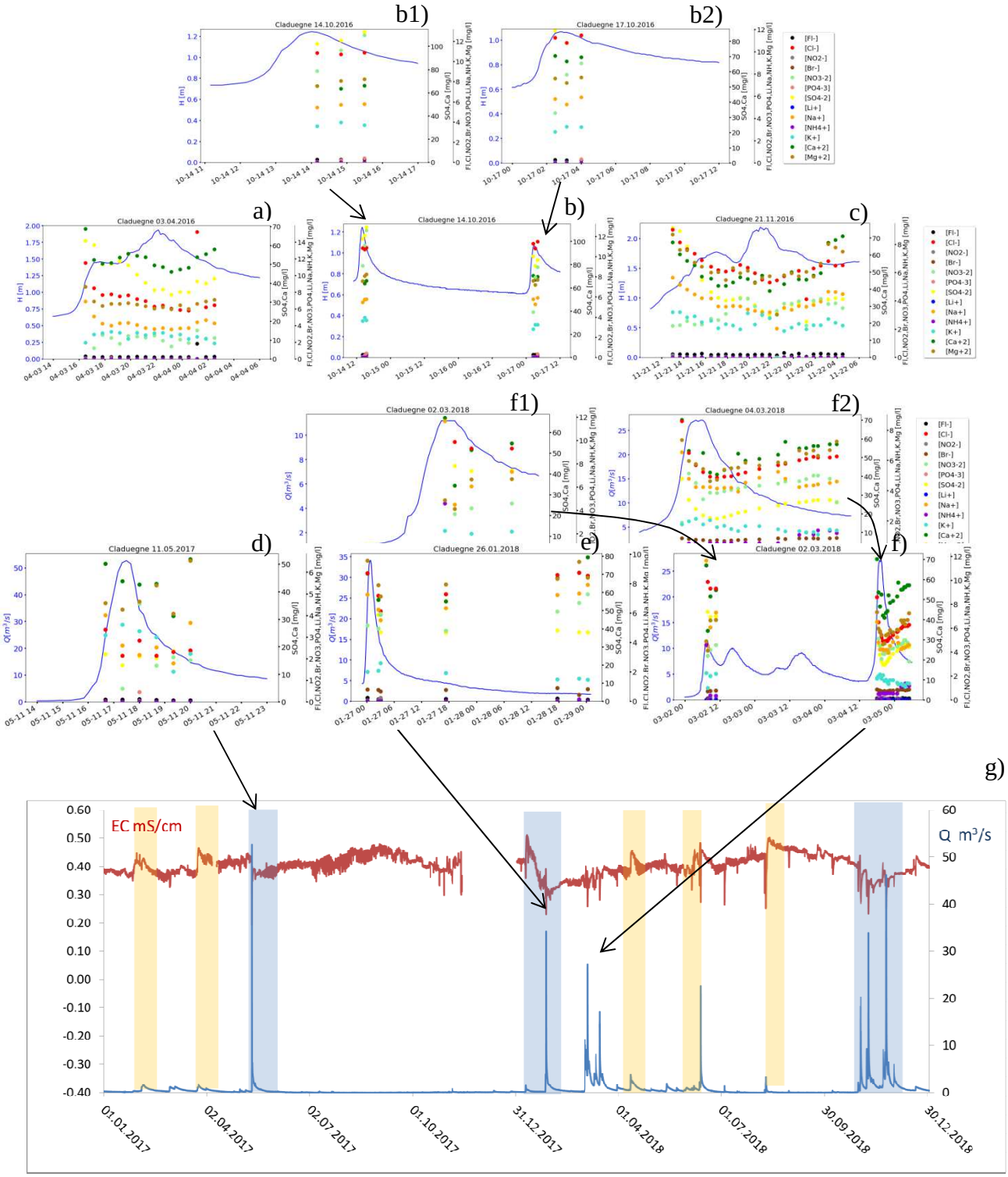
ANNEXE 3 : Visualisation de la distribution des différentes propriétés physicochimiques des sols du bassin versant de la Claduègne entre les zones basaltique (vert) et sédimentaire rouge).



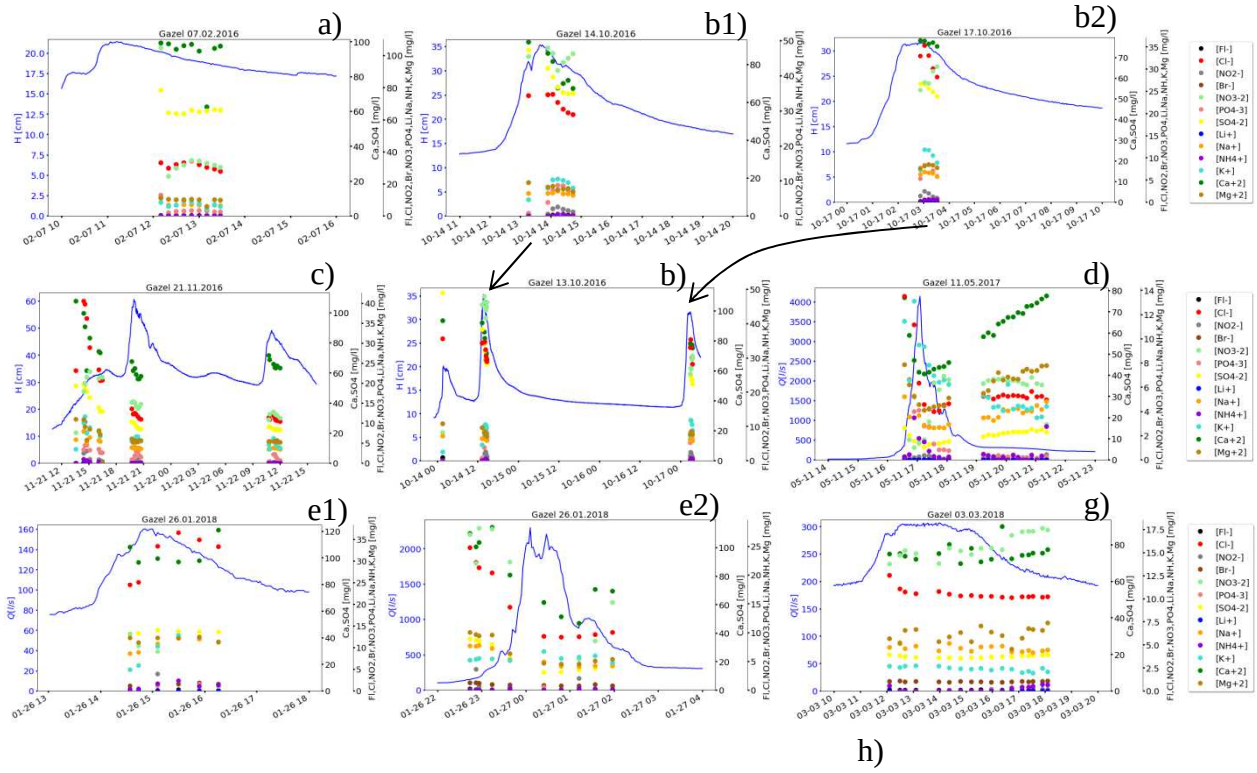
ANNEXE 4 : Construction de grilles d'entretiens adaptées

Le dispositif d'enquête privilégié pour cerner l'objet d'étude a été une recherche qualitative des acteurs, autrement dit, un travail de production de données qualitatives des aspects techniques des pratiques du territoire (Charmillot et Dayer, 2007) et de leur comportement géographique, le but étant d'identifier et caractériser les pratiques récurrentes afin d'en appréhender la logique et d'évaluer l'organisation spatiale et temporelle.
La diversité des acteurs et des pratiques présentes sur le territoire a suscité la création de grilles d'entretiens adaptées à chaque catégorie d'acteur du territoire. De fait, cette méthode permet de récolter une information ciblée et pertinente en fonction de la sensibilité de l'acteur face à la problématique, ainsi que de répondre à l'objectif principal de chaque entretien.
Pour ce faire, l'utilisation de la méthode semi-directive a été utilisée pour les acteurs moins sensibles des recherches exploratoires, favorisant les questions « ouvertes » et laissant place à une liberté dans le discours de l'interlocuteur, et ainsi la collection d'informations et d'enseignements sur les pratiques communes du territoire. Ces entretiens ont fait office « d'entretiens tests » afin de préparer aux entretiens principaux. Une méthode plus « directive » a ensuite été appliquée pour les acteurs sensibles afin d'assurer une certaine exactitude dans les réponses et favoriser l'exploitation des résultats.
Des entrevues physiques ont été favorisées, afin d'accroitre la qualité et la quantité de l'information et de créer un contact humain, celles-ci se déroulant globalement en trois temps : explication du projet, informations générales sur l'enquêté, détail des pratiques/données (voir les différents guides d'entretiens en annexe n°3). Ces guides d'entretiens ont été élaborés à partir d'une enquête qui avait déjà été conduite sur l'utilisation des produits pharmaceutiques en élevage breton (Soulier et al., 2015). Chaque grille d'entretien a été approuvée par l'équipe de recherche avant application.
L'enquête auprès des experts en médecine vétérinaire et humaine (vétérinaires, pharmacienne de l'hôpital et médecin coordinateur de la maison de retraite de l'Ibie) s'est axée sur le côté scientifique et quantitatif des informations à collecter, soit le détail des molécules prescrites et leur quantification. Un tableau à remplir leur a été fourni avec un listage de molécules utilisées par classe thérapeutique, le niveau de prescription, la périodicité, la mise sur le marché de la molécule... Une seconde partie de l'entretien est orientée plus qualitativement en se basant sur les détails pratiques comme la périodicité, les caractéristiques de l'objet étudié, etc. La quantité de molécules à lister étant importante, il s'en est suivi un enrichissement a posteriori du listage de molécules ainsi que leur niveau de prescription.
Par la suite, le choix a été fait d'orienter la grille d'entretien des agriculteurs vers une enquête « pratique » sur leur mode de fonctionnement agricole, les détails de leur exploitation, le type de traitement animal, etc. afin de compléter les informations collectées auprès des vétérinaires, de la chambre d'agriculture et des personnes ressources. Ces enquêtes principales ont été pensées comme suite aux enquêtes des vétérinaires afin de quantifier et spatialiser l'information.

ANNEXE 5 : a) à g) Tracés des ions majeurs et du débit en période de crue mesurées à l'exutoire du bassin de la Claduègne. h) Signaux de la conductivité électrique et du débit. Les carrés bleus et bruns transparents désignent les phases de descente et montée de la conductivité.



ANNEXE 6 : a) à g) Evolution des teneurs en ions majeurs et du débit en période de crue mesurés à l'exutoire du sous-bassin du Gazel.



ANNEXE 7 : Résumé des entretiens d'élevage

En élevage, les enquêtes ont révélé que le traitement de masse majeur pratiqué sur ce territoire est à base de vermifuges, un antiparasitaire utilisé en grande quantité sur les ruminants allaitants (notamment les bovins) en prévention des maladies transmises par les insectes en période estivale comme la besnoitiose, une maladie endémique récurrente depuis 8 ans, les strongles, les escarices, vers-ronds, etc. Ce traitement est appliqué de manière systématique 2 à 3 fois par an dans le fumier à la mise en herbe à la fin avril et à la rentrée des bêtes, vers novembre/décembre. L'Ivermectine est conséquemment la molécule vétérinaire la plus utilisée quantitativement sur ce bassin versant d'après les vétérinaires. Le Butox, un antiparasitaire dermique contenant de la deltamétrine comme matière active, est le plus largement utilisé dans la catégorie anticoccidien en période été/automne comme solution insecticide et acaricide pour combattre les tiques et les mouches (traitement de troupeau ovin et bovin) (voir frise). La funixine est la substance active du médicament FINADYNE® ciblant les espèces bovines (infections respiratoires), équines (l'inflammation musculaire) et porcines (mammites et fièvres). Elle est l'anti-inflammatoire le plus largement employé.
Les produits hormonaux sont utilisés ponctuellement sur un nombre important d'animaux et en faible quantité pendant l'ovulation ou la mise bas. La principale molécule utilisée est la chloprostenol, au délai très court, servant entre autres au regroupement des mises-bas notamment dans les gros élevages bovins.
Le décret de 2016 relatif à la prescription et à la délivrance des antibiotiques utilisés en médecine vétérinaire restreint de manière significative l'utilisation des antibiotiques en milieu rural. En effet, il interdit l'usage préventif de tout antibiotique et en réduit l'usage curatif et métaphylaxique. La grande partie des traitements antibiotiques sont des traitements individuels, et les causes pathologiques motivant leurs recours sont les infections (utérines, mamelles, etc.) faisant appel à la famille de molécules « pénicillines », nécessitant approximativement 3 à 10 interventions par bête par an suivant les éleveurs. Ainsi, en élevage caprin, la période de tarissement peut être source d'infection des mamelles à la fin de la lactation et nécessite ainsi l'usage d'antibiotiques. Les autres familles d'antibiotiques à usage notable sont les tétracyclines (seulement après antibiogramme), les terramycines et les macrolides.
Aucune initiative (sauf homéopathique) n'est prise de la part des éleveurs, mais l'intervention autonome est majoritaire en élevage extensif, l'appel à un vétérinaire restant exclusif aux interventions chirurgicales et interventions sérieuses. La création d'un bilan sanitaire et d'un protocole de soin est obligatoire pour la délivrance de médicaments. Le type de molécule et la voie d'administration varient en fonction de la fonction de l'animal (laitier, allaitant) et de son âge. Les veaux et les agneaux sont plus concernés par l'usage d'antibiotiques : sensibilité aux diarrhées à la naissance, ou maladies telles que la coccidiose vers deux mois (voie d'administration orale). Chez les bovins, les panaris sont récurrents et des traitements sont effectués pendant 3 à 4 jours sur un certain nombre de têtes du troupeau plusieurs fois par an. Les ovins sont souvent traités pour les piétins, le troupeau est désinfecté régulièrement dans un bac de sulfate de cuivre. Les agneaux sont sujets aux infections pulmonaires et le traitement antibiotique est donc nécessaire 10 fois par an, contrairement aux brebis ne nécessitant quasiment aucune intervention. Les risques de mammites sont faibles sur le bassin versant en raison du faible nombre de bêtes à fonction laitières, donc peu d'antibiotiques du type céphalosporine ou cloxacilline sont utilisés. D'après les enquêtés, aucune substance chimique n'est présente dans l'alimentation animale et l'antibiocroissance n'est pas pratiqué. Une méthode plus préventive que curative est encouragée par les vétérinaires et par le gouvernement, notamment grâce au décret de 2016 sur les antibiotiques critiques. Les poulaillers présents sur le territoire dépendent du label rouge, et peu de traitements pharmaceutiques sont effectués.
Spatialement, les éleveurs ont tendance à déplacer les bêtes de parc en parc suivant l'herbe et le climat. Ils compostent le fumier sur paille tout au long de l'année (notamment en hiver) dans les bâtisses agricoles ou dans les prairies, le préstocke ensuite sur les parcelles en changeant la localisation d'année en année, pour ensuite l'épandre d'octobre à novembre de 2 à 3 tonnes/ha avec ajout ou non de nitrate minéral (1 ou 2 apports/an). Aucun produit n'est généralement utilisé pour le lavage des bâtiments agricoles en extensif. L'utilisation de désherbants en élevage est quasi-inexistante (se limitant ponctuellement au désherbage au glyphosate sous clôture), mais beaucoup plus employé en viticulture et culture.
Une tentative de digitalisation des pratiques agricoles à partir d'une extrapolation des résultats d'enquêtes a été réalisée. Est présent à l'aval du bassin versant seulement l'élevage caprin et ovin, nécessitant peu d'interventions pharmaceutiques. Une source de pollution plus probable pourrait venir de l'amont du territoire où de nombreuses exploitations bovines sont recensées, plus gourmandes en prescriptions pharmaceutiques et produits pesticides tels que le butox, ainsi que les deux exploitations porcines, regroupant chacune une centaine de bêtes.

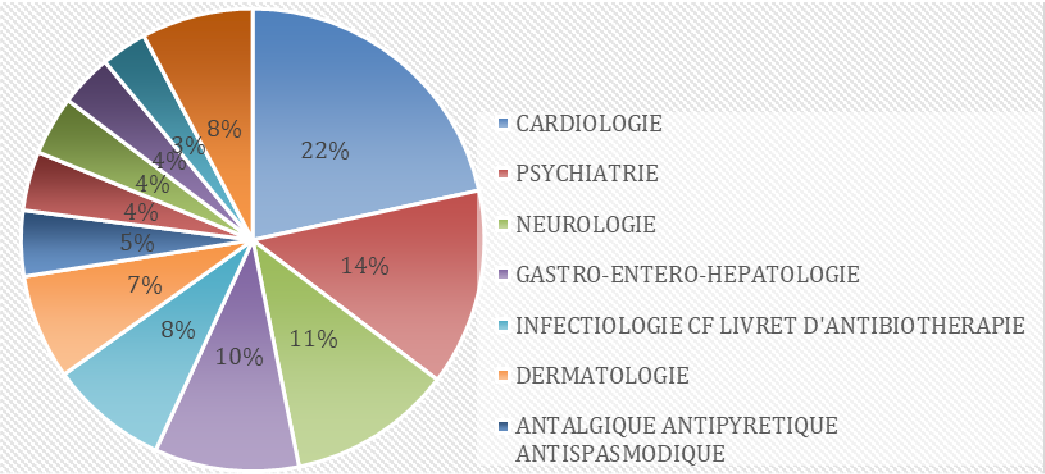
ANNEXE 8 : Résumé des entretiens viticoles

La période de traitements intenses en viticulture s'étend généralement de mai à début août suivant les différentes pressions exercées sur la vigne (majoritairement oïdium et mildiou) et regroupe une moyenne de 6 traitements tous les 10 à 14 jours (suivant les substances actives). Les traitements phytosanitaires s'effectuent à l'aide d'engins motorisés. Les viticulteurs doivent alterner les familles phytosanitaires utilisées pour éviter d'engranger une résistance des parasites et maladies face aux produits. Le type de fongicide utilisé varie en fonction des années et des pressions de maladies et parasites.
Deux passages de désherbage sont à noter : un premier passage en mars/avril, utilisant des herbicides de pré-levée pour une stratégie de prévention de la levée des adventices -stratégie qui semble la plus pratiquée sur le bassin versant-, et une deuxième courant juin de post-levée. En désherbage, les deux produits les plus souvent utilisés semblent être le Devrinol et le cent 7, vient ensuite le glyphosate.
Les insecticides sont très rarement utilisés dans ce bassin versant, uniquement pendant les années à risque singulier pour la vigne.
Les épandages d'engrais s'effectuent de la fin du mois d'hiver jusqu'à la floraison de la vigne, période à laquelle la vigne consomme de l'azote. Les viticulteurs emploient principalement le fumier d'exploitations locales (volailles, ovins…) avec des compléments minéraux de magnésium et de fer et de NPK (azote-phosphore-potassium) quand l'apport en matière organique est insuffisant. Des épandages à décomposition lente, appelés « de fond », sont pratiqués courant automne, souvent composés de granulés de fumier en préparation pour l'année suivante.
Les viticulteurs ont à disposition un phytobac de gestion des effluents vinicoles qui est basé au caveau de Montfleury à Lavilledieu afin de laver leurs machines. Ce dispositif reste très peu utilisé par les éleveurs par manque de temps.
La viticulture, bordant l'aval de la Claduègne au sud du bassin versant, pourra se révéler être la cause d'une forme de pollution directe des eaux de surface de la Claduègne en raison des traitements à dominance de fongicides étalés de mai à septembre.
Molécules prioritaires viticoles :
La liste des produits phytosanitaires et des substances chimiques associées à chaque produit est fournie par la chambre d'agriculture dans un bulletin de viticulture pour la campagne viticole de 2017. Les entretiens ne sont pas à un stade assez avancé pour détecter quels produits sont les plus utilisés.

ANNEXE 9 : Résumé des investigations : Urbain et infrastructures médicinales

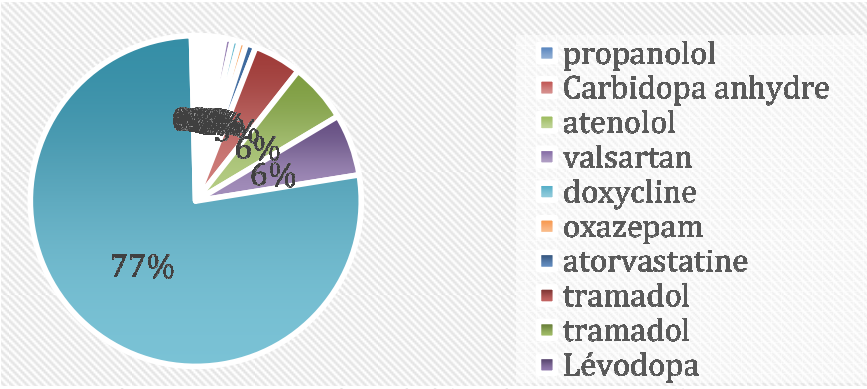
Hôpital

Le cas de l'hôpital de Villeneuve-de-Berg est distinctif de par sa fréquentation importante de personnes âgées (EHPAD couvrant la majeure partie des services de l'hôpital où la moyenne d'âge est de 80 ans). Les dispensations sont adaptées aux usages du centre hospitalier visant une clientèle âgée. Aucun service de traitement lourd n'est administré (chimio, etc.). La fréquentation sur l'année est régulière, aucune temporalité de traitements médicamenteux n'est donc à signaler. Une entrevue avec la pharmacienne de l'hôpital, qui s'occupe de l'achat et de la dispensation des médicaments, a permis l'acquisition du livret thérapeutique qui présente une liste de tous les médicaments attribués aux patients, exceptés les traitements ponctuels. L'évaluation de la répartition de l'utilisation des différentes familles pharmaceutiques a permis de mettre en valeur la variabilité de l'utilisation de ces molécules.



Les différentes classes thérapeutiques prescrites à l'hôpital Claude Dejean - Ardèche en 2016. Source : Livre thérapeutique 2016

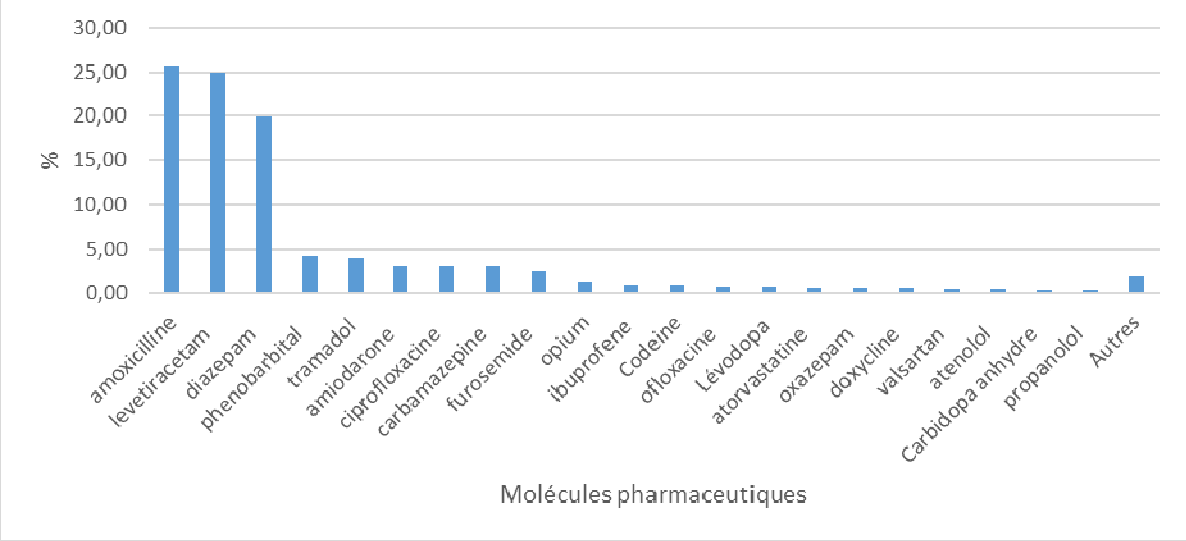
En tête de la consommation, on trouve les molécules utilisées en cardiologie et psychiatrie, qui à elles 2 représentent 36% de la consommation, suivies des molécules utilisées en neurologie, gastro-entérohépatologie et l'infectiologie. La classe « autres » comprend un nombre de molécules récurrentes inférieures à 5 % d'utilisation selon des besoins spécifiques : cancérologie hématologie, l'ophtalmologie, l'allergologie, la rhumatologie, l'anesthésie, l'endocrinologie et les anti-inflammatoires.



Consommation (en %) de molécules pharmaceutiques déterminées à forte récurrence dans les effluents hospitaliers sur l'année 2016 au Centre Hospitalier Claude Dejean

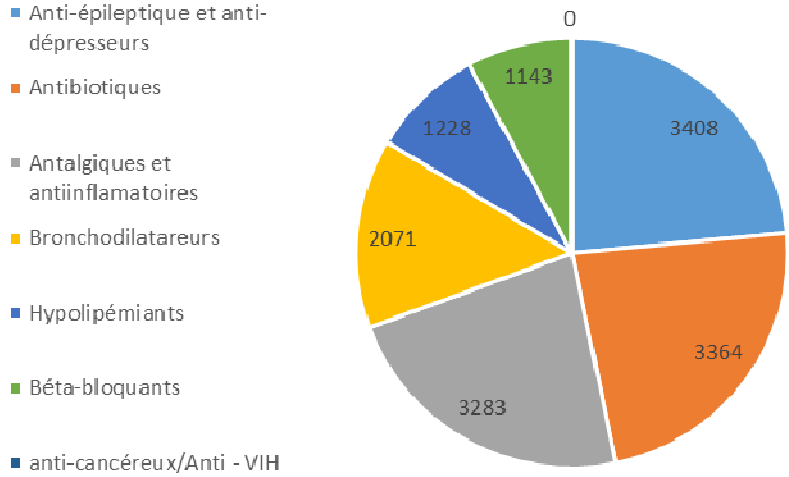
Il a été possible de faire concorder le livret avec différentes listes de molécules retrouvées de manière récurrente en sortie d'effluents hospitaliers tirées de la littérature. La consommation moyenne par mois de ces molécules est présentée sur la figure ci-dessus.

La consommation de paracétamol par l'hôpital est très nettement supérieure aux autres molécules, elle représente à elle seule 77 % du total de molécules.



Taux d'utilisation des molécules pharmaceutiques déterminées à forte récurrence dans les effluents hospitaliers sur l'année 2016 au Centre Hospitalier Claude Dejean - paracétamol exclus

En excluant le paracétamol, les quantités prédominantes de l'utilisation des molécules déterminées récurrentes sont l'amoxicilline, la levetiracetam et le diazépam, couvrant à elles trois 17 % de la quantité utilisée hors paracétamol.



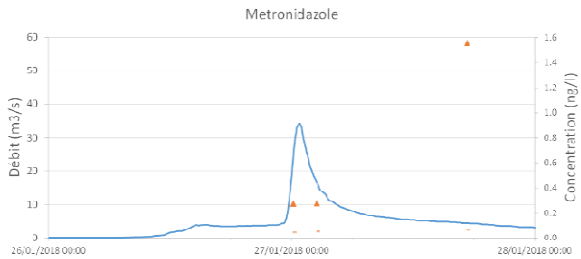
Utilisation de boites de médicaments selon différentes classes pharmaceutiques utilisées à la Maison de retraite de l'Ibie (quantité estimée utilisée/an)

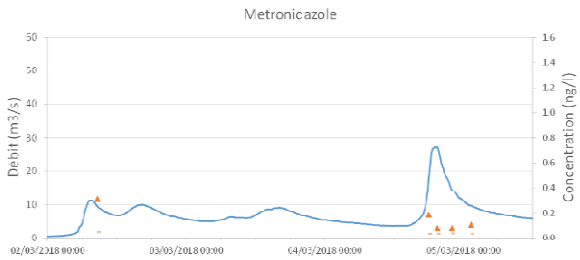
Maison de retraite de l'Ibie

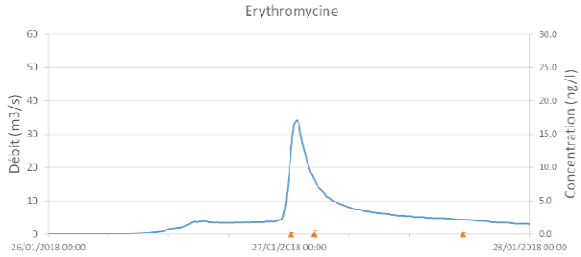
La consommation d'antiépileptiques et antidépresseurs, d'antibiotiques, anti-inflammatoires et antalgiques (Figure ci-dessus) domine à la maison de retraite de l'Ibie (3300 boites consommées (moyenne); 2016).

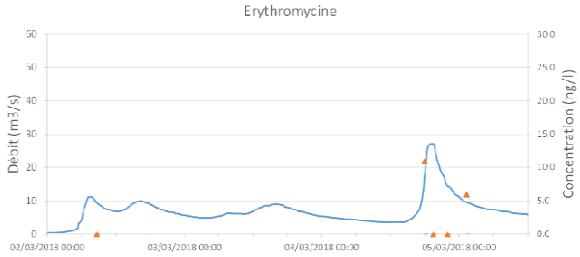
ANNEXE 10 : Suivi des antibiotiques en crue sur la Claduègne et le Gazel

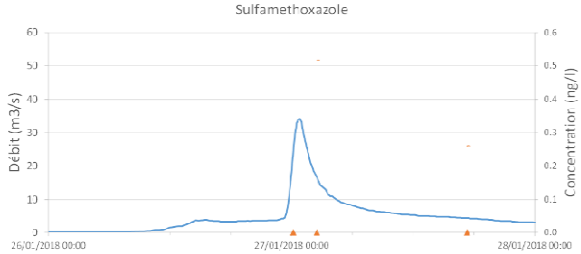
CLADUEGNE

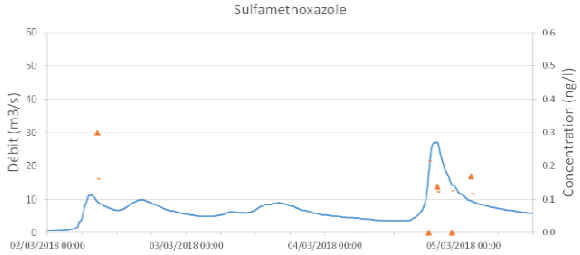


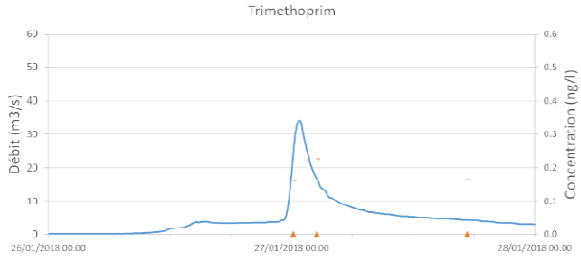


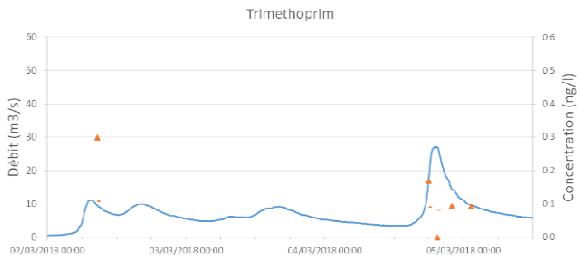




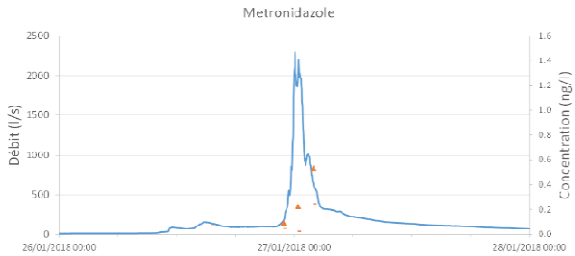


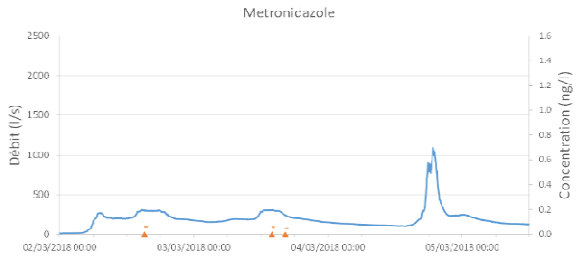


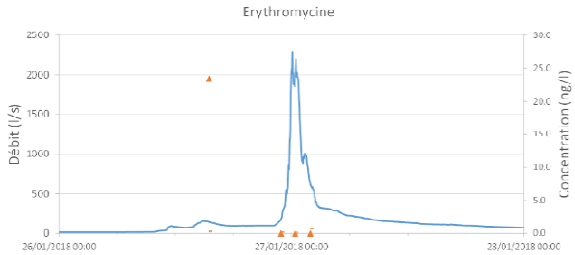


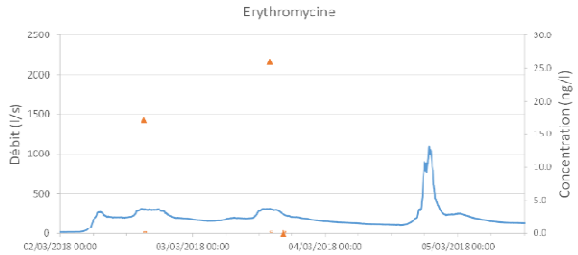


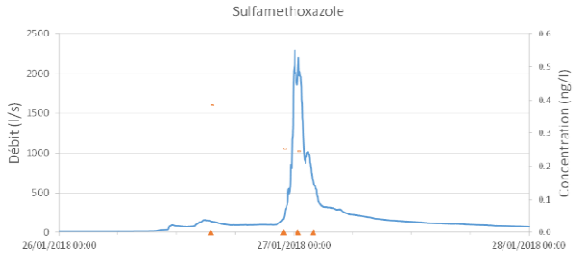
GAZEL

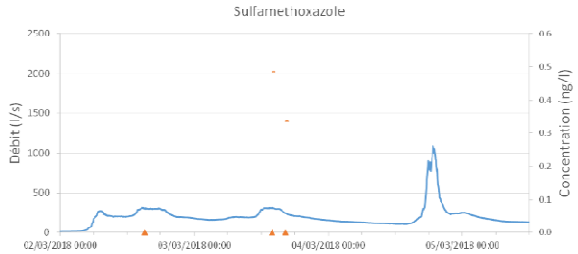

Metronidazole
Débit (l/s)
Concentration (ng/l)
26/01/2018 00:00
27/01/2018 00:00
28/01/2018 00:00

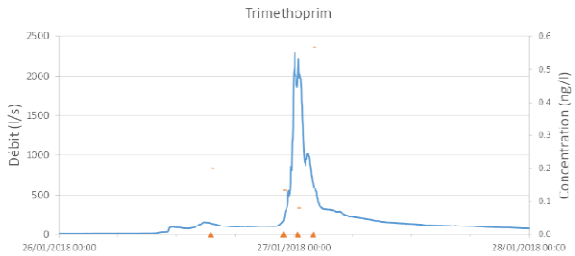

Metronidazole
Débit (l/s)
Concentration (ng/l)
02/03/2018 00:00
03/03/2018 00:00
04/03/2018 00:00
05/03/2018 00:00

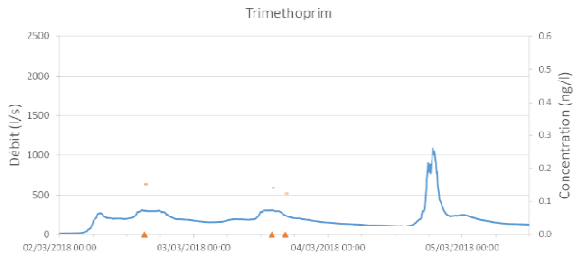

Erythromycine
Débit (l/s)
Concentration (ng/l)
26/01/2018 00:00
27/01/2018 00:00
28/01/2018 00:00


Erythromycine
Débit (l/s)
Concentration (ng/l)
02/03/2018 00:00
03/03/2018 00:00
04/03/2018 00:00
05/03/2018 00:00

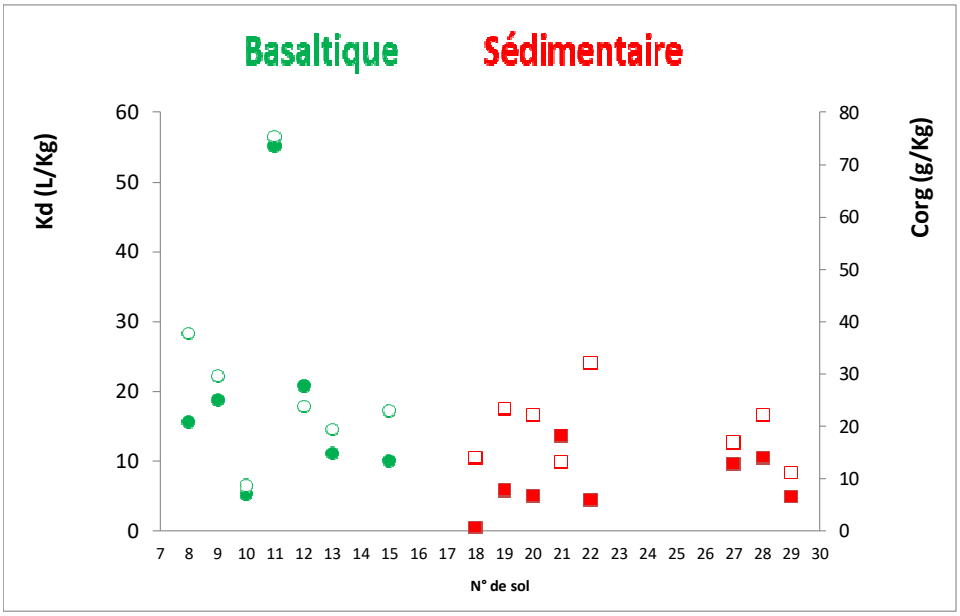

Sulfamethoxazole
Débit (l/s)
Concentration (ng/l)
26/01/2018 00:00
27/01/2018 00:00
28/01/2018 00:00


Sulfamethoxazole
Débit (l/s)
Concentration (ng/l)
02/03/2018 00:00
03/03/2018 00:00
04/03/2018 00:00
05/03/2018 00:00

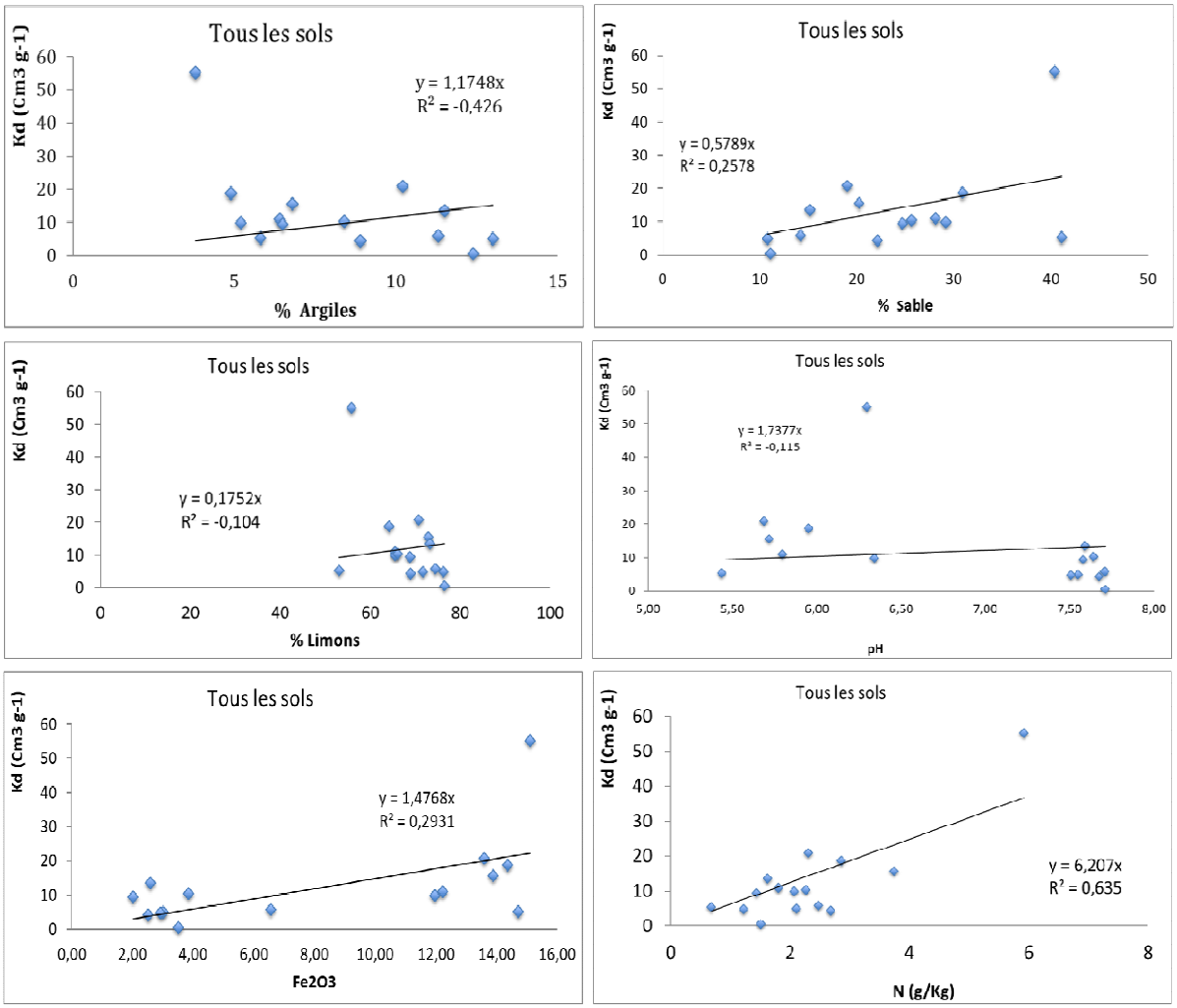

Trimethoprim
Débit (l/s)
Concentration (ng/l)
26/01/2018 00:00
27/01/2018 00:00
28/01/2018 00:00


Trimethoprim
Débit (l/s)
Concentration (ng/l)
02/03/2018 00:00
03/03/2018 00:00
04/03/2018 00:00
05/03/2018 00:00

ANNEXE 11 : Relation entre les Kd du SMX quelques propriétés des sols du bassin de la Claduègne.



A : Comparaison des valeurs de K_d (symboles pleins) et de C_{org} (Symboles vides) dans les sols du bassin de la Claduègne en zones basaltique et sédimentaire



B : Relations entre les Kd du Sulfaméthoxazole (SMX) et certaines propriétés physicochimiques des sols de la Claduègne.