



Analyse de l'évolution des concentrations en produits de dégradation du métazachlore et du s-métolachlore dans les eaux souterraines du Grand-Duché de Luxembourg.

Résumé

Ce document présente les résultats du suivi des produits de dégradation du métazachlore et du s-métolachlore dans divers points d'eau du Grand-Duché de Luxembourg sur la période 2014-2018. Il ressort de l'analyse que l'évolution des concentrations varie d'un point d'eau à l'autre, allant de la diminution régulière à une augmentation interrompue en passant par une inversion de tendance. Au niveau des masses d'eau, les concentrations en métazachlore-ESA sont restées globalement stable sur la période de suivi, alors qu'une diminution rapide après l'interdiction du s-métolachlore, suivi d'une augmentation progressive est observée pour le métolachlore-ESA. Le décalage temporel évident entre l'interdiction des molécules parent et une amélioration généralisée de la qualité des eaux à l'échelle du Grand-Duché est probablement dû à l'inertie des aquifères ainsi qu'au temps de transit à travers la zone insaturée, qui peut être de plusieurs années.



Table des matières

Résumé.....	1
Motivation	3
Produits de dégradation du métazachlore.....	3
Produits de dégradation du métolachlore.....	7
Estimation des temps d'attente	12
Captages abandonnés ou sous dérogation	14
Conclusions.....	16
Annexes	18



Motivation

Des contaminations parfois très élevées des eaux souterraines par deux produits de dégradation des herbicides métazachlore et s-métolachlore (respectivement le métazachlore-ESA et -OXA, et le métolachlore-ESA et -OXA), y compris dans des sources et forages captés pour l'approvisionnement en eau potable ainsi que dans le lac de barrage de la Sûre du Grand-Duché de Luxembourg, ont amené les autorités à interdire en 2015 l'utilisation du métazachlore en zone de protection des eaux, et le s-métolachlore sur l'ensemble du territoire luxembourgeois. Les captages des points d'eau contaminés au dessus de la limite légale de potabilité ou présentant des concentrations ne permettant plus l'utilisation de l'eau brute même après mélange avec de l'eau non contaminée ont soit été déconnectés du réseau, ou dans le cas d'une absence d'alternative pour l'alimentation en eau potable des communes concernées, ont reçu une dérogation provisoire.

Ce document décrit le résultat du suivi de la qualité des eaux effectué depuis la constatation des contaminations. En tout, des mesures sont disponibles pour 332 points d'eau pour les produits de dégradation du métazachlore, et pour 568 points d'eau pour ceux du s-métolachlore.

Produits de dégradation du métazachlore

La distribution des concentration en métazachlore-ESA dans les eaux souterraines est présentée en Figure 1 par année depuis 2014¹. Le nombre d'échantillons disponible varie d'une année à l'autre, et comprend aussi bien un nombre différent de site échantillonnés qu'une fréquence d'échantillonnage variable (d'une à plusieurs fois par an). A l'échelle du pays, il semble que les concentrations soient resté stables depuis l'interdiction du métazachlore en zone de protection en 2015.

Afin d'avoir une vue plus différenciée, la distribution des concentrations en métazachlore-ESA est calculée séparément pour chaque masse d'eau en utilisant uniquement les stations de mesure du réseau DCE, ce qui a aussi l'avantage de garder toujours le même nombre de sites de référence chaque année. Seule la fréquence d'échantillonnage variable affecte alors le nombre d'échantillons disponibles chaque année. Les résultats sont montrés sur la Figure 2 (toutes stations DCE) et la Figure 3 (stations de la masse d'eau du lias inférieur). Sur l'ensemble des stations DCE, on observe une augmentation de la valeur médiane entre 2014 et 2018, celle-ci passant de 15 ng/l à 25 ng/l. Les concentrations maximales restent quasiment les mêmes, et le quartile supérieur diminue de 100 ng/l à 80 ng/l.

¹ Les valeurs sous la limite de quantification sont intégrées à la distribution en utilisant la méthode d'estimation dite du maximum de probabilité (Helsel, Statistics for censored environmental data, Wiley, 2012).

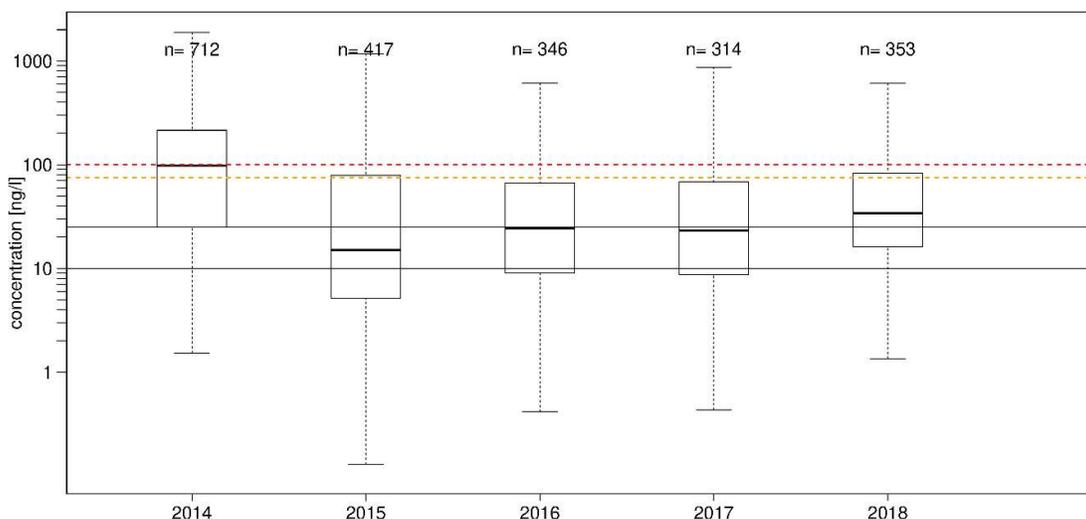


Figure 1. Distribution des concentrations en métazachlore-ESA dans les eaux souterraines par an depuis 2014 sous forme de boîtes à moustaches. La valeur médiane est indiquée par le segment en gras de chaque boîte à moustache. “n” indique le nombre de mesures utilisée pour chaque boîte à moustache. Les lignes horizontales pleines marquent les limites de quantifications. La distribution des concentrations sous la limite de quantification est estimée en utilisant la méthode du Maximum de probabilité. Ligne pointillée rouge : norme de potabilité. Ligne pointillée orange : limite de vigilance (75 ng/l).

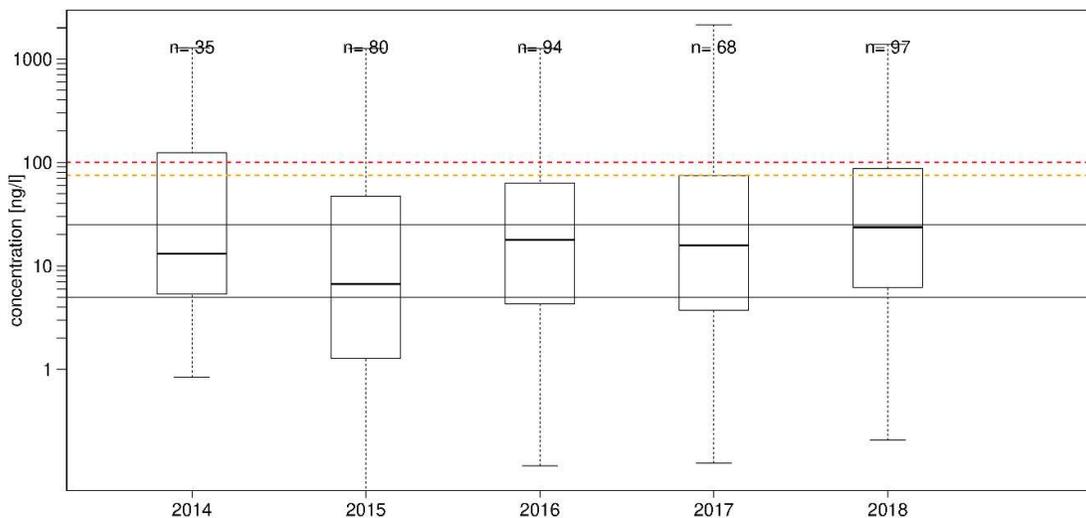


Figure 2. Distribution des concentrations en métazachlore-ESA pour les stations DCE par an depuis 2014 sous forme de boîtes à moustaches. La valeur médiane est indiquée par le segment en gras de chaque boîte à moustache. “n” indique le nombre de mesures utilisée pour chaque boîte à moustache. Les lignes horizontales pleines marquent les limites de quantifications. La distribution des concentrations sous la limite de quantification est estimée en utilisant la méthode du maximum de probabilité. Ligne pointillée rouge : norme de potabilité. Ligne pointillée orange : limite de vigilance (75 ng/l).



Les résultats sont sensiblement les mêmes en ce qui concerne la masse d'eau du lias inférieur où se situent le plus grand nombre de sources et forages captés. La concentration médiane augmente légèrement de 25 ng/l à 35 ng/l et le quartile supérieur diminue de 105 ng/l à 100 ng/l. Les valeurs extrêmes par contre ont augmenté entre 2014 et 2018, passant de 350 ng/l à 1000 ng/l.

L'évolution des concentrations reste néanmoins très différente entre les points de prélèvements, comme l'illustre la Figure 4. Dans certaines sources et certains forages, les concentrations en métazachlore-ESA augmentent encore (SCC-1-10 par exemple), tandis qu'elles diminuent rapidement dans d'autres, soit depuis le début des mesures (PCC-134-01), soit après une période d'attente et de concentrations plateau (PCC-125-06). Enfin, une inversion de tendance est visible pour certains points d'eau (SCC-1-56).

Le métazachlor-ESA n'est quantifié que pour quatorze sources du réseau DCE. Son évolution temporelle y est également très variable d'un point à l'autre (Figure 5). Les concentrations diminuent continuellement avec quelques pics saisonniers depuis 2014 dans deux points d'eau (SCC-606-01 et SCC-402-01), depuis 2017 dans SCS-210-52 et SCC-1-56 après une période de plateau de deux ans, mais restent stables et très élevées dans PCC-803-01, et ont fortement augmentées dans SCC-508-09 en 2017.

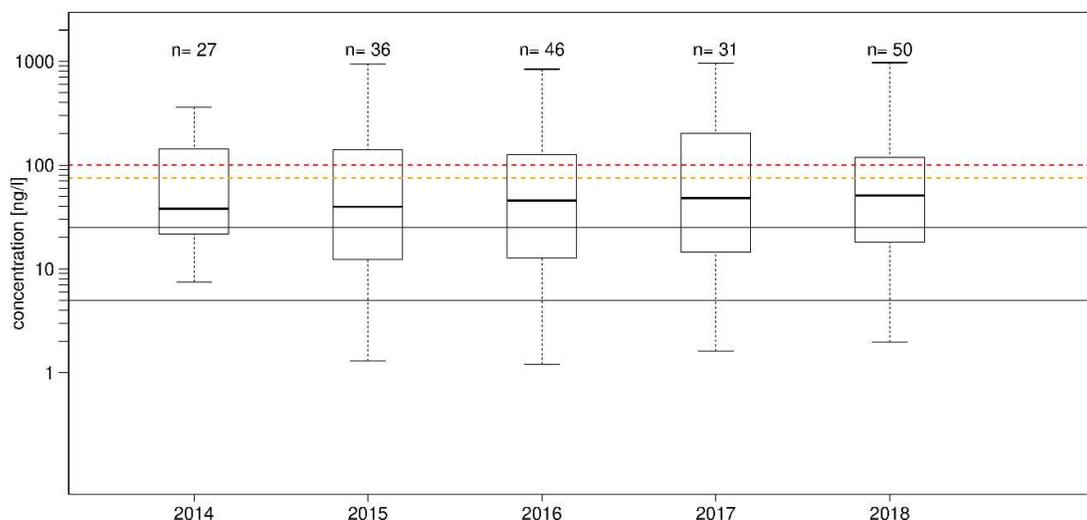


Figure 3. Distribution des concentrations en métazachlore-ESA dans la masse d'eau ME-3 par an depuis 2014 sous forme de boîtes à moustaches. La valeur médiane est indiquée par le segment en gras de chaque boîte à moustache. "n" indique le nombre de mesures utilisée pour chaque boîte à moustache. Les lignes horizontales pleines marquent les limites de quantifications. La distribution des concentrations sous la limite de quantification est estimée en utilisant la méthode du maximum de probabilité. Ligne pointillée rouge : norme de potabilité. Ligne pointillée orange : limite de vigilance (75 ng/l).



Administration de la gestion de l'eau

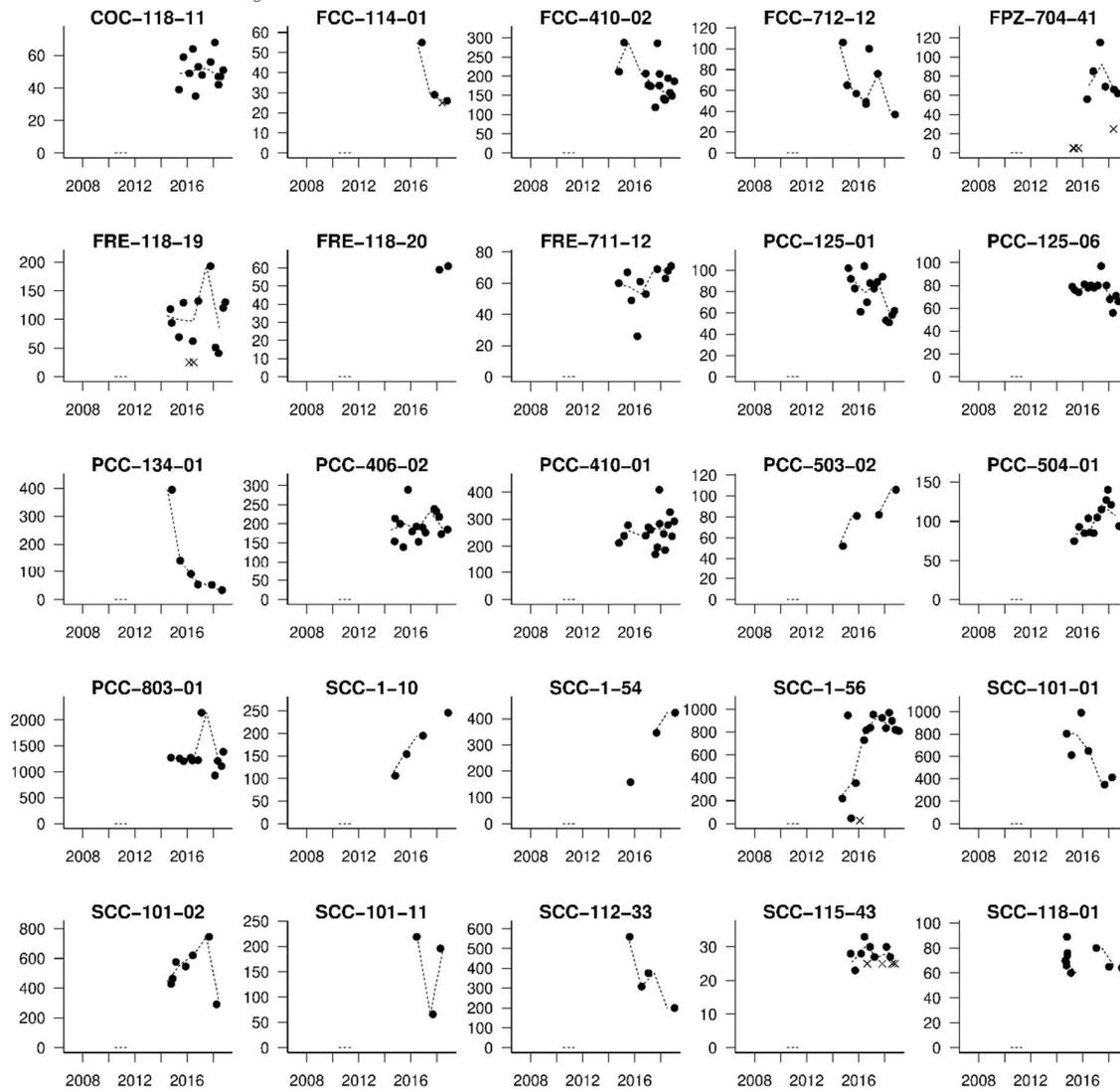


Figure 4. Exemples de l'évolution temporelle du métazachlore-ESA dans diverses sources et forages, toutes masses d'eau confondues. Les valeurs sous la limite de quantification sont indiquées par une croix à hauteur de cette limite.

Le métazachlore-OXA n'a été quantifié que dans dix-huit points d'eau à des concentrations inférieures à la limite légale de potabilité de 100 ng/l, à l'exception des sources SCC-1-56 (fluctuant de 200 à 500 ng/l depuis 2016), SCC-713-07 (plus de 200 ng/l, en diminution), SCC-208-02 (plus de 200 ng/l, en augmentation) et SCC-509-05 (concentration maximale de 140 ng/l en 2014, en diminution depuis).

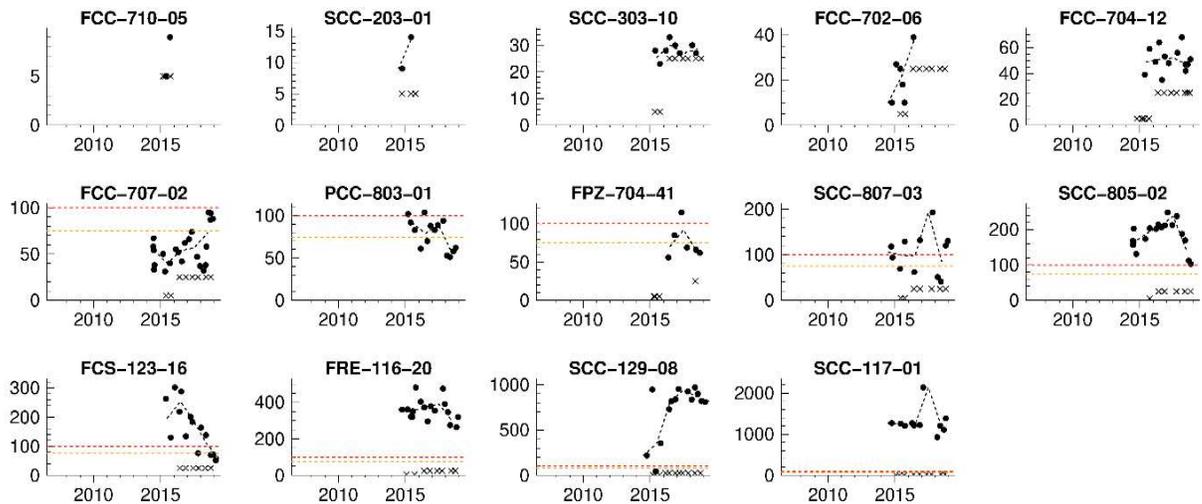


Figure 5. Série temporelle des concentrations en métazachlore-ESA pour les station DCE. Les valeurs sous la limite de quantification sont indiquées par une croix à hauteur de cette limite. Ligne pointillée rouge : norme de potabilité. Ligne pointillée orange : limite de vigilance (75 ng/l).

Produits de dégradation du métolachlore

La distribution des concentration en métolachlore-ESA dans les eaux souterraines est présentée en Figure 6 par année depuis 2014. Le nombre d'échantillons disponible varie d'une année à l'autre, et est causé à la fois par un nombre différent de site échantillonnés qu'une fréquence d'échantillonnage variable (d'une à plusieurs fois par an). A l'échelle du pays, on observe une diminution immédiate des concentrations entre 2014 et 2015 (attention toutefois au fait que le nombre d'échantillons disponibles pour 2015 est presque de moitié inférieur à celui pour 2014), c'est-à-dire dès l'interdiction du s-métolachlore dans l'ensemble du pays en 2015. On observe également une lente augmentation depuis. Une diminution rapide suivie d'une augmentation progressive peut s'expliquer comme suit :

1. La diminution initiale rapide est due aux points d'eau présentant une inertie faible, et pour lesquels les concentrations plateau étaient atteinte en 2014.
2. L'augmentation progressive dans les points d'eau restant pourrait être causée par l'inertie supérieure de l'aquifère localement, ce qui provoque un retard dans l'atteinte des concentrations plateau.
3. Une majorité de points d'eau présentant une inertie assez faible, dans un premier temps suivant l'interdiction du s-métolachlore, la réponse dominante est une diminution des concentrations, suivie d'une augmentation progressive jusqu'à la concentration plateau.

La même tendance se retrouve pour la masse d'eau du lias inférieur (ME-3) : diminution significative entre 2014 et 2015, puis augmentation progressive sur les trois



années suivantes (Figure 7). Pour la masse d'eau du trias nord, on observe des fluctuations d'une année à l'autre sans tendance significative à la hausse ou à la baisse (Figure 8).

Analysés séparément, les points d'eau DCE présentent des évolutions différentes (Figure 9) :

1. Décroissance continue des concentrations (SCC-601-01, FCP-911-01).
2. Augmentation continue des concentrations (SCC-712-01, SCC-508-09, SCC-115-43).
3. Concentrations stables (SCC-402-01).
4. Concentrations stables avec de larges variations saisonnières (COC-118-11).
5. Augmentation récente des concentrations (SCC-1-56).
6. Inversion de tendances (PCC-803-01).

Il est à noter qu'un certain nombre d'inversions de tendances sont observées dans d'autres points d'eau (FCC-112-37, FCC-112-40), ainsi qu'une tendance à la hausse ininterrompue (PCC-125-06, PCC-406-02, Figure 10).

En ce qui concerne le métolachlore-OXA, il est quantifié dans seulement cinq points d'eau à des concentrations allant de sous la limite de quantification (5 ng/l) à 250 ng/l. La tendance est décroissante dans SCC-209-02, croissante dans SCC-510-08 et SCC-111-09, et semble stable dans SCC-712-01.

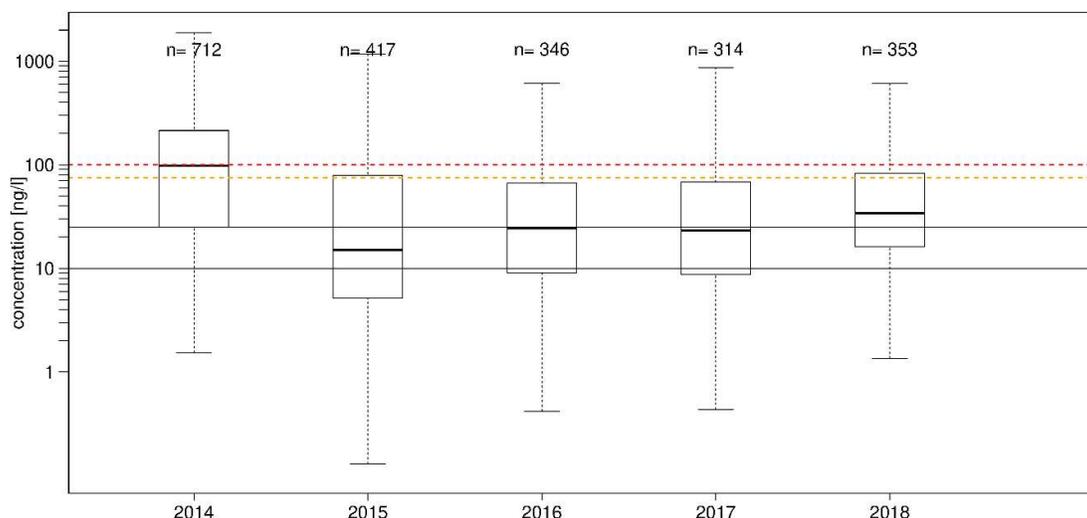


Figure 6. Distribution des concentrations en métolachlore-ESA dans les eaux souterraines par an depuis 2014 sous forme de boîtes à moustaches. La valeur médiane est indiquée par le segment en gras de chaque boîte à moustache. "n" indique le nombre de mesures utilisée pour chaque boîte à moustache. Les lignes pleines horizontales marquent les limites de quantifications. La distribution des concentrations sous la limite de quantification est estimée en utilisant la méthode du Maximum de probabilité. Ligne pointillée rouge : norme de potabilité. Ligne pointillée orange : limite de vigilance (75 ng/l).

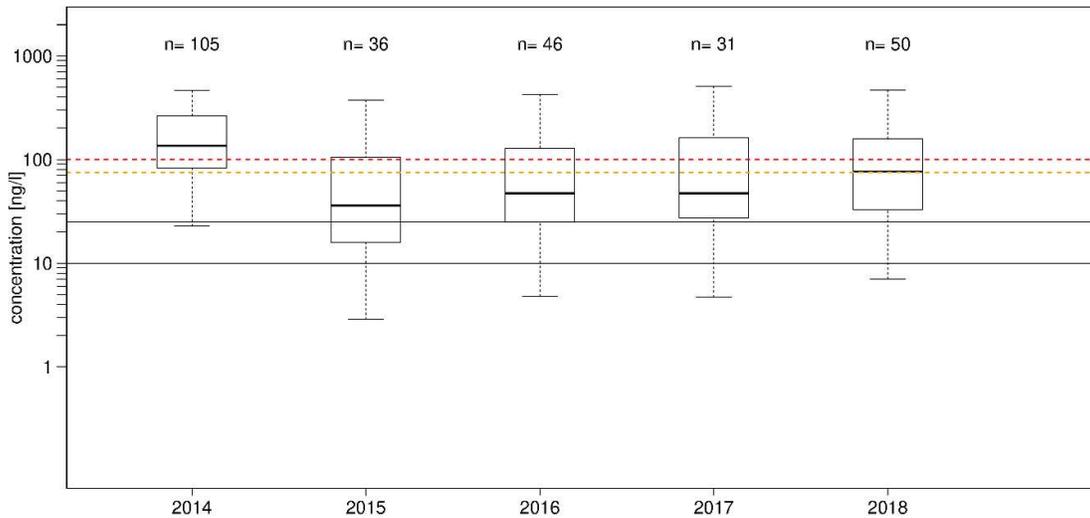


Figure 7. Distribution des concentrations en métolachlore-ESA dans la masse d'eau ME-3 par an depuis 2014 sous forme de boîtes à moustaches. La valeur médiane est indiquée par le segment en gras de chaque boîte à moustache. "n" indique le nombre de mesures utilisée pour chaque boîte à moustache. Les lignes horizontales pleines marquent les limites de quantifications. La distribution des concentrations sous la limite de quantification est estimée en utilisant la méthode du maximum de probabilité. Ligne pointillée rouge : norme de potabilité. Ligne pointillée orange : limite de vigilance (75 ng/l).

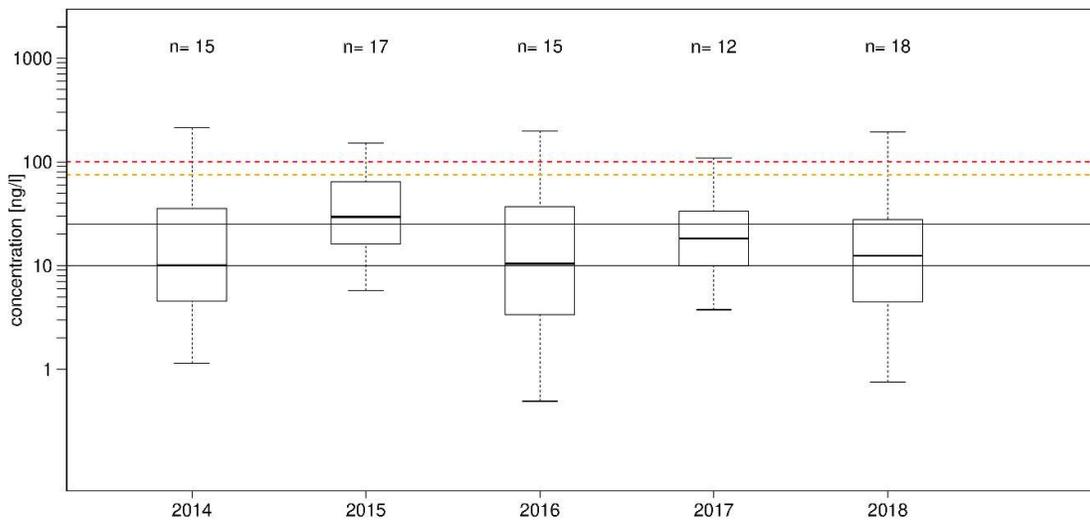


Figure 8. Distribution des concentrations en métolachlore-ESA dans la masse d'eau ME-6 par an depuis 2014 sous forme de boîtes à moustaches. La valeur médiane est indiquée par le segment en gras de chaque boîte à moustache. "n" indique le nombre de mesures utilisée pour chaque boîte à moustache. Les lignes horizontales pleines marquent les limites de quantifications. La distribution des concentrations sous la limite de quantification est estimée en utilisant la méthode du maximum de probabilité. Ligne pointillée rouge : norme de potabilité. Ligne pointillée orange : limite de vigilance (75 ng/l).



Administration de la gestion de l'eau

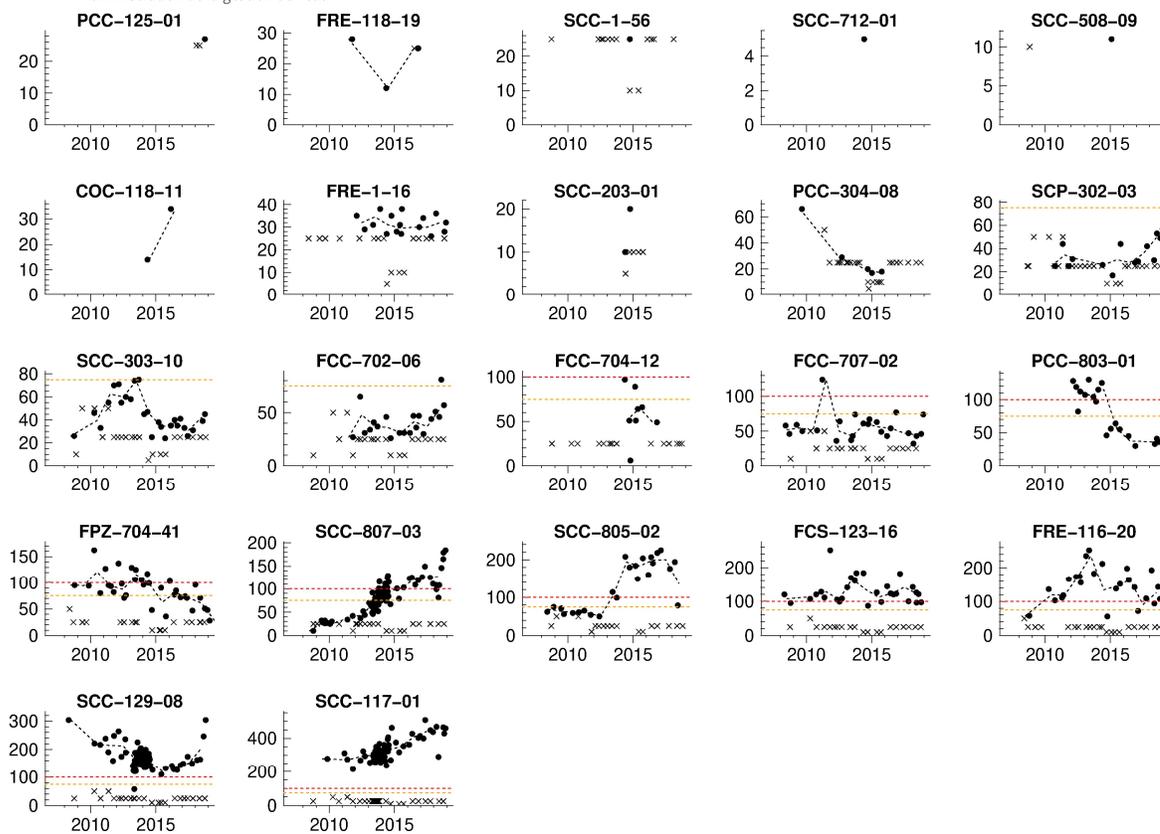


Figure 9. Série temporelle des concentrations en métazachlore-ESA pour les station DCE. Les valeurs sous la limite de quantification sont indiquées par une croix à hauteur de cette limite. Ligne pointillée rouge : norme de potabilité. Ligne pointillée orange : limite de vigilance (75 ng/l).



Administration de la gestion de l'eau

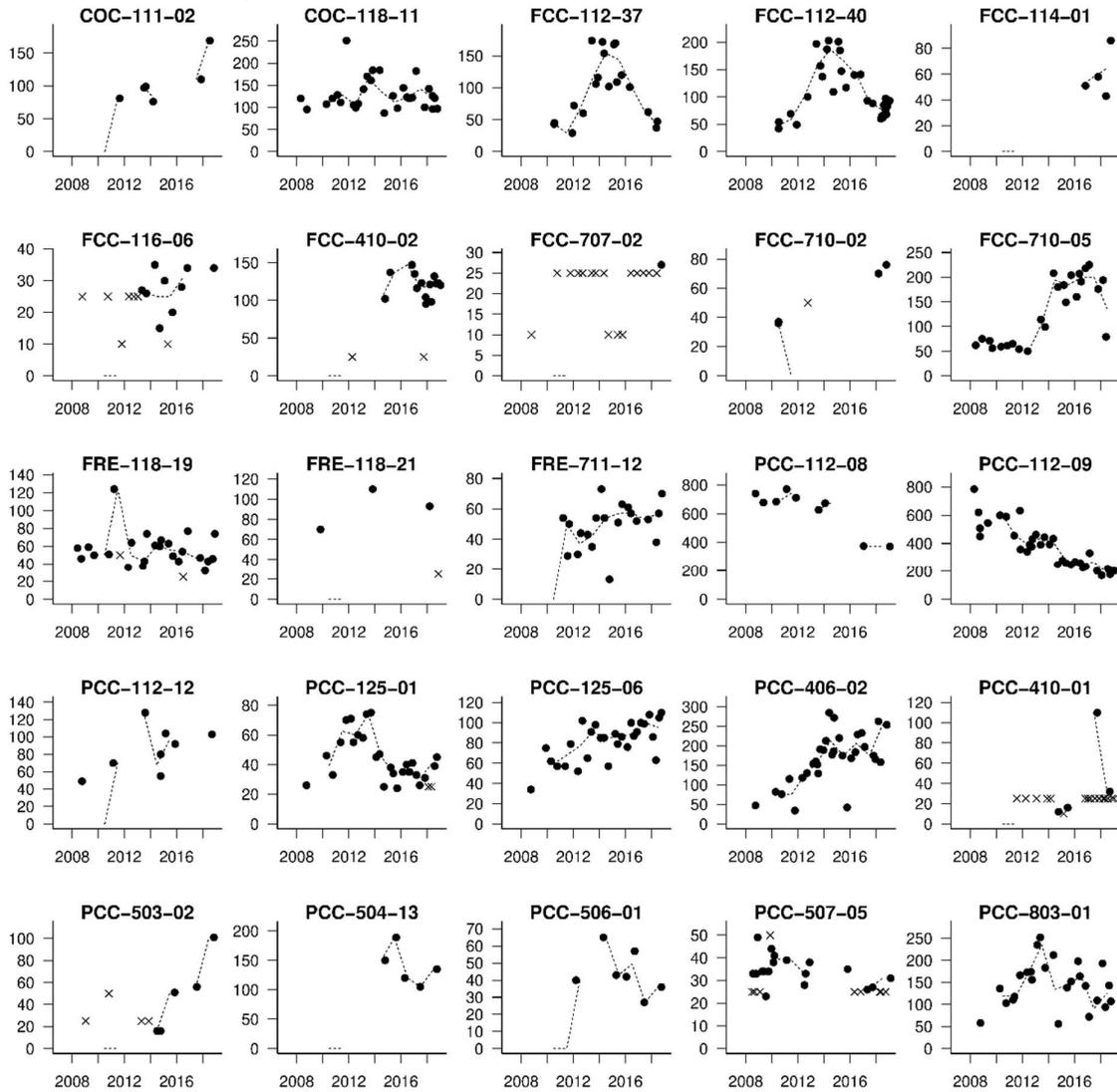


Figure 10. Exemples de l'évolution temporelle du métolachlore-ESA dans diverses sources et forages, toutes masses d'eau confondues. Les valeurs sous la limite de quantification sont indiquées par une croix à hauteur de cette limite.



Estimation des temps d'attente

Les temps de transit moyens ainsi que les temps d'attente jusqu'à un retour des concentrations sous la norme de potabilité ont finalement été estimés pour le métazachlore-ESA et le métolachlore-ESA en calant un modèle exponentiel sur les périodes de décroissance observées dans certaines sources (**Error! Reference source not found.**). Le résultat du calage est montré graphiquement en annexe (Figure 11 et Figure 12). Dans le cas d'une contamination des eaux souterraines, il s'avère nécessaire de différencier le temps de transit moyen (T_{em}) du temps d'attente jusqu'à un retour des concentrations sous une valeur seuil (T_2 , ici la norme de potabilité). Le temps de transit moyen correspond à la durée moyenne passée par la traceur dans la zone saturée, en considérant que les différentes lignes d'écoulement se rejoignant à l'exutoire ont chacune un temps de transit différent dépendant de leur longueur et du gradient hydraulique. Le temps d'attente T_2 dépend lui à la fois du temps de transit moyen (l'inertie de l'aquifère), des concentrations initiales, de la distance entre surfaces agricoles et captage, et varie largement d'un point d'eau à l'autre. Il est à noter que pour les points d'eau présentant des contaminations supérieures à la norme de potabilité aussi bien en métolachlore-ESA qu'en métazachlore-ESA, les temps de transit moyens coïncident le plus souvent (par exemple, dans PCC-125-01, on trouve $T_{em}=8$ ans et $T_{em}=9$ ans respectivement pour le premier et le second). Ceci indique que les processus de sorption sont soit négligeables, soit comparables pour les deux composés. Par ailleurs, ces résultats cohérents renforcent la confiance dans la méthode utilisée.



Tableau 1. Temps de transit moyen (T_{em}) et temps d'attente jusqu'à un retour des concentrations sous la norme de potabilité de 100 ng/l (T_2). NA : non applicable (pas de dépassement de la norme de potabilité ou absence de décroissance sur la période de suivi).

code national	métazachlore-ESA		métolachlore-ESA	
	T_{em} [y]	T_2 [y]	T_{em} [y]	T_2 [y]
COC-111-29	NA	NA	12	2033
COC-118-11	NA	NA	10	NA
FCC-112-37	NA	NA	4	NA
FCC-112-40	NA	NA	6	NA
FCC-114-01	3	NA	NA	NA
FCC-410-02	13	2027	59	2030
FCC-712-12	7	NA	NA	NA
PCC-112-09	NA	NA	8	2025
PCC-125-01	9	NA	8	NA
PCC-134-01	2	NA	NA	NA
PCC-504-13	NA	NA	38	2029
PCC-506-01	NA	NA	17	NA
PCC-803-01	NA	NA	7	2018
SCC-1-56	12	2044	NA	NA
SCC-101-01	5	2025	NA	NA
SCC-111-18	NA	NA	12	2022
SCC-112-01	NA	NA	19	NA
SCC-112-02	NA	NA	5	NA
SCC-112-03	NA	NA	5	NA
SCC-112-21	NA	NA	9	NA
SCC-112-33	3	2021	NA	NA
SCC-113-04	NA	NA	28	NA
SCC-118-01	NA	NA	14	2022
SCC-118-02	NA	NA	9	2023
SCC-118-08	59	NA	NA	NA
SCC-125-03	NA	NA	18	2036
SCC-202-01	NA	NA	5	NA
SCC-402-01	71	2101	NA	NA
SCC-404-01	NA	NA	4	NA
SCC-508-01	NA	NA	8	NA
SCC-508-02	NA	NA	10	NA
SCC-508-04	NA	NA	2	NA
SCC-509-05	3	NA	3	NA
SCC-601-01	2	NA	7	NA
SCC-601-07	6	2024	NA	NA
SCC-705-03	1	2019	3	2021
SCC-713-03	5	2023	3	NA
SCC-713-07	NA	NA	13	2021



code national	métazachlore-ESA		métolachlore-ESA	
	T _{em} [y]	T ₂ [y]	T _{em} [y]	T ₂ [y]
SCC-809-09	NA	NA	11	NA
SCS-207-11	25	2071	NA	NA
SCS-210-52	3	2021	NA	NA
SCS-210-53	9	2023	NA	NA
SCS-710-13	7	2021	NA	NA
SNC-118-09	10	NA	NA	NA
SNC-204-02	5	NA	25	NA
SNC-606-35	2	2020	2	NA
SNC-606-84	2	2020	1	NA
SNC-607-21	1	2018	NA	NA
SNC-607-22	1	NA	NA	NA
SNC-607-23	2	NA	2	NA
SNC-607-24	1	2019	1	NA
SNC-806-83	3	2021	NA	NA
SCS-207-15	7	2026	10	2020
SCS-210-21	27	2072	NA	NA
SCS-210-17	19	2042	NA	NA
SCS-210-61	4	2020	NA	NA
SCS-206-43	41	2088	NA	NA
SCS-511-61	7	2026	NA	NA

Captages abandonnés ou sous dérogation

Les tableaux 2 et 3 reprennent les temps d'attente des sources et forages faisant l'objet d'une dérogation, ainsi que les sources du SES où des dépassements de la norme de potabilité ont été constatés. En dehors des points d'eau SCS-207-11 et SCS-210-17 pour lesquels la diminution des concentrations est très lente, laissant prévoir un retour des concentrations en métazachlore-ESA vers 2100, les temps d'attente se situent dans la plupart des cas entre 2020 et 2030.



Tableau 2. Points d'eau abandonnés ou faisant l'objet d'une dérogation à cause de dépassement de la limite légale de potabilité (métazachlore-ESA).

point d'eau	code national	T2 [a] et commentaires
Peiffer	SCS-207-11	2106
Brickler-Flammang	SCS-205-68	concentrations stables
Lauterbour	SCS-207-15	2026
Zoller	SCS-210-23	larges variations 200-600 ng/l
Olmesbour	SCS-206-32	en augmentation
Schwind	SCS-210-19	concentrations stables
Lichtebirchen	SCS-210-20	en augmentation
Camping	SCS-210-31	en augmentation
Waeschbour Si ROA 121	SCS-210-21	2101
Wölfragronn 2	SCS-210-17	2042
Wölfragronn 3 (Annexe)	SCS-210-61	2020
Perdsbour	SCS-210-22	concentrations stables
Wiersch 1 Comte	SCS-206-43	2088
d'Ansembourg 1	SCS-511-61	2026
Wiersch 2	SCS-206-44	en augmentation
Tro'n	SCS-210-60	concentrations stables, larges variations 100-200 ng/l
Feyder 2	SCS-210-52	2021
Feyder 3	SCS-210-53	2023
Grondhaff	SCC-111-18	concentrations sous la limite légale, diminution depuis 2016
collecteur Cloosbiert	COC-111-29	concentrations sous la limite légale, mais en augmentation
Trudlebour	PCC-410-01	en augmentation
Dupont	FCC-410-02	2027
Hanseschlaff	SCC-712-01	sous la limite de quantification
	SCC-509-05	concentrations sous la limite légale depuis 2016



Tableau 3. Points d'eau abandonné ou faisant l'objet d'une dérogation à cause de dépassement de la limite légale de potabilité (métolachlore-ESA).

point d'eau	code national	T2 [a] et commentaires
Lauterbour	SCS-207-15	2020
Zoller	SCS-207-23	concentrations moyennes stables, larges variations 70-170 ng/l
Kehlen	SCS-206-42	nd
Francois A	SCS-511-63	augmentation continue concentrations moyennes stables, larges variations 100-200 ng/l
Tro'n	SCS-210-60	ng/l
Feyder 1	SCS-210-51	nd
Feyder 2	SCS-210-52	augmentation depuis 2018
Feyder 3	SCS-210-53	augmentation depuis 2018
Kluckenbach 3	SCS-210-56	dépassement ponctuel
Kluckenbach 4	SCS-210-57	dépassement ponctuel
Kluckenbach 5	SCS-210-58	dépassement ponctuel
Grondhaff collecteur	SCC-111-18	2022
Cloosberg	COC-111-29	2033
Trudlebour	PCC-410-01	un seul dépassement en 2017
Dupont	FCC-410-02	larges variations 100-150 ng/l
Hanseschlaff	SCC-712-01	augmentation continue dernière mesure sous la limite légale, larges variations 30-300 ng/l
	SCC-509-05	ng/l

Conclusions

Le suivi de centaines de points d'eau répartis sur l'ensemble du territoire luxembourgeois depuis 2014, soit un an avant l'interdiction du métazachlore et du s-métolachlore, montre des évolutions très variées des concentrations de leurs produits de dégradation ESA et OXA, allant d'une décroissance continue à une augmentation ininterrompue, en passant par des concentrations stables et des inversions de tendances. Les décroissances et inversions de tendance observées montrent que l'amélioration de la qualité des eaux peut être rapide si certaines conditions sont réunies (dépassement peu important de la norme de potabilité et inertie faible de l'aquifère). Pour les points d'eau où une diminution des concentrations est observable depuis 2015, on trouve des temps d'attente allant de 2018 à 2044.

Dans un certain nombre de cas, les concentrations en produits de dégradation sont toujours stables ou en augmentation croissante quatre ans après l'interdiction des molécules parent. Une absence d'amélioration ou encore une augmentation continue des concentrations peut avoir plusieurs causes :

1. Inertie de l'aquifère. Si le début de l'utilisation du métazachlore ou du s-métolachlore est relativement récente dans une aire d'alimentation, il est possible que les concentrations plateau n'aient pas encore été atteintes au moment de l'interdiction des deux herbicides. Plus le volume stocké dans



l'aquifère est important (et donc plus son inertie est importante), et plus le temps nécessaire pour atteindre cette valeur plateau est longue. Il est par conséquent tout à fait possible de devoir attendre encore plusieurs années avant un renversement de tendance. Une étude utilisant le tritium pour estimer l'inertie des aquifères au niveau des points d'eau du réseau DCE est en cours et doit être terminée courant 2019.

2. Effet de retard due à la zone insaturée. Tant que l'eau contaminée par des produits de dégradation circule à travers la zone insaturée, aucune amélioration ne peut évidemment être observée au niveau des points d'eau, puisqu'ils permettent uniquement d'échantillonner la zone saturée. Par conséquent, si les temps de transit à travers la zone insaturée ne sont pas négligeables, celle-ci provoque un décalage temporel entre le changement de pratiques et la réponse au niveau des points d'eau. Une étude menée en 2012 par le CRP Henri Tudor pour le compte de l'AGE (gw-mitigation) donne comme estimation pour ce temps de transit un intervalle allant de moins d'un an à cinq ans.

Julien Farlin, 12.08.2019



Annexes

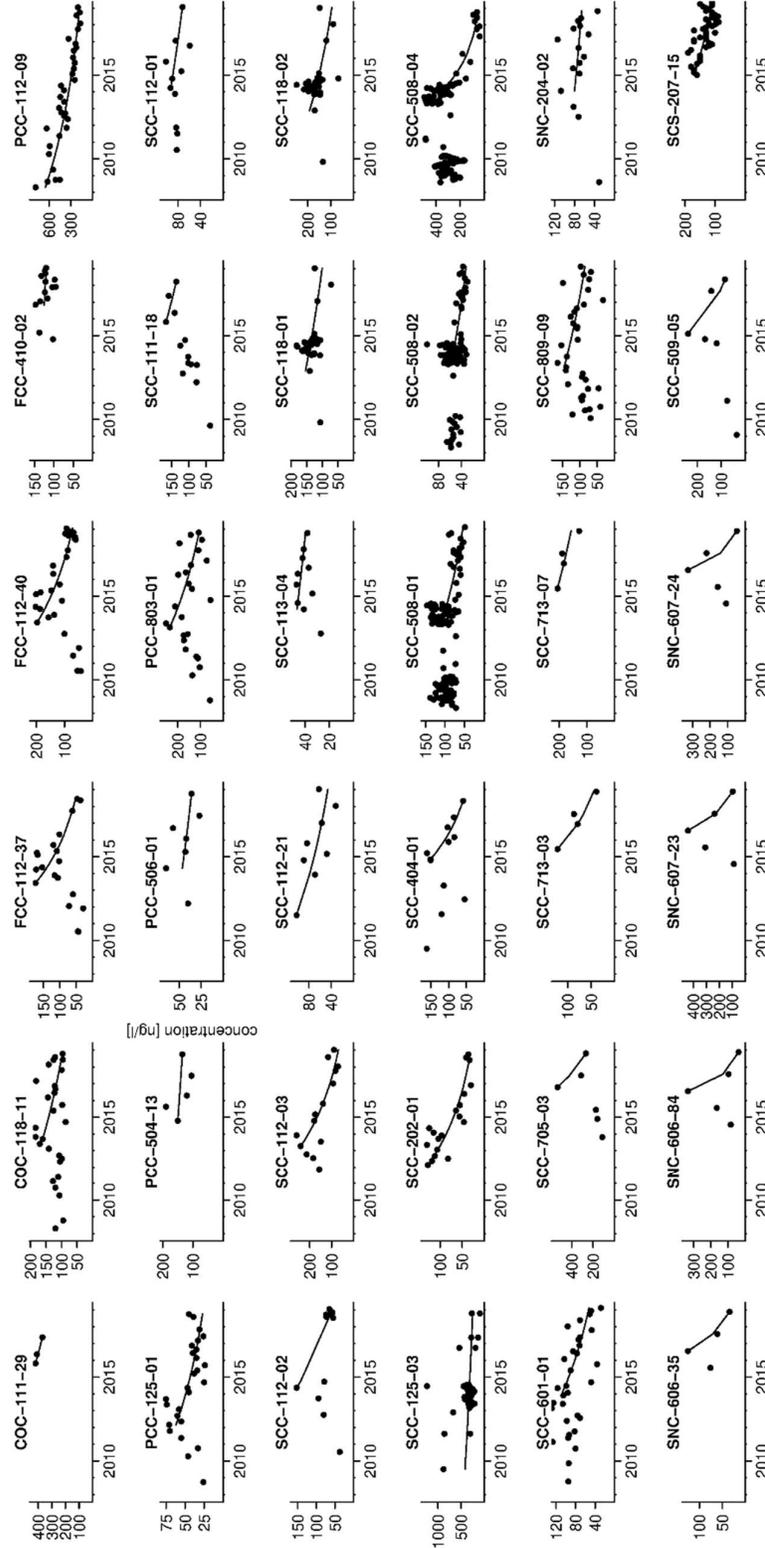


Figure 11. Modèle de décroissance exponentielle calé sur les concentrations en métolachlore-ESA.

