



HAL
open science

Transpest 16 : recherche sur le déterminisme du transfert des pesticides et leur devenir dans les eaux de surface : incidence sur l'évaluation des risques

François Delmas, M.C. Hennion, Nicolas Mazzella, P. Scribe, Françoise Vernier, J.F. Dubernet

► To cite this version:

François Delmas, M.C. Hennion, Nicolas Mazzella, P. Scribe, Françoise Vernier, et al.. Transpest 16 : recherche sur le déterminisme du transfert des pesticides et leur devenir dans les eaux de surface : incidence sur l'évaluation des risques. irstea. 2006, pp.213. hal-02587860

HAL Id: hal-02587860

<https://hal.inrae.fr/hal-02587860>

Submitted on 15 May 2020

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.

INERIS

TRANSPEST 16

RECHERCHE SUR LE

DETERMINISME DU TRANSFERT

DES PESTICIDES ET LEUR

DEVENIR DANS LES EAUX DE

SURFACE :

INCIDENCE SUR L'EVALUATION

DES RISQUES

**Rédaction : Jean-François Dubernet, François
Delmas, Marie-Claire Hennion, Nicolas Mazzella,
Pierre Scribe, Françoise Vernier**

**CEMAGREF
DEPARTEMENT MILIEUX AQUATIQUES
U.R. RESEAU, EPURATION, QUALITE
DES EAUX
GROUPEMENT DE BORDEAUX
50, AVENUE DE VERDUN
GAZINET
33612 CESTAS CEDEX**

Tél : 05 57 89 08 00
Fax : 05 57 89 08 01

Mars 2006

TRANSPEST 16

Coordinateur scientifique : Jean-François DUBERNET

Cemagref, Groupement de Bordeaux, UR Réseaux, Epuration, Qualité des Eaux, 50

Avenue de Verdun, 33612 CESTAS Cedex

Tél : (+33/0) 5 57 89 08 51

Fax : (+33/0) 5 57 89 08 01

E mail : jean-francois.dubernet@bordeaux.cemagref.fr

Partenaires :

| | |
|---|--|
| Pierre Scribe, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Biogéochimie et Chimie Marines, Tour 24, 5 ^{ème} étage, case 134, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 | Tel : 01 44 27 48 62 Fax. : 01 44 27 49 93 scribe@ccr.jussieu.fr |
| Françoise Vernier, ingénieur CEMAGREF Groupement de Bordeaux U.R. Agriculture et Dynamique de l'Espace Rural, 50 Avenue de Verdun, 33612 Cestas Cedex | Tel.: 05 57 89 08 36 Fax : 05 57 89 08 01 francoise.vernier@bordeaux.cemagref.fr |
| Marie-Claire Hennion, professeur. ESPCI, Laboratoire Environnement et Chimie Analytique 10 rue Vauquelin, 75005 Paris France | Tel. : 01 40 79 46 51 Fax. : 01 40 79 47 76 marie-claire.hennion@espci.fr |
| Henri Etcheber, Chargé de recherche au CNRS, DGO - UMR EPOC 5805 Université Bordeaux I Avenue des Facultés, 33405 Talence | Tel : 05 40 00 83 60 Fax : 05 40 00 08 48 etcheber@epoc.u-bordeaux.fr |

Ont également contribué à la réalisation de ce travail :

UR Réseaux, Epuration, Qualité des Eaux :

Brigitte Delest, François Delmas, Yves Le Gat, Séverine Lesclaux, Brigitte Méchin, Christel Moreau-Sucret, Dominique Munaron, Arnaud Ponce, Steven Tripoteau

UR Aménagement et Dynamique de l'Espace Rural :

Julien Lalanne, Daniel Uny, Olivier Schehr

ESPCI :

Emilie Destandau, Delphine Laguerre, Patrice Legeay, Valérie Pichon

LBCM : Anne Lorre

Mots-clés : pesticides, eaux de surface, risques parcellaires, risques climatiques, résidus polaires, métabolites, produits de dégradation, bassin versant.

Ce rapport est réalisé à partir des documents fournis par les équipes participant à ce projet.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| I/ RAPPEL DES OBJECTIFS DE TRANSPEST 16 | 19 |
| II/ LE SITE D'ETUDE | 23 |
| II/ 1 Description générale et localisation..... | 25 |
| II/ 2 Topographie | 25 |
| II/ 3 Géologie..... | 26 |
| II/ 4 Pédologie et végétation naturelle | 28 |
| II/ 5 Hydrogéologie | 29 |
| II/ 6 Caractéristiques climatiques et hydrologiques : | 30 |
| II/ 7 Activités humaines et occupation des sols | 32 |
| II/ 8 Dispositif de suivi..... | 32 |
| III/ STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE | 35 |
| III/ 1 Introduction | 37 |
| III/ 2 L'échantillonnage ponctuel..... | 37 |
| III/ 3 L'échantillonnage à pas temps fixe | 39 |
| III/ 4 L'échantillonnage à volume passé fixe..... | 39 |
| III/ 5 La stratégie adoptée..... | 40 |
| IV/ METHODES D'ANALYSE DES HERBICIDES | 43 |
| IV/ 1 Introduction..... | 45 |
| IV/ 2 Présentation des pesticides..... | 46 |
| IV/ 3 Mise au point de la séparation analytique des composés..... | 50 |
| IV/ 3.1 Technique off line..... | 50 |
| IV/ 3.2 Technique on line..... | 52 |
| IV/ 4 Extraction des pesticides | 55 |
| IV/ 4.1 Développement de la méthode d'extraction sur phase solide (technique off line)..... | 55 |
| IV/ 4.1.1 Principe de l'extraction solide-liquide non couplée avec l'analyse chromatographique | 55 |
| IV/ 4.1.2 Rendements et volumes percolés..... | 56 |
| IV/ 4.2 Développement de la méthode d'extraction sur phase solide (on line)..... | 59 |
| IV/ 4.2.1 Principe | 59 |
| IV/ 4.2.2 Rendements et volumes percolés..... | 61 |

| | | |
|------------|---|------------|
| IV/ 4.2.3 | Limite de détection et de quantification | 64 |
| IV/ 5 | Etalonnage | 65 |
| IV/ 6 | Principaux résultats analytiques | 66 |
| IV/ 6.1 | Période 1 : août 01/ août 02..... | 66 |
| IV/ 6.2 | Période 2 : sept 02/ déc 03 | 71 |
| IV/ 6.3 | Période 3 : janv. 04/ aout 04 | 74 |
| IV/ 7 | Analyse des composés hydroxylés de l'atrazine..... | 78 |
| IV/ 7.1 | Extraction | 78 |
| IV/ 7.2 | Purification | 79 |
| IV/ 8 | Conclusions | 80 |
| IV/ 9 | Perspectives | 81 |
| IV/ 10 | Bibliographie | 88 |
| IV/ 11 | Annexes..... | 89 |
| VI/ | CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE (COP), DISSOUS (COD) ET COLLOÏDAL (COC) | 93 |
| VI/ 1 | Introduction | 95 |
| VI/ 2 | Analyse des chroniques de l'étiage de mars 2001 à novembre 2002 | 96 |
| VI/ 3 | Analyse des chroniques de crues | 98 |
| VI/ 4 | Les variations saisonnières des MES, du COP et du COD | 101 |
| VI/ 5 | La matière organique colloïdale | 103 |
| VI/ 6 | Variation temporelle de la composition de la matière organique : essai de corrélation entre le carbone organique total et l'indice de permanganate (oxydabilité)..... | 105 |
| VI/ 7 | Interprétation d'un pic de simazine et du COP en Mai 2002 | 108 |
| VI/ 8 | Conclusions..... | 110 |
| VI/ 9 | Perspectives | 111 |
| VI/ 10 | Bibliographie | 112 |
| VI/ | LA CLIMATOLOGIE : TYPOLOGIE DES PLUIES | 115 |
| VI/ 1 | Introduction | 117 |
| VI/ 2 | Les données du modèle | 117 |
| VI/ 2.1 | Genèse des débits | 119 |
| VI/ 2.1.1 | Précipitations et évapotranspiration | 119 |
| VI/ 2.1.2 | Propriétés hydriques du milieu et variabilité spatio-temporelle du bassin | 120 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| VI/ 2.2 | Constitution des bases de données | 120 |
| VI/ 2.3 | Analyse descriptive des données..... | 121 |
| VI/ 2.3.1 | Analyse univariée des données d'hydrologie | 121 |
| VI/ 2.3.1.1 | La variable débit | 121 |
| VI/ 2.3.1.2 | Variable pluie..... | 122 |
| VI/ 2.3.2 | Variable ETP (évapotranspiration potentielle)..... | 124 |
| VI/ 2.4 | Analyse bivariée des données d'hydrologie | 125 |
| VI/ 3 | Modélisation pluie-débit | 126 |
| VI/ 3.1 | Structure du modèle..... | 127 |
| VI/ 3.2 | Hypothèses du modèle | 132 |
| VI/ 4 | Résultats et interprétation..... | 133 |
| VI/ 4.1 | Estimation des paramètres | 133 |
| VI/ 4.2 | Sensibilité du modèle | 134 |
| VI/ 5 | Typologie des crues..... | 136 |
| VI/ 5.1 | Construction de la base de données de crues | 136 |
| VI/ 5.1.1 | Définition d'un évènement..... | 136 |
| VI/ 5.2 | Classification hiérarchique ascendante..... | 136 |
| VI/ 5.2.1 | Réduction du nombre de variables | 136 |
| VI/ 5.2.2 | Méthode de classification..... | 137 |
| VI/ 5.2.3 | Programmes SAS | 138 |
| VI/ 5.3 | Résultats de la classification | 138 |
| VI/ 5.3.1 | Résultats graphiques | 138 |
| VI/ 5.3.2 | Interprétation des classes | 143 |
| VI/ 6 | Discussion, Conclusion..... | 147 |
| VI/ 7 | Bibliographie..... | 148 |
| VII/ | MISE EN PLACE D'INDICATEURS DE RISQUE POTENTIEL DE | |
| | TRANSFERT DES HERBICIDES VERS LES EAUX SUPERFICIELLES A | |
| | L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT..... | 151 |
| VII/ 1 | Introduction..... | 153 |
| VII/ 2 | Dispositif de suivi mis en place sur le bassin..... | 154 |
| VII/ 3 | Contexte des actions agro-environnementales menées sur le bassin versant | 156 |
| VII/ 4 | Présentation des exploitations et de l'assolement..... | 157 |
| VII/ 4.1 | Les exploitations..... | 158 |

| | | |
|------------|--|-----|
| VII/ 4.2 | Assolement et rotations | 158 |
| VII/ 5 | Analyse des pratiques phytosanitaires | 159 |
| VII/ 5.1 | Analyse des données d'enquête pour établir des stratégies par culture | 159 |
| VII/ 5.2 | Apports globaux en produits phytosanitaires sur le bassin | 161 |
| VII/ 5.3 | Apports en herbicides | 161 |
| VII/ 6 | Méthode de construction d'un indicateur de risque de transfert des herbicides vers les eaux superficielles à l'échelle du bassin versant (PhytoBV). | 164 |
| VII/ 6.1 | Caractéristiques générales de l'indicateur PhytoBV | 164 |
| VII/ 6.2 | Critères de sensibilité structurelle : pente, distance au réseau hydrographique, sols | 165 |
| VII/ 6.2.1 | Détermination des classes de pente | 166 |
| VII/ 6.2.2 | Détermination des classes de distance..... | 168 |
| VII/ 6.2.3 | Prise en compte des différents types de sol – classement à dire d'expert | 169 |
| VII/ 6.3 | Détermination des critères de pratiques agricoles..... | 173 |
| VII/ 6.3.1 | Définition des objets spatiaux de référence (OSR) | 173 |
| VII/ 6.3.2 | Entités homogènes de bassin versant (OSR) et parcelles agricoles | 174 |
| VII/ 6.3.3 | Quantité de matière active appliquée à la parcelle | 176 |
| VII/ 6.3.4 | " Intensité " des pratiques | 176 |
| VII/ 6.4 | Calcul de l'indicateur PhytoBV..... | 178 |
| VII/ 6.4.1 | Méthode par agrégation des critères | 178 |
| VII/ 6.4.2 | Méthode par analyse multicritère (méthode Electre)..... | 183 |
| VII/ 7 | Développement d'un modèle hydro-statistique pour confrontation aux résultats de la qualité de l'eau..... | 185 |
| VII/ 7.1 | Démarche pour la confrontation : les variables constitutives de l'indicateur ont-elles une influence sur les variables descriptives de la qualité des eaux ? | 185 |
| VII/ 7.2 | Modélisation hydro-statistique du flux d'atrazine mesuré à l'exutoire du bassin du Ruiné..... | 187 |
| VII/ 7.3 | Perspectives | 193 |
| VII/ 8 | Confrontation des résultats de l'indicateur PhytoBV aux diagnostics d'exploitation..... | 194 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| VII/ 8.1 | Les actions CAD et diagnostics CORPEN réalisés sur le bassin .. | 194 |
| VII/ 8.2 | Confrontation indice global PhytoBV et diagnostics CORPEN | 197 |
| VII/ 9 | Conclusions et perspectives | 199 |
| VII/ 10 | BIBLIOGRAPHIE | 202 |
| VIII/ | CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES | 205 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure II-1: Localisation du bassin du Ruiné | 25 |
| Figure II-2 : Carte géologique du bassin du Ruiné | 27 |
| Figure II-3 : Coupe lithostratigraphique des terrains de la région de Champagne de Blanzac (d'après BRGM 1980) in [2]. | 29 |
| Figure II-4 Coupe transversale du bassin dans sa partie amont [2]. | 30 |
| Figure II-5: Coupe transversale du bassin dans sa partie aval [2]..... | 30 |
| Figure II-6: Répartition de la pluviométrie mensuelle sur la période d'étude par rapport à la décade 1991-2000..... | 32 |
| Figure II-7: Instrumentation du bassin versant du Ruiné..... | 34 |
| Figure III-1: Prélèvement ponctuel hebdomadaire | 38 |
| Figure III-2 Prélèvement hebdomadaire à pas de temps fixe | 39 |
| Figure III-3: Prélèvements à volume passé fixe | 40 |
| Figure III-4 : Courbe de tarage hauteur / débit du Ruiné..... | 41 |
| Figure IV-1 : Analyse en composantes principales d'une centaine de pesticides. ... | 48 |
| Figure IV-2: Chromatogrammes à 220 nm (haut) et à 240 nm (bas) d'une eau dopée à 1 µg/l avec l'ensemble des herbicides recherchés | 51 |
| Figure IV-3: Séparation des composés cités dans le Tableau IV-I. Détection à 220 nm (rouge), 239 nm (bleu) et 268 nm (violet). | 54 |
| Figure IV-4: Séparation des composés cités dans le Tableau IV-I. Détection à 220 nm. Température = 40°C Débit = 1 mL/min. Conditions de séparation décrites pour la période 2..... | 55 |
| Figure IV-5: Séquence type de l'extraction liquide/solide..... | 56 |
| Figure IV-6: Front d'élution théorique obtenu par percolation | 57 |
| Figure IV-7: Schéma d'un système de préconcentration couplé en ligne à l'analyse chromatographique. P1 : pompe de préconcentration, P2 : pompe analytique. | 61 |

| | |
|---|----|
| Figure IV-8: Echantillons CR 2094, CR2095, CR2096, CR2097, CR2098. Détection à 220 nm. | 69 |
| Figure IV-9: Echantillons CR2099, CR2100, CR2101, CR2102..... | 69 |
| Figure IV-10: Rui 523 (rouge), Rui 524 (bleu), Rui 525 (noir), Rui 526 (vert pâle), Rui 527 (rose), Rui 528 (vert foncé)..... | 70 |
| Figure IV-11: Echantillons Rui 529 (rouge), Rui 530 (bleu), Rui 531 (noir), Rui 532 (vert pâle), Rui 533 (rose), Rui 534 (vert foncé). Détection à 220 nm. | 70 |
| Figure IV-12: Echantillons Rui 581(bleu), Rui 582 (rouge), Rui 584 (jaune), Rui 585 (vert), Rui 586 (rose). Détection à 220 nm..... | 72 |
| Figure IV-13: Echantillons Rui 588(bleu), Rui 589 (rouge), Rui 590 (jaune), Rui 591 (vert), Rui 592 (rose). Détection à 220 nm..... | 72 |
| Figure IV-14: Echantillons Rui, 593 (bleu), Rui 595 (rouge), Rui 596 (jaune), Rui 597 (vert), Rui 598 (rose). Détection à 220 nm | 73 |
| Figure IV-15: Rui 599 (bleu), Rui 600 (rouge), Rui 601 (jaune), Rui 602 (vert), Rui 603 (rose), Rui 604 (bleu clair), Rui 605 (marron). Détection à 220 nm | 73 |
| Figure IV-16: 24/11/03 (bleu), 01/12/03 (rouge), 08/12/03 (jaune), 15/12/03 (vert), 22/12/03 (rose), 05/01/04 (bleu clair), 12/01/04 (marron)..... | 75 |
| Figure IV-17:19/01/04 (bleu), 26/01/04 (rouge), 02/02/04 (jaune), 09/02/04 (vert), 16/02/04 (rose), 23/02/04 (bleu clair), 01/03/04 (marron)..... | 76 |
| Figure IV-18: 09/03/04 (bleu), 15/03/04 (rouge), 22/03/04 (jaune), 29/03/04 (vert), 05/04/04 (rose), 13/04/04 (bleu clair), 19/04/04 (marron), | 76 |
| Figure IV-19: 26/04/04 (bleu), 03/05/04 (rouge), 11/05/04 (jaune), 25/05/04 (vert), 01/06/04 (rose), 08/06/04 (bleu clair), 15/06/04 (marron). | 77 |
| Figure IV-20: 22/06/04 (bleu), 29/06/04 (rouge)..... | 77 |
| Figure IV-21: Analyse d'étalons..... | 82 |
| Figure IV-22: Chromatogramme d'un échantillon contenant des triazines avec les composés testés..... | 84 |
| Figure IV-23: Analyse d'un échantillon d'eau (mars 2006) | 87 |
| Figure V-1: Représentations mensuelles en boîtes à moustaches des valeurs des débits moyens horaires des années 2001-2004 et la pluviométrie (mm/m ²) des années 1992-2004..... | 97 |
| Figure V-2: Concentrations des MES, COP et COD pendant l'étiage | 99 |

| | |
|---|-----|
| Figure V-3: Concentrations des MES, COP et COD pendant les crues (19/02/01 - 23/06/03) | 100 |
| Figure V-4: Représentations mensuelles en boîtes à moustaches des concentrations (mg/l) en MES, COP et COD pour la période 19/02/2001 au 17/02/2003 | 102 |
| Figure V-5: Schéma des filtrations pour l'isolement d'une fraction de matière organique enrichie en colloïdes (>5KD)..... | 104 |
| Figure V-6: Relation COT/Oxydabilité | 107 |
| Figure V-7: Variation des concentrations en simazine ($\mu\text{g/L}$), en COP, (mg/L) et du débit (l/s)..... | 109 |
| Figure V-8: Concentration en simazine suite à des épisodes pluvieux | 110 |
| Figure VI-1 : Fonctionnement hydrologique d'un bassin versant..... | 118 |
| Figure VI-2 : Précipitations et évapotranspiration intervenants dans la formation des débits..... | 119 |
| Figure VI-3 : Evolution au cours du temps du débit mensuel..... | 121 |
| Figure VI-4: Régression polynomiale du débit mensuel moyen..... | 122 |
| Figure VI-5: Caractéristiques de la distribution des hauteurs de pluie..... | 123 |
| Figure VI-6: Tendence de l'ETP mensuelle moyenne..... | 124 |
| Figure VI-7 : Illustration de la relation pluie / débit | 125 |
| Figure VI-8: Corrélation pluie débit en fonction du décalage dans le temps | 126 |
| Figure VI-9: Schématisation du bassin versant..... | 127 |
| Figure VI-10: Structure du modèle hydrologique..... | 129 |
| Figure VI-11 : Distribution des paramètres du ruissellement décalé dans le temps..... | 132 |
| Figure VI-12 : Débits prédits et débits observés 01/2001..... | 135 |
| Figure VI-13: Débits prédits et débits observés 10/2001..... | 135 |
| Figure VI-14: Arbre de classification des 206 crues..... | 139 |
| Figure VI-15: Arbre hiérarchique de la classe1 | 139 |
| Figure VI-16 : Arbre hiérarchique de la classe2 | 141 |

| | |
|---|-----|
| Figure VI-17: Arbre hiérarchique de la classe3 | 141 |
| Figure VI-18: Arbre hiérarchique de la classe4 | 142 |
| Figure VI-19: Arbre hiérarchique de la classe 5. | 142 |
| Figure VI-20 : Arbre hiérarchique de la classe 6. | 143 |
| Figure VI-21: Représentation des individus selon les facteurs synthétiques 1 et 2.144 | |
| Figure VI-22: Représentation des individus selon les facteurs synthétiques 1 et 3 145 | |
| Figure VI-23 : Diverses variables de pluviométrie. | 145 |
| Figure VII-1 : Assolement du bassin versant du Ruiné en 2002..... | 158 |
| Figure VII-2 : Représentation des classes de pente dans le bassin..... | 167 |
| Figure VII-3: Représentation des classes de distance dans le bassin | 169 |
| Figure VII-4 et 4 bis : Répartition spatiale des types de sols dans le bassin du Ruiné – prélèvements à la tarière réalisés dans le bassin | 170 |
| Figure VII-5 : Représentation schématique de la réalisation du maillage structurel171 | |
| Figure VII-6 : Couche d'information géographique résultat de l'intersection des 3 critères structurels du bassin : seuil de pentes, distances (20 m), types de sols.... | 172 |
| Figure VII-7 : Schéma d'obtention de l'entité homogène de bassin versant pour tous les critères choisis, objet spatial de référence (OSR) | 173 |
| Figure VII-8: Redécoupage annuel des parcelles culturales | 174 |
| Figure VII-9 : Classification des OSR traités à l'atrazine | 175 |
| Figure VII-10 : critère d'intensité des pratiques (toutes MA) année 2002..... | 178 |
| Figure VII-11 : Répartition des groupes selon agrégation par somme ou produit.. | 179 |
| Figure VII-12 : seuils et classes pour les critères (exemple pour phytos) | 181 |
| Figure VII-13 : extrait du fichier des parcelles avec résultats des calculs par agrégation de critères..... | 183 |
| Figure VII-14 : Indice global PhytoBV 2002 à la parcelle (7 classes finales)..... | 183 |
| Figure VII-15 : Combinaison des critères structurels par agrégation de critères et méthode AMC pour la sensibilité structurelle (agrégation à la parcelle) | 185 |

| | |
|--|-----|
| Figure VII-16: Validation de l'indicateur par développement d'un modèle statistique | 187 |
| Figure VII-17 : schéma de principe du modèle..... | 190 |
| Figure VII-18 : matrice de corrélation | 191 |
| Figure VII-19 : Flux mesuré et flux simulé en atrazine sur deux années de mesures | 192 |
| Figure VII-20 : Contribution des parcelles au flux d'atrazine estimé par le modèle (95/97) | 193 |
| Figure VII-21 : Evaluation de la sensibilité des parcelles suite aux diagnostics CORPEN (source Fredon Poitou Charentes) | 197 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau II-I : Pluviométrie mensuelle sur le bassin du Ruiné 1991-2004..... | 31 |
| Tableau IV-I : Caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés (les deux techniques confondues)..... | 47 |
| Tableau IV-II : Gradient analytique utilisé pour la séparation et la quantification des herbicides par HPLC-UV..... | 51 |
| Tableau IV-III: gradient utilisé pour la séparation des pesticides au cours de la première période | 53 |
| Tableau IV-IV : gradient utilisé au cours de la deuxième période | 53 |
| Tableau IV-V: gradient utilisé au cours de la troisième période | 53 |
| Tableau IV-VI : Rendement d'extraction moyen des herbicides recherchés avec des cartouches en silice greffée C18 (Supelco, 500mg, 6ml). Volume extrait : 200ml d'une eau dopée à 0,05 µg/l..... | 58 |
| Tableau IV-VII : Rendement (%) d'extraction après percolation de 50, 100 et 150 ml d'eau pure dopée par 100 ng de chaque pesticide. nd : non déterminé..... | 62 |
| Tableau IV-VIII : Rendements d'extraction obtenus pour différents pesticides après percolation de 100 ml d'échantillon contenant différents pourcentages de méthanol nd : non déterminé. | 63 |
| Tableau IV-IX : Coefficient de variation (C.V.) correspondant aux mesures des aires des pics et écart-type des temps de rétention (n=3). | 64 |
| Tableau IV-X : Limites de détection et de quantification (en µg/l) calculées à partir de la préconcentration d'un échantillon de 100 ml dopé à 0,1 µg/l. | 65 |
| Tableau IV-XI : Niveaux de concentrations (en µg/l) détectés dans les échantillons de la première période. §: spectre UV du composé révélant une coélution avec un composé interférent rendant la quantification difficile..... | 67 |
| Tableau IV-XII : Niveaux de concentrations (en µg/l) détectés dans les échantillons de la seconde période. nq: quantité détectable mais non quantifiable (< LDQ). | 71 |
| Tableau IV-XIII : Niveaux de concentrations (en µg/l) détectés dans les échantillons de la première période. §: spectre UV du composé révélant une coélution avec un composé interférent rendant la quantification difficile..... | 74 |
| Tableau IV-XIV : Gradient d'analyse | 81 |

| | |
|--|-----|
| Tableau IV-XV : Limites de quantification de l'appareillage ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | 83 |
| Tableau IV-XVI : Domaine de linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$)..... | 83 |
| Tableau IV-XVII : Rendements d'extraction avec de l'eau déminéralisée. | 85 |
| Tableau IV-XVIII : Rendements d'extraction avec de l'eau du robinet..... | 85 |
| Tableau IV-XIX : Rendements d'extraction sur de l'eau du robinet dopée à 5 $\mu\text{g/l}$ en chaque molécule | 86 |
| Tableau VI-I : Statistiques des hauteurs de pluies mensuelles. | 123 |
| Tableau VI-II : Corrélations des variables d'hydrologie. | 125 |
| Tableau VI-III : Réduction du nombre de variables utilisées | 137 |
| Tableau VI-IV : Moyenne des caractéristiques de pluie pour chaque classe. | 146 |
| Tableau VII-I : Surfaces engagées dans des actions agro-environnementales ou en prairie dans le Bassin Versant du Ruiné (BV) (source Fredon)..... | 157 |
| Tableau VII-II : Evolution des surfaces par culture de 1997 à 2002 | 159 |
| Tableau VII-III : Stratégie phytosanitaire type de protection du Maïs | 160 |
| Tableau VII-IV : Stratégie phytosanitaire type de désherbage de la vigne | 160 |
| Tableau VII-V: Hiérarchisation des apports par matière active et par famille | 162 |
| Tableau VII-VI: Evolution des matières actives (herbicides) entre 1994 et 2002 ... | 163 |
| Tableau VII-VII : Actions agro-environnementales présentes dans le contrat-type "Qualité des eaux dans le bassin du Ruiné". (source Fredon Poitou-charentes)... | 194 |
| Tableau VII-VIII : Comparaison des surfaces classées « à risque » par le diagnostic CORPEN (de 1 à 3 risque croissant) et des surfaces classées en risque potentiel croissant par l'indicateur PhytoBV sur la même période | 199 |

I/ RAPPEL DES OBJECTIFS DE TRANSPEST 16

Ce projet tente de répondre à deux questions qui nous paraissent essentielles dans la lutte à mener actuellement sur la contamination des eaux de surface par les pesticides et leur impact sur l'homme et les écosystèmes :

✂ **Quels sont les facteurs environnementaux qui favorisent le transfert des pesticides des sols aux rivières et sur quelle base méthodologique les hiérarchiser ?**

✂ **Comment améliorer l'évaluation des flux de pesticides au cours de leur transfert ?**

A terme, les connaissances nouvellement acquises pourraient être utilisées pour une meilleure évaluation des risques prenant en compte la complexité de l'environnement dans lequel ces contaminants sont dispersés.

Ce projet, pour ce faire, rassemble des compétences et les moyens logistiques et humains complémentaires de trois équipes universitaires (Université Pierre et Marie Curie, Ecole Supérieure de Physique et Chimie de Paris, et Université de Bordeaux I) et d'un organisme de recherche spécialiste de la qualité des eaux de surface (Cemagref).

Le premier axe de recherche concerne l'étude de trois types de facteurs de milieu impliqués dans les processus de transferts des pesticides et actuellement insuffisamment pris en compte dans les évaluations : 1) les **facteurs structurels** (topographie, particularités micro-hydrographiques, distance des parcelles au cours d'eau) et humains (pratiques agricoles) 2) les **facteurs climatiques** (typologie des pluies sur le bassin étudié) et leur influence sur la variabilité spatiale et temporelle de la contamination des eaux de surface du bassin versant, 3) les **facteurs biogéochimiques**, notamment l'importance et la variation des teneurs en matière organique dissoute, particulaire et colloïdale, et leur influence sur l'adsorption et la migration des pesticides. Ces trois types de facteurs agissent fortement sur le critère d'**exposition in situ** (concentration – durée – fréquence), l'un des trois critères-clés qui déterminent, à côté de la toxicité intrinsèque des polluants et de leur biodisponibilité, le **risque écotoxicologique**. Les travaux de ce premier axe visent donc à préciser l'influence de ces facteurs sur l'établissement des flux et bilans, en

vue d'affiner l'appréciation des risques sur le bassin versant (zonation géographique, déterminants de leur variabilité inter annuelle).

Le second axe de recherche vise la quantification des pesticides polaires et de certains métabolites et produits de dégradation. A ce jour, ces produits sont rarement recherchés, essentiellement en raison de problèmes méthodologiques, produits réputés « non-extractibles», et/ou protocoles analytiques mal adaptés.

Susceptibles eux aussi de présenter des risques écotoxicologiques, il faut les comptabiliser d'une façon évidente dans l'évaluation des flux. Nous réaliserons un effort de recherche particulier pour identifier et doser certains d'entre eux par les méthodes performantes d'analyse à notre disposition actuellement, et contribuerons à améliorer ainsi l'appréciation globale du risque phytosanitaire.

II/ LE SITE D'ETUDE

Le site retenu pour la réalisation de ce travail est le bassin versant du Ruiné situé en Charente entre Angoulême au nord et Barbezieux au sud. C'est un site suivi et appareillé par le Cemagref depuis 1991.

II/ 1 Description générale et localisation

Le bassin versant du Ruiné d'une superficie de 5,5km² pour une surface agricole utile de 4,8 km², est situé en Charente entre, au sud Barbezieux, au nord Angoulême et à l'est Cognac. Si le bassin du Ruiné se situe administrativement sur les territoires des communes d'Aubeville et de Blanzac, seules 24 fermes isolées du bourg d'Aubeville y sont localisées et regroupent 150 habitants.

Le Ruiné est un petit cours d'eau de 6,5 km de long. C'est un affluent rive droite du Né, lui-même affluent rive gauche du fleuve Charente en aval de Cognac à la frontière entre les départements de Charente et Charente-Maritime Figure II-1.

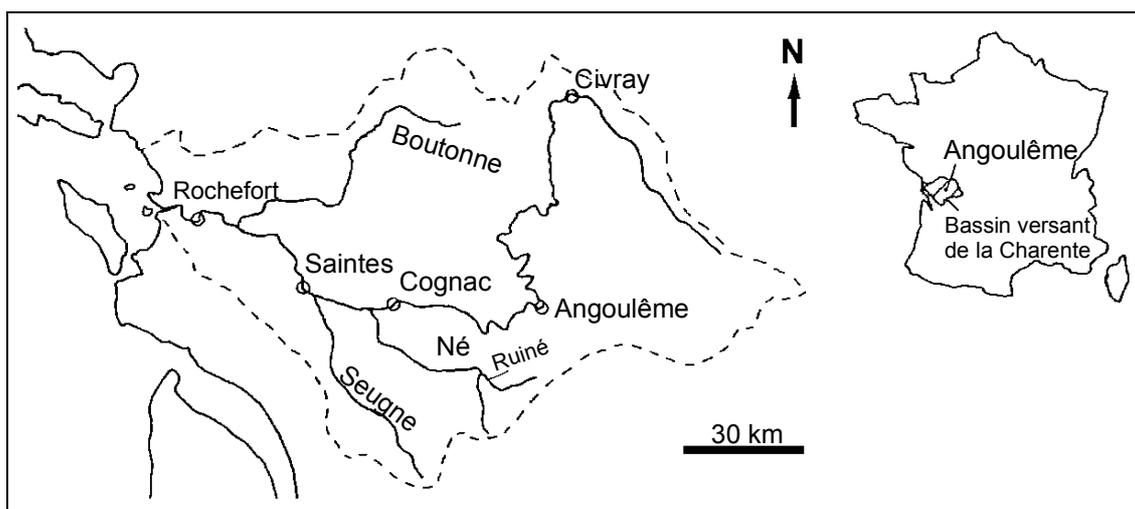


Figure II-1: Localisation du bassin du Ruiné

II/ 2 Topographie

Le Ruiné coule depuis 145 m, altitude de sa plus haute source à l'Est, jusqu'à 51 m, son altitude au confluent avec le Né à l'Ouest. La ligne de crête atteint 158 m dans la partie la plus amont du bassin versant. Ce dernier présente une inclinaison de l'Est vers l'Ouest avec une déclivité moyenne de 1,6 % et une certaine dissymétrie de ses versants :

↳ **le versant Nord**, plus étroit, est caractérisé par un relief plus accentué avec une pente pouvant atteindre 12 %, du ruisseau à la ligne de crête;

↳ **le versant Sud**, plus large, présente des terrasses que le ruisseau a dessinées au cours du temps. Le relief est vallonné et loin d'être homogène du fait de la présence de petites vallées creusées par les filets d'eau provenant des différentes sources du Ruiné. Une coupe transversale de ces vallées fait apparaître des pentes approchant les 15 % dans certains endroits.

La dissymétrie des versants proviendrait d'une dérive vers le Nord du cours d'eau, dérive qui se serait produite au Quaternaire ancien (2 millions d'années) [BRGM, 1980]. Cette dérive vers le Nord est classique puisqu'on la retrouve sur d'autres cours d'eau de la région orientés Est-Ouest.

II/ 3 Géologie

Le Ruiné s'inscrit sur le versant Ouest d'un petit anticlinal orienté Nord-Sud passant par, Blanzac et Mainfonds, à la limite Est du bassin versant. Ce petit anticlinal se situe en fait en limite Nord-Est d'une structure beaucoup plus vaste, le synclinal de Saintes-Barbezieux, d'axe Nord-Ouest Sud-Est.

Les roches en présence font partie de couches crayeuses à faibles pendages datant du Crétacé supérieur (-100 à -65 millions d'années), plus précisément du Campanien 1, 2 et 3 (Figure II-1). Ces distinctions faites au sein du Campanien reposent sur une biozonation caractérisée par la présence ou l'absence de certains foraménifères benthiques Figure II-3 (figure 3). Ces trois couches ont une épaisseur d'environ 120 à 140 m. Le Campanien 2 qui couvre environ 290 ha dans notre zone d'étude, prédomine.

↳ **le Campanien 1** : constitué de calcaire crayo-marneux tendre peu argileux (18 % d'argile en moyenne), il affleure dans la partie aval du ruisseau;

↳ **le Campanien 2** : calcaire crayo-marneux et crayeux piqueté de glauconie. Cette couche présente une alternance de couches dures et de couches tendres à l'origine d'une cuesta (cf. plus bas). Les teneurs en argiles varient de 16 à 22 %;

↳ **le Campanien 3** : composé de calcaire crayo-marneux et de marnes présentant une alternance de couches dures et tendres contenant un taux d'argile dépassant par endroit 50 %. Ce Campanien 3 entoure toute la moitié Est du bassin versant, il affleure sur 80 ha;

↳ **les Argiles vertes à grises à débris de calcaires silicifiés** : résultant de l'altération sur place des calcaires crayeux du Campanien 3, leur formation a commencé au début du Tertiaire. Elles forment une couche de quelques mètres d'épaisseur qui affleure à l'Est aux altitudes les plus élevées du bassin versant;

↳ **les Alluvions et Colluvions** tapissent le fond des cours d'eau, présents et anciens, sur une surface d'environ 60 ha et sont composés de sables limoneux et de débris du crétacé supérieur remanié.

Une coupe géologique réalisée dans la partie centrale du bassin versant permet de mieux visualiser la concordance des différentes couches géologiques. Au cours du temps, une érosion sur des roches de duretés différentes a conduit à la formation de cuestas, dont l'une d'elles, cuesta du Campanien 2-3 fait face au Ruiné lorsqu'il se jette dans le Né. Par ailleurs, l'alternance de couches de perméabilité différente est à l'origine de l'apparition des sources qui alimentent le ruisseau du Ruiné. Les calcaires campaniens sont peu perméables mais poreux (15 à 25 %) [1] et constituent donc des réserves importantes d'eau qui dispensent la plupart des agriculteurs d'irriguer leurs cultures.

Types de sols dans le bassin du Ruiné

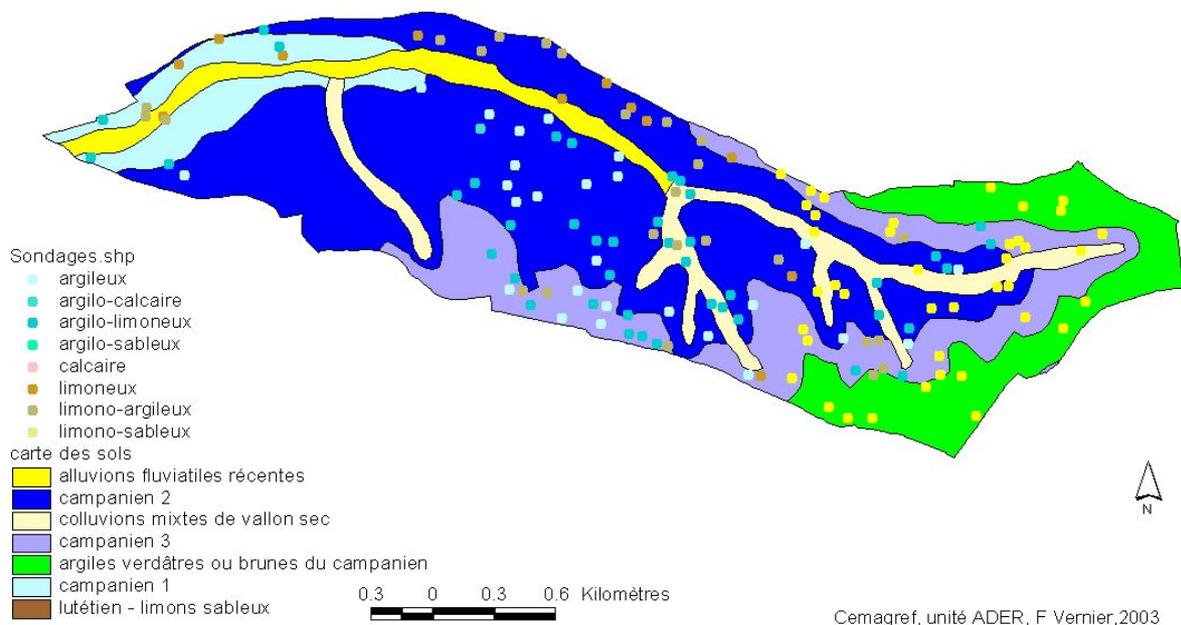


Figure II-2 : Carte géologique du bassin du Ruiné

II/ 4 Pédologie et végétation naturelle

Du fait de la prédominance de la craie campanienne, la plus grande partie des sols de notre bassin versant sont des "Terres de Champagne". Ce sont des rendzines typiques, riches en carbonates, et pauvres en humus, surtout sur les coteaux. Leur capacité d'échange et leur réserve en eau sont bonnes. Par contre, elles craignent l'insolubilisation et le blocage d'éléments tels que P, S, Mg, Zn, Cu, Mn. L'insuffisance en K est difficile à compenser compte tenu de l'équilibre à maintenir entre K et Mg. Ces sols qui ne permettent qu'un développement limité de la végétation naturelle sont très favorables à la culture de la vigne. Quelques endroits rares en pente ont vu leur sol s'éroder donnant naissance à un paysage de landes rappelant celui des Causses [1].

On rencontre également des "Terres de Bois", c'est à dire des sols bruns acides qui dérivent des argiles. Ces terres tardivement défrichées pour permettre la culture de la vigne, doivent être enrichies en matières organiques pour compenser leur faible CEC.

La végétation naturelle est donc pauvre, limitée aux graminées et aux genévriers. On trouve également de la végétation calcicole, comme la Frétille pintade. Les prélèvements et analyses de sols réalisés sur le bassin en 2002 ont permis de confirmer les tracés de la répartition spatiale des sols (Figure II-2) et d'affiner la connaissance des types de sol au niveau du parcellaire .

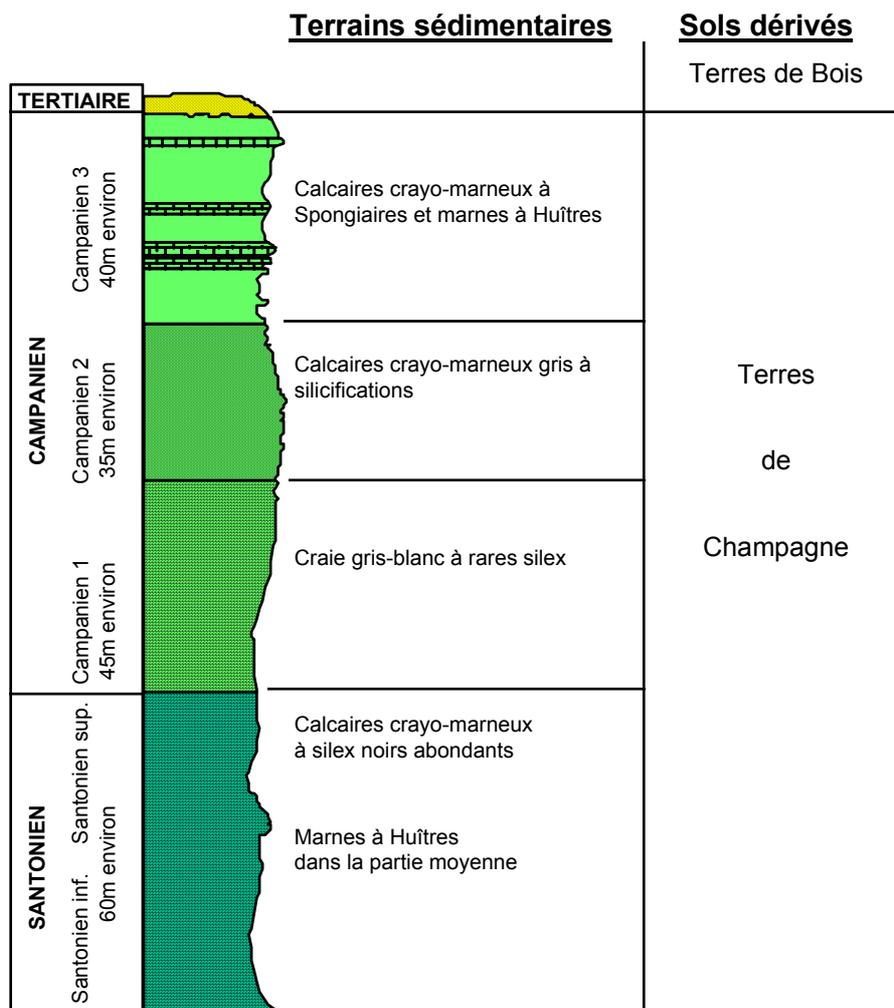


Figure II-3 : Coupe lithostratigraphique des terrains de la région de Champagne de Blanzac (d'après BRGM 1980) in [2].

II/ 5 Hydrogéologie

Le calcaire campanien, peu perméable mais poreux (15 à 25%), constitue un réservoir important. En outre, l'alternance de niveaux de perméabilités différentes génère de petites sources de flancs de coteaux. On recense ainsi une douzaine de sources qui alimentent le ruisseau de manière discontinue pour certaines.

Selon une étude du BRGM (1994), le fonctionnement hydrogéologique du bassin présente un comportement bien différencié d'amont en aval, en relation avec des variations de faciès des formations géologiques.

Dans la partie amont, la présence d'une couche imperméable à moins de 6 m de profondeur ne permet pas le transfert des eaux infiltrées vers un aquifère profond. Le lit du ruisseau constitue le niveau de base des eaux souterraines (Figure II-4).

Dans la partie aval, en revanche, la perméabilité du sous-sol permet l'infiltration des eaux en profondeur, le lit du ruisseau ne constituant plus le niveau de base (Figure II-5).

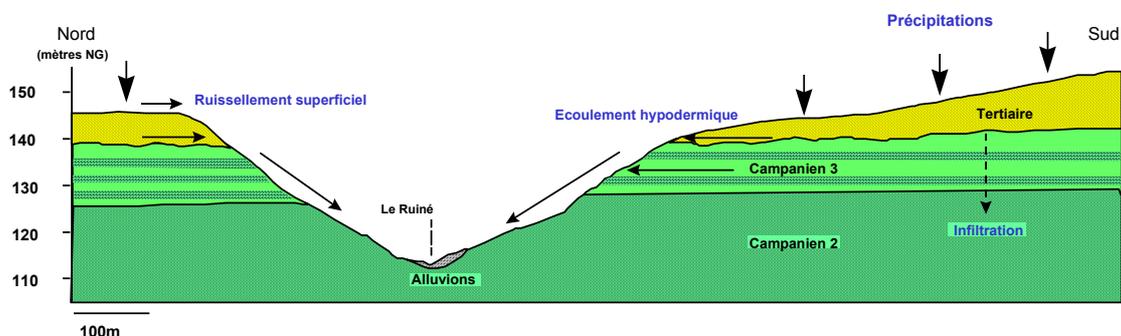


Figure II-4 Coupe transversale du bassin dans sa partie amont [2].

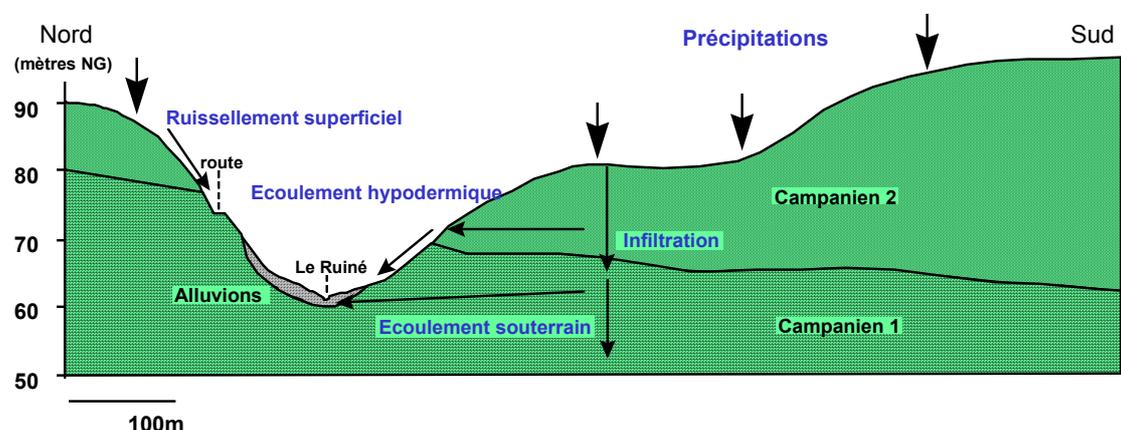


Figure II-5: Coupe transversale du bassin dans sa partie aval [2].

II/ 6 Caractéristiques climatiques et hydrologiques :

Le Ruiné se situe à proximité de la station pluviométrique de la Météorologie Nationale de Blanzac. La pluviométrie moyenne annuelle pour la période 1970 -1991 est de 796 mm. La pluie décennale pendant une heure est de 33 mm, la pluie quinquennale de 26 mm.

L'évapotranspiration est déterminée par la station de la Météorologie Nationale de Cognac. Cette station est assez éloignée du site du Ruiné mais à défaut de données plus pertinentes les valeurs du Ruiné pourront être approchées par celles de Cognac. Un net déficit hydrique s'observe des mois d'avril à septembre.

L'écoulement est permanent, il peut néanmoins se produire des à-secs de mi-juillet à septembre lors d'années particulièrement sèches. Les crues sont assez brutales.

Depuis que le suivi du bassin a débuté, la moyenne annuelle pour la période 1991-2002 est de 899 mm. Le détail des pluviométries mensuelles est reporté dans le Tableau II-I : Pluviométrie mensuelle sur le bassin du Ruiné 1991-2004 ci-après. La situation pluviométrique de la période d'étude est montrée Figure II-6

Le débit du cours d'eau peut prendre des valeurs très diverses selon la saison. Des périodes d'étiage peuvent être observées en été (août 93, 97, 98 et 2001 ; juillet et août 96 ; septembre 99 et 2000) alors que des débits dépassant 500 litres par seconde peuvent être atteints en février 95 et 96, décembre 99 et novembre 2000. Les mois de février et avril 94 avaient atteint des records avec des valeurs de débit de pointe supérieures à 600 l/s.

| | Jan. | Fév. | Mars | Avril | Mai | Juin | Juil. | Août | Sept. | Octo. | Nove. | Déce. | TOTAL |
|-------------|------|------|------|-------|-----|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| 1991 | 5 | 52 | 39 | 80 | 38 | 75 | 34 | 32 | 153 | 79 | 109 | 43 | 737 |
| 1992 | 27 | 26 | 59 | 57 | 27 | 130 | 46 | 120 | 48 | 128 | 112 | 77 | 854 |
| 1993 | 18 | 4 | 8 | 106 | 85 | 89 | 46 | 55 | 178 | 151 | 37 | 204 | 981 |
| 1994 | 155 | 118 | 26 | 177 | 98 | 107 | 69 | 60 | 149 | 81 | 87 | 91 | 1218 |
| 1995 | 132 | 114 | 96 | 48 | 81 | 8 | 43 | 17 | 136 | 83 | 81 | 122 | 960 |
| 1996 | 122 | 90 | 46 | 51 | 80 | 37 | 48 | 85 | 39 | 75 | 138 | 69 | 878 |
| 1997 | 14 | 61 | 7 | 14 | 136 | 124 | 36 | 88 | 20 | 36 | 145 | 164 | 845 |
| 1998 | 137 | 13 | 56 | 169 | 9 | 98 | 26 | 17 | 106 | 107 | 65 | 52 | 856 |
| 1999 | 58 | 71 | 44 | 94 | 56 | 52 | 71 | 63 | 139 | 75 | 65 | 189 | 978 |
| 2000 | 13 | 89 | 55 | 139 | 83 | 39 | 50 | 17 | 28 | 113 | 242 | 94 | 962 |
| 2001 | 110 | 41 | 164 | 91 | 33 | 21 | 103 | 28 | 25 | 83 | 41 | 45 | 785 |
| 2002 | 26 | 69 | 41 | 49 | 80 | 38 | 44 | 110 | 14 | 71 | 120 | 80 | 741 |
| 2003 | 75 | 21 | 22 | 49 | 86 | 8 | 84 | 38 | 42 | 139 | 84 | 64 | 712 |
| 2004 | 132 | 14 | 28 | 71 | 55 | 27 | 66 | 110 | 22 | 100 | 29 | 75 | 729 |

Tableau II-I : Pluviométrie mensuelle sur le bassin du Ruiné 1991-2004

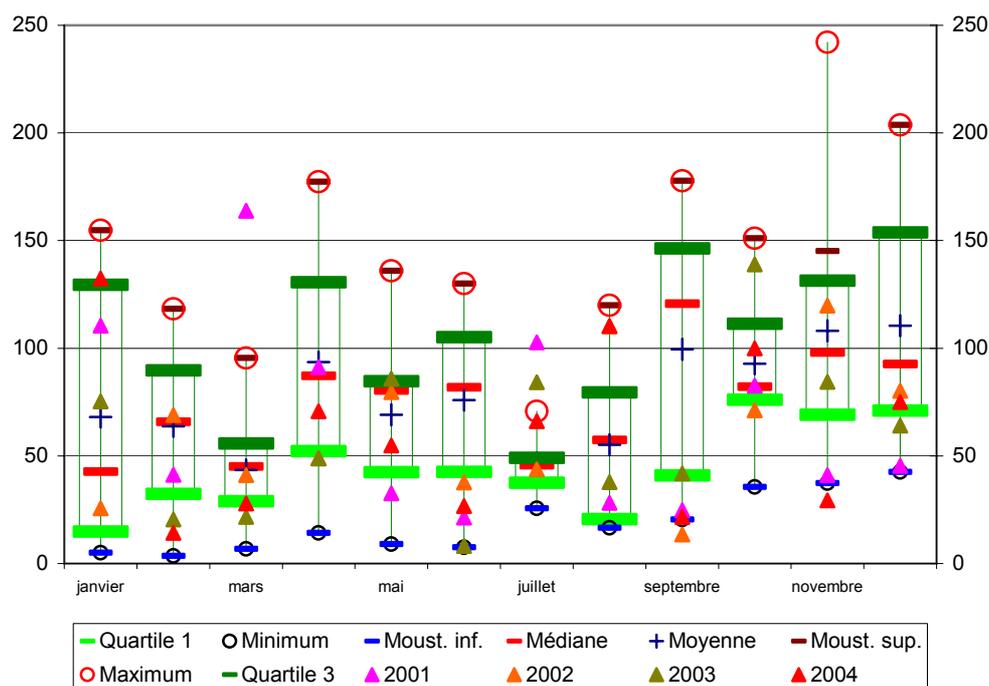


Figure II-6: Répartition de la pluviométrie mensuelle sur la période d'étude par rapport à la décade 1991-2000

III / 7 Activités humaines et occupation des sols

Ce petit bassin où se pratique la polyculture (céréales ; protéagineux, vigne) avait été choisi au démarrage du projet comme étant représentatif du bassin de la Charente.

L'activité y est exclusivement agricole, et il n'y a pas d'élevage ni d'industrie.

La vigne représente 25% de la surface agricole utile, les céréales 55%, le tournesol 15%, le restant concerne les prairies et les bois.

La vigne occupe principalement la tête du bassin et les hauts coteaux avec les bois, les autres cultures se situent sur les bas coteaux et le fond de vallée, les quelques prairies existantes sont en fond de vallée.

III / 8 Dispositif de suivi

Le suivi des pratiques agricoles a démarré en 1991 à l'échelle de la parcelle agricole. Trois périodes peuvent être distinguées dans ce suivi depuis le démarrage des travaux sur le bassin du Ruiné :

- ↳ 1991-1994 : mise en place du suivi, premières enquêtes, analyses de sol
- ↳ 1994-1998 : amélioration du suivi des pratiques avec le recueil de données complémentaires, tenu d'un cahier de traitements phytosanitaires par les agriculteurs,
- ↳ 2001-2002 : reprise des enquêtes sur les pratiques en 2003 sur les deux dernières campagnes dans le cadre du programme Transpest16.

Les enquêtes réalisées auprès des agriculteurs permettent de suivre l'évolution du parcellaire agricole et des rotations pratiquées, de disposer du calendrier des traitements phytosanitaires à la parcelle ainsi que des caractérisations précises des apports (produit, matière active, dose, traitement localisé ou non). L'analyse des données d'enquête permet de définir un itinéraire technique moyen et des traitements-type qui sont affectés aux quelques parcelles pour lesquelles l'information est manquante, ceci afin de pouvoir travailler sur l'exhaustivité du bassin pour la mise en place des indicateurs.

Les données recueillies sont gérées au sein d'un système d'information à références spatiales développée [3] : elles ont été utilisées pour développer le module pesticides. Différentes couches d'information sur le milieu et les pratiques ont été mises en place (parcellaire, sols, pentes à partir d'un modèle numérique de terrain, réseau hydrographique,...). Les données peuvent ainsi être analysées par différents outils : analyse spatiale, analyse statistique et analyse multi-critères.

Une station permanente (Figure II-7) de suivi de la qualité de l'eau du Ruiné est installée, depuis 1991, à l'exutoire du bassin. Elle est équipée d'un système de mesure en continu des débits via des sondes de mesure de hauteur d'eau reliées à des centrales d'acquisition de données. Elles gèrent le fonctionnement de deux préleveurs automatiques permettant un échantillonnage intégré hebdomadaire et en période de crues un échantillonnage séquentiel pour déterminer la dynamique des matières actives durant les épisodes. Tous les échantillonnages sont réalisés proportionnellement aux volumes d'eau passés.

En complément de ce dispositif, deux pluviomètres sont installés sur le bassin, en rive droite, à mi-bassin, et enregistrent la pluviométrie en continu, l'un sous forme graphique (faible précision temporelle) et l'autre en temps réel. Ce dernier est relié à une station d'acquisition de données.

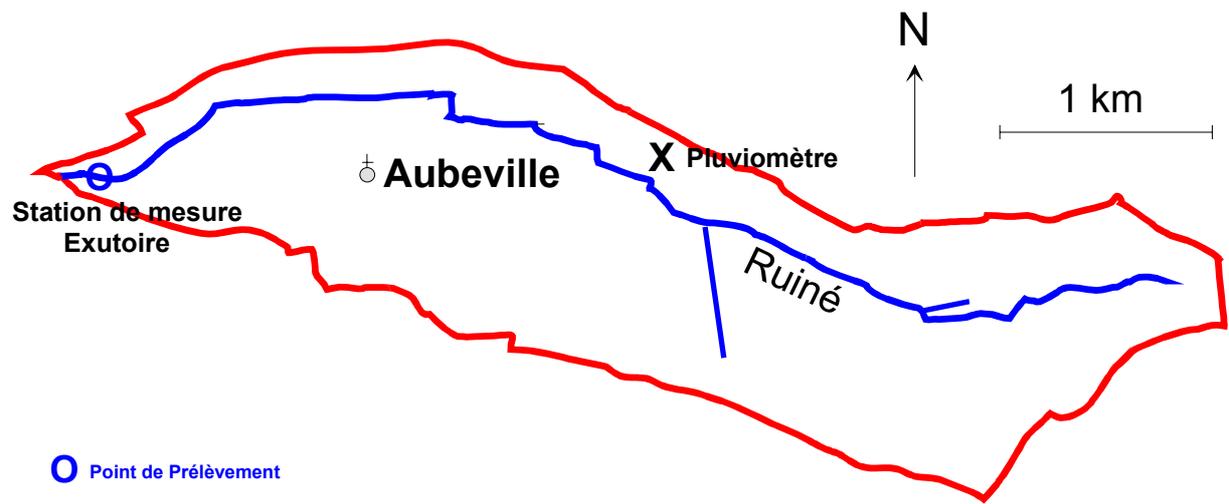


Figure II-7: Instrumentation du bassin versant du Ruiné.

III/ STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

III/ 1 Introduction

La question préalable à toute stratégie d'échantillonnage est : que cherche-t-on à représenter? S'agit-il de caractériser un niveau de pollution, de rechercher tel ou tel type de molécule, ou bien encore, veut-on établir un flux à un point donné d'un bassin, généralement l'exutoire dans le cas de petits bassins versants.

Dans le cas qui nous intéresse ici, ce sont plutôt les deux dernières interrogations qui nous concernent.

Il existe trois types d'échantillonnage à savoir : i) ponctuel, ii) automatique intégré à pas de temps fixe, iii) automatique intégré à pas de temps variable.

Le prélèvement ponctuel donne une image à un instant t de la qualité de l'eau, plus l'intervalle de temps entre deux prélèvements sera grand et plus l'image sera "floue". L'échantillonnage automatique intégré à pas de temps fixe va rassembler dans un même contenant une série de prélèvements indépendamment des variations de débit de la rivière.

L'échantillonnage automatique à pas de temps variable ou à volume passé fixe va rassembler dans un même contenant une série de prélèvements qui prendra en compte les variations de débit.

La collecte de l'échantillon est le maillon certainement le plus important de la chaîne pour un suivi de la qualité de l'eau. En effet si le prélèvement est mal effectué toutes les analyses qui seront pratiquées même réalisées avec le matériel le plus performant et par un personnel hautement qualifié, les résultats obtenus seront inexorablement faussés. **Le prélèvement doit être parfaitement représentatif de la ou les masses d'eau qui circulent.**

Les échantillons collectés en flaconnage de verre, doivent être maintenus au froid pour assurer une conservation optimale des différents solutés. Dans le cas de prélèvements automatisés, l'échantillonneur doit lui-même être réfrigéré. L'analyse ou du moins l'extraction des pesticides doit être faite dans les plus brefs délais.

III/ 2 L'échantillonnage ponctuel

Comme il a été dit plus haut, il est l'image d'une situation donnée à un temps t . Dans le cas de petits bassins versants agricoles, typiquement le cas du bassin du Ruiné, les variations de débits peuvent être brutales entraînant de fortes fluctuations des

concentrations en pesticides. Plus la fréquence d'échantillonnage sera lâche et moins les concentrations mesurées seront le reflet de la réalité des départs de produits phytosanitaires.

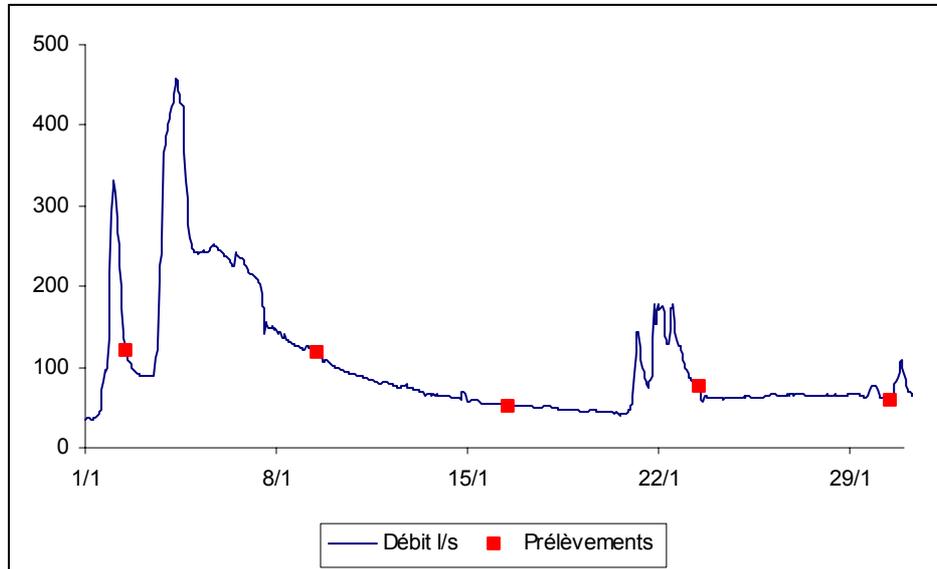


Figure III-1: Prélèvement ponctuel hebdomadaire

Plus les concentrations en produits phytosanitaires sont élevées en période de crue, plus l'erreur sur l'évaluation des flux sera importante. La Figure II-1 illustre ces propos. Elle est établie, à partir d'une chronique existante sur un mois, sur la base de la prise d'un échantillon ponctuel toutes les semaines, le même jour à la même heure, en l'occurrence à 12 heures. Durant cette période on a enregistré une succession de crues. Le premier échantillon est pris en fin de pic de la première crue, le deuxième également, le troisième dans une phase de débit stabilisé dans laquelle on peut raisonnablement penser que les niveaux de concentration sont situés dans ce que l'on a coutume d'appeler le bruit de fond. Le quatrième se situe après un événement de moindre importance et le dernier à nouveau dans une période de débit stabilisé. Dans tous les cas aucun prélèvement n'aura pu montrer des concentrations en concordance avec la réalité de la situation hydrologique. Entre deux prélèvements, un événement polluant relativement fugace peut se produire et donc passer inaperçu. Le meilleur moyen de s'assurer qu'aucun événement important n'est passé par à travers le pas de temps est de le réduire, autrement dit d'augmenter la fréquence de l'échantillonnage. Cependant, on se heurte vite à un

problème majeur : le nombre d'échantillons à traiter peut vite devenir ingérable et le coût des analyses devenant prohibitif.

III/ 3 L'échantillonnage à pas temps fixe

La Figure III-2 reprend pour la même période pour la première semaine le positionnement des échantillons composites prélevés toutes les heures, du lundi 12 heures au lundi suivant 12 heures. Dans ce cas de figure, la représentativité de la masse d'eau passée par l'échantillon composite est largement meilleure. Toutefois les montées et les descentes de crue ont le même poids bien qu'en terme de concentration les pesticides ne se répartissent pas de façon identique. En terme de concentration, on obtiendra une pseudo valeur moyenne. Cette moyenne pourra se rapprocher d'autant plus de la réalité que le pas de temps sera faible.

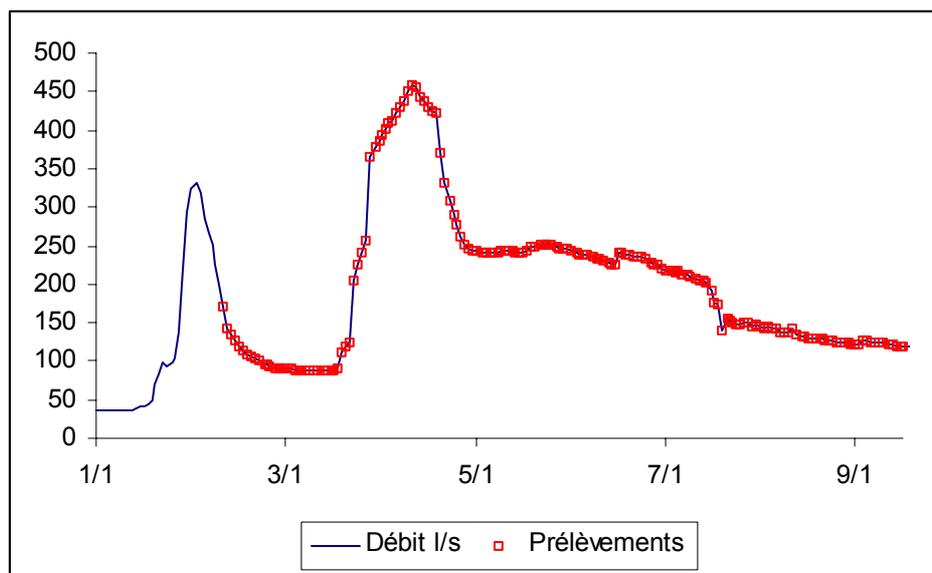


Figure III-2 Prélèvement hebdomadaire à pas de temps fixe

En terme de flux une erreur sera donc encore commise.

III/ 4 L'échantillonnage à volume passé fixe

La Figure III-3 illustre toujours pour la même période, un échantillonnage à volume passé fixé à 400 m³.

On remarquera que la cadence d'échantillonnage variable dans le temps est plus rapprochée que précédemment au voisinage du pic de débit et plus lâche durant la phase de décrue. On obtiendra dans ce cas un échantillon vraiment représentatif de la masse d'eau écoulée puisque chaque échantillon composite du prélèvement moyen a véritablement le même poids. A l'analyse le résultat obtenu sera véritablement une concentration moyenne sur la période échantillonnée. Il est évident que pour les longues périodes de débit stabilisé, ce type de prélèvement est équivalent à un échantillonnage à pas de temps fixe.

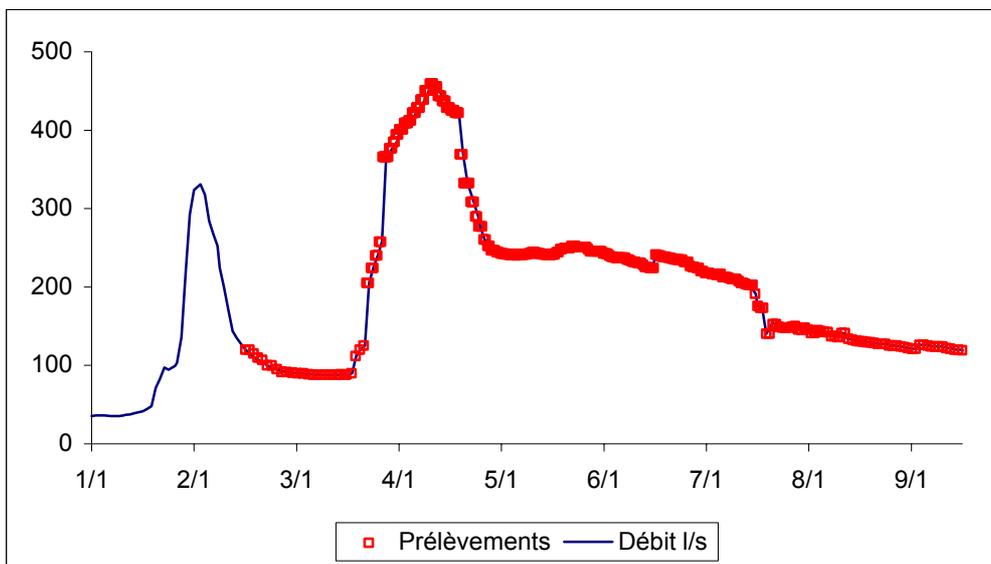


Figure III-3: Prélèvements à volume passé fixe

III/ 5 La stratégie adoptée

Nous avons donc opté pour un échantillonnage intégré à volume d'eau passée fixe. Cela permet de conjuguer une fréquence de prélèvement élevée avec un nombre réduit d'échantillons à analyser. Il n'y a pas de problème majeur dans notre cas pour la mise en place d'un tel système puisque la station de mesure est dotée d'un équipement de mesure de débit en continu via une conversion hauteur d'eau/ débit par une courbe de tarage (Figure III-4). Cette courbe a été obtenue par une succession de mesures de vitesse de courant dans une section carrée correspondant au passage du ruisseau sous la route, 10 mètres en aval de la station.

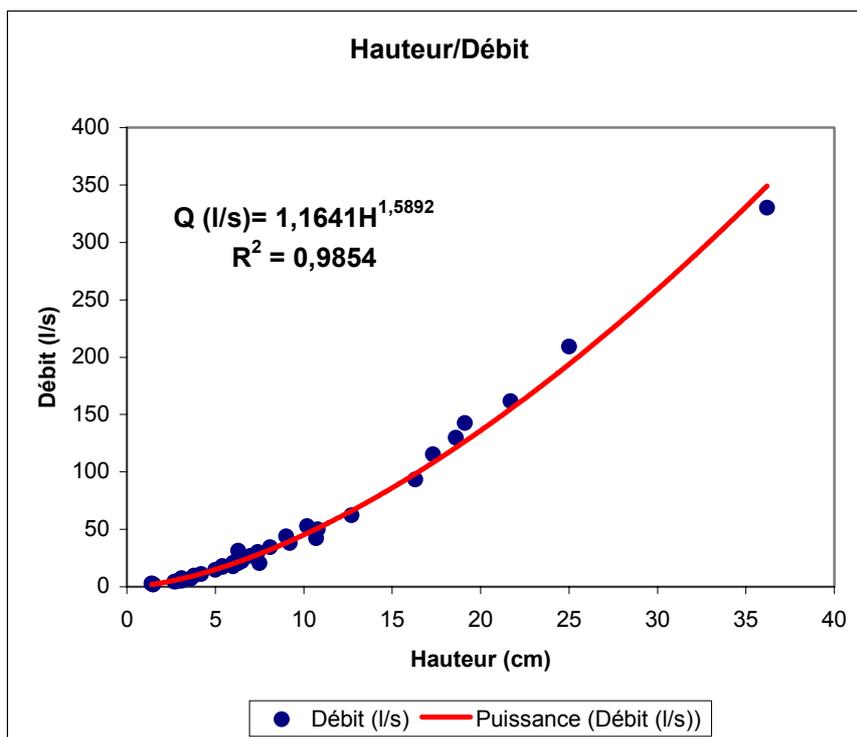


Figure III-4 : Courbe de tarage hauteur / débit du Ruiné

Les hauteurs d'eau mesurées sont transformées en débit par une centrale d'acquisition au pas de temps de la minute et le volume d'eau passé à cette échelle de temps calculé. Les volumes d'eau sont totalisés et lorsque la consigne est atteinte, un signal est envoyé au préleveur. La consigne est fixée à un volume d'eau passé en heure en condition stabilisée. Le compteur totalisateur est remis à zéro et ainsi de suite. Les différentes prises (50 ml) sont rassemblées dans une touque en verre de 10 litres.

Un deuxième préleveur réfrigéré est connecté à la centrale et dédié à la collecte des échantillons de crue. Cet échantillonneur est déclenché quand un seuil de débit est franchi. Ce seuil est en général de 15% de la valeur de débit ayant servi au calage du préleveur hebdomadaire. Le principe de fonctionnement est le même.

Les prises d'eau sont rassemblées dans un flacon en verre. Toutes les 6 prises l'échantillonneur change de flacon. Le nombre de flacon est limité à 24. Ce type d'échantillonnage est utilisé pour décrire la dynamique des pesticides durant un épisode de crue.

IV/ METHODES D'ANALYSE DES HERBICIDES

IV/ 1 Introduction

Cette étude a pour objectif le suivi de pesticides présents à l'état de traces dans l'eau. La difficulté réside dans le fait qu'elle implique un grand nombre de composés, issus de différentes familles chimiques, caractérisés par des propriétés physico-chimiques très variées tant au niveau de leur polarité que de leurs propriétés acido-basiques.

Ces composés étant présents à l'état de traces dans les eaux, une étape de préconcentration est nécessaire avant leur analyse par les méthodes de séparation comme la chromatographie en phase liquide. Cette étape de préconcentration est réalisée par extraction sur phase solide qui consiste à percoler l'échantillon d'eau sur un adsorbant convenablement choisi afin qu'il retienne les composés que l'on désire analyser. Il suffit alors de rééluer du support d'extraction les composés d'intérêt et de les analyser par chromatographie.

Il n'existe pas d'adsorbant permettant l'extraction simultanée de composés appartenant à une large gamme de polarité. En effet, pour l'extraction de composés moyennement polaires, l'extraction se fait sur des supports comme la silice greffée C18 ou les copolymères de polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB) tels que le PLRP-S (Polymer Laboratories), disponibles en précolonne (format adapté au couplage en ligne). Cependant, ces supports présentent des limitations concernant l'extraction de composés très polaires. Pour ces composés, il a été montré qu'il était nécessaire de mettre en œuvre des supports tels que le carbone graphite poreux (PGC) ou des copolymères de PS-DVB de plus haute surface spécifique que ceux précédemment cités. Cependant, si ces adsorbants conduisent à une bonne rétention et donc à des rendements d'extraction satisfaisants pour les composés polaires, ils ne peuvent être appliqués à l'étude de composés moins polaires trop fortement retenus et donc difficilement réélus de ces adsorbants. De plus, ces problèmes de désorption induisent des difficultés pour le couplage en ligne de l'étape d'extraction à l'analyse chromatographique.

Enfin, la liste des composés ciblés inclut des composés très hydrophobes qui ont tendance à s'adsorber sur les parois des flacons ou sur les tubes de connexion avec lesquels ils sont en contact au cours de l'étape de préconcentration. Il est alors nécessaire, pour limiter ces phénomènes d'adsorption, d'ajouter à l'échantillon une quantité non négligeable de solvant organique tel que le méthanol avant la

percolation des échantillons. L'ajout de ce solvant ne nuit pas à la rétention par interactions hydrophobes sur les supports d'extraction de ces composés apolaires qui sont très fortement retenus, mais il ne permet pas l'étude simultanée de ces composés avec des composés moyennement polaires pour lesquels la présence de solvant organique entraîne une baisse des rendements d'extraction.

Le choix du support d'extraction et des conditions opératoires (volume d'échantillon préconcentré, pH de l'échantillon, ajout de solvant dans l'échantillon,...) résultent de compromis afin d'obtenir une méthode adaptée au plus grand nombre de composés.

IV/ 2 Présentation des pesticides

Les composés étudiés sont des herbicides issus de différentes familles chimiques et caractérisés par des propriétés physico-chimiques très variées tant au niveau de leur polarité que de leurs propriétés acido-basiques. La polarité d'un composé peut être définie par le coefficient de partage octanol-eau ($P_{\text{oct/eau}}$). En effet, on considère un composé comme polaire si son $\log P_{\text{oct/eau}}$ est inférieur à 1, et comme apolaire si son $\log P_{\text{oct/eau}}$ est supérieur à 3. Le Tableau IV-1 ci-dessous indique les valeurs de ces constantes de partage et des constantes d'acidité pour les composés étudiés, ainsi que la longueur d'onde à laquelle leur absorption dans l'UV est maximale.

Certains composés sont plus ou moins polaires selon le pH en raison de leur caractère acide ou basique. On peut donc être amené à modifier le pH pour augmenter leur rétention sur le support d'extraction. Mais l'analyse de ce tableau met surtout en évidence une large gamme de polarité. Il est donc important de choisir une phase stationnaire d'extraction adaptée à cette grande diversité. Enfin, ces constantes de partage ou d'acidité ne sont pas toujours connues. Dans ce cas, leur comportement chromatographique sur silice greffée C18 permet d'appréhender la nature des solutés.

| Composés | Log P _{oct/eau} | S _{eau} (mg/l) | pKa | λ max |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|------|-------|
| DCPMU (mét. Diuron) | ? | | | 242 |
| DCPU (mét. Diuron) | ? | | | 242 |
| IPPMU (mét. Isoprotu.) | ? | | | 239 |
| IPPU (mét. Isoprotu.) | ? | | | 239 |
| Nicosulfuron | - 1,7 | 12 200 | 4.6 | 203 |
| Sulcotrione | ? | 165 | / | 205 |
| Dééthylterbutylazine | ? | ? | ? | 215 |
| Pyridate | 0,5 | 1,49 | ? | 205 |
| Desisopropylatrazine | 1,1- 1,2 | | 1,3 | 213 |
| Déséthylatrazine | 1,5 | 3200 | 1,3 | 213 |
| Métoxuron | 1,64 | 660 | | 244 |
| Simazine | 2,1 | 6,2 | 1.7 | 220 |
| Cyanazine | 2,1 | 171 | / | 220 |
| Chlortoluron | 2,41 | 70 | | 243 |
| Norflurazon | 2,44 | 28 | / | 239 |
| Alachlore | 2,63- 2,8 | 242 | | |
| Diuron | 2,84 | 42 | / | 244 |
| Pyrimethanil | 2,84 | 121 | 3.52 | 268 |
| Propazine | 2,91- 3,02 | 8,6 | 1,85 | 222 |
| Atrazine | 2.5 | 33 | 1.7 | 220 |
| Isoproturon | 2.5 | 65 | / | 239 |
| Linuron | 3 | 81 | / | 244 |
| Vinclozoline | 3 | 3,4 | / | 205 |
| Terbutylazine | 3,03 | 8,5 | 2 | 220 |
| Acétochlore | 3,03 | 223 | | |
| Amétryne | 3,07 | 185 | 3,93 | 220 |
| Métolachlore | 3,28- 3,45 | 530 | | |
| Prométryne | 3,44 | 33 | 4,1 | 220 |
| Aclonifène | 4,37 | 1,4 | / | 239 |
| Trifluraline | 4,83-5,34 | 0,184 | / | 222 |

Tableau IV-I : Caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés (les deux techniques confondues).

En revanche, peu de données sont disponibles concernant les propriétés physico-chimiques des métabolites du diuron et de l'isoproturon. Di Corcia *et al* (1999) décrivent cependant leur dosage par chromatographie liquide.

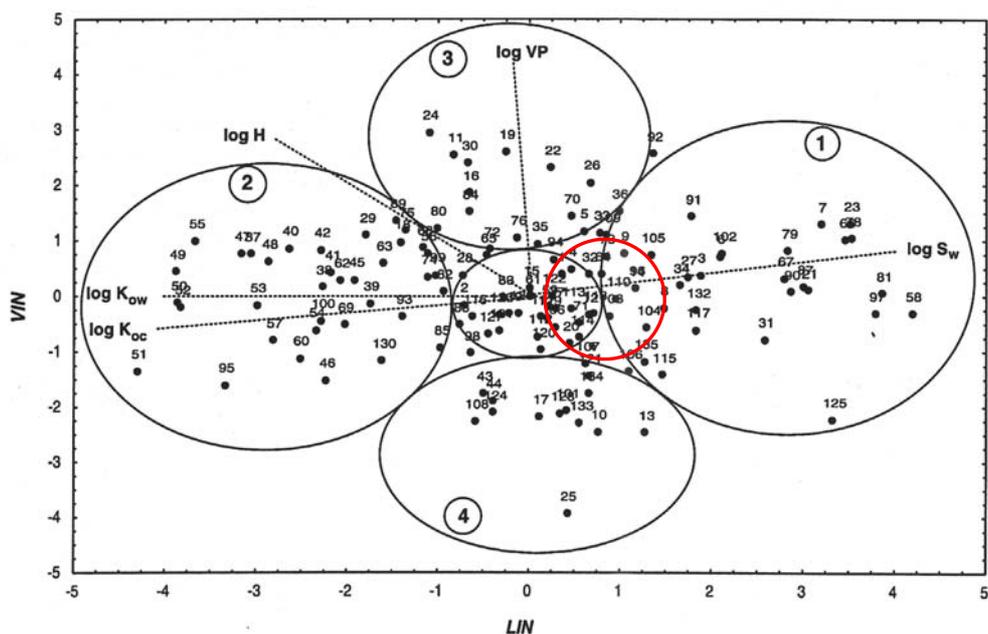


Figure IV-1 : Analyse en composantes principales d'une centaine de pesticides.

Les quatre groupes représentent les différentes tendances concernant le comportement des pesticides dans l'environnement. Groupe (1) : composés préférentiellement sous forme dissoute. Groupe (2) : composés préférentiellement adsorbés ou bioaccumulable. Groupe (3) : composés volatiles et groupe (4) : composés non volatiles (d'après Gramatica et Di Guardo, 2002). Le cercle rouge localise les composés recherchés dans le cadre de cette étude.

La majorité de ces herbicides est donc transportée préférentiellement sous forme dissoute. Gramatica et Di Guardo (2002) ont réalisé une analyse en composantes principales afin de définir la distribution préférentielle dans les différents compartiments de l'environnement de 135 pesticides par rapport à cinq propriétés physico-chimiques qui caractérisent leur comportement dans l'environnement (pression de vapeur, constante de Henry, coefficient de partage octanol/eau, coefficient de partage carbone organique/eau, solubilité). Il en ressort quatre groupes distincts (Figure IV-1) qui montrent une certaine tendance à se comporter soit comme des substances volatiles (3), soit comme des substances non volatiles (4), soit comme des substances qui se retrouvent préférentiellement sous forme dissoute (1) ou soit sous forme adsorbée (2)(peu importe le substrat).

Le groupe central correspond à des produits chimiques qui n'exhibent pas de comportement véritablement particulier. Dix-sept des vingt-deux matières actives

recherchées dans notre travail font partie de l'étude de Gramatica, (seuls l'aclonifen, l'acetochlor, l'isoproturon, l'hexazinone et le bromacil sont manquants). Ces dix-sept herbicides se situent tous entre la partie droite de la zone centrale et la partie gauche de l'ellipsoïde de droite, c'est-à-dire dans la zone des composés ayant un caractère soluble modéré à un caractère soluble plus marqué, mais possédant un caractère d'adsorption globalement faible (cf cercle rouge). Même si ce ne sont pas les composés les plus solubles de l'étude (ils ne se situent pas à l'extrême droite du graphique), ces herbicides seront principalement véhiculés par les eaux de ruissellement sous forme dissoute dans l'environnement.

Il apparaît que les composés peuvent être regroupés par groupes selon leur longueur d'onde d'absorption maximale. En visualisant les chromatogrammes à 205, 220, 239 et 268 nm, il sera possible de détecter et quantifier l'ensemble de ces composés. On utilise en effet un détecteur à barrettes de diodes qui permet d'accéder aux spectres UV de chaque composé et permet donc d'adapter au mieux la longueur d'onde d'étude. La longueur d'onde choisie doit, bien sûr, être une longueur d'onde à laquelle les solutés absorbent beaucoup, mais également si possible une longueur d'onde à laquelle peu d'interférents absorbent. Par exemple, c'est le cas des phényl-urées qui présentent généralement un maximum vers 207 nm, mais leur absorbance à 240 nm étant également importante, on préfère les quantifier à cette dernière longueur d'onde où moins de composés absorbent et peuvent interférer.

IV/ 3 Mise au point de la séparation analytique des composés

La chromatographie de partage à polarité de phases inversée apparaît comme une méthode de choix pour la séparation de ces composés.

IV/ 3.1 Technique off line

Les molécules choisies dans le cadre de cette étude sont les suivantes : il s'agit de la simazine, la cyanazine, l'atrazine et la terbuthylazine, pour la famille des triazines et du metoxuron, du monuron, de l'isoproturon, du diuron, du chlortoluron et du linuron pour la famille des phényl-urées. De plus, trois produits de dégradation sont aussi intégrés au suivi : il s'agit de la déséthylatrazine (DEA), le principal métabolite de l'atrazine, de la désisopropylatrazine (DIA), métabolite commun de l'atrazine et de la simazine, et de la déséthylterbuthylazine (DET), métabolite de la terbuthylazine. Ces treize xénobiotiques ont été recherchés dans les eaux du Ruiné sur l'ensemble des campagnes réalisées de 2001 à 2004. Pour les campagnes 2002, 2003 et 2004, une extension des molécules recherchées a été réalisée, en adaptant notre méthode analytique multirésidus au dosage de seize nouveaux herbicides ou produits de dégradation, en plus des treize molécules précédemment citées. Parmi les nouveaux produits, on retrouve la propazine, l'hexazinone, l'amétryne, la terbutryne et la prometryne, qui viennent compléter la famille des triazines, ainsi que le monolinuron, le métochloruron, la dichlorophényl-urée (DCPU), la dichlorophénylméthyl-urée (DCPMU), l'isopropylphényl-urée (IPPU) et l'isopropylphénylméthyl-urée (IPPMU) pour la famille des urées. Ces quatre derniers composés sont des produits de dégradation respectivement déalkylés et didéalkylés du diuron (DCPMU et DCPU) et de l'isoproturon (IPPMU et IPPU). Il y a aussi l'acétochlore, l'alachlore et le métolachlore qui représentent la famille des chloro-acétanilides. Ces derniers produits font aussi partie de la liste des produits à rechercher prioritairement en Poitou-Charente d'après le SRPV avec l'aclonifen et le bromacil (uracil).

| | TEMPS D'ANALYSE (mn) | % EAU ULTRAPURE | % ACETONITRILE |
|----------------------|----------------------|-----------------|----------------|
| GRADIENT ANALYTIQUE | 0 | 80 | 20 |
| | 70 | 45 | 55 |
| | 75 | 45 | 55 |
| RINÇAGE | 80 | 10 | 90 |
| | 85 | 10 | 90 |
| REMISE A L'EQUILIBRE | 95 | 80 | 20 |
| | 100 | 80 | 20 |

Tableau IV-II : Gradient analytique utilisé pour la séparation et la quantification des herbicides par HPLC-UV.

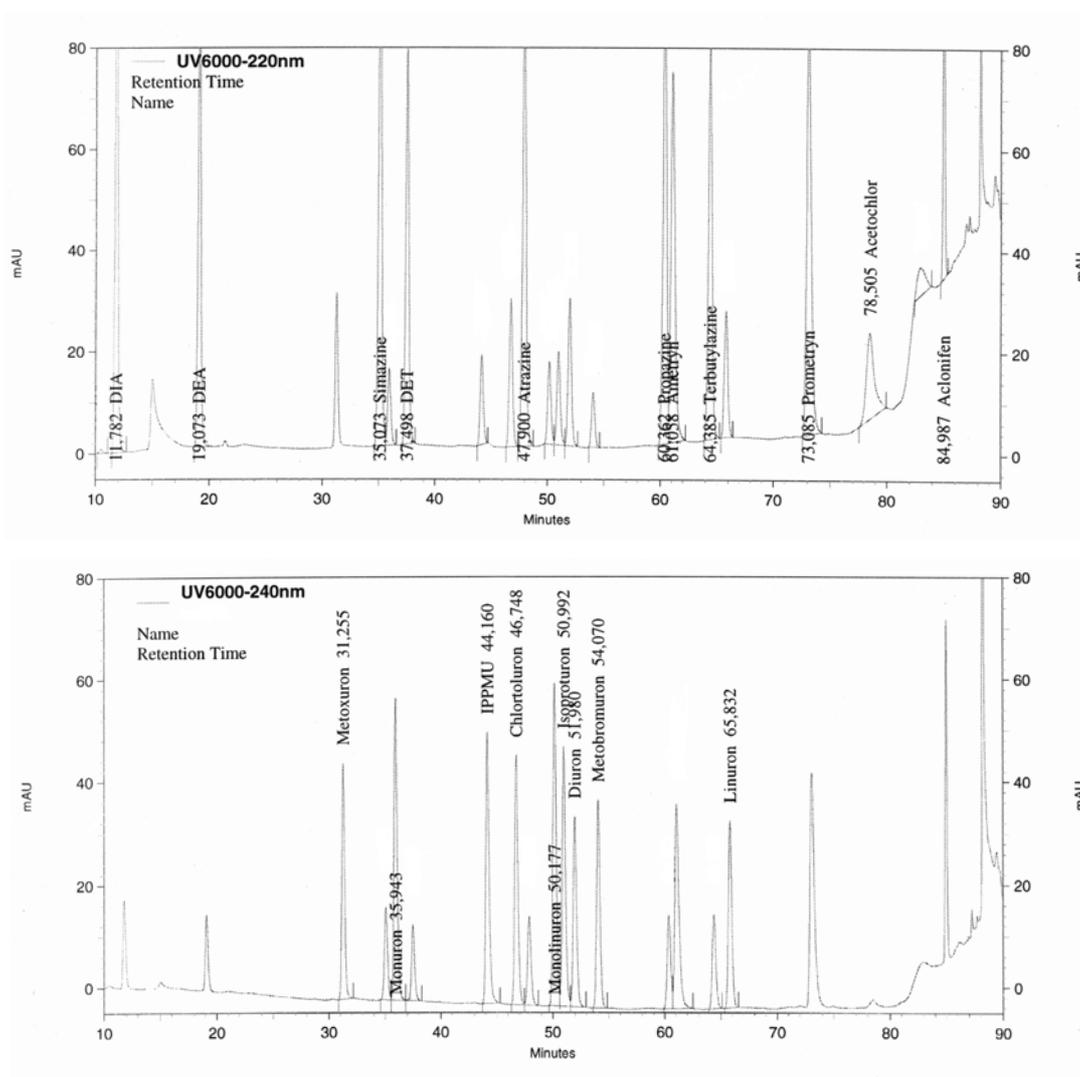


Figure IV-2: Chromatogrammes à 220 nm (haut) et à 240 nm (bas) d'une eau dopée à 1 µg/l avec l'ensemble des herbicides recherchés

L'analyse chromatographique des pesticides et des produits de dégradation listés dans le tableau IV-I a été réalisée avec un chromatographe liquide « Thermoquest » équipé d'un dégazeur, d'une pompe quatre solvants (« P1000 XR », Thermofinnigan), d'un passeur/préparateur/injecteur automatique d'échantillons (« AS3000 », Thermofinnigan) et d'un détecteur UV à barrettes de diodes (« UV6000 », Thermofinnigan). L'enregistrement et le post-traitement des résultats s'effectuent sur un ordinateur équipé du logiciel de traitement « Chromquest », sous environnement windows.

La séparation des pesticides est réalisée par chromatographie de partage à polarité de phase inversée avec pour phase stationnaire une colonne C18, ODS2 (250 x 4,6 mm D.I.) remplie de microbilles de silice greffée n-alkylée de 3µm de diamètre (Bischoff Chromatography). Une pré-colonne (10 x 4mm) remplie avec la même phase adsorbante C18, est installée avant la colonne analytique pour la protéger d'un éventuel colmatage. La phase mobile est composée initialement d'un mélange binaire d'eau ultrapure et d'acétonitrile (80/20 en volume) (solvants certifiés pour analyses HPLC). L'élution est réalisée grâce à un gradient analytique linéaire comme indiqué dans le Tableau IV-II. Le temps d'analyse est de 100 minutes par échantillon. Le volume d'échantillon injecté est de 75 µl. Le débit de la pompe est de 0,4 ml/min.

A titre d'exemple les chromatogrammes réalisés avec des solutions étalons sont montrés Figure IV-2figure 3 ci-dessus.

IV/ 3.2 Technique on line

Au cours de cette étude, trois colonnes de caractéristiques différentes ont été utilisées. Il s'agit de colonnes contenant toutes des phases de silice greffée C18 mais provenant de différents fournisseurs :

- ❖ période 1 (août 01/ août 02): Equisil BDS-C18 250 x 4,6 mm d.i., 5 µm
- ❖ période 2 (sept 02/ déc 03): Shimadzu AP, 250 x 4,6 mm d.i., 5 µm, thermostatée à 40°C.
- ❖ période 3 (janv. 04/ aout 04): Hypersil 250 x 4,6 mm d.i., 5 µm

Dans tout les cas, la phase mobile était constituée par un mélange eau / acétonitrile. L'élution se fait par application de gradients adaptés à chaque colonne et décrit dans les Tableau IV-II à Tableau IV-V ci-après.

| Temps (min.) | tampon phosphate (%) | Acétonitrile (%) |
|--------------|----------------------|------------------|
| 0 | 90 | 10 |
| 10 | 90 | 10 |
| 40 | 60 | 40 |
| 60 | 50 | 50 |
| 70 | 29 | 71 |
| 80 | 15 | 85 |
| 88 | 15 | 85 |

Tableau IV-III: gradient utilisé pour la séparation des pesticides au cours de la première période .

| Temps | Eau (%) | Acétonitrile (%) |
|-------|---------|------------------|
| 0 | 90 | 10 |
| 5 | 80 | 20 |
| 15 | 60 | 40 |
| 25 | 40 | 60 |
| 30 | 20 | 80 |
| 40 | 10 | 90 |

Tableau IV-IV : gradient utilisé au cours de la deuxième période

| Temps (min) | Tampon phosphate (%)° | Acétonitrile (%) |
|-------------|-----------------------|------------------|
| 0 | 90 | 10 |
| 10 | 90 | 10 |
| 40 | 60 | 40 |
| 60 | 50 | 50 |
| 70 | 29 | 71 |
| 80 | 5 | 95 |

Tableau IV-V: gradient utilisé au cours de la troisième période

Dans ces conditions, les composés les plus polaires sont élués les premiers, quand la phase aqueuse est majoritaire en phase mobile ; les composés les plus hydrophobes sont ensuite élués lorsque la fraction de solvant organique augmente. Les composés ont été injectés directement, à une concentration de 5 mg/l dans du méthanol à l'aide d'une boucle de 20 µl. A titre d'exemple, la Figure IV-3 correspond

aux chromatogrammes obtenus pour différents mélanges contenant globalement l'ensemble des composés et visualisés à trois longueurs d'onde 220, 239 et 268 nm qui permettent la détection de tous les composés étudiés sauf exception. Les trois premiers composés cités dans le tableau 1, à savoir la sulcotrione, le nicosulfuron et le pyridate sont très peu retenus sur cette colonne en raison de leur grande polarité, leur acidité mais aussi leur stabilité (hydrolyse du pyridate à pH 7).

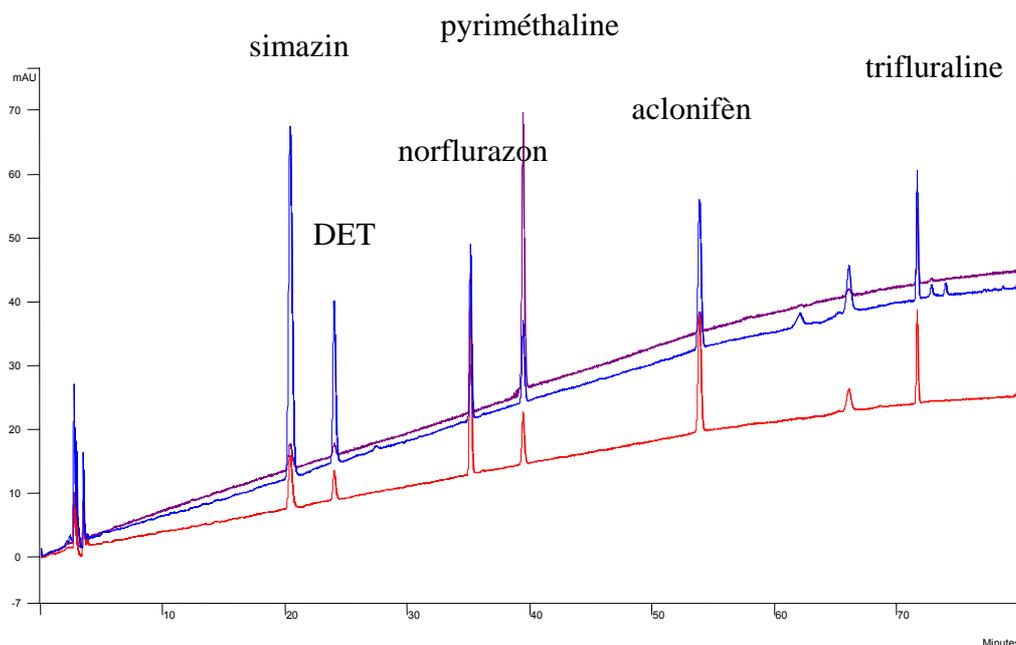


Figure IV-3: Séparation des composés cités dans le Tableau IV-I. Détection à 220 nm (rouge), 239 nm (bleu) et 268 nm (violet).

Concernant les autres composés, leurs temps de rétention sont proches pour certains mais la résolution est suffisante d'autant que leur caractéristique spectrale permet de les différencier. Cependant, au cours de cette étude, un changement de colonne nous a permis de gagner en sélectivité. Un exemple de séparations effectuées dans les conditions de la période 2 (colonne Shimadzu et gradient B) est donné en Figure IV-4. Les composés ont été injectés directement, à une concentration de 2 mg/l dans du méthanol à l'aide d'une boucle de 10 μ l. Ce chromatogramme illustre le pouvoir séparatif de cette colonne pour les deux phénylurées, isoproturon et diuron notamment. Ce gain en pouvoir séparatif est intéressant, ces deux composés ayant des spectres UV très similaires.

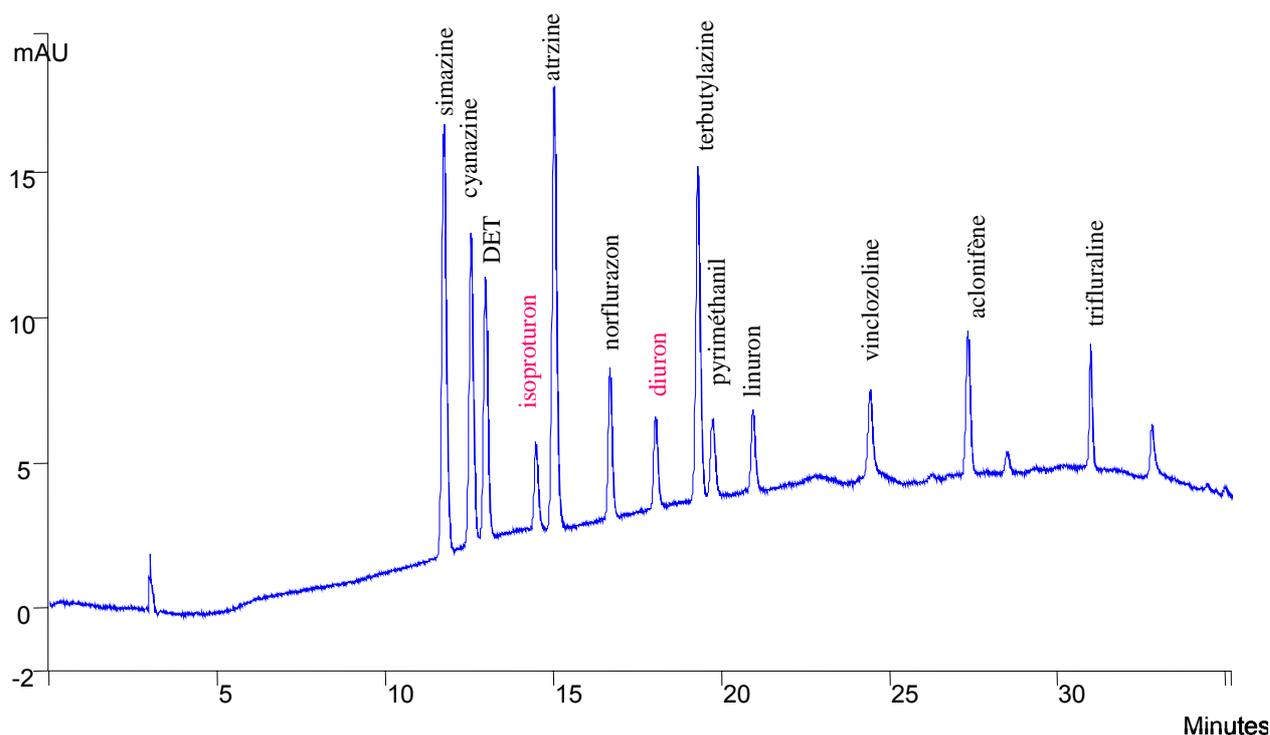


Figure IV-4: Séparation des composés cités dans le Tableau IV-I. Détection à 220 nm. Température = 40°C Débit = 1 mL/min. Conditions de séparation décrites pour la période 2.

IV/ 4 Extraction des pesticides

IV/ 4.1 Développement de la méthode d'extraction sur phase solide (technique off line)

IV/ 4.1.1 Principe de l'extraction solide-liquide non couplée avec l'analyse chromatographique

Cette technique est composée d'une extraction sur phase solide (SPE ou Extraction Liquide/Solide : ELS) suivie d'une analyse par chromatographie liquide haute pression (HPLC) en différé avec une détection par spectrophotométrie UV.

Elle est basée sur un processus chromatographique simple : l'échantillon d'eau (la phase mobile) percole au travers d'une cartouche remplie de microbilles (la phase stationnaire). Ces microbilles, choisies pour leur affinité avec les pesticides recherchés, permettent de les retenir alors que les autres solutés traversent le support avec l'eau (Figure IV-5).

La phase stationnaire peut être de nature variée, par exemple en silice greffée, en copolymères poreux (Pichon *et al*, 1996a; Pichon *et al*, 1996b), en carbones

graphitisés (Hennion *et al*, 1995; Hennion, 2000) ou encore en résines échangeuses d'ions (Lerch et Li, 2001)... Chaque phase possède des propriétés et des capacités d'adsorption différentes (Pichon *et al*, 1995), qui permettent de cibler préférentiellement tel ou tel type de molécules (Hennion *et al*, 1998). Les solutés les plus apolaires, composés aromatiques hydrocarbonés ou herbicides, sont particulièrement bien retenus par les silices greffées c'est pourquoi nous utiliserons ce type de cartouche dans cette étude (Barcelo et Hennion, 1997). D'autres absorbants comme les copolymères poreux du type PRP-1 ou PRP-2 ont aussi des rendements excellents avec les herbicides.

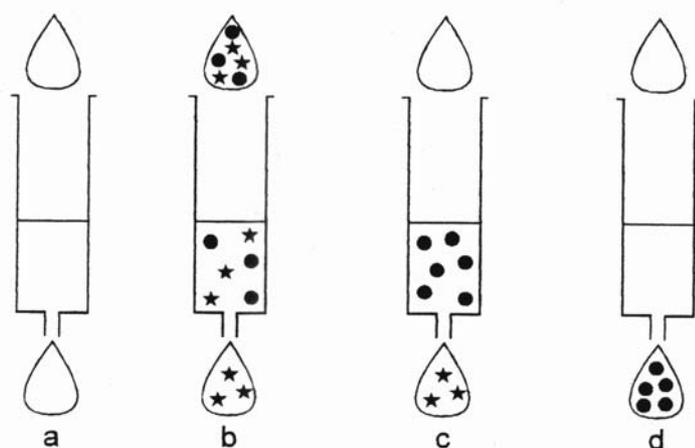


Figure IV-5: Séquence type de l'extraction liquide/solide

a : Conditionnement de la cartouche b : Extraction des solutés de l'échantillon c : Clean-up (Rinçage) de la cartouche d : Elution

Cependant afin de garder une continuité dans le type de traitement réalisé sur les échantillons antérieurs à ce travail par le laboratoire du Cemagref de Bordeaux et ceux utilisés pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser des cartouches de silice.

IV/ 4.1.2 Rendements et volumes percolés

La technique d'extraction liquide/solide est utilisée au laboratoire pour concentrer les éléments traces contenus dans un échantillon sur un adsorbant, toutefois, l'adsorption peut ne pas être totale. Aussi est-il nécessaire de déterminer un rendement d'extraction pour chaque composé. Celui-ci reflète le rapport de la

quantité extraite par la cartouche en fonction de la quantité percolée. Une adsorption non totale peut être due à un entraînement trop important des composés dans l'eau (rétention insuffisante par l'adsorbant) ou à un dépassement de la capacité d'adsorption de la cartouche, auquel cas, l'adsorbant est saturé.

Théoriquement, lors de la percolation d'un échantillon, trois cas peuvent se présenter (Figure IV-6) :

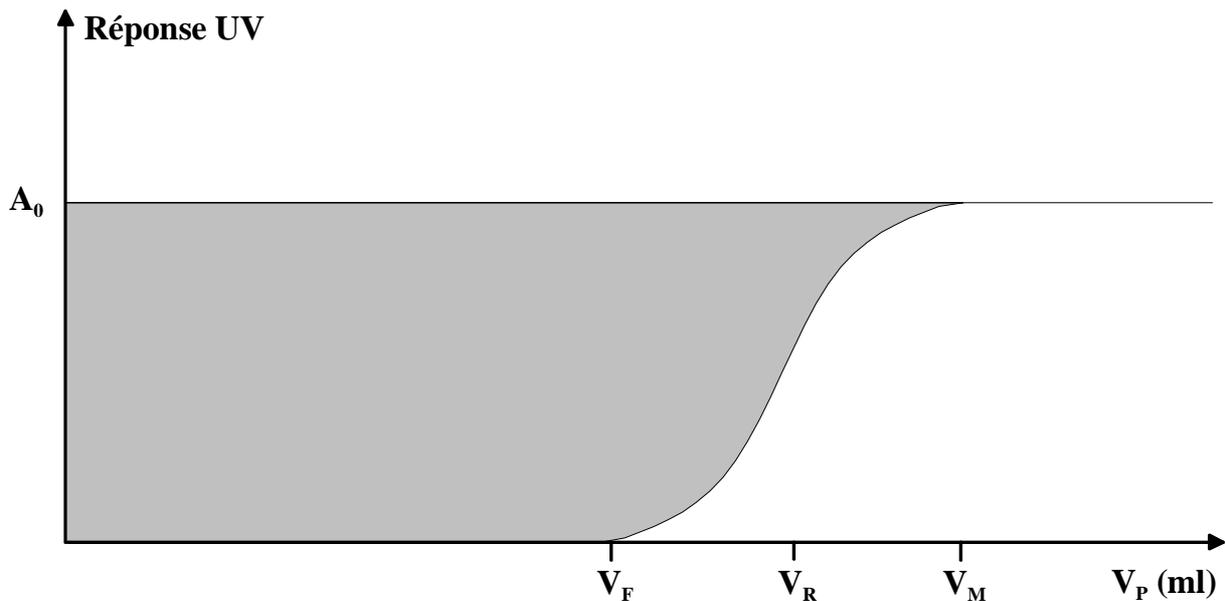


Figure IV-6: Front d'éluat théorique obtenu par percolation d'un volume « V_p » d'échantillon dopé (absorbance initiale A_0) à travers une cartouche d'extraction. La réponse UV correspond à l'absorbance de l'éluat en sortie de cartouche

Soit le volume percolé (V_p) est inférieur au volume de fuite « V_f » (ou « breakthrough volume » : volume à partir duquel une percolation supplémentaire entraîne une élution du soluté par l'eau elle-même). Dans ce cas, la quantité de soluté extraite correspond à la quantité de soluté présente dans l'échantillon, le rendement après élution est de 100 %, mais la quantité adsorbée par la cartouche n'est pas maximale.

Soit le volume percolé (V_p) est supérieur au volume « V_m » (volume percolé à partir duquel l'éluat possède la même composition que l'échantillon entrant dans la cartouche). Alors la capacité d'adsorption maximale de la cartouche est atteinte, elle ne peut adsorber plus de soluté si bien qu'il n'est pas nécessaire de faire percoler plus d'échantillon dans la cartouche.

| N = 66 * : N = 16 " : N = 2 | RENDEMENT D'EXTRACTION MOYEN (1999-2003) | ECART TYPE |
|--|---|-------------------|
| DIA | 0,59 | 0,14 |
| DEA | 0,78 | 0,16 |
| METOXURON | 0,83 | 0,08 |
| HEXAZINONE" | 0,70 | 0,09 |
| SIMAZINE | 0,84 | 0,08 |
| CYANAZINE | 0,85 | 0,06 |
| MONURON | 0,82 | 0,09 |
| DET | 0,80 | 0,06 |
| IPPU* | 0,64 | 0,24 |
| DCPU" | 0,79 | 0,10 |
| IPPMU* | 0,78 | 0,09 |
| CHLORTOLURON | 0,79 | 0,08 |
| ATRAZINE | 0,86 | 0,05 |
| MONOLINURON* | 0,78 | 0,08 |
| ISOPROTURON | 0,77 | 0,04 |
| DIURON | 0,85 | 0,09 |
| METOBROMURON* | 0,79 | 0,09 |
| PROPAZINE* | 0,72 | 0,05 |
| AMETRYN* | 0,68 | 0,04 |
| TERBUTHYLAZINE | 0,83 | 0,05 |
| LINURON | 0,75 | 0,04 |
| PROMETRYN* | 0,49 | 0,03 |
| TERBUTRYN* | 0,47 | 0,10 |
| METOLACHLOR* | 0,35 | 0,08 |
| ACETOCHLOR" | 0,63 | 0,02 |
| ACLONIFEN" | 0,44 | 0,01 |

Tableau IV-VI : Rendement d'extraction moyen des herbicides recherchés avec des cartouches en silice greffée C18 (Supelco, 500mg, 6ml). Volume extrait : 200ml d'une eau dopée à 0,05 µg/l.

Le rendement d'extraction est égal à V_r/V_p , où V_r correspond au point d'inflexion du front d'élution. La quantité adsorbée sur la cartouche est maximale mais le rendement est généralement faible car le volume extrait est élevé.

Soit le volume percolé est compris entre « V_f » et « V_m », auquel cas, le soluté commence à être élué de la cartouche, le rendement est inférieur à 100 % mais la quantité adsorbée sur la cartouche augmente ce qui peut-être utile lorsqu'on analyse des éléments traces. Le rendement d'extraction est alors difficile à estimer. En pratique, c'est généralement dans cette partie que se situe le meilleur rapport entre un bon rendement d'extraction, une quantité extraite sur la cartouche suffisamment importante et un volume d'échantillon utilisé réaliste. D'autant plus que chacun des composés possède son propre front d'élution, qui est différent des autres. Il faut donc utiliser un volume à extraire qui optimise les meilleurs résultats pour tous les produits recherchés à la fois. Ce volume a été défini à 200ml d'échantillon (Reupert *et al*, 1990; Dupas *et al*, 1996c; AFNOR, 1997).

En pratique, le rendement d'extraction de chaque composé est obtenu par passage sur cartouches d'échantillons dopés avec chacun des herbicides recherchés (à des concentrations de 0,05 et 0,2 $\mu\text{g/l}$), dans les mêmes conditions (volume identique...) que les échantillons à doser. Les quantités présentes dans ces échantillons dopés sont connues (dans 200ml d'un tel échantillon on aura respectivement 0,01 et 0,04 μg de chacun des herbicides). Elles sont comparées aux quantités retrouvées ensuite lors de l'analyse ce qui permet d'évaluer le rendement d'extraction (= Concentration obtenue/ concentration attendue) à appliquer à tous les échantillons pour obtenir leur concentration réelle de départ. Les valeurs des rendements sont rassemblées dans le Tableau IV-VI ci-dessus.

IV/ 4.2 Développement de la méthode d'extraction sur phase solide (on line)

IV/ 4.2.1 Principe

L'extraction sur phase solide (ou *Solide Phase Extraction SPE*) est une méthode basée sur la distribution de composés entre la phase liquide constituant l'échantillon et la phase solide, i.e. l'adsorbant choisi et introduit dans le cas présent dans la précolonne. Le processus est apparenté à celui de la chromatographie

d'élution qui utiliserait l'adsorbant comme phase stationnaire. Si le soluté présente une forte affinité vis-à-vis de l'adsorbant, il reste fixé lors de la percolation de l'échantillon aqueux. Le soluté est ensuite désorbé par la phase mobile d'analyse qui doit posséder une force éluante suffisante.

Pour extraire les traces de composés présents dans des échantillons aqueux, solvant polaire par excellence, il convient d'utiliser des adsorbants de nature hydrophobe tels que ceux utilisés en chromatographie de partage à polarité de phases inversée. L'eau est alors bien le solvant le moins éluant, ce qui est favorable à la rétention des solutés. Les supports disponibles sont, par ordre d'hydrophobie croissante :

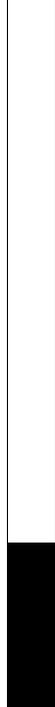
Silices greffées C8, C18 < polymères apolaires (PS-DVB)* < carbonées

Si les solutés les plus hydrophobes, caractérisés par un $\log P_{\text{oct/eau}}$ élevé, peuvent être facilement retenus sur les supports de silice greffées *n-alkyle*, en revanche pour les plus polaires, il est nécessaire d'augmenter les interactions hydrophobes et donc d'employer des adsorbants très apolaires, comme les polymères de type styrène-divinylbenzène ou les phases carbonées, pour les retenir suffisamment. L'ensemble des pesticides à étudier inclut les deux types de solutés, un compromis est donc nécessaire. Un adsorbant de polarité intermédiaire a été choisi, il s'agit du support de PLRP-S, un copolymère polystyrène-divinylbenzène de surface spécifique de 550 m²/g disponible en format précolonne. La quantité de phase est limitée par la dimension de la précolonne, elle-même limitée par le système Prospekt qui n'autorise que des précolonnes de 1 cm x 1-2 mm d.i. contenant entre 20 et 30 mg de phase.

Compte tenu du nombre important d'échantillons à analyser, le couplage en ligne de l'extraction sur phase solide avec la chromatographie a été choisi. Ce couplage permet une automatisation complète de l'analyse et de les rendre plus fiables en limitant ainsi le nombre d'interventions sur l'échantillon après prélèvement. En effet, dans ce cas, c'est la phase mobile d'analyse qui assure la désorption du support d'extraction et ainsi le transfert des solutés vers la colonne analytique.

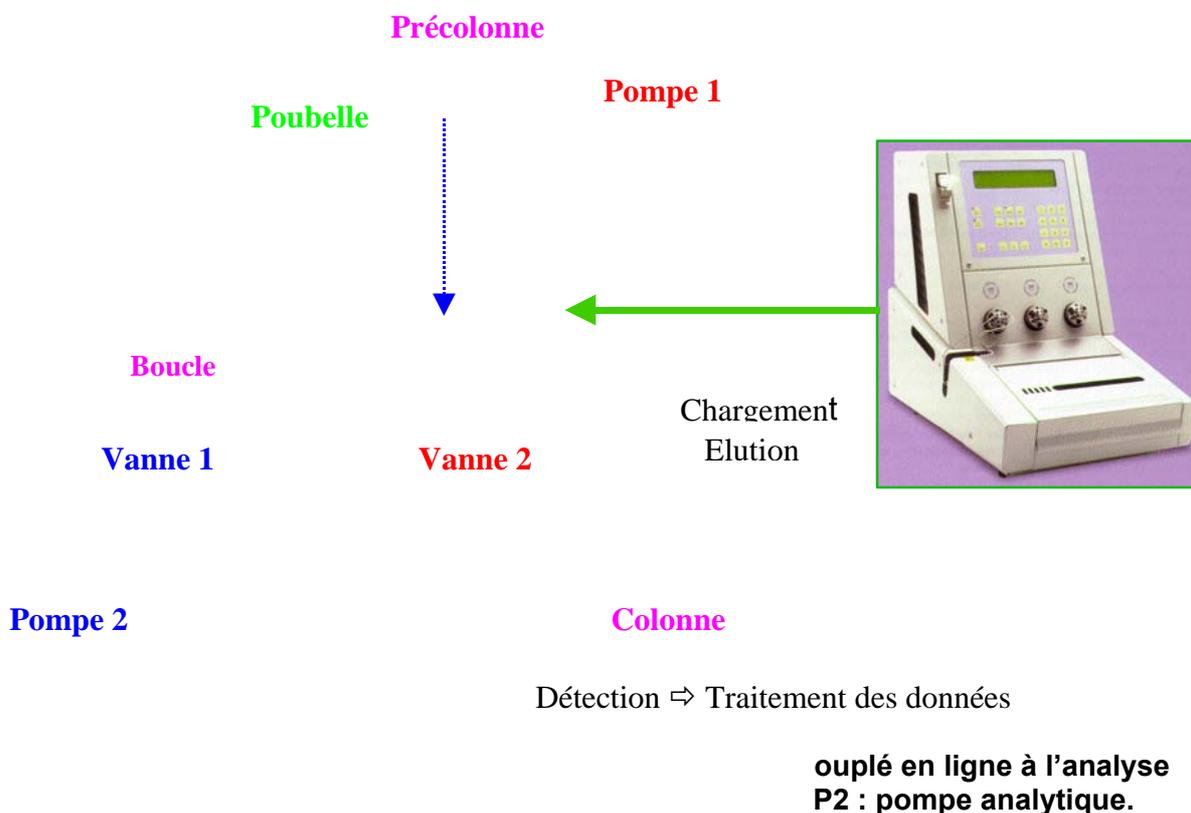
La préconcentration couplée en ligne à la chromatographie en phase liquide est réalisée grâce au système Prospekt automatisé d'insertion en ligne de

* PS-DVB : Polystyrène-divinylbenzène



nt des solvants (SDU) pour
ent, et la percolation des
iété Spark Holland (Pays-

(P1) permet la percolation
e la vanne 2 en position
: transférés, par la phase
P2), en tête de colonne
e vanne à six voies munie
des injections directes de
lytique.



IV/ 4.2.2 Rendements et volumes percolés

Retenons que l'objectif est d'atteindre des rendements d'extraction les meilleurs possibles pour de grands volumes d'échantillon ce qui correspond à un enrichissement maximal. Or les composés à extraire peuvent être perdus pendant l'étape de préconcentration, ceci pour deux raisons :

le volume de l'échantillon préconcentré est tel que le soluté est élué par l'eau, le volume de fin de fixation est alors atteint. Cela peut être notamment le cas pour les composés les plus polaires.

la capacité du support a été dépassée, ce qui est plus rare dans le cas d'analyses de traces vu les faibles niveaux de concentration rencontrés.

De mauvais rendements d'extraction, dans notre cas, s'expliquent donc surtout par une affinité trop faible du soluté pour l'adsorbant, le soluté étant progressivement élué par l'eau de l'échantillon. Il est donc important d'étudier quel volume maximal peut être percolé sur l'adsorbant sans que les solutés ne soient élués.

Des échantillons de 50 ml, 100 ml et 150 ml ont été dopés par chaque soluté à des concentrations de 2, 1 et 0,667 µg/l respectivement de façon à ce que chaque échantillon contienne des quantités constantes de 100 ng de chaque pesticide. Les rendements d'extraction correspondant à chaque volume ont été calculés par comparaison des aires des pics avec ceux correspondant à une injection directe, *via* la boucle de 20 µl de 100 ng de chaque composé. Les rendements ainsi obtenus sont donnés dans le Tableau IV-VII.

| Composés | 50 ml | 100 ml | 150 ml |
|-----------------|--------------|---------------|---------------|
| Simazine | 92 % | 91 % | 105 % |
| Cyanazine | 106 % | 102 % | 111 % |
| DET | 92 % | 107 % | 107 % |
| Atrazine | 103 % | 97 % | 110 % |
| Isoproturon | 104 % | 96 % | 92 % |
| Diuron | 101 % | 99 % | 109 % |
| Terbutylazine | 102 % | 101 % | 99 % |
| Linuron | 102 % | 98 % | 96 % |
| Norflurazon | 94 % | 97 % | 105 % |
| Pyriméthaline | nd | nd | nd |
| Vinclozoline | 100 % | 106 % | 96 % |
| Aclonifène | 80 % | 79 % | 81 % |
| Trifluraline | 28 % | 32 % | 21% |

Tableau IV-VII : Rendement (%) d'extraction après percolation de 50, 100 et 150 ml d'eau pure dopée par 100 ng de chaque pesticide. nd : non déterminé.

La différence entre les rendements pour chaque volume préconcentré est faible. Il apparaît donc possible de préconcentrer jusqu'à 150 ml sans perte des composés pour cause de rétention insuffisante. Seuls les composés les plus hydrophobes, aclonifène et trifluraline, présentent de faibles rendements. Compte

tenu des faibles valeurs de solubilité dans l'eau de ces composés, il est raisonnable de penser que ces composés peuvent être perdus par adsorption sur les flacons et tubes de connexion du système de préconcentration.

Ce problème peut être résolu par des ajouts de méthanol à l'échantillon afin de modifier la solubilité de ces composés dans l'échantillon. Cependant, le méthanol, solvant moins polaire que l'eau, diminue l'affinité des solutés pour l'adsorbant. Il convient donc d'ajouter une proportion de méthanol suffisante pour permettre d'améliorer la solubilité sans risquer d'entraîner la perte des composés les plus polaires. Aussi, différents volumes de méthanol ont été introduits dans de l'eau pure dopée et préconcentrés sur PLRP-S. Les rendements d'extraction pour 100 ml d'échantillon contenant 0, 10, 15 et 20 % de méthanol sont reportés dans le Tableau IV-VIII.

| Composés | 0% MeOH | 10 % MeOH | 15 % MeOH | 20 % MeOH |
|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|
| Simazine | 91 % | 108 % | 104 % | 75 % |
| DET | 107 % | 103 % | 91 % | 70 % |
| Norflurazon | 97 % | 110 % | 88 % | 94 % |
| Pvriméthanyl | nd | 100 % | 95 % | 92 % |
| Aclonifène | 79 % | 92 % | 80 % | 83 % |
| Trifluraline | 32 % | 60 % | 61 % | 66 % |

**Tableau IV-VIII : Rendements d'extraction obtenus pour différents pesticides après percolation de 100 ml d'échantillon contenant différents pourcentages de méthanol
nd : non déterminé.**

Cette étude a été menée sur deux des composés les plus polaires pour vérifier qu'ils étaient toujours quantitativement extraits et sur les composés les plus hydrophobes pour vérifier que l'ajout de méthanol était suffisant.

On observe une nette amélioration des rendements avec ajout de méthanol pour les composés les plus hydrophobes comme la trifluraline. La variation selon le taux de solvant ajouté est faible pour ce composé. En revanche, pour les solutés les plus polaires, les rendements restent tout à fait corrects pour un taux de méthanol de 10 % ou 15%. Comme la différence de rendements est peu significative pour les composés hydrophobes pour ces deux pourcentages de méthanol, un ajout de 10% de méthanol est adopté avant percolation des échantillons d'eau soit des échantillons constitués de 90 ml d'eau et 10 ml de méthanol. Ce sont ces conditions qui ont été retenues dès la première période (août 01/ août 02).

Puisque la méthode est destinée à l'analyse de nombreux échantillons d'eau naturelle, nous devons nous assurer de sa bonne répétabilité. Celle-ci a été testée en percolant trois échantillons de 100 ml contenant de l'eau dopée à 5 ppb ($\mu\text{g/l}$) et 10% de méthanol. Le coefficient de variation pour les aires des pics ainsi que l'écart type pour les temps de rétention sont donnés pour chaque composé dans le Tableau IV-IX.

L'étude des coefficients de variation montre que la méthode globale (extraction, séparation, détection) est répétable. Ces résultats confirment cependant la difficulté de travailler avec des composés très hydrophobes comme la trifluraline pour laquelle des rendements plus faibles que pour les autres composés, en raison de problèmes d'adsorption, s'accompagnent de coefficients de variation sur les mesures d'aires plus élevés que pour les autres composés.

| Composés | C.V. (Aire) | Ecart-type (t_r) |
|--------------|-------------|----------------------|
| Simazine | 1.7 % | 3.9 s |
| Cyanazine | 2.3 % | 3.2 s |
| DET | 2.7 % | 2.9 s |
| Atrazine | 3.6 % | 1.9 s |
| Isoproturon | 2.5 % | 0.5 s |
| Diuron | 1.8 % | 0.7 s |
| Norflurazon | 1.8 % | 1.0 s |
| Linuron | 1.7 % | 5.0 s |
| Vinclozoline | 3.8 % | 14.4 s |
| Aclonifene | 8.4 % | 17.4 s |
| Trifluraline | 17.8 % | 4.2 s |

Tableau IV-IX : Coefficient de variation (C.V.) correspondant aux mesures des aires des pics et écart-type des temps de rétention (n=3).

IV/ 4.2.3 Limite de détection et de quantification

Il est important de connaître, pour chaque composé, la quantité la plus faible que l'on peut détecter, et celle que l'on peut quantifier, après préconcentration. Cette quantité dépend du volume percolé et ce volume a été fixé à 100 ml soit 90 ml d'eau. Il convient de vérifier que ces conditions permettent d'atteindre les faibles concentrations recherchées.

Pour déterminer ces limites, 100 ml d'échantillon contenant 10% de méthanol ont été dopés à 0,1 $\mu\text{g/l}$. Après analyse, la mesure du bruit et celle du signal correspondant à la quantité injectée connue permettent de calculer respectivement

les concentrations correspondant aux limites de détection (signal / bruit = 3) et aux limites de quantification (signal / bruit = 10). Ces résultats sont reportés dans le Tableau IV-X.

Au regard de ces résultats, il apparaît que le volume d'échantillon fixé à 100 ml (90 ml d'eau + 10 ml de méthanol) conduit à un facteur d'enrichissement suffisant pour atteindre les niveaux de concentrations recherchés. L'estimation de ces limites de détection et de quantification a été faite à partir d'eau pure. Il convient de vérifier que les effets de matrice, à savoir notamment la co-extraction d'interférents provenant des eaux naturelles, ne nuisent pas trop à la quantification des solutés.

| Composés | Limite de détection | Limite de quantification |
|-----------------|----------------------------|---------------------------------|
| Simazine | 0.006 | 0.021 |
| Cvanazine | 0.010 | 0.032 |
| DET | 0.009 | 0.030 |
| Atrazine | 0.008 | 0.027 |
| Isoproturon | 0.014 | 0.047 |
| Diuron | 0.017 | 0.056 |
| Norflurazon | 0.017 | 0.056 |
| Linuron | 0.014 | 0.047 |
| Vinclozoline | 0.027 | 0.090 |
| Aclonifène | 0.010 | 0.034 |
| Trifluraline | 0.025 | 0.083 |

Tableau IV-X : Limites de détection et de quantification (en µg/l) calculées à partir de la préconcentration d'un échantillon de 100 ml dopé à 0,1 µg/l.

IV/ 5 Etalonnage

La quantification des pesticides dans les eaux réelles implique le tracé de courbes d'étalonnage. La connaissance des rendements d'extraction pourrait permettre une quantification par un étalonnage résultant de l'injection directe par la boucle d'injection de solutions étalon. Cependant, le volume de la boucle d'injection étant toujours connu avec une incertitude pouvant atteindre 20%, il est préférable de procéder à un étalonnage à partir de la préconcentration d'échantillons d'eau pure dopée à différents niveaux de concentration de pesticides, dans les conditions fixées précédemment (90 ml d'eau pure dopée + 10 ml méthanol préconcentrés sur PLRP-S). Les droites d'étalonnage ainsi obtenues sont regroupées dans l'annexe 1. L'étalonnage a été effectué à partir de solutions dont les concentrations sont comprises entre 0,1 et 2 µg/l. Les droites obtenues fournissent une correspondance

entre l'aire d'un pic chromatographique et la concentration de l'échantillon. Le niveau de concentration d'un composé donné obtenu par cet étalonnage peut être vérifié par l'utilisation du logiciel Polyview associé au détecteur à barrettes de diodes qui permet de contrôler que le pic chromatographique ayant un temps de rétention similaire au composé recherché possède un spectre UV (entre 200 nm et 360 nm) identique à ce composé. Les graphes d'étalonnage sont montrés en annexes.

IV/ 6 Principaux résultats analytiques

Les échantillons d'eaux sont d'abord filtrés pour éliminer les matières en suspension, puis 10 % de méthanol en volume sont ajoutés pour se placer dans les conditions opératoires décrites plus haut. Le volume percolé est de 100 ml. Les valeurs des niveaux de concentration des pesticides détectés dans ces eaux et exprimées en µg/l sont reportées dans les Tableau IV-XI à Tableau IV-XIII. Les chromatogrammes de tous les échantillons analysés sont présentés à 220 nm Figure IV-8 à Figure IV-20.

Les échantillons nommés RuiXXX sont des prélèvements intégrés hebdomadaires, ceux nommés CR XXXX correspondent à des prélèvements séquentiels en période de crue.

IV/ 6.1 Période 1 : août 01/ août 02

Colonne : Equisil BDS-C18, gradient : Cf Tableau IV-III

Le linuron et le pyrimethanil n'ont jamais été détectés. Les composés retrouvés avec la fréquence la plus élevée sont les triazines (exceptée la cyanazine). La terbutylazine et son métabolite dééthylterbutylazine (DET) ont même été détectés à des niveaux de concentration pouvant être supérieurs à 1 µg/l.

Les chromatogrammes correspondants sont présentés Figure IV-8 à Figure IV-11.

| Echantil. | Simaz. | Cvanaz. | DET | Atrazine | Isoprot. | Diuron | Norfluraz. | Terbutvlaz. | Vinclozol. | Aclonif. | Triflural. |
|-----------|--------|---------|------|----------|----------|--------|------------|-------------|------------|----------|------------|
| Rui 523 | 0.04 | | 0.02 | 0.05 | | | | 0.03 § | | | 0.02 § |
| Rui 524 | 0.02 | | 0.05 | 0.05 | | | | | | | 0.02 |
| Rui 525 | 0.05 | | 0.06 | 0.03 | | | 0.02 § | 0.02 | | 0.03 | 0.19 |
| Rui 526 | 0.03 | | 0.05 | 0.05 | | | | 0.03 | | | |
| Rui 527 | 0.02 | | 0.07 | 0.05 | | | | 0.03 | | 0.06 | 0.47 § |
| Rui 528 | 2.0 | | 0.07 | 0.05 | | 0.05 | | 0.06 | | 0.02 | 0.19 |
| Rui 529 | 0.25 | | | 0.05 | | | | | | | |
| Rui 530 | 0.16 | | 0.06 | 0.13 | | | | | | | |
| Rui 531 | 0.10 | 0.03 | | 0.13 | | | | | | | |
| Rui 532 | 0.18 | | 0.06 | 0.29 | | | | 0.11 | | | |
| Rui 533 | | | 0.05 | 0.07 | | | | 0.01 | | | |
| Rui 534 | 0.03 | | 0.03 | 0.05 | | | | | | | |
| Cr 2094 | 0.11 | | 0.04 | 0.23 | | | 0.11 | | 0.04 | 0.23 | |
| Cr 2095 | | | 0.04 | 0.18 | | | | | 0.04 | 0.18 | |
| Cr 2096 | | | 0.03 | 0.20 | | | | | 0.03 | 0.20 | |
| Cr 2097 | ? | | | 0.20 | | | ? | | | 0.20 | |
| Cr 2098 | | | 0.26 | 0.23 | | 0.05 | | | 0.26 | 0.23 | |
| Cr 2099 | | | 1.12 | 0.32 | | 0.66 | | | 1.12 | 0.32 | |
| Cr 2100 | | | 1.40 | 0.37 | | 0.27 | | | 1.40 | 0.37 | |
| Cr 2101 | | | 1.05 | 0.49 | | 0.46 | | | 1.05 | 0.49 | |
| Cr 2102 | | | 0.81 | 0.94 | | 0.19 | | | 0.81 | 0.94 | |

Tableau IV-XI : Niveaux de concentrations (en µg/l) détectés dans les échantillons de la première période. §: spectre UV du composé révélant une coélution avec un composé interférent rendant la quantification difficile.

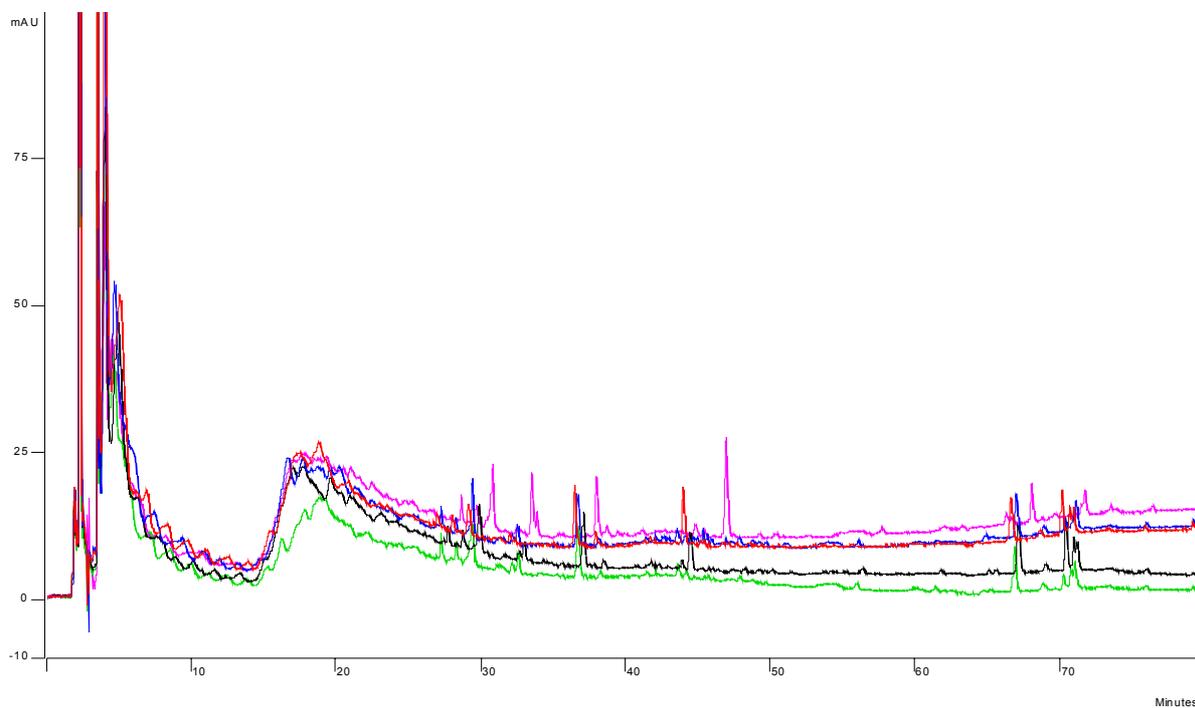


Figure IV-8: Echantillons CR 2094, CR2095, CR2096, CR2097, CR2098. Détection à 220 nm.

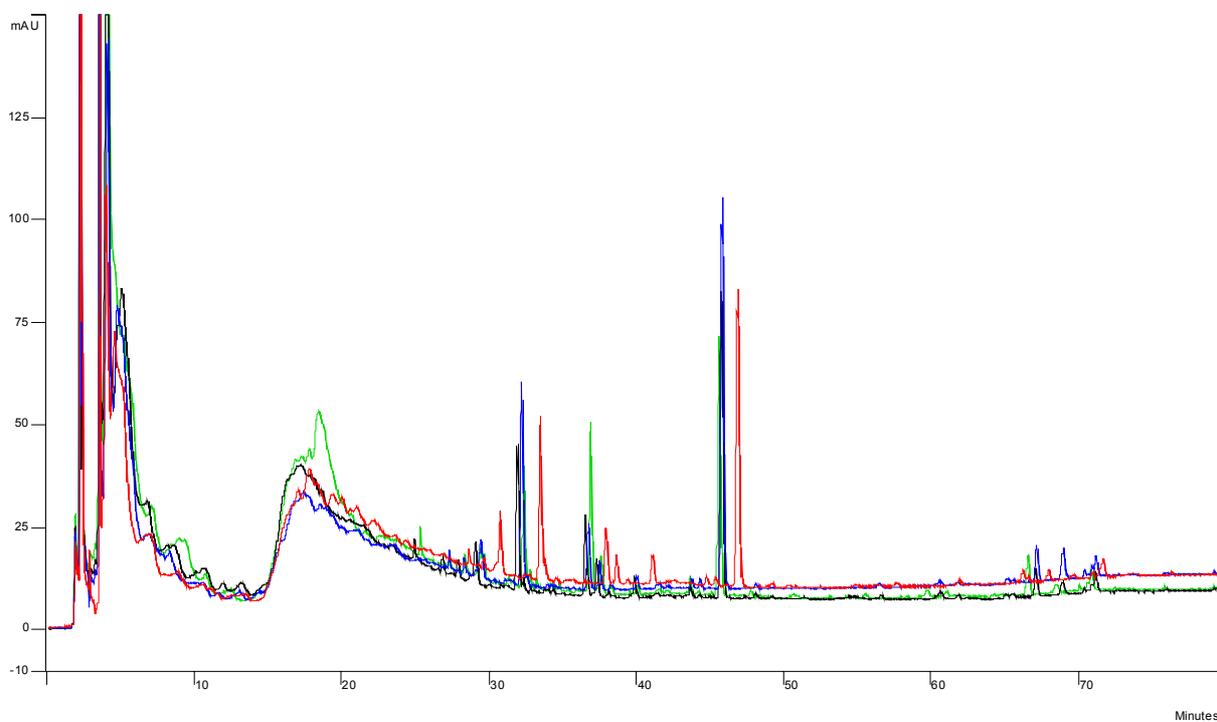


Figure IV-9: Echantillons CR2099, CR2100, CR2101, CR2102

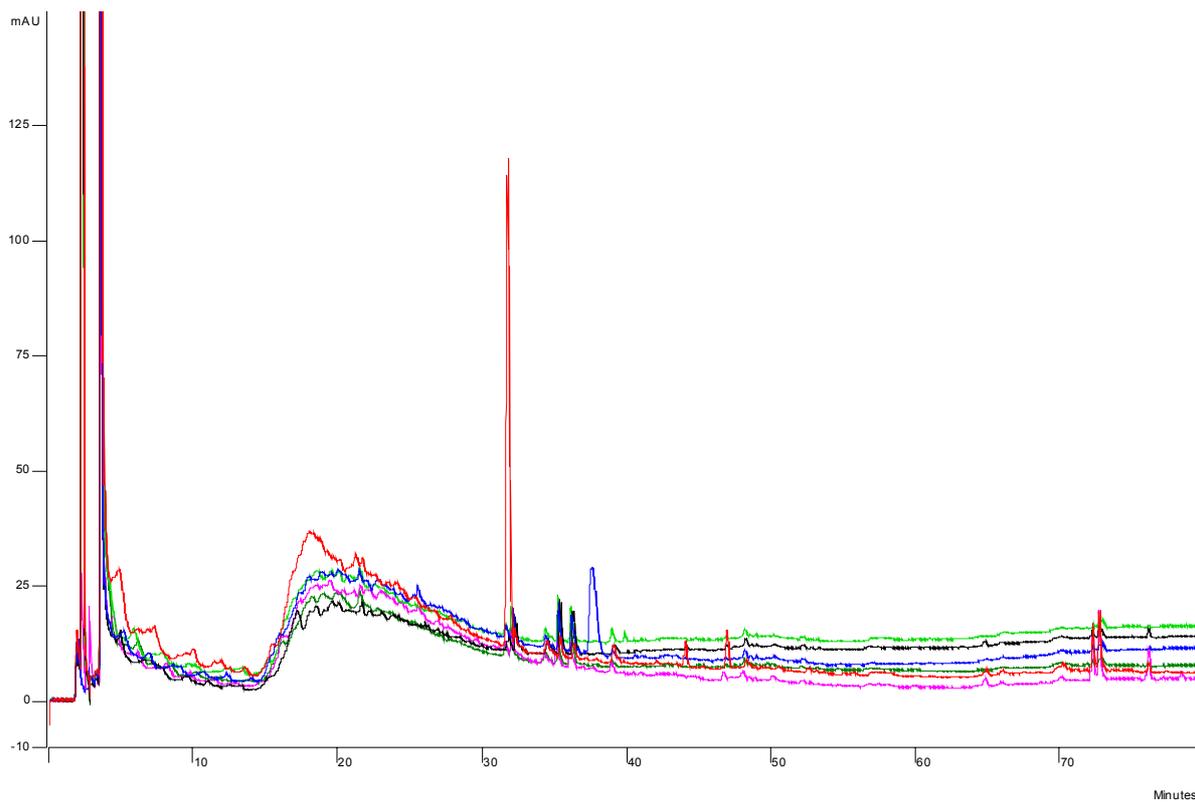


Figure IV-10: RUI 523 (rouge), RUI 524 (bleu), RUI 525 (noir), RUI 526 (vert pâle), RUI 527 (rose), RUI 528 (vert foncé)

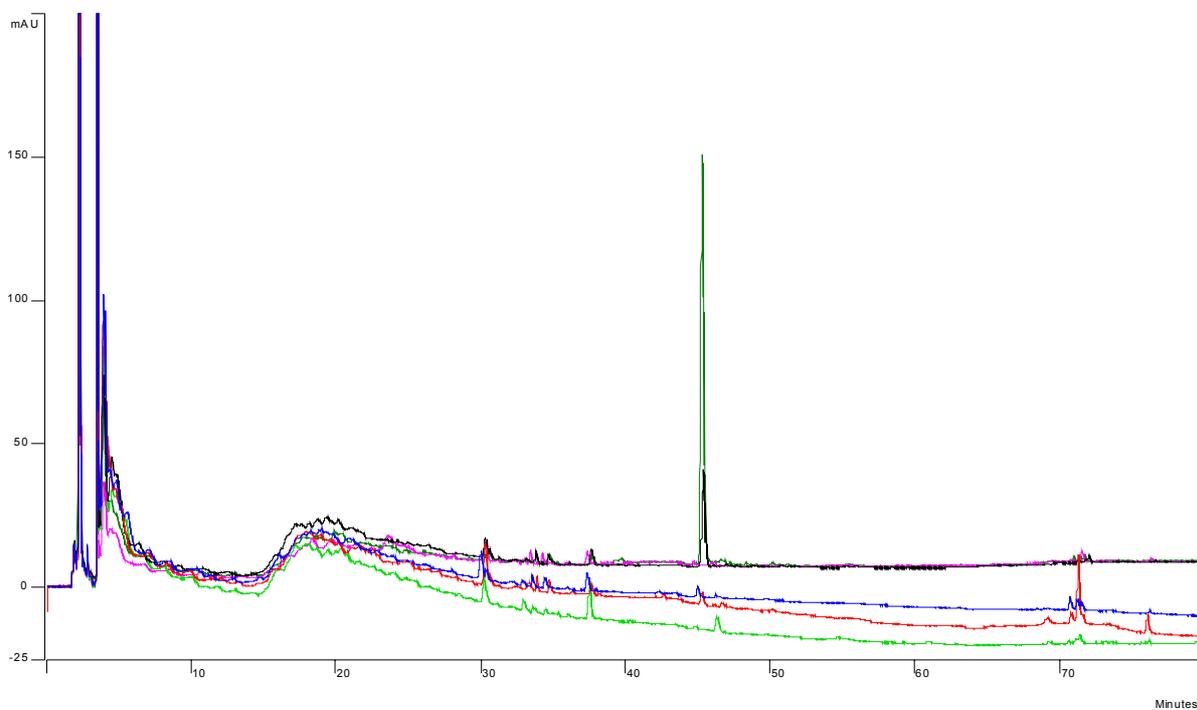


Figure IV-11: Echantillons RUI 529 (rouge), RUI 530 (bleu), RUI 531 (noir), RUI 532 (vert pâle), RUI 533 (rose), RUI 534 (vert foncé). Détection à 220 nm.

IV/ 6.2 Période 2 : sept 02/ déc 03

Colonne : Shimadzu AP, gradient : Cf Tableau IV-IV

| Echantil. | Simazine | Cvanazine | DET | Atrazine | Terbutvlazine |
|-----------|----------|-----------|------|----------|---------------|
| Rui 581 | 0.04 | | 0.07 | 0.02 | |
| Rui 582 | na | | | na | |
| Rui 584 | 0.03 | | | na | na |
| Rui 585 | 0.02 | | | 0.05 | |
| Rui 586 | 0.06 | | 0.09 | 0.08 | |
| Rui 588 | 0.07 | | 0.09 | 0.06 | na |
| Rui 589 | 0.06 | | 0.1 | 0.05 | na |
| Rui 590 | 0.05 | | 0.08 | 0.07 | na |
| Rui 591 | 0.04 | | 0.08 | 0.07 | |
| Rui 592 | 0.05 | na | na | 0.04 | |
| Rui 593 | 0.05 | | na | 0.04 | |
| Rui 595 | 0.05 | | 0.08 | 0.05 | |
| Rui 596 | 0.03 | | 0.08 | 0.15 | |
| Rui 597 | 0.04 | | 0.08 | 0.04 | |
| Rui 598 | 0.03 | | 0.12 | 0.04 | |
| Rui 599 | 0.04 | | 0.08 | 0.04 | |
| Rui 600 | 0.02 | | 0.06 | 0.03 | |
| Rui 601 | 0.01 | | 0.04 | 0.03 | |
| Rui 602 | | | 0.02 | 0.02 | |
| Rui 603 | 0.06 | | 0.05 | 0.03 | |
| Rui 604 | 0.04 | | 0.03 | 0.08 | 0.01 |
| Rui 605 | 0.03 | | 0.05 | 0.03 | |

Tableau IV-XII : Niveaux de concentrations (en µg/l) détectés dans les échantillons de la seconde période. nq: quantité détectable mais non quantifiable (< LDQ).

Plusieurs composés (pyriméthanil, isoproturon, diuron, norflurazon, linuron, vinclozoline, aclonifène, trifluraline) n'ont pas été détectés au cours de cette période. Les composés retrouvés avec la fréquence la plus élevée sont, comme au cours de la période précédente, les triazines (exceptée la cyanazine).

Les chromatogrammes correspondant aux analyses effectuées sur cette période sont donnés Figure IV-12 à Figure IV-15.

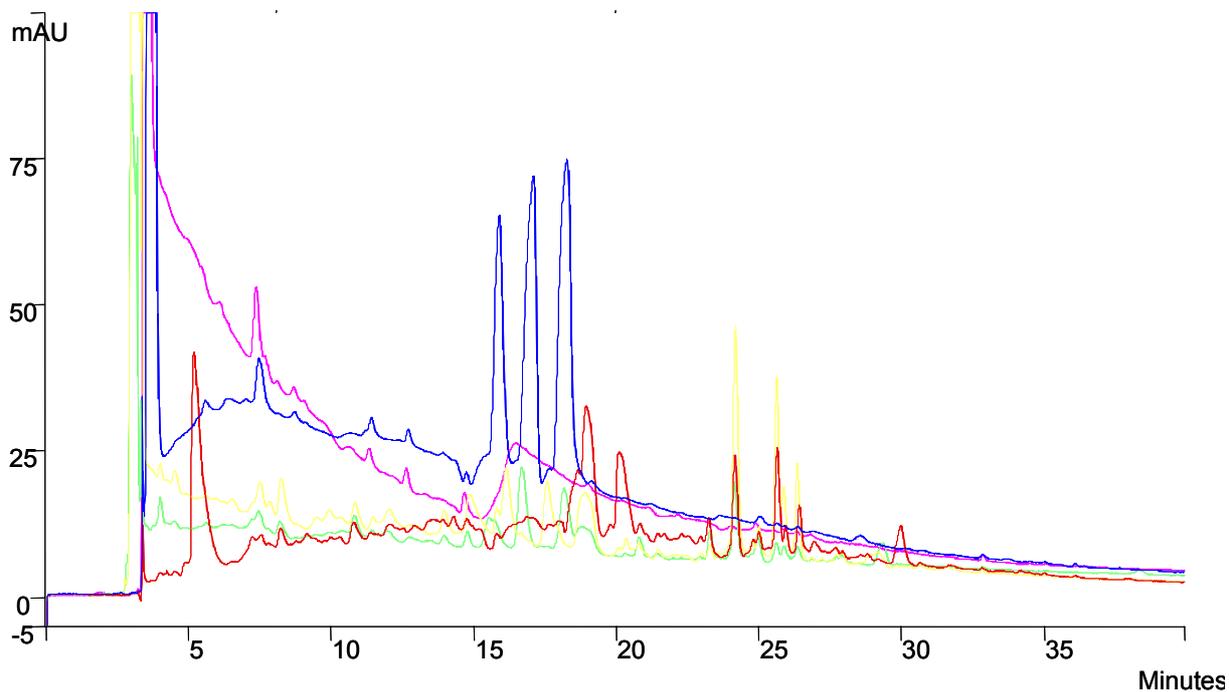


Figure IV-12: Echantillons Rui 581(bleu), Rui 582 (rouge), Rui 584 (jaune), Rui 585 (vert), Rui 586 (rose). Détection à 220 nm.

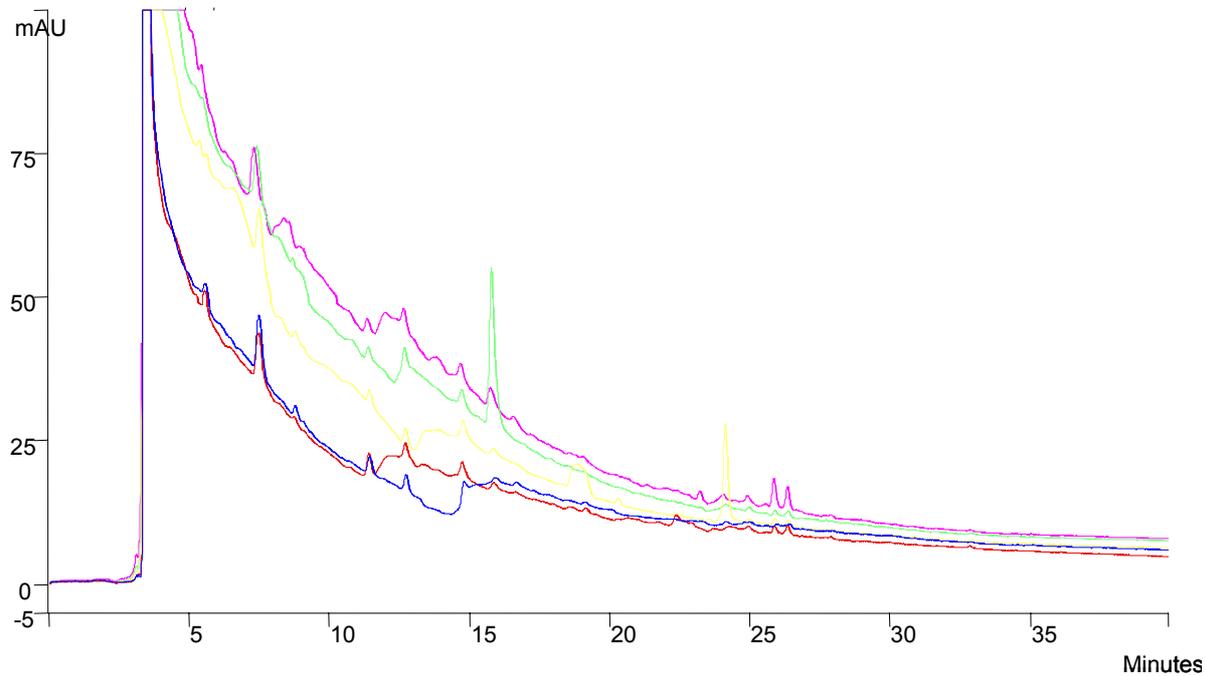


Figure IV-13: Echantillons Rui 588(bleu), Rui 589 (rouge), Rui 590 (jaune), Rui 591 (vert), Rui 592 (rose). Détection à 220 nm.

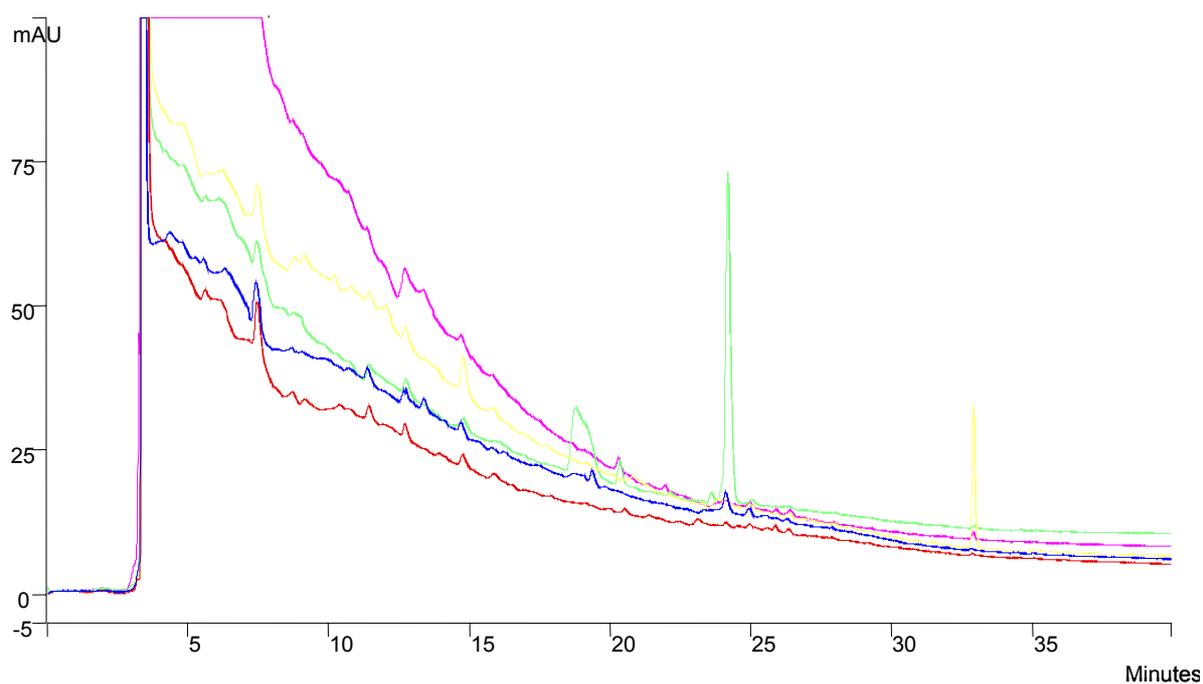


Figure IV-14: Echantillons Rui, 593 (bleu), Rui 595 (rouge), Rui 596 (jaune), Rui 597 (vert), Rui 598 (rose). Détection à 220 nm

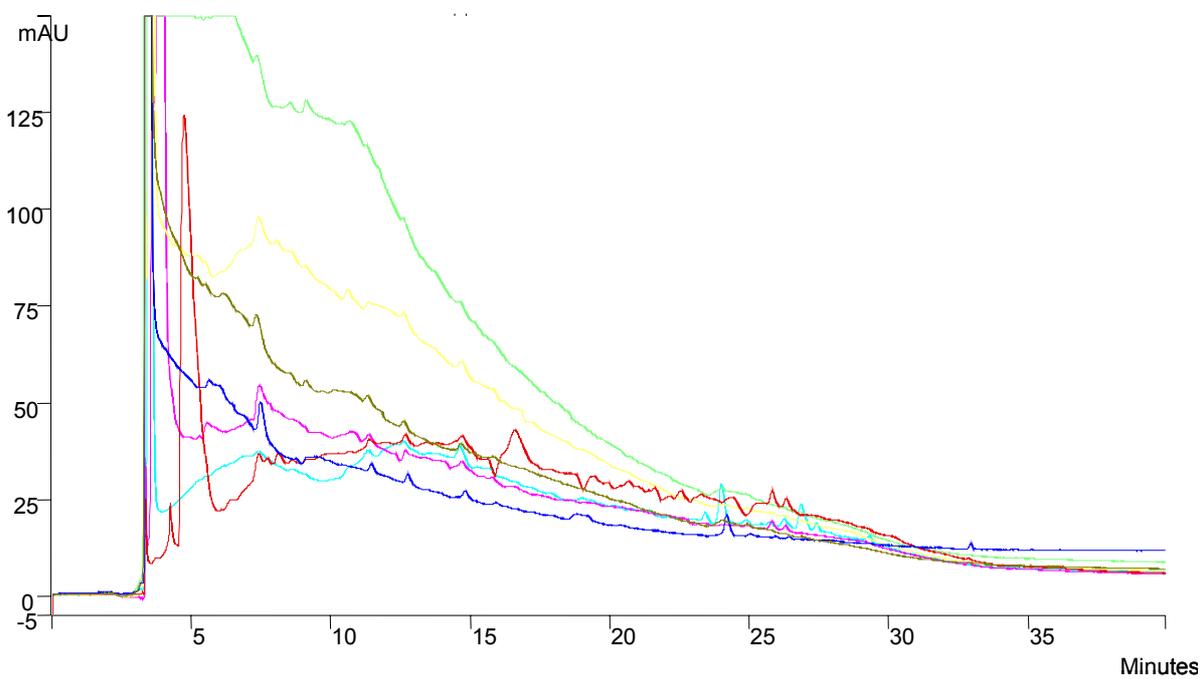


Figure IV-15: Rui 599 (bleu), Rui 600 (rouge), Rui 601 (jaune), Rui 602 (vert), Rui 603 (rose), Rui 604 (bleu clair), Rui 605 (marron). Détection à 220 nm

IV/ 6.3 Période 3 : janv. 04/ aout 04

Colonne : Hypersil, gradient : Cf Tableau IV-V

| | DEA | simazine | DET | atrazine | terbutylazine |
|----------|-------|----------|-------|----------|---------------|
| 24/11/03 | 0,22§ | 0,03§ | 0,06§ | 0,04§ | |
| 01/12/03 | | 0,03§ | 0,07§ | 0,03§ | 0,04§ |
| 08/12/03 | 0,16§ | 0,03§ | 0,05§ | 0,03§ | 0,01§ |
| 15/12/03 | 0,26 | 0,03§ | 0,06§ | 0,03§ | |
| 22/12/03 | 0,16 | 0,03§ | 0,05§ | 0,03§ | 0,01§ |
| 05/01/04 | 0,35§ | 0,03§ | 0,06§ | 0,03§ | 0,01§ |
| 12/01/04 | | 0,02 | 0,04§ | 0,03§ | 0,01§ |
| 19/01/04 | 0,37 | 0,01 | 0,03§ | 0,04§ | 0,01§ |
| 26/01/04 | 0,08 | 0,01 | | 0,03§ | 0,01 |
| 02/02/04 | 0,32 | 0,02 | 0,05§ | 0,04 | |
| 09/02/04 | 0,43 | 0,03 | 0,06§ | 0,04§ | 0,01 |
| 16/02/04 | 0,41§ | 0,03§ | | 0,03 | |
| 23/02/04 | 0,63§ | 0,04 | 0,06§ | 0,03 | |
| 01/03/04 | 0,31 | 0,04 | 0,07 | 0,03§ | |
| 09/03/04 | 0,34 | 0,04 | 0,07 | 0,03§ | |
| 15/03/04 | 0,38 | 0,04§ | 0,08 | 0,03§ | |
| 22/03/04 | 0,35 | 0,04§ | 0,08 | 0,04§ | 0,01 |
| 29/03/04 | 0,37 | 0,05§ | 0,09 | 0,03§ | |
| 05/04/04 | 0,26 | 0,04 | 0,09§ | 0,03§ | |
| 13/04/04 | 0,22 | 0,05 | 0,09§ | 0,03§ | 0,01 |
| 19/04/04 | 0,34 | 0,05 | 0,07 | 0,04§ | 0,01 |
| 26/04/04 | 0,22 | 0,07 | 0,08 | 0,03§ | 0,01 |
| 03/05/04 | 0,22 | 0,06 | 0,08§ | 0,03§ | |
| 11/05/04 | 0,36 | 0,05 | 0,08§ | 0,03§ | 0,01 |
| 25/05/04 | 0,41§ | 0,05 | 0,09 | 0,04§ | 0,02§ |
| 01/06/04 | 0,24 | 0,04 | 0,09§ | 0,07§ | 0,02§ |
| 08/06/04 | 0,37§ | 0,07 | 0,09§ | 0,05§ | 0,02§ |
| 15/06/04 | 0,24§ | 0,06 | 0,08 | 0,03§ | 0,01§ |
| 22/06/04 | 0,14§ | 0,06 | 0,09§ | 0,04§ | 0,006 |
| 29/06/04 | 0,29§ | 0,07 | 0,10§ | 0,04§ | |

Tableau IV-XIII : Niveaux de concentrations (en µg/l) détectés dans les échantillons de la première période. §: spectre UV du composé révélant une coélution avec un composé interférent rendant la quantification difficile.

Le fait de retrouver principalement des triazines dans les échantillons analysés au cours des périodes précédentes nous a conduit à étendre la méthode d'analyse de la dééthylatrazine (DEA), métabolite connu de l'atrazine. De fortes

teneurs relativement constantes ont alors été détectées dans les eaux au cours de cette période.

Un grand nombre de composés (cyanazine, pyriméthanil, isoproturon, diuron, norflurazon, linuron, vinclozoline, aclonifène, trifluraline) n'ont pas été détectés au cours de cette période. Il s'agit de :

Les composés retrouvés avec la fréquence la plus élevée sont, comme au cours des périodes précédentes, les triazines (exceptée la cyanazine). On note la présence de la dééthylatrazine (DEA) en quantité quasiment constante et à un niveau de concentration bien supérieur à celui des autres composés détectés.

Les chromatogrammes correspondant aux analyses effectuées sur cette période sont donnés Figure IV-16 à Figure IV-20.

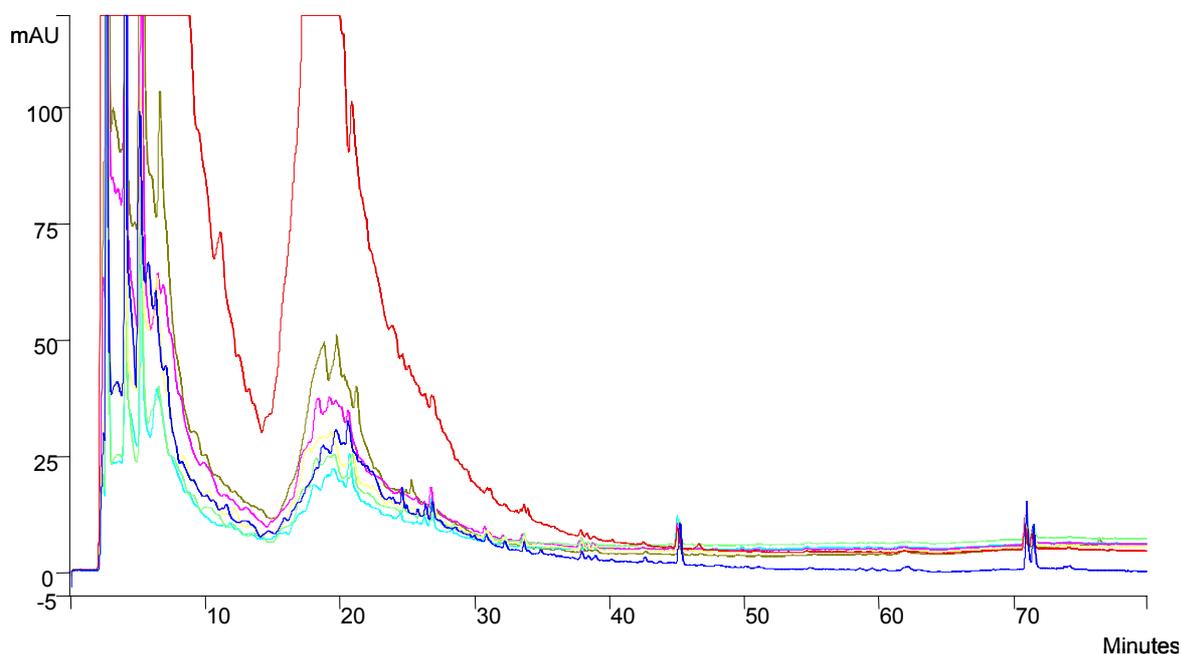


Figure IV-16: 24/11/03 (bleu), 01/12/03 (rouge), 08/12/03 (jaune), 15/12/03 (vert), 22/12/03 (rose), 05/01/04 (bleu clair), 12/01/04 (marron)

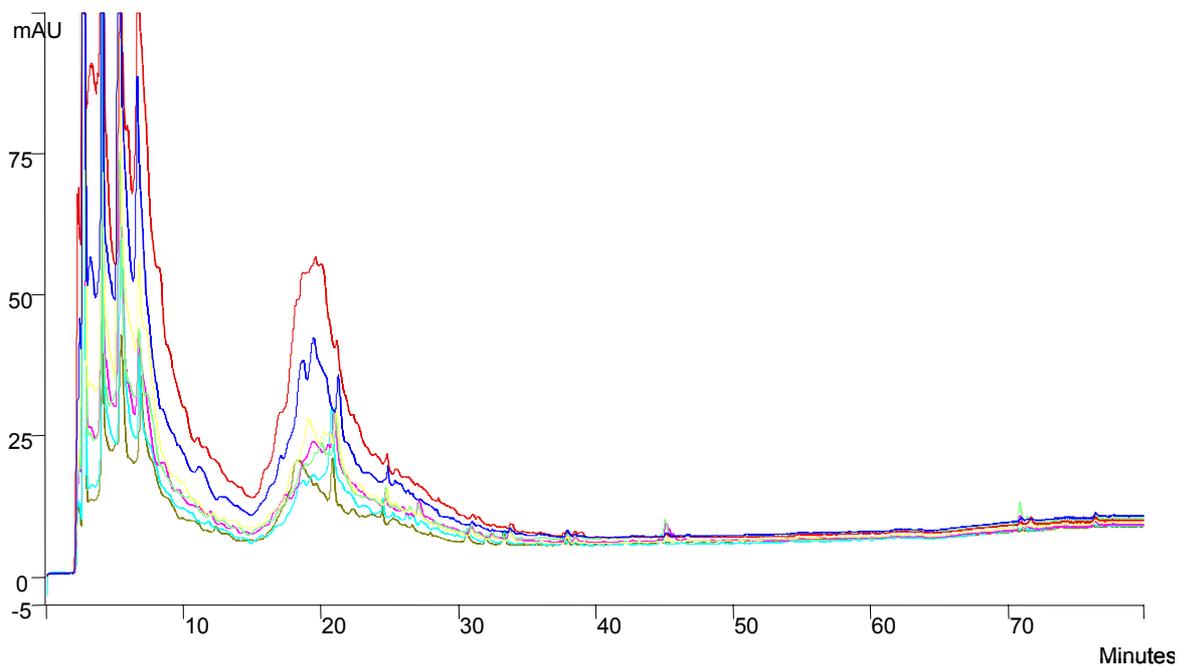


Figure IV-17: 19/01/04 (bleu), 26/01/04 (rouge), 02/02/04 (jaune), 09/02/04 (vert), 16/02/04 (rose), 23/02/04 (bleu clair), 01/03/04 (marron)

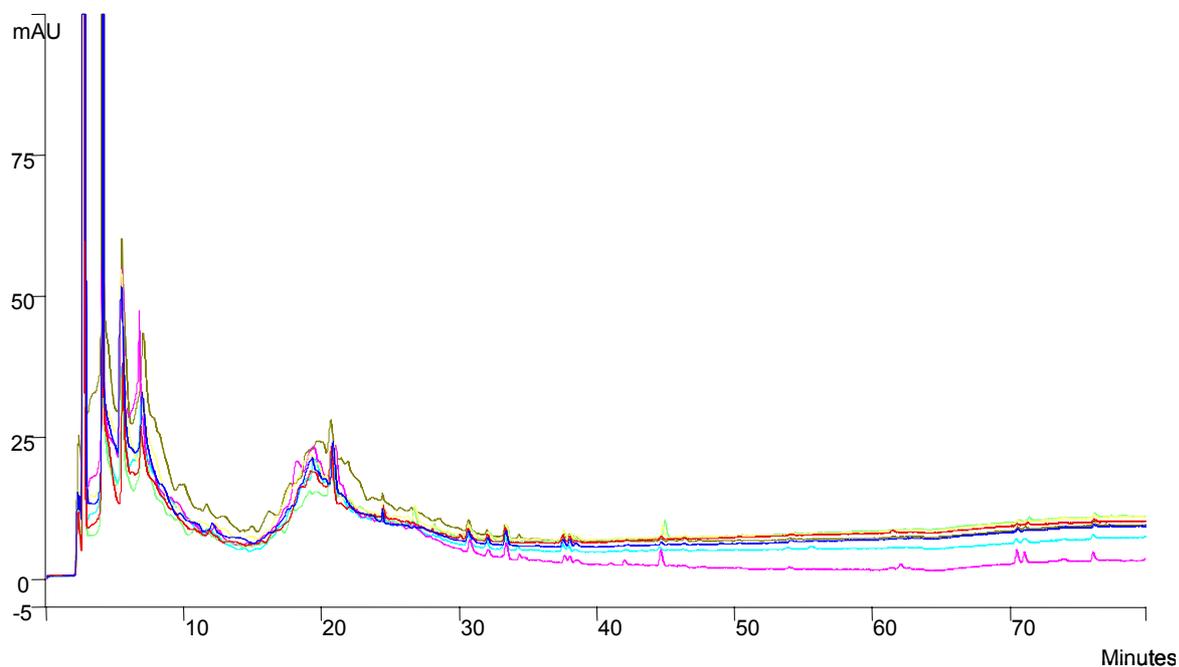


Figure IV-18: 09/03/04 (bleu), 15/03/04 (rouge), 22/03/04 (jaune), 29/03/04 (vert), 05/04/04 (rose), 13/04/04 (bleu clair), 19/04/04 (marron),

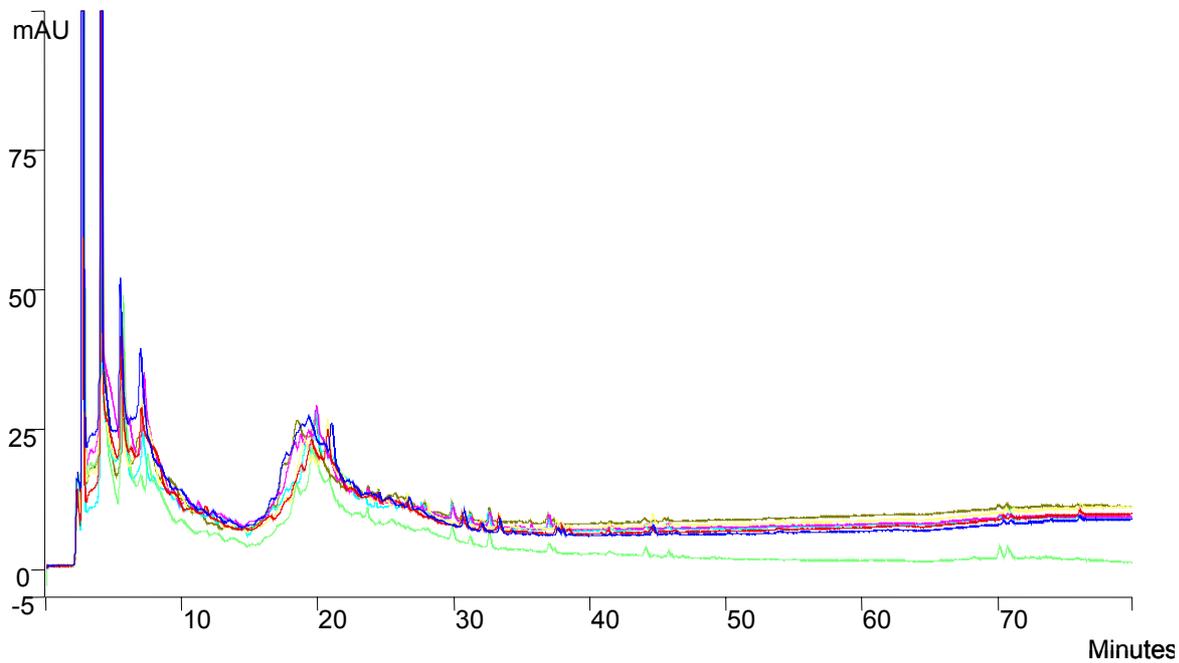


Figure IV-19: 26/04/04 (bleu), 03/05/04 (rouge), 11/05/04 (jaune), 25/05/04 (vert), 01/06/04 (rose), 08/06/04 (bleu clair), 15/06/04 (marron).

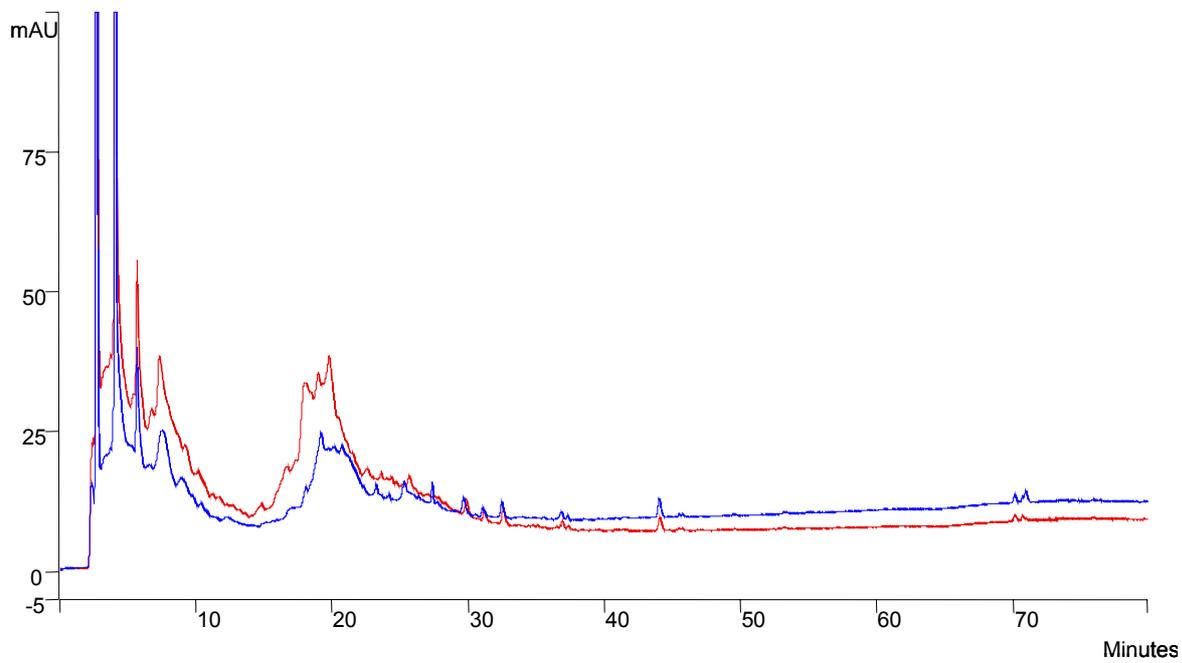


Figure IV-20: 22/06/04 (bleu), 29/06/04 (rouge)

IV/ 7 Analyse des composés hydroxylés de l'atrazine

Dans le cadre du programme Transpest 16 il a été entrepris l'analyse d'une série de produits de dégradation hydroxylés de l'atrazine.

L'objectif visé est de compléter le bilan des produits de dégradation issus des produits phytosanitaires sur lesquels peu d'informations sont encore disponibles en France dans les eaux de surface mais aussi dans les sols et les sédiments. Il nous a paru opportun d'aborder les dérivés hydroxylés des triazines à un moment où l'atrazine est abandonnée officiellement dans pour la lutte contre les adventices.

Les méthodes généralement utilisées sont l'extraction au méthanol ou l'acétonitrile ou encore l'extraction supercritique.

Nous avons choisi l'extraction à l'aide d'une solution aqueuse d'acétonitrile en raison des composés interférant dus à la matière organique des échantillons. Pour les sols et les sédiments riches en matière organique, l'extraction au méthanol entraîne l'extraction concomitante de composés organiques co-élués en HPLC avec les produits recherchés.

Il s'agit pour extraire ces composés de la matrice organo-minérale solide de rompre les liaisons hydrogène et les liaisons hydrophobes.

Le protocole suivi est celui décrit par Lerch et Li à cette différence près que nous n'avons pas extrait le sédiment sec mais directement le sédiment ou le sol humide (en tenant compte de la quantité d'eau initiale pour le calcul des concentrations de la solution d'extraction acétonitrile-eau, v/v 1:3). La purification de l'extrait s'effectue à l'aide de colonnes de résine anionique (SAX) pour éliminer l'essentiel de la matière organique acide en limitant autant qu'il est possible les pertes d'hydroxy-atrazines, puis d'une colonne cationique (SCX) pour récupérer les composés recherchés en vue d'une analyse en chromatographie liquide couplée à une détection UV ou MS.

IV/ 7.1 Extraction

On extrait le sédiment humide (équivalent à 25g de sédiment sec) par agitation dans un erlenmeyer de 250 ml avec 50ml d'une solution aqueuse tamponnée à pH 7,5 avec KH_2PO_4 (0,5M). eau-acétonitrile (v/v 3 :1) Le mélange est chauffé à 70°C pendant 2heures. Après centrifugation à 3500tpm, l'extrait est récupéré et le

sédiment repris successivement deux fois dans les mêmes conditions. Les trois extraits sont joints et le mélange concentré jusqu'à 75ml environ à l'aide d'un évaporateur rotatif (700pa et bain marie à 60°C).

IV/ 7.2 Purification

La purification de l'extrait s'effectue par passage sur une colonne de 20g de résine anionique (SAX, amine quaternaire). La colonne est préalablement conditionnée par rinçages successifs avec 30ml de méthanol puis 60 ml d'eau (MilliQ). L'échantillon est passé à travers la colonne à 5 ml/min et récupéré. Par précaution, la colonne SAX est rincée avec 10ml d'une solution de méthanol-eau (v/v 4:1) puis de 10 ml d'eau MilliQ, pour décrocher d'éventuelles liaisons hydrogène entre la fonction OH et les groupes sylanols. L'ensemble de ces fractions sont jointes et acidifiées à pH = 2,5 (ajusté au pHmètre) avec 4ml environ d'acide orthophosphorique concentré dans le but de fixer un proton sur l'hydroxy-atrazine et ses produits de déalkylation.

On isole les produits hydroxylés par passage de la solution précédente sur une colonne de 2g d'acide propylbenzensulfonic (SCX) préalablement conditionnée avec 24ml d'eau et 24ml d'une solution de 0,05 M KH₂PO₄ à pH = 2,5. L'échantillon est passé sur la colonne à 3ml/min. La colonne est éluée par 10ml d'une solution CH₃OH :NH₄OH : H₂O, v/v 8 :1 :1 à raison d'1ml / min. L'éluant est évaporé dans un courant d'azote à 50°C. L'échantillon est filtré à 0,45µm avant l'analyse en chromatographie liquide. Les rendements d'hydroxy-atrazine et ses dérivés récupérés déterminés sur des molécules marquées au ¹⁴C sont compris entre 65 et 88 % selon Lerch et Li [7] .

L'analyse en chromatographie liquide est réalisée sur une colonne de silice greffée C18 avec une détection UV ou en spectrométrie de masse.

Les résultats obtenus sur des échantillons "synthétiques" pour la mise au point analytique ont été concluants et en totale concordance avec ceux de la littérature. En revanche les recherches pratiquées sur des échantillons prélevés au champ pour des sols et des sédiments du Ruiné à son exutoire se sont révélées négatives ce qui peut s'expliquer notamment par le fait que les pH des échantillons sont de l'ordre de 8-8,2 et donc dans une gamme qui n'est pas très favorable selon la littérature. Dans

les eaux, ces produits de dégradation n'ont d'ailleurs jamais été mis en évidence non plus.

IV/ 8 Conclusions

Il ressort de cette étude que les méthodes utilisées sont appropriées pour la détection et la quantification d'un grand nombre de molécules. L'ajout de méthanol permet de travailler en conditions très acceptables pour les composés les plus hydrophobes sans entraîner la perte des composés étudiés plus polaires qui ont été retenus pour cette étude.

Une méthode multirésidus unique ne peut pas répondre à l'analyse de tous les composés, car il s'agit d'un compromis analytique permettant d'obtenir une réponse acceptable dans le cadre d'une surveillance de la qualité des eaux.

Des améliorations doivent être apportées notamment si l'on souhaite détecter les composés plus polaires tels que le nicosulfuron ou la sulcotrione qui n'ont pu être analysés dans le cadre de cette étude.

Pour ces composés par exemple, il serait possible d'améliorer leur rétention en ajustant le pH de l'échantillon. Néanmoins, ils nécessiteraient l'utilisation de supports plus rétentifs (polymères de plus haute surface spécifique que le PLRP-S, phases de carbone). Cependant ces adsorbants peuvent s'avérer trop rétentifs pour les autres composés plus hydrophobes. De plus, l'utilisation en ligne de ces supports est difficile : la forte rétention de certains composés empêche un transfert efficace vers la colonne analytique se traduisant par un élargissement des pics qui ne peuvent plus être exploités. De même, pour les composés plus polaires ciblés dans cette étude, comme la simazine et la dééthylterbuthylazine, l'acidification de l'échantillon entraîne une co-extraction plus importante de substances humiques, en raison de leur caractère acide, rendant ainsi leur détection à de faibles niveaux de concentration très délicate.

IV/ 9 Perspectives

De nouveaux adsorbants sont depuis quelques temps mis sur le marché et paraissent intéressants pour répondre aux lacunes indiquées plus haut.

Nous avons ainsi utilisé la phase OASIS de chez Waters pour l'extraction suivi d'une analyse HPLC en phase normale avec détection UV. Les premiers résultats sont encourageants et sommairement présentés ci-après.

Conditions analytiques

$V_{\text{injection}}$: 100 μL

V_{dilution} : 1 mL

Solvant d'injection : MeOH

Température colonne : 30 °C

Colonne : Stability Polyamine (250x3 mm, 5 μm) (Cluzeau Info Labo)

Composés analysés :

Bentazone (220 nm),

loxynil, Metsulfuron-Me, MCPP, MCPA, Nicosulfuron (240 nm),

Mésotrione, Sulcotrione (260 nm).

Gradient analytique

La phase mobile est composée d'acétonitrile (A) et de tampon acétate d'ammonium 10 mM à pH 7,2 (B). La durée du gradient est de 40 minutes retour à l'équilibre compris. Il est présenté dans le Tableau IV-XIV ci-dessous.

| Temps (min) | % A | % B | Débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) |
|-------------|-----|-----|---|
| 0 | 95 | 5 | 0,7 |
| 3 | 95 | 5 | 1 |
| 28 | 85 | 15 | 1 |
| 30 | 50 | 50 | 0,7 |
| 33 | 50 | 50 | 0,7 |
| 35 | 95 | 5 | 0,7 |
| 40 | 95 | 5 | 0,7 |

Tableau IV-XIV : Gradient d'analyse

A titre d'exemple un chromatogramme est montré Figure IV-21. Il faut noter que les temps de rétention peuvent varier d'une analyse à l'autre de plus de 30 secondes. Ces variations sont dues au fait que l'on travaille en phase normale.

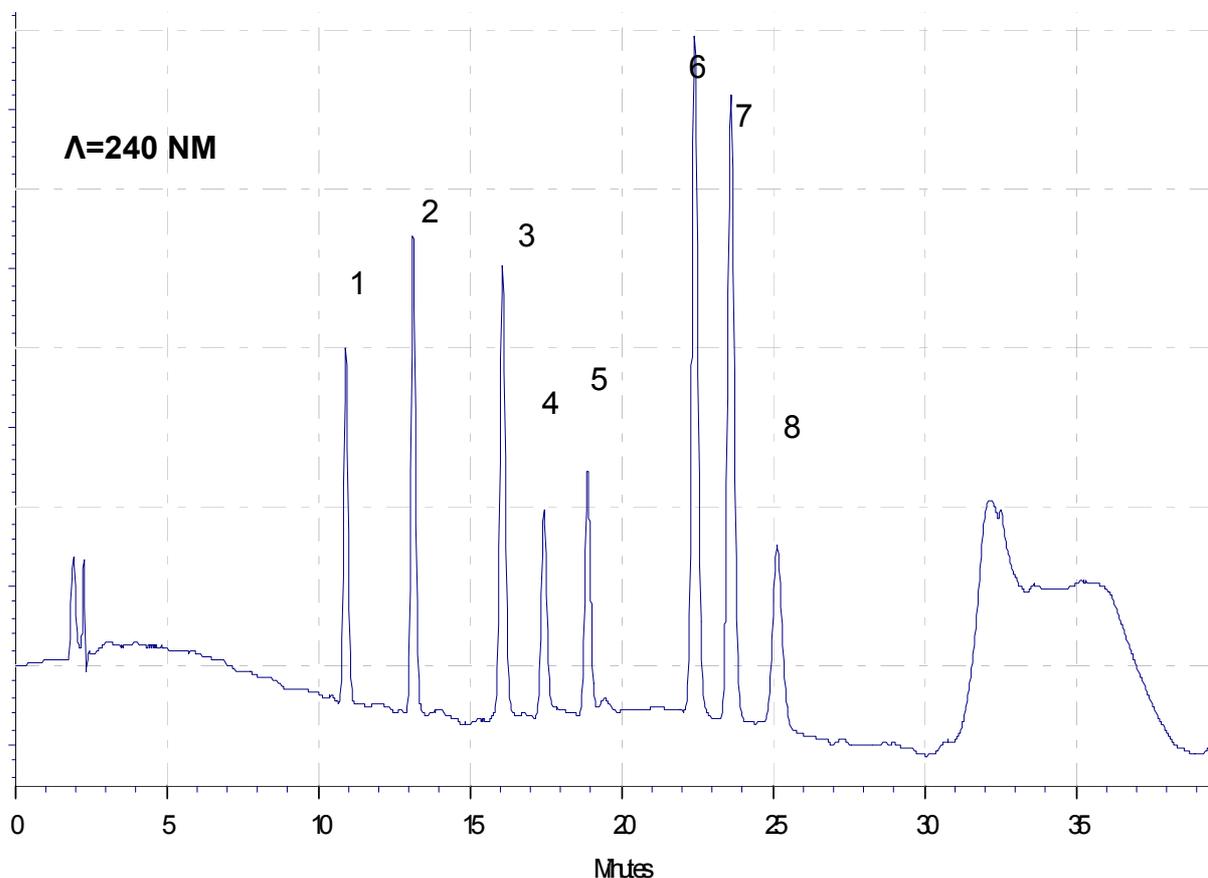


Figure IV-21: Analyse d'étalons

1. Bentazone, 2. ioxynil, 3. metsulfuron-Me, 4. mésotrione, 5. sulcotrione, 6. mécoprop, 7. MCPA, 8. nicosulfuron.

Répétabilité des aires pour une concentration de 2 ppm (n=4)

| | ioxynil | Mésotrione | Sulcotrione | Nicosulfuron |
|---------------|---------|------------|-------------|--------------|
| Moyenne aires | 2052790 | 2665291 | 2241113 | 2330197 |
| écart-type | 8986 | 25960 | 48980 | 53380 |
| C.V (%) | 0,4 | 1,0 | 2,2 | 2,3 |

Limites de quantification/détection et domaine de linéarité

Les différentes paramètres sont rassemblés dans le Tableau IV-XV et Tableau IV-XVI qui suivent.

| | ioxynil | Mésotrione | Sulcotrione | Nicosulfuron |
|------------------|---------|------------|-------------|--------------|
| LOQ ¹ | 30 | 40 | 60 | 60 |
| LOD ¹ | 10 | 15 | 20 | 20 |

¹ Limite instrumentale. LOQ (S/N=10) et LOD (S/N=3).

Tableau IV-XV : Limites de quantification de l'appareillage ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

| ioxynil | Mésotrione | Sulcotrione | Nicosulfuron |
|---------|------------|-------------|--------------|
| 30-5000 | 40-5000 | 60-5000 | 60-5000 |

Tableau IV-XVI : Domaine de linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Composés interférents

Afin de montrer que les autres molécules qui peuvent être présentes dans un échantillon, les tricétones, l'ioxynil et le nicosulfuron ont été co-injectés avec la DDA, DIA, DEA, atrazine, isoproturon et DET. La Figure IV-22 (240 nm) montre que ces derniers sortent dans le volume mort de la colonne ($t_R \approx 2-2,5$ min).

En effet, malgré la polarité de ces composés (Log Kow respectifs de 1,2 et 1,5 pour la DIA et la DEA), les composés neutres et basiques ne sont pas retenus sur une colonne échangeuse d'anions faibles du type polyamine. On est donc sélectif vis-à-vis des composés acides uniquement.

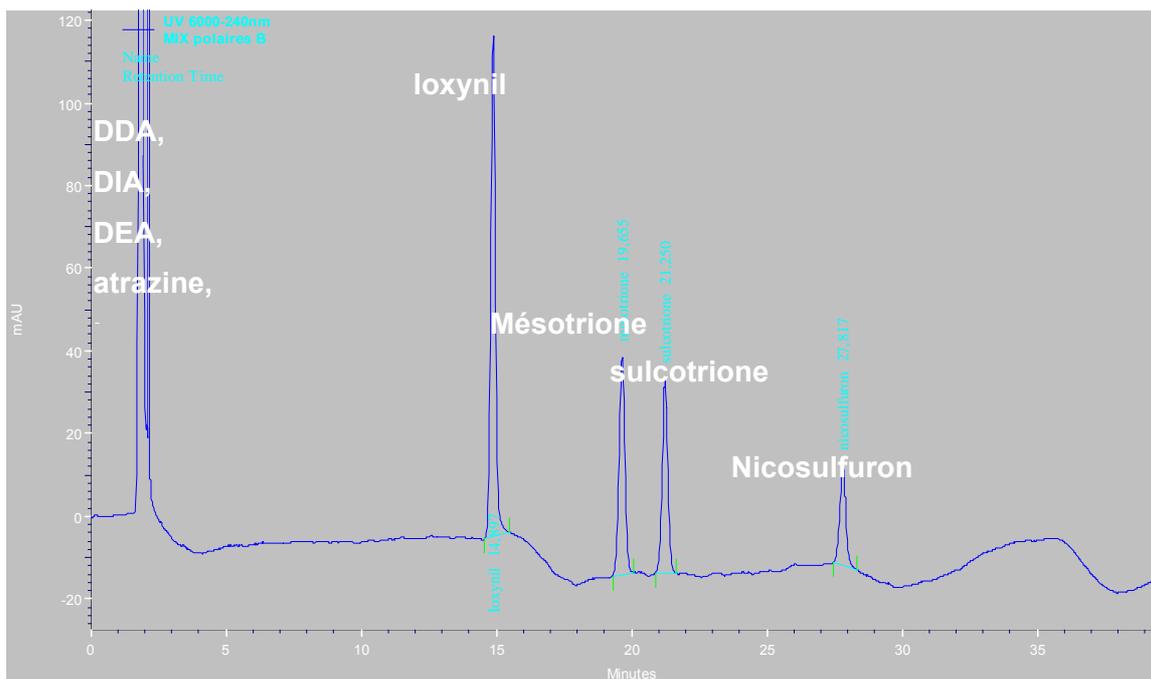


Figure IV-22: Chromatogramme d'un échantillon contenant des triazines avec les composés testés

Rendements d'extraction

Essais avec ioxynil, tricétones et nicosulfuron

Les essais ont été réalisés en deux temps tout d'abord avec une matrice eau déminéralisée, puis eau du robinet.

Eau déminéralisée

Conditions opératoires :

Cartouches de 100 mg d'OASIS HLB (tubes de 1 ml) rincées préalablement et successivement avec 10 mL de MeOH et d'eau HPLC.

Chargement d'une solution dopée avec 5 ppb (200 ml d'eau déminéralisée, pH=7,2),

Rinçage avec 20 mL d'eau HPLC et

Elution avec 5 mL de MeOH ou d'ACN.

Evaporation de l'éluant (et ramené à 1 mL avant injection).

Les rendements sont montrés dans le Tableau IV-XVII.

| Elution | MeOH | ACN |
|--------------|-------------------|------|
| | n=3 (C.V. %) | n=2 |
| loxynil | 94,4 (5,3) | 79,3 |
| Mésotrione | 64,5 (8,3) | 39,8 |
| Sulcotrione | 73,9 (4,3) | 39,3 |
| Nicosulfuron | 92,2 (2,4) | 72,4 |

Tableau IV-XVII : Rendements d'extraction avec de l'eau déminéralisée.

Les rendements avec le méthanol semblent plus élevés. En outre, les composés les plus polaires (notamment nicosulfuron) sont difficilement solubilisés avec de l'acétonitrile pur après évaporation à sec. Par conséquent, le méthanol est utilisé comme solvant d'injection.

Eau du robinet

Les conditions opératoires sont les mêmes qu'avec l'eau déminéralisée. L'élution est pratiquée avec du méthanol.

| | Rendements % (n=9) | C.V. % |
|--------------|-----------------------|--------|
| loxynil | 90,2 | 6,0 |
| Mésotrione | 59,5 | 10,6 |
| Sulcotrione | 67,5 | 9,6 |
| Nicosulfuron | 66,3 | 11,9 |

Tableau IV-XVIII : Rendements d'extraction avec de l'eau du robinet.

On obtient des valeurs inférieures, surtout pour le nicosulfuron par rapport à l'eau déminéralisée. La force ionique plus élevée de l'eau du robinet est vraisemblablement la cause de cette baisse de rendements (phénomènes de

compétitions entre les anions). On notera l'absence de composés interférents dans l'eau du robinet qui se dégage du blanc d'extraction.

Elargissement de la gamme de composés anioniques

Les conditions opératoires sont identiques à celles présentées plus haut

| Herbicides *n=5, **n=9 | Log Kow (pH=7-8) | Rendements % | C.V. % |
|---------------------------|---------------------|--------------|--------|
| Bentazone* | -0,45 | 72,6 | 9,6 |
| loxynil** | 0,23 | 90,2 | 6,0 |
| Metsulfuron-Me* | -1,70 | 68,1 | 6,9 |
| Mésotrione** | -1 | 59,5 | 10,6 |
| Sulcotrione** | 0 | 67,5 | 9,6 |
| MCPPP* | 0,64 | 91,2 | 8,2 |
| MCPA* | -1,4 | 148,4 | 7,8 |
| Nicosulfuron** | -1,70 | 66,3 | 11,9 |

Tableau IV-XIX : Rendements d'extraction sur de l'eau du robinet dopée à 5µg/l en chaque molécule

On notera la valeur anormalement élevée pour le MCPA, cependant le blanc d'extraction d'eau du robinet ne révèle aucune impuretés ou composés interférents comme le montre le chromatogramme ci-dessous d'un échantillon d'eau prélevé en mars 2006, Figure IV-23.

Sur cette figure le blanc d'extraction est en trait noir, l'échantillon en trait bleu. Le pic mentionné d'une étoile (*) est un interférent, le pic 1 n'est pas identifié, le pic 2 correspond à du Mécoprop pour une concentration de l'ordre du microgramme par litre.

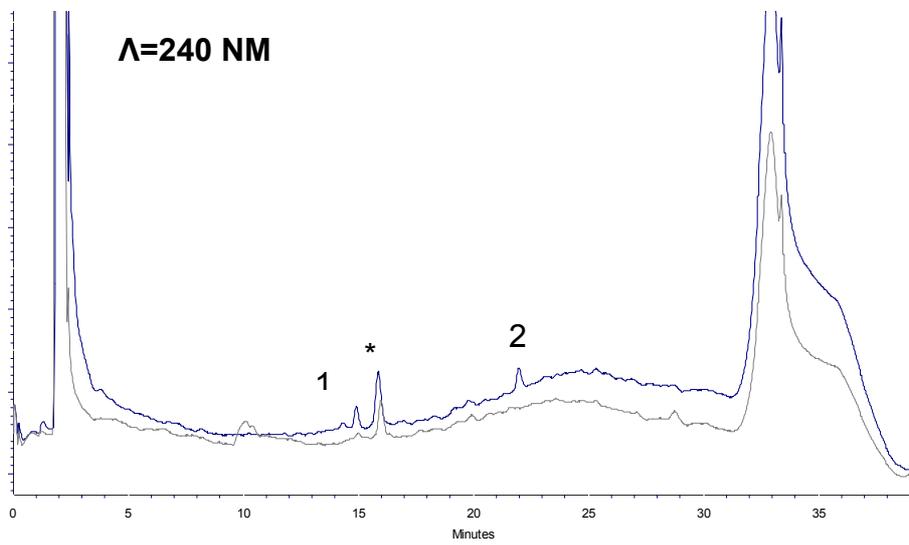


Figure IV-23: Analyse d'un échantillon d'eau (mars 2006)

IV/ 10 Bibliographie

AFNOR (1997). Dosage de certains agents de traitement des plantes : méthode par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) avec détection UV après extraction solide-liquide. Norme Internationale ISO 11369 : 1997(F). 21p

Barcelo, D. and Hennion, M. C. (1997). Trace Determination of Pesticides and their Degradation Products in Water: 542p.

Combe, J. and Naffrichoux, F. (1998). Substances actives phytosanitaires à rechercher prioritairement dans les eaux de la région Poitou-Charentes. DRAF, SRPV, FREDEC Poitou-Charentes. 39p

Di Corcia, A., Costantino, A., Crescenzi, C. and Samperi, R. (1999). Quantification of phenylurea herbicides and their free and humic acid-associated metabolites in natural waters. *Journal of Chromatography A* 852(2): 465-474.

Dupas, S., Scribe, P. and Dubernet, J.-F. (1996). On-Line and Off-Line Solid-Liquid Extraction and Liquid Chromatographic Analysis at Trace Levels, for Monitoring of Herbicides and their Degradation Products in River and Fluvio-Estuarine Freshwater-Seawater Interfaces. *Journal of Chromatography A* 737: 117-126.

Gramatica, P. and Di Guardo, A. (2002). Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. *Chemosphere* 47(9): 947-956.

Hennion, M.-C., Cau-Dit-Coumes, C. and Pichon, V. (1998). Trace analysis of polar organic pollutants in aqueous samples; Tools for the rapid prediction and optimisation of the solid-phase extraction parameters. *Journal of Chromatography A* 823(1-2): 147-161.

Hennion, M.-C., Coquart, V., Guenu, S. and Sella, C. (1995). Retention behaviour of polar compounds using porous graphitic carbon with water-rich mobile phases. *Journal of Chromatography A* 712(2): 287-301.

Khan S.U., (1995). *J.Agric. Food Chem.*, 43, 1718-1723.

Kruger E.L., Somasundaram L., Kanwar R.S. et Coats J.R., (1993). *Environ. Toxicol.Chem.*12,1969-1975.

Kruger E.L., Rice P.J., Anhalt J.C., Anderson T.A et Coats J.R., (1997). *J. Environ. Qual.*, 26,95-101.

Leonard, R. A. (1990). Movement of pesticides into surface waters. Pesticides in the soil environment. H. H. é. Cheng. Madison: 303-349.

Lerch, R. N. and Li, Y. X. (2001). Analysis of hydroxylated atrazine degradation products in soils. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 79(3): 167-183.

Pichon, V., Cau Dit Coumes, C., Chen, L., Guenu, S. and Hennion, M.-C. (1996). Simple removal of humic and fulvic acid interferences using polymeric sorbents for the simultaneous solid-phase extraction of polar acidic, neutral and basic pesticides. Journal of Chromatography A 737(1): 25-33.

Pichon, V., Cau Dit Coumes, C., Chen, L. and Hennion, M.-C. (1996). Solid-phase extraction, clean-up and liquid chromatography for routine multiresidue analysis of neutral and acidic pesticides in natural waters in one run. International Journal of Environment Analytical Chemistry 65: 11-25.

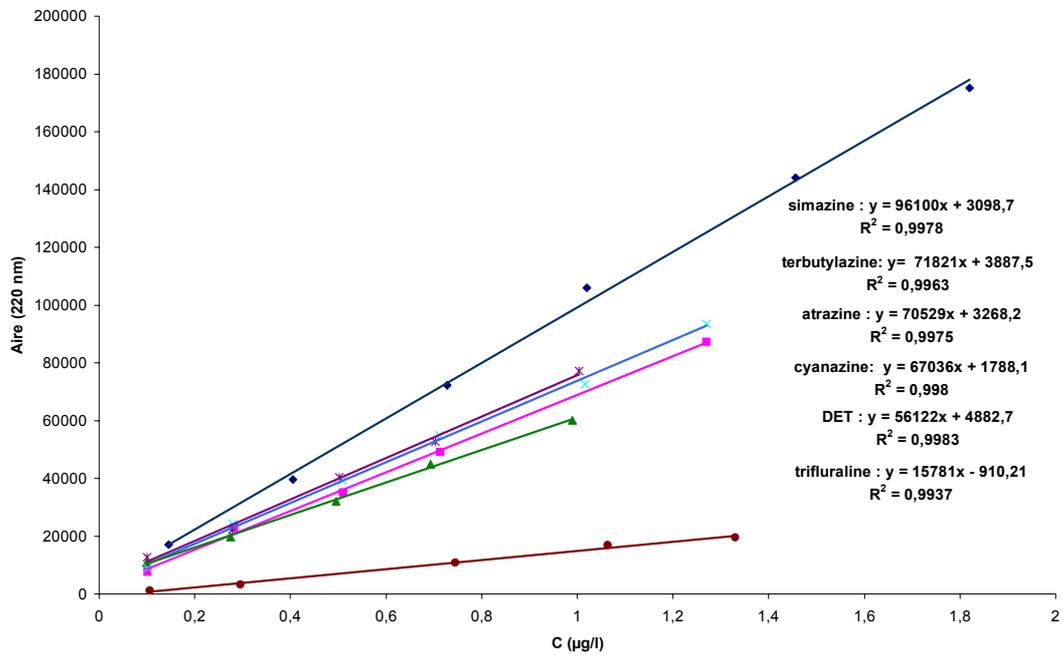
Pichon, V., Chen, L., Guenu, S. and Hennion, M.-C. (1995). Comparison of sorbents for the solid-phase extraction of the highly polar degradation products of atrazine (including ammeline, ammelide and cyanuric acid). Journal of Chromatography A 711(2): 257-267.

Reupert, R., Plöger, E. and Brausen, G. (1990). HPLC Determination of 29 Controlled Herbicides in Water Supplies. HEWLETT PACKARD, Application note, Environnemental analysis Publication number : 12-5952-2229: 23p.

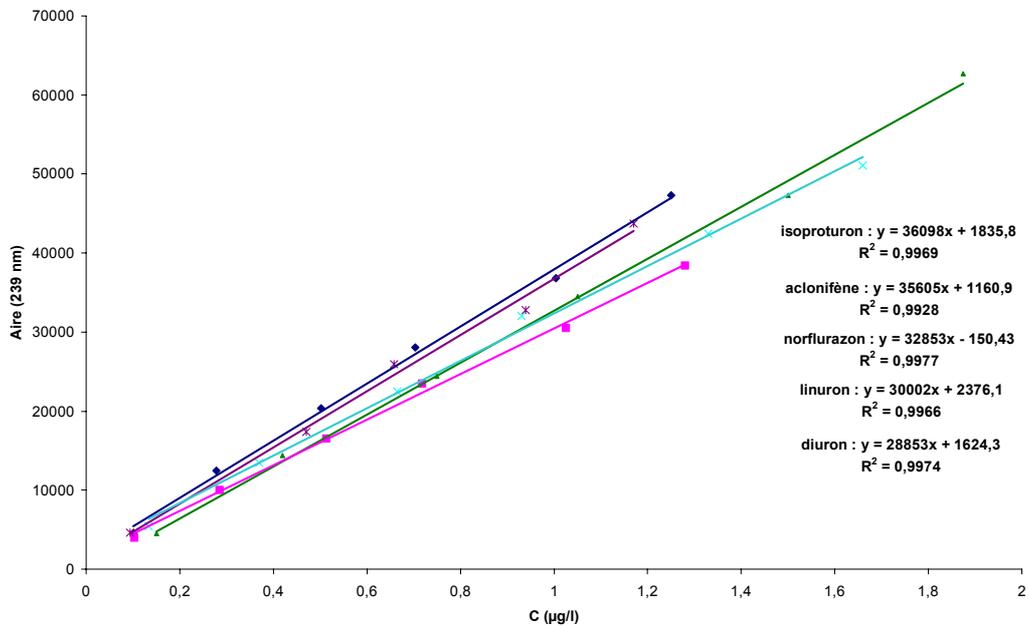
IV/ 11 Annexes

Etalonnage par préconcentration de 100 ml d'eau pure dopée entre 0,1 et 2 µg/l par chaque pesticide et contenant 10% de méthanol. Conditions analytiques de la période 1.

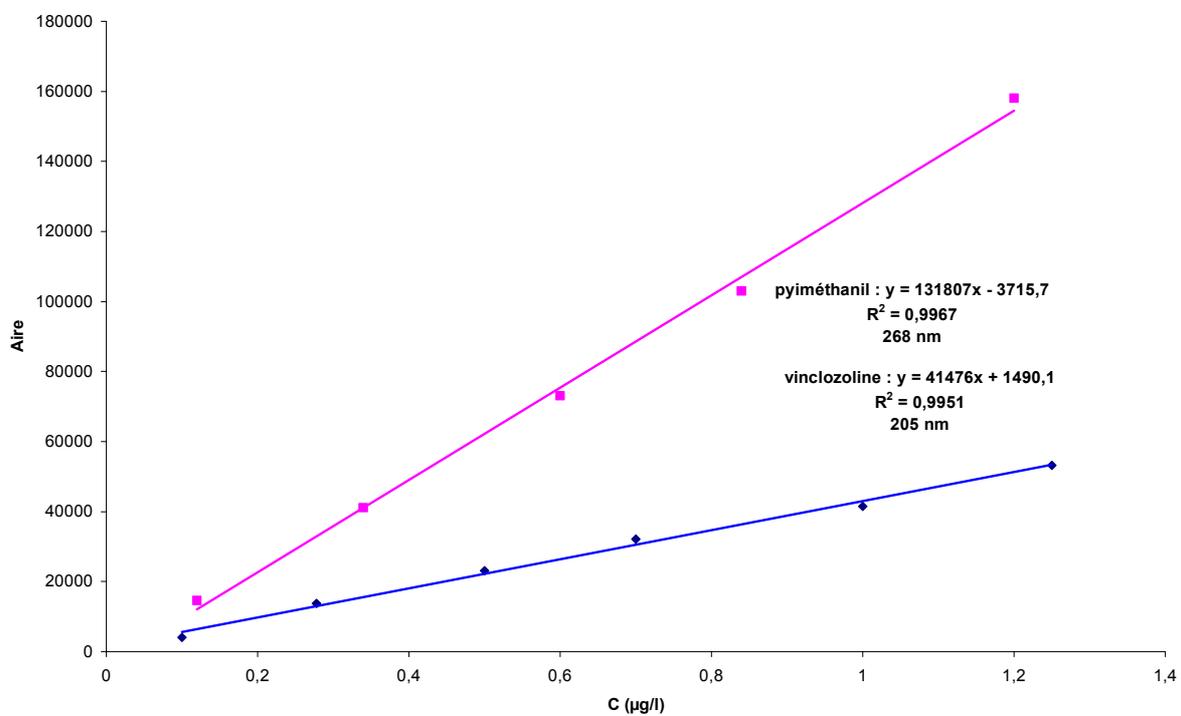
Etalonnage à 220 nm



Etalonnage à 239nm



Etalonnage à 205 et 268 nm



**VI/ CARBONE ORGANIQUE
PARTICULAIRE (COP), DISSOUS
(COD) ET COLLOÏDAL (COC)**

V/ 1 Introduction

Le suivi du carbone organique des eaux du Ruiné a été entrepris dans le cadre de cet appel d'offre dans un but prospectif, pour rendre compte de l'importance de la variation des teneurs en carbone organique au cours des alternances de crues et d'étiages sur la période 2001-2004. On sait depuis plus de trente ans que les pesticides sont susceptibles de s'adsorber sur les colloïdes minéraux (Weber 1970) et organiques (Means et al. 1983) et l'influence de la matière organique sur la dynamique des micropolluants a donné lieu à de très nombreux travaux en chimie des eaux (Stumm 1992). Les colloïdes organiques des environnements aquatiques sont extrêmement réactifs et adsorbent non seulement les métaux (Martin et Dai 1995) mais aussi les micropolluants organiques hydrophobes tels que les hydrocarbures et les amines aromatiques (Means et Wijayarathne 1982 ; 1989). Ces derniers ont montré que l'adsorption des herbicides tels que l'atrazine et le linuron pouvaient également être sensiblement modifiée sous l'influence des variations du pH (Means *et al.* 1983). La formation des colloïdes par floculation est un processus largement rencontré dans la plupart des systèmes aquatiques (Stumm and Morgan 1996) où différents types d'agrégats plus ou moins stables ont pu être caractérisés selon la nature des composants minéraux et organiques. Le caractère plus ou moins réfractaire de la matière organique et sa composition en acides humique et fulvique selon leur origine terrestre ou aquatique va conditionner ses propriétés physico-chimiques (Buffle *et al.* 1998) et ses capacités à adsorber les produits phytosanitaires sur une gamme étendue de polarité (Irace 1998). Quelle influence la matière organique peut-elle avoir sur la dynamique du transfert des pesticides ? Dans un premier temps, nous avons cherché à connaître les teneurs en carbone organique dissous et particulaire des eaux du Ruiné, ses variations saisonnières concomitantes à celles des produits phytosanitaires et pour deux échantillons prélevés en période d'étiage et de crue, la concentration en colloïdes organiques compris entre 0,2µm et 5KD.¹

Le seules données disponibles sur la matière organique particulaire et dissoute du Ruiné depuis le début du suivi de son bassin versant en 1991,

¹ Pour les très petites particules, il est préférable d'exprimer la dimension moléculaire en terme de masse étant donné l'extrême diversité des tailles et formes des agrégats (5000daltons = 5KD)

concernent l'oxydabilité au permanganate et les matières volatiles des MES. Les valeurs en sont disponibles dans les chroniques du bassin. Les premières mesures directes de la teneur des eaux en carbone organique total (COT), en carbone organique dissous $<0,7\mu\text{m}$ (COD) et du carbone organique particulaire $>0,7\mu\text{m}$ (COP) ont pu bénéficier depuis janvier 2001 d'un l'échantillonnage intégré à l'aide d'un préleveur automatique asservi au débit ou au temps, installé pour le suivi des pesticides à l'exutoire du bassin versant.

Nous commentons ici les résultats sur la période de février 2001 à Juin 2003, date à laquelle les prélèvements intégrés ont été interrompus en raison du saccage de la station de prélèvement et le vol du matériel. Cette période est caractérisée par un étiage sévère et une pluviométrie qui confine à la sécheresse (débit moyen sur la période $< 6 \text{ l/sec}$) encadré par deux crues à 6 jours d'intervalle le 02/03/2001 et le 08/03/2001 et 17 mois plus tard les crues du 22/11 /2002 et du 15/12/2002.

VI 2 Analyse des chroniques de l'étiage de mars 2001 à novembre 2002

Les graphiques de la Figure V-1 illustrent les fluctuations saisonnières des débits horaires du Ruiné en 2001-2004 et la pluviométrie replacée dans l'ensemble des années 1992-2004 pour montrer les caractéristiques hydrologiques et climatiques un peu particulières de ces quatre années. Par ailleurs, nous avons choisi les boîtes à moustaches pour représenter les chroniques d'un étiage de 17 mois (Juillet 2001 à Décembre 2002), les crues qui l'ont précédé en 2001, et celles qui ont mis un terme à cet épisode démesuré en région de climat océanique.²

Ce long étiage est caractérisé (Figure V-2) par des concentrations en COP et COD dont les médianes sont voisines de 4 mg/l et des valeurs extrêmes respectives de 59 et 21mg/l.

2 Chaque boîte rectangulaire représente la dispersion de 50% des valeurs de la variable. Les traits horizontaux inférieur et supérieur de la boîte représente le premier et le troisième quartiles correspondant respectivement à 25 et 75 % de la série de valeurs. Le tiret noir horizontal à l'intérieur de la boîte représente la médiane de la série de données pour le mois considéré. Le trait vertical de part et d'autre de la médiane représente les moustaches. La moustache supérieure relie la médiane à la valeur la plus élevée comprise entre la valeur du 3ème quartile plus 1,5 fois la distance interquartile c'est-à-dire entre le 1er et 3ème quartile. De même, la moustache inférieure relie la médiane à la valeur la plus basse comprise entre la valeur du 1^{er} quartile moins 1,5 fois la distance interquartile. Les triangles colorés représentent les valeurs d'une année particulière

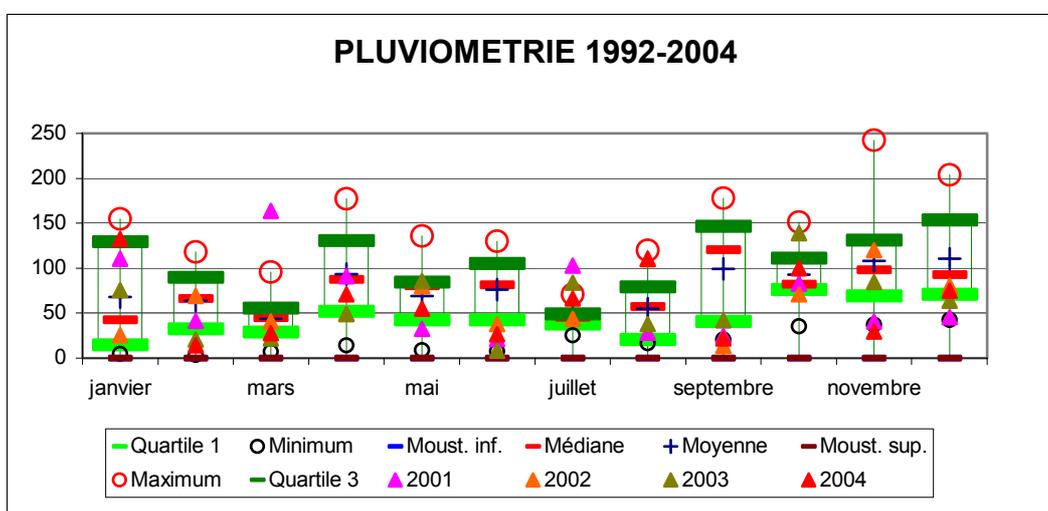
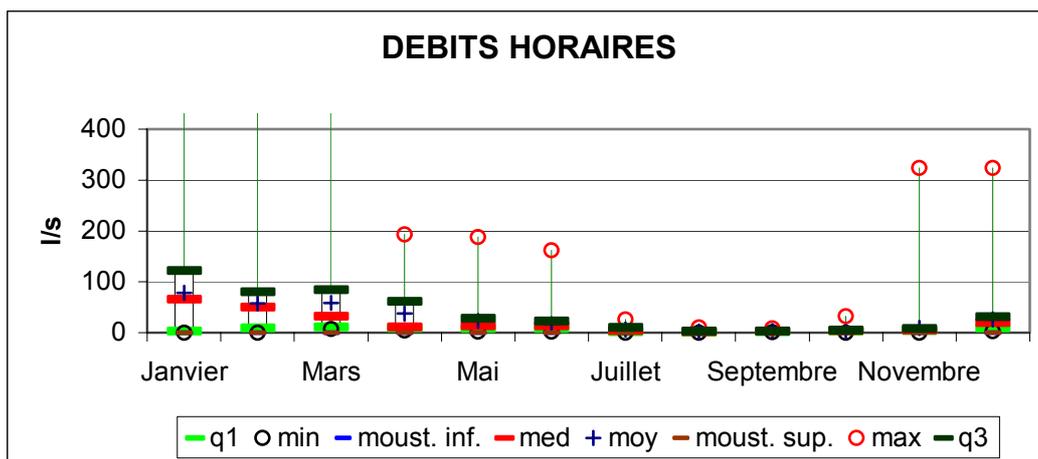


Figure V-1: Représentations mensuelles en boîtes à moustaches des valeurs des débits moyens horaires des années 2001-2004 et la pluviométrie (mm/m²) des années 1992-2004.

Les teneurs en carbone organique des particules s'échelonnent entre quelques dixièmes de pourcents à 23 % avec une médiane à 6 %. Cet écart souligne l'hétérogénéité du matériel en suspension et la gamme de fluctuation de la qualité de l'eau et des MES et traduit une variation des apports de matière organique allochtone et autochtone au cours de la période de ces échantillonnages.

Les concentrations élevées de carbone organique dans les particules, correspondent à la présence importante de cortèges algaux (production endogène de biofilms phytobenthiques abrasés ou en dérive suite à leur sénescence et à leur décrochement des supports immergés), les fortes valeurs se produisant lors de

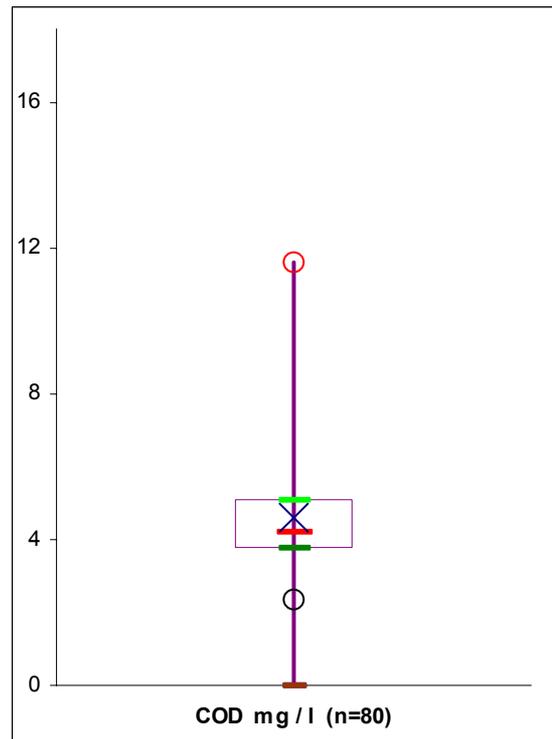
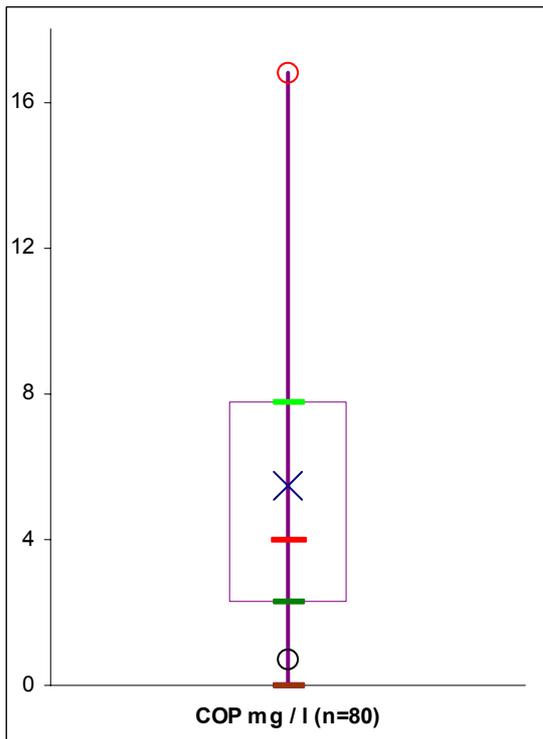
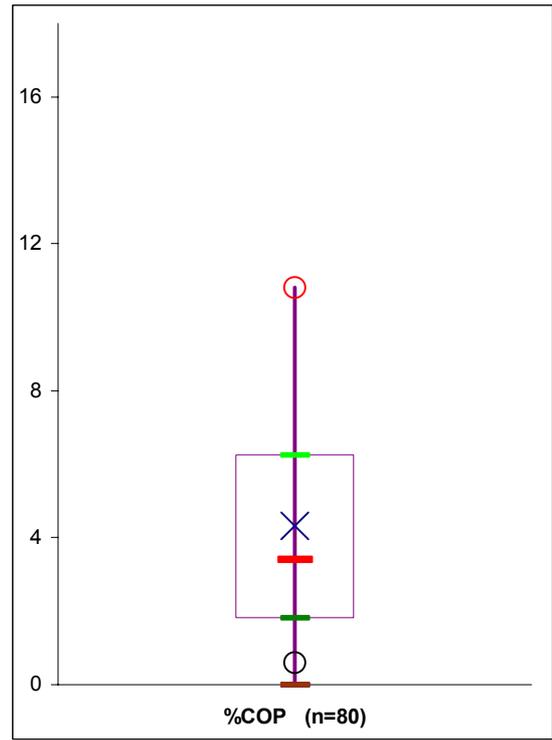
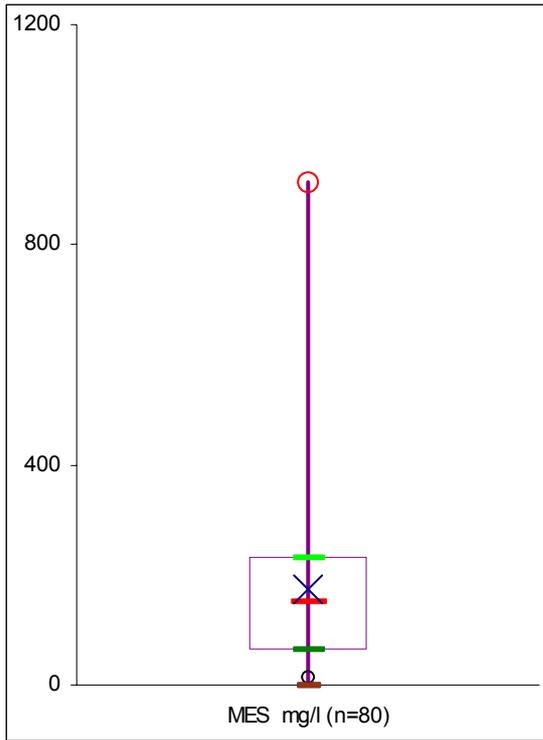
blooms printaniers, estivaux et, dans une moindre mesure, automnaux. Au début de la montée automnale des débits après la chute des feuilles, on assiste à une reprise des débits très tardives en 2002-2003 du fait du fort déficit hydrique. Dans ce cas de figure, le COD augmente aussi et de façon beaucoup plus sensible que le COP, reflétant la mise à contribution des solutions du sol en couplage avec la recharge des réservoirs du sol (Figure V-2).

VI 3 Analyse des chroniques de crues

L'ensemble des crues avant et après l'étiage amène approximativement un doublement des valeurs de la médiane et des 1^{er} et 3^{ème} quartiles des MES mais affecte peu les valeurs de la médiane du COP qui passe de 4 à 6,5 mg/l (Figure V-3). La réduction de l'écart entre le 1^{er} et le 3^{ème} percentile des teneurs en carbone des MES au cours des crues (2,0%) par rapport à l'étiage (4,4%) souligne une hétérogénéité moins importante des particules en suspension.

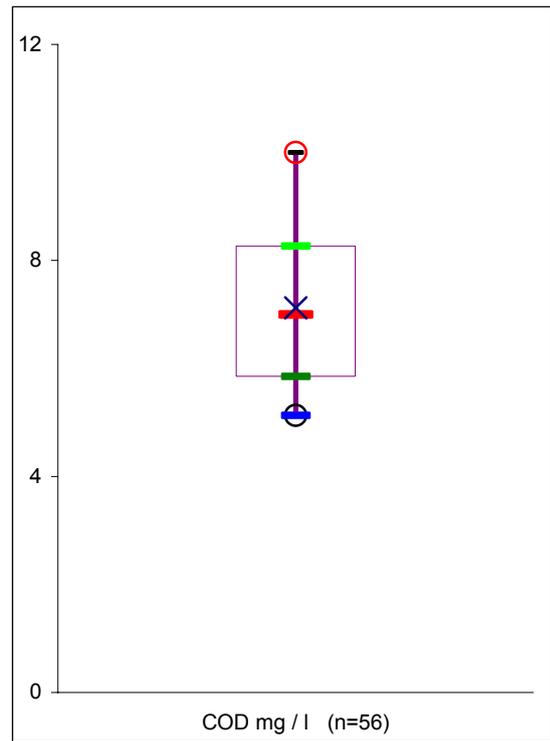
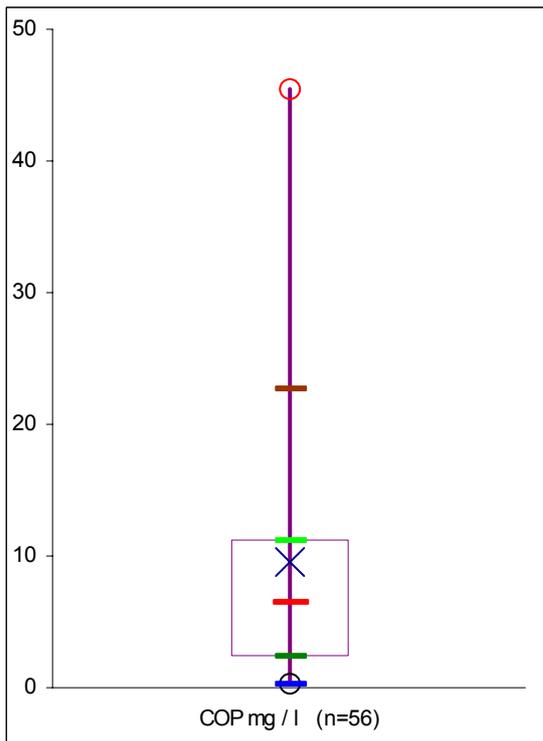
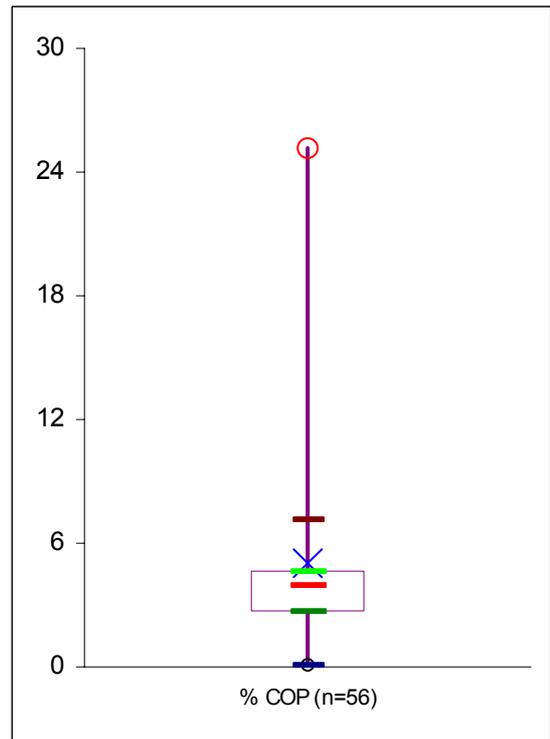
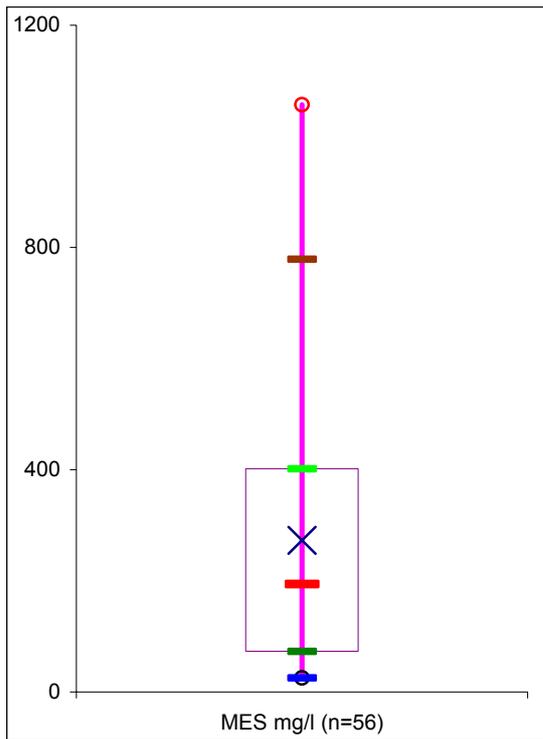
Notons une augmentation du COD au cours des crues qui ont été suivies pendant la durée de cette étude (passage de la médiane de 4 mg/l en étiage aux environs de 7 mg/l en crue). Cette information relative à une chronique où les crues très peu nombreuses ont fait suite à de très longues périodes de faible débit traduit une grosse contribution des eaux des solutions du sol chargées en carbone dissous et colloïdal. L'épisode n'a pas présenté de grosses crues, ou de crues successives devenant dilutives après épuisement des sources en COD (fait observé dans d'autres conditions climatiques et sur d'autres bassins versants).

Du fait de la turbulence associée aux événements de crues, une partie probablement non négligeable de la valeur imputée au carbone organique dissous (C.O.D.) est en fait constituée de carbone organique colloïdal défloculé et/ou déstructuré passant à travers le filtre à (0,7 µm).



— 1^{er} quartile — 3^{ème} quartile o Minimum o Maximum — Médiane + Moyenne
 — Moustache inférieure — Moustache supérieure

Figure V-2: Concentrations des MES, COP et COD pendant l'étiage (02/07/01 - 25/11/02)



_ 1^{er} quartile _ 3^{ème} quartile o Minimum o Maximum _ Médiane + Moyenne
 _ Moustache inférieure _ Moustache supérieure

Figure V-3: Concentrations des MES, COP et COD pendant les crues (19/02/01 - 23/06/03)

V/ 4 Les variations saisonnières des MES, du COP et du COD

L'examen des variations saisonnières montre que le COP et le COD ont des dynamiques saisonnières totalement découplées. Le COP suit celle des MES (Fig. 3). Pour la période du 19/02/2001 au 17/02/2003, la médiane des valeurs des concentrations en COD ($<0,7\mu\text{m}$) varie de 4 à 6 mg/l. Il apparaît clairement une décroissance des concentrations en COD de décembre à février (épuisement progressif des réservoirs du sol par la reprise des percolations doublée d'une faible activité biologique de dégradation de la matière organique en hiver) , une stabilisation en été de juin à août et une remontée en fin d'été (septembre, octobre, novembre) pour atteindre leurs maxima en décembre (reprise de débits très tardives sur les chroniques des années d'étude pour cause de déficit hydrique). On peut remarquer la stabilité des débits du Ruiné de juillet à novembre ainsi que les valeurs élevées des pluies fin août et surtout septembre qui sont associées à l'enregistrement de valeurs extrêmes des concentrations en COD, provoquant une remontée de la valeur médiane. Ces bouffées de COD associées à des épisodes pluvieux insuffisants pour saturer la capacité de rétention du sol après une longue période de déficit hydrique suggèrent que le ruissellement et les écoulements rapides de subsurface pourraient être à cette période le contributeur principal des apports de COD pendant les épisodes pluvieux (Figure V-4).

Ensuite, à la reprise automnale des débits (qui n'a pratiquement pas existé dans l'hiver 2001-2002 pour raison de pluviométrie durablement déficitaire), l'augmentation des concentrations et surtout des flux de COD s'explique par la mise à contribution des solutions du sol mises en percolation à partir du moment où l'on approche la saturation de la capacité de rétention des sols.

Un autre argument en faveur de l'hypothèse ci-dessus réside dans le fait qu'on observe au mois de Mai 2002, cet épisode sera décrit plus loin, pour des débits relativement faibles du cours d'eau, un pic de simazine ainsi qu'un écoulement accru d'autres d'herbicides et correspondant à une augmentation concomitante du COP (Figure V-7).

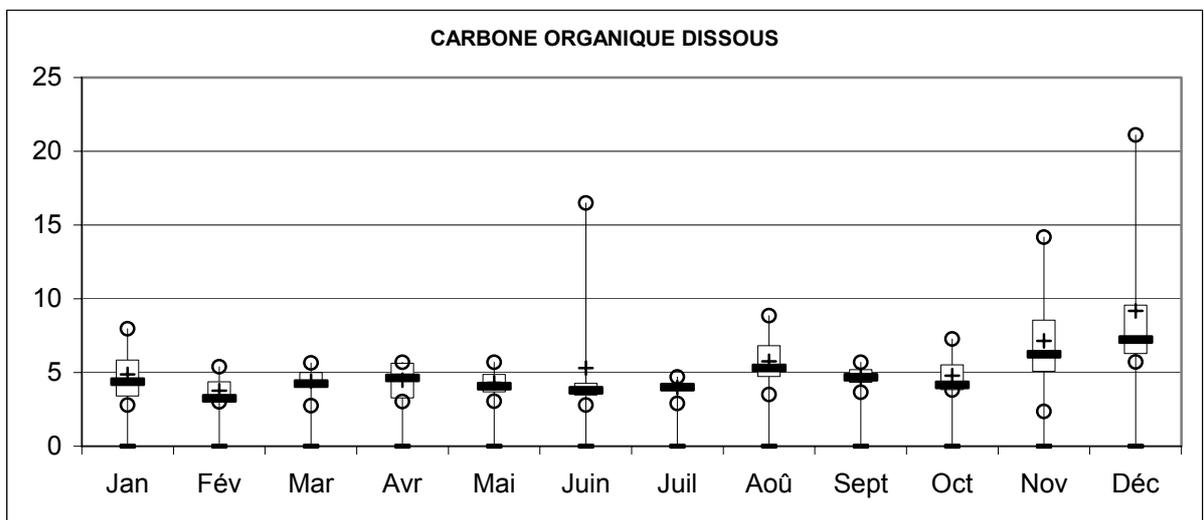
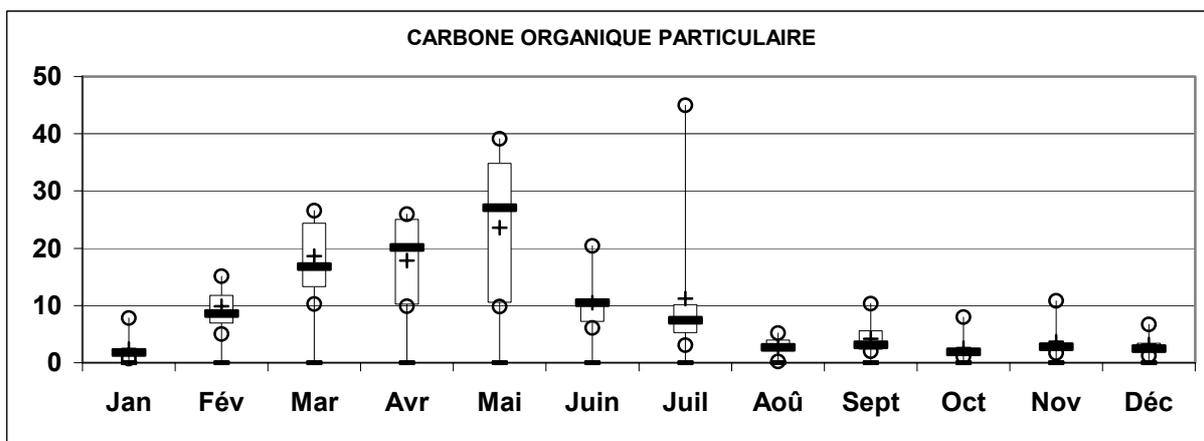
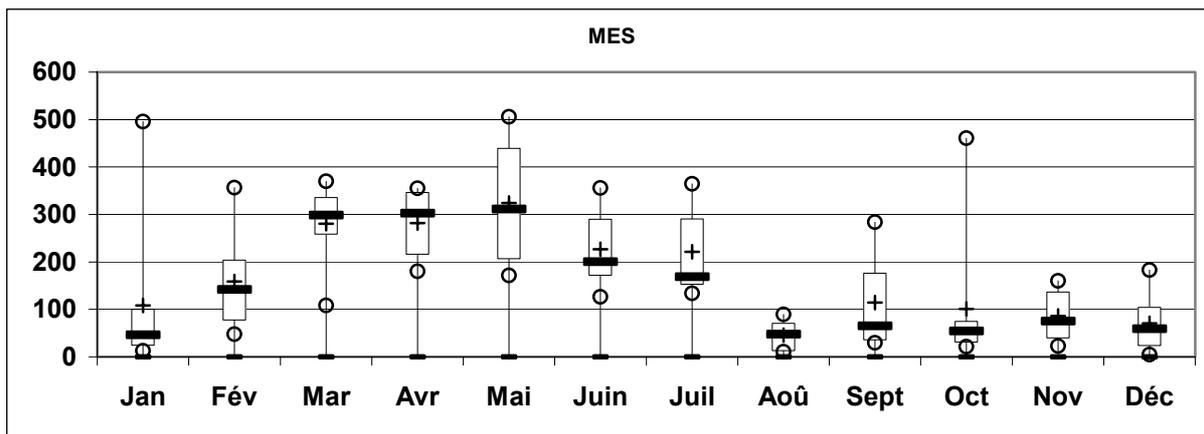


Figure V-4: Représentations mensuelles en boîtes à moustaches des concentrations (mg/l) en MES, COP et COD pour la période 19/02/2001 au 17/02/2003³

³ Nous n'avons pris en compte que l'échantillonnage intégré, significatif des volumes d'eau passés à l'exutoire du bassin du 19/02/2001 au 17/02/2003.

V/ 5 La matière organique colloïdale

Parallèlement au suivi du carbone organique COT, COP et COD, nous avons cherché à évaluer la proportion de carbone colloïdal dans un échantillon d'eau prélevé en période d'étiage et en période de crue.

Nous considérons ici le fractionnement « granulométrique » c'est-à-dire basé sur la taille des colloïdes organiques selon le protocole expérimental décrit à la Figure V-5.

(1) les **matières en suspension** (MES), retenues par filtration frontale de l'eau brute sur un filtre de fibre de verre Whatman GF/F de porosité $0,7\mu\text{m}$).

(2) les **particules fines**, non retenues par une membrane en filtration frontale à $0,7\mu\text{m}$ et concentrées par microfiltration tangentielle à $0,2\mu\text{m}$ à l'aide d'une membrane de type Hydrosart ($0,2\mu\text{m}$, $0,1\text{m}^2$)

(3) les **colloïdes**, non retenues par la membrane de microfiltration à $0,2\mu\text{m}$ et concentrées par ultrafiltration tangentielle à l'aide d'une membrane Hydrosart (5000 daltons, $0,2\mu\text{m}$, $0,1\text{m}^2$)

(4) la matière organique **dissoute** non retenue par la membrane à 5000 daltons en ultrafiltration tangentielle.

Deux échantillons de 17 litres d'eau du Ruiné ont été traités selon le même protocole, en respectant la pression transmembranaire déterminante pour le rendement de filtration. Le premier a été prélevé ponctuellement à l'exutoire du bassin versant, en période d'étiage le 08/10/2001, le débit instantané du Ruiné était de 5,7 l/s. Le second est prélevé le 01/01/2003 en début de crue, le débit moyen journalier est de 79 l/s, et va atteindre son maximum le 4 janvier à 439 l/s. L'échantillon est cette fois constitué par intégration d'une série de prélèvements proportionnels au volume d'eau écoulée à l'exutoire réalisés par le préleveur automatique. Des analyses de carbone des différentes fractions permettent de faire un bilan en carbone de l'ensemble des fractions de filtration qui sont effectuées pour l'isolement de la fraction enrichie en colloïdes organiques. Des corrections sont à apporter pour les volumes morts de l'appareillage utilisé, la rétention et parfois le relargage de carbone organique par les membranes de filtration tangentielle.

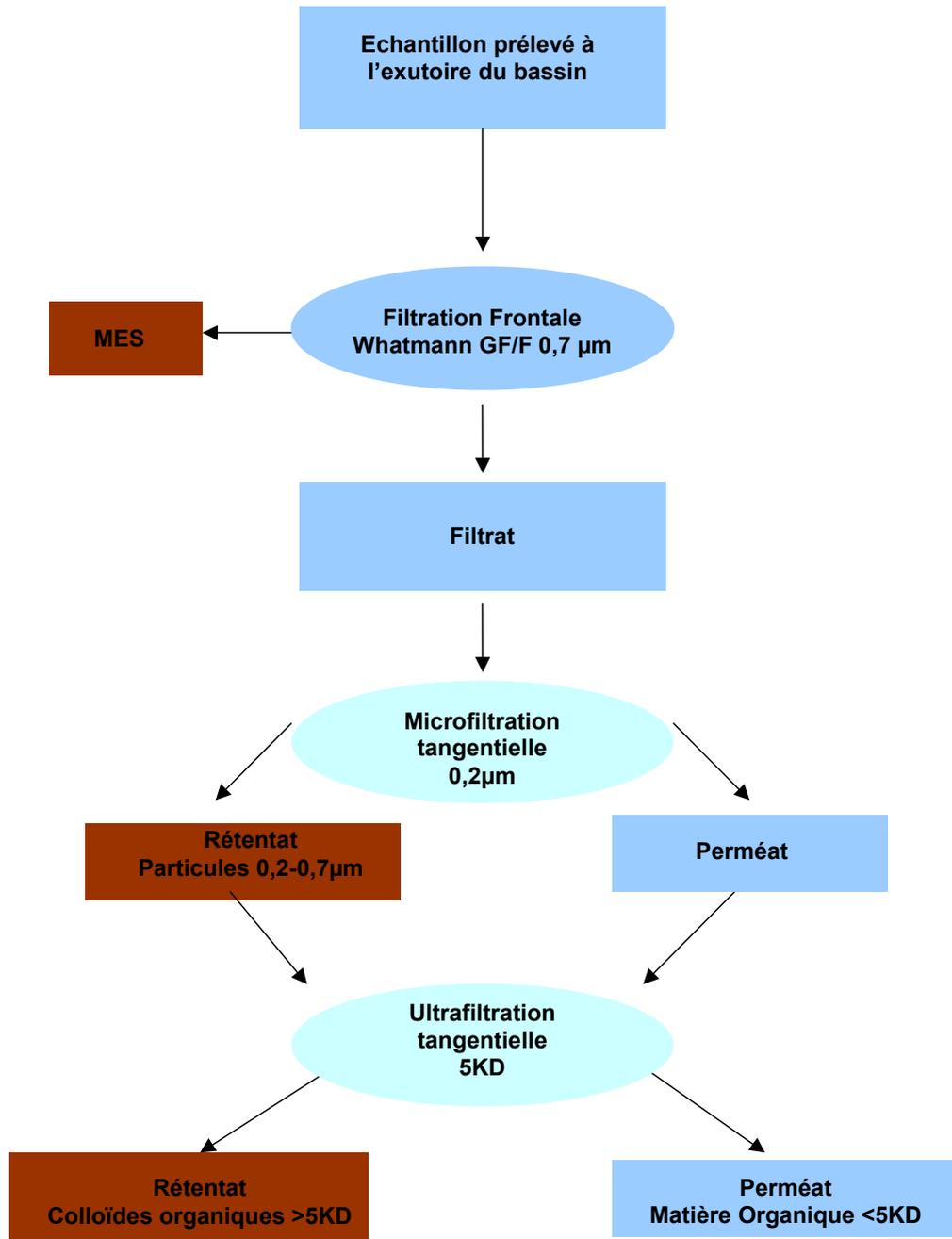


Figure V-5: Schéma des filtrations pour l'isolement d'une fraction de matière organique enrichie en colloïdes (>5KD).

Le résultat de cette méthode indique que dans les deux échantillons 35 % du carbone organique « dissous », c'est-à-dire de l'eau brute filtrée à 0,7µm, est **colloïdal**. Pour surprenant que cela puisse paraître, car on aurait pu s'attendre à une proportion plus importante de colloïdes dans l'échantillon intégré de la crue due au lessivage des sols du bassin versant, ce résultat pose le problème de la dynamique de transfert propre aux colloïdes au cours des crues successives. En effet, la crue du

01/01/2003 survient après des crues de moindre importance mais substantielle avec des débits moyens journaliers de 144 l/s le 01/12/2002 et de 85 l/s le 15/12/2002. Par ailleurs, les débits moyens journaliers sur le période du 1 au 31 décembre en dehors de ces deux épisodes restent relativement élevés (39 l/s) par rapport au long étiage qui a précédé (5 l/s).

Sur ces deux échantillons provenant du ruisseau, l'analyse des pesticides a été effectuée pour examiner l'enrichissement possible et attendu des fractions colloïdales (rétentats >5KD) par rapport à la fraction filtrée à 0,7µm. Les résultats obtenus ne sont pas significatifs et ne permettent pas de conclure à un enrichissement de la fraction colloïdale (5KD < COC > 0,2µm) en pesticides et donc à une liaison démontrée entre la matière organique et les molécules présentes dans le ruisseau lors de ces épisodes naturels. Il est à noter qu'une part de ce résultat non concluant peut trouver son origine dans les faibles concentrations de départ et dans l'adsorption faible mais inévitable de l'appareillage (membranes, tuyaux, ...). De telles expérimentations seraient à renouveler dans différentes conditions hydrologiques entraînant des mouvements significatifs de pesticides, afin de confirmer ou d'infirmer ce résultat et de le nuancer selon les gammes de tailles des molécules naturellement rencontrées dans les eaux brutes.

V/ 6 Variation temporelle de la composition de la matière organique : essai de corrélation entre le carbone organique total et l'indice de permanganate (oxydabilité)

En revanche, on observe d'importante variation de l'oxydabilité de la matière organique totale (particulaire + dissoute) avec des valeurs de l'indice de permanganate qui fluctuent entre 4 et 38 avec une médiane à 11 pour la période 2002-2003. L'oxydabilité n'est évidemment pas sans conséquences sur la capacité d'adsorption de la matière organique particulaire. Un essai de corrélation entre l'indice de permanganate et la teneur en carbone organique total (COT) sur 120 couples de valeurs a été tenté, afin de sérier les grands types de situations hydrologiques. On distingue trois groupes de points (Figure V-6) :

- 1) Des échantillons hivernaux correspondant à des **périodes de crues** avec des débits moyens supérieurs à 100l/s sur la période d'échantillonnage (crues de janvier et février 2003 et janvier 2004).
- 2) Les échantillons correspondant à des **situations de faibles débits estivaux**, récoltés de mai à octobre pour des gammes de débits compris entre 1 et 30l/s.
- 3) Les échantillons correspondant à des **situations de reprises de débits et de débits hivernaux hors épisodes de crues**, récoltés de novembre à avril pour des débits compris entre 5 et 70 l/.

Cette analyse a été plus focalisée sur une typologie basée sur la saisonnalité des situations que sur les valeurs absolues de débits à chaque date. Compte tenu du déficit pluviométrique enregistré qui a nettement influencé les débits, il y a plus de chevauchements de valeurs de débits entre régime estival et régime hivernal lors de la chronique d'étude qu'en cycle hydrologique « normal ». En effet, il a déjà été évoqué précédemment une longue période d'étiage sur 2002-2003, entraînant d'anormalement faibles débits automnaux et hivernaux lors de cette chronique très déficitaire en pluies. La courbe rouge est représentative de la production endogène du cours d'eau (essentiellement périphyton composé majoritairement d'algues et de bactéries, avec des C/N classiquement de l'ordre de 4 à 7 et une grosse proportion de carbone organique labile). En opposition, la courbe verte est représentative d'un contexte hivernal majoritairement influencé par des sources de matière organique exogène détritique principalement originaire des sols du bassin versant (acides humiques et fulviques, débris végétaux lignifiés et cellulose, C/N nettement plus élevé, proportion plus forte de matière organique réfractaire à l'attaque).

Les crues charrient une matière organique plus composite dont une partie vient du bassin versant et une autre de la production endogène en place ou sédimentée (abrasion des biofilms et remaniement des sédiments fins organiques). Logiquement, la pente de la relation entre COT et oxydabilité pour ces événements transitoires se place donc en position intermédiaire par rapport aux 2 situations-type pré-décrites à fort déterminisme saisonnier.

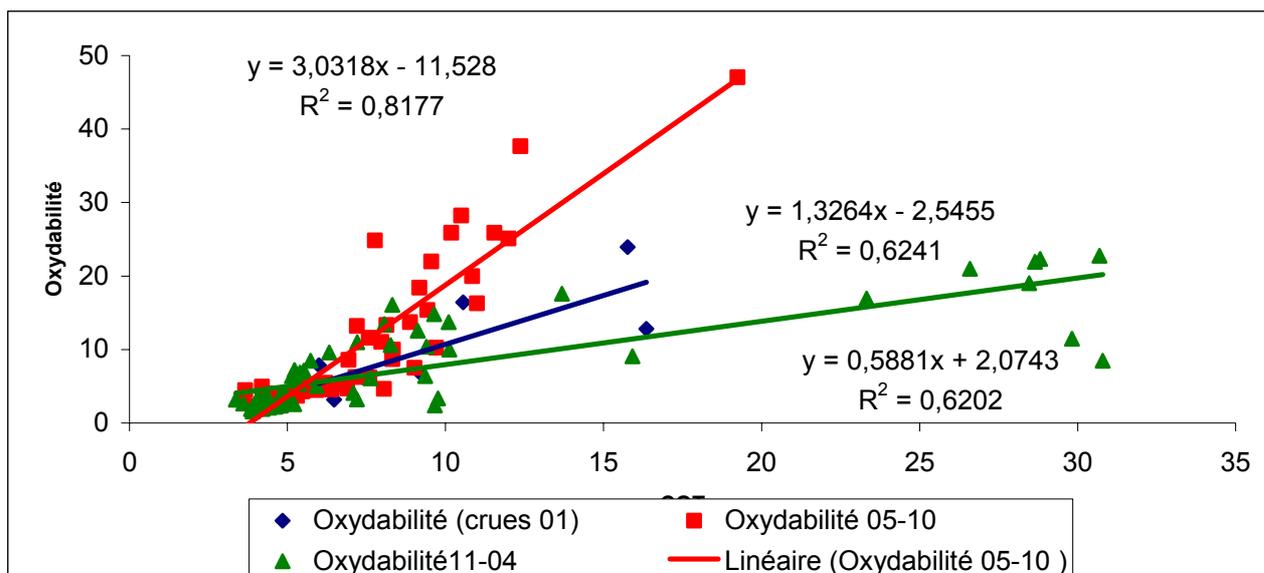


Figure V-6: Relation COT/Oxydabilité

L'examen de la variation du COD des eaux du Ruiné au cours des deux périodes Novembre à Avril et Mai à Octobre révèle une tendance plutôt stable, la médiane des concentrations entre 2001-2003 pour ces deux périodes fluctuant seulement entre 4 et 6mg/l. On peut donc admettre que les variations de l'oxydabilité sont très majoritairement imputables aux variations de concentrations du COP, même si celles du COD ne peuvent être complètement négligées.

De façon comparable à ce qui a été illustré sur les relations COT-Oxydabilité (Figure 4), on peut distinguer pour la fraction particulaire de la matière organique (COP) d'un cours d'eau d'ordre 2, une origine endogène, constituée d'une production autotrophe d'algues et hétérotrophe des micro-organismes qui colonisent le lit du cours d'eau, et une origine exogène constituée de végétaux terrestres.

Au bilan, deux facteurs liés à sa composition chimique contribuent donc à expliquer la diminution de l'oxydabilité de la matière organique particulaire : d'une part son état de « fraîcheur » ou d'oxydation en d'autres termes son degré d'humification et d'autre part son origine terrestre ou aquatique.

Les données bibliographiques convergent tout à fait avec les résultats obtenus sur ce BV expérimental d'ordre 2. La matière organique particulaire des milieux aquatiques est composée dans les régions de climat tempéré de 20 à 30% de molécules de poids moléculaire inférieur à 10 000 Daltons (lipides, hydrate de carbone...) et pour le reste d'une matière organique complexe constituée de biopolymères. Ces derniers

composés sont soit d'origine végétale (lignine, tanins, cellulose....) soit issus du cytoplasme de l'ensemble des micro-organismes qui colonisent le milieu (protéines, polypeptides, acides nucléiques...). A ce stock de composés constituant la matière organique « vivante » il faut ajouter celle provenant des processus d'humification.

La période de novembre à avril coïncide avec des débits en moyenne plus élevés entre 20 et 60 l/sec et surtout avec une succession de crues atteignant 450 l/sec. Les crues sont responsables de la grande hétérogénéité de la matière organique particulaire charriée, en raison de la remise en suspension du sédiment et de l'entraînement des végétaux des berges (feuilles, graminées....).

Les différentes pentes obtenus dans la corrélation pour les échantillons d'eau prélevés au cours des crues suggèrent qu'au valeurs de base du COT pour la période novembre-avril, viennent s'ajouter, la matière organique chargée en composés issus des micro-organismes du lit du cours d'eau remis en suspension et des végétaux arrachés aux berges plus facilement oxydable. La période Mai-Septembre qui se distingue très nettement de la précédente par une pente trois fois plus forte, sans crues notables, présente les échantillons dont la contribution autochtone d'algues autotrophes et de microorganismes hétérotrophes constituent souvent en été l'essentiel des apports de matière organique avec une abondance accrue de fonctions chimiques (hydrates de carbone, polypeptides, lipides...) plus facilement oxydables. Cette hypothèse se trouve confirmée par les valeurs du rapport C/N dont la tendance croît lorsque l'oxydabilité décroît. La teneur en azote est un bon indicateur qualitatif de la matière organique.

VI/7 Interprétation d'un pic de simazine et du COP en Mai 2002

On observe au mois de mai 2002 pour des débits relativement faible du cours d'eau notamment un pic de simazine ainsi qu'un écoulement accru d'autres d'herbicides et une augmentation concomitante du COP (Figure V-7).

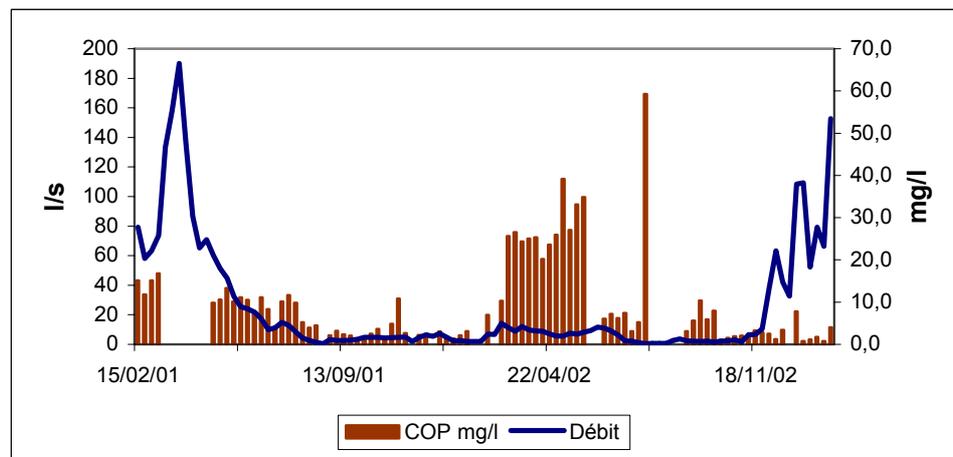
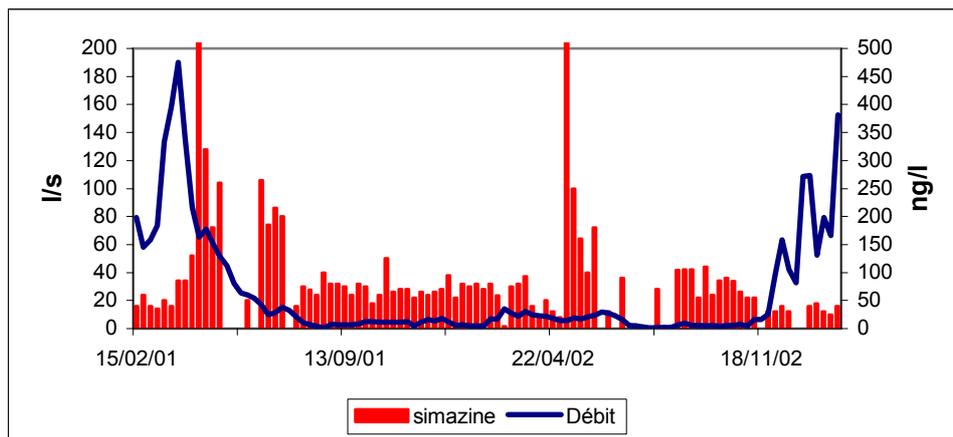


Figure V-7: Variation des concentrations en simazine ($\mu\text{g/L}$), en COP, (mg/L) et du débit (l/s)

La médiane des valeurs du COD reste pendant la période printanière et estivale inférieure à $0,5\text{mg/l}$ (25/03/2002 au 23/09/2002) et ne semble pas affectée par le régime de quasi-sècheresse que connaît la régions.

Si l'on détaille le mois de mai 2002 (Figure V-8) on trouve une concentration moyenne en simazine de $2\mu\text{g/l}$ sans que l'on puisse enregistrer une élévation de débit significative dans la semaine du 29/04 au 05/05. En revanche pour la semaine suivante, où l'on note une élévation du débit de 5l/s à 14l/s la concentration moyenne est de $0,25\mu\text{g/l}$. Peu ou pas de simazine n'a été détecté auparavant. L'enquête de terrain indique que mi-mars de la simazine a été épandue en faible quantité (de l'ordre de 4kg) et c'est le seul apport qui ait été déclaré au titre de l'année.

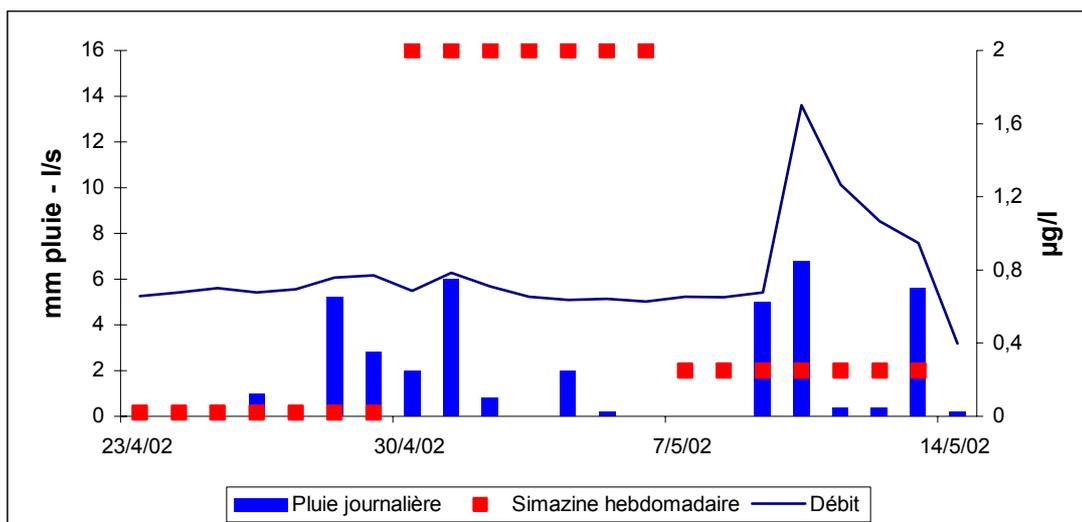


Figure V-8: Concentration en simazine suite à des épisodes pluvieux

Il est fort probable que les concentrations élevées mesurées sont en grandes parties dues au lessivage de surfaces imperméables ou accidentel (rinçage de cuve, désherbage des berges...) sans ignorer un apport diffus vraisemblablement minime eu égard à la quantité épandue.

Cette période est d'ailleurs caractérisée par une augmentation de la charge en MES (max. 506mg/l) et du COP (max. 39mg/l) et une stabilité des valeurs du COD (4mg/l) proche de la médiane pour la période 2001-2003. La variabilité de la teneur en carbone organique des MES, et surtout de l'oxydabilité du carbone organique total indique des suspensions riches en matière organique d'origine terrestre détritique faiblement oxydable et/ou une production fluviale allochtone.

VI 8 Conclusions

Ces résultats rassemblent les premières mesures directes du COP et du COD à l'exutoire du bassin versant expérimental du Ruiné pour la période 2001-2004. Le COP peut varier dans de larges proportions dans les eaux du bassin selon des influences saisonnières (influence forte de la production primaire endogène en étiage et grosse instationnarité liée aux crues)

Les proportions de carbone organique colloïdal, évaluées sur deux échantillons filtrés à 0,7µm et prélevés au cours d'un étiage et d'une crue, sont équivalentes et voisines de 35%. Un échantillonnage des débuts de crue doit être envisagé.

Les corrélations entre les concentrations en COT et l'oxydabilité (l'indice de permanganate) montre une nette différence de la composition de la matière organique en périodes hivernales et estivales ainsi qu'au cours des crues.

L'avancement de notre proposition de recherche sur les facteurs biogéochimiques liés à la matière organique peut se résumer en trois points : 1) premières données des variations temporelles des concentrations du carbone organique dissous et particulaire 2) variation saisonnière de la composition chimique de la matière organique endogène et exogène. 3) concomitance des apports de matière organique et des transferts de pesticides sans cependant que les données acquises lors de la réalisation du programme ne permettent de démontrer de liaison fonctionnelle (de type adsorption-véhiculation) entre les 2 types de flux, sur la gamme de molécules rencontrées et dosées sur ce bassin versant.

Il est difficile de conclure pour l'instant, en l'état de nos données sur le poids réel du facteur géochimique lié à la matière organique sur la dynamique des herbicides des sols au cours d'eau. Toutefois, on relève des événements illustrant que le transfert des herbicides (principalement la simazine et le diuron) en période d'étiage (semaine du 06/05/2002 au 13/05/2002 par exemple) coïncide avec des augmentations sensibles des teneurs en MES et en carbone organique qui pourraient alors voir leur rôle dans l'adsorption de ces composés considérablement accru.

V/ 9 Perspectives

La méthodologie du suivi global de la matière organique (COP, COD, NOT, oxydabilité) devrait être poursuivie et les hypothèses des interprétations qui sont avancées validées par la pyrolyse Rock-Eval et la pyrolyse-GC-MS. D'une part l'indice d'hydrogène obtenu par pyrolyse Rock-Eval : lorsqu'on construit le diagramme Index d'hydrogène en fonction des températures maximales de l'émission des pics, on distingue très facilement le matériel « ligno-cellulosique » (température <300°) et le matériel algaire (entre 750° et 900°) (Espitalà et al 1985a, 1985b, 1986). D'autre part l'étude des empreintes obtenues par pyrolyse-chromatographie gazeuse- spectrométrie de masse où l'attribution des fragments observés (environ 160) permet de reconstituer assez précisément la composition initiale de la matière organique et des divers biopolymères qui la composent. Il est

clair que l'étude détaillée des pyrogrammes et l'identification de chaque fragment afin de lui attribuer un type de biopolymère source est un travail trop long qui ne se justifie pas ici. Mais il existe des méthodes d'interprétation simplifiées, basées sur un calcul prenant en compte uniquement les principaux fragments qui permettraient de reconnaître rapidement les variations saisonnières de la composition de la matière organique particulaire (Bruchet et al 1990).

Enfin des simulations de l'adsorption de la simazine, du diuron, de l'acétochlore, du glyphosate et de la trifluraline pourraient être envisagées sur des échantillons d'eau brute par des approches incluant une pratique de dopage, après repérage des modifications de la composition de la matière organique d'eaux brutes naturelles provenant du bassin versant. Les référentiels acquis sur les variations saisonnières et événementielles de la matière organique des eaux du Ruiné lors du programme Transpest 16 constitue une base permettant de mieux caler les protocoles expérimentaux et la sélection des types d'épisodes naturels pour les travaux futurs.

V/ 10 Bibliographie

Bruchet A., Rousseau C. et Malleval J. (1990) Pyrolysis-GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics. J. AWWA, 82 : 66-74.

Buffle J., Wilkinson K.J., Stoll S., Filella M. and Zhang J. (1998) A Generalized description of Aquatic colloid interactions: The three-colloidal component approach, vol. 32 : 2887-2899

Dai M. H., (1995) Rôle des colloïdes dans le transfert du carbone organique et des éléments métalliques associés en milieu estuarien et côtier, thèse de doctorat, 295pp., Université Pierre et Marie Curie.

Espitalié J., Deroo G. et Marquis F. (1985) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première partie. Rev. Inst. Franc. Pétrole, 40 : 563-579.

Espitalié J., Deroo G. et Marquis F. (1985) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième partie. Rev. Inst. Franc. Pétrole, 40 : 755-784.

Espitalié J., Deroo G. et Marquis F. (1986) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisième partie. Rev. Inst. Franc. Pétrole, 41 : 73-89.

Irace S., (1998) Comportement des triazines et des phénylurées dans les eaux de surface : Etude des interactions herbicides-colloïdes, thèse de doctorat, 213pp, Université Pierre et Marie Curie.

Martin J.-M. and Dai M.-H. (1995) Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy). *Limnol Oceanogr.* 40(1) : 119-131.

Means J.C., Wijayarathne R.D., Boynton W.R. (1983) Fate and transport of selected herbicides in an estuarine environment. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40, Supp. 2 : 337-345.

Means J.C. and Wijayarathne R.D. (1984) Chemical characterization of estuarine colloidal organic matter: implications for adsorptive processes. *Bulletin of Marine Science*, 35(3) : 449-461.

Means J.C. and Wijayarathne R.D. (1989) Sorption of benzidine, toluidine and azobenzene on organanic colloidal organic matter. *Adv. Chem. Ser.*, vol.219 : 209-222.

Stumm W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface*; Wiley-Interscience: New York.

Stumm W. and Morgan J.J. (1996) *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed; Wiley New York.

Weber J.B., (1970) Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. *Residue Reviews*, vol32, 93-130.

VI/ LA CLIMATOLOGIE : TYPOLOGIE DES PLUIES

VI/ 1 Introduction

Le facteur aléatoire et naturel déclenchant la contamination des hydrosystèmes par les produits phytosanitaires est la pluviométrie. Tous les événements pluvieux ne produisent pas les mêmes effets. Il convient donc de les classer en fonction de leur comparabilité sur le plan de la pluviométrie, de l'état de remplissage des réservoirs du sol, de leur positionnement par rapport aux épandages (typologie des événements pluvieux). Dans le cas de la mise en place de dispositifs correctifs, ce classement permettra de mesurer leur impact par référence à la situation antérieure pour un événement hydrologique donné.

Notre démarche s'est organisée au travers de deux approches différentes :

- étude des chemins de l'eau et bilans de réservoirs pour aboutir à un modèle hydrologique fonctionnant sur le Ruiné,
- traitement statistique des épisodes pluvieux pour les classer en termes d'inter-comparabilité.

Pour modéliser les débits d'eau à l'exutoire du bassin versant en liaison plus ou moins directe avec la pluie, nous avons choisi de construire un modèle global conceptuel à réservoirs. Ce type de modèle a l'avantage de donner une représentation physique simplifiée du bassin versant, basée sur les chemins possibles de l'eau de la surface du sol au cours d'eau et sur l'état hydrique des réservoirs du sol. Il n'a pas pour objectif de rendre compte de façon précise de la réalité des processus élémentaires mis en jeu dans les transferts d'eau.

VI/ 2 Les données du modèle

On admettra que le bilan hydrologique d'un bassin versant est composé de 3 termes :

- les entrées : on ne considère que la pluie (pas la neige).
- les sorties : évaporation, évapotranspiration, pertes souterraines.
- les stocks : surface, zone aérée, nappes souterraines et cours d'eau.

La Figure VI-1 fournit une bonne représentation de l'imbrication des divers termes entre eux, bien qu'elle ne représente que les principaux termes et mouvements d'eau.

Les variations de stocks dépendent de critères intrinsèques au système :

- la rétention d'eau dans la zone aérée est mesurée par le taux d'humidité du sol,
- celle dans les nappes phréatiques dépend de la profondeur de la nappe,
- les écoulements vers le cours d'eau sont fonction du niveau d'eau dans le sol.

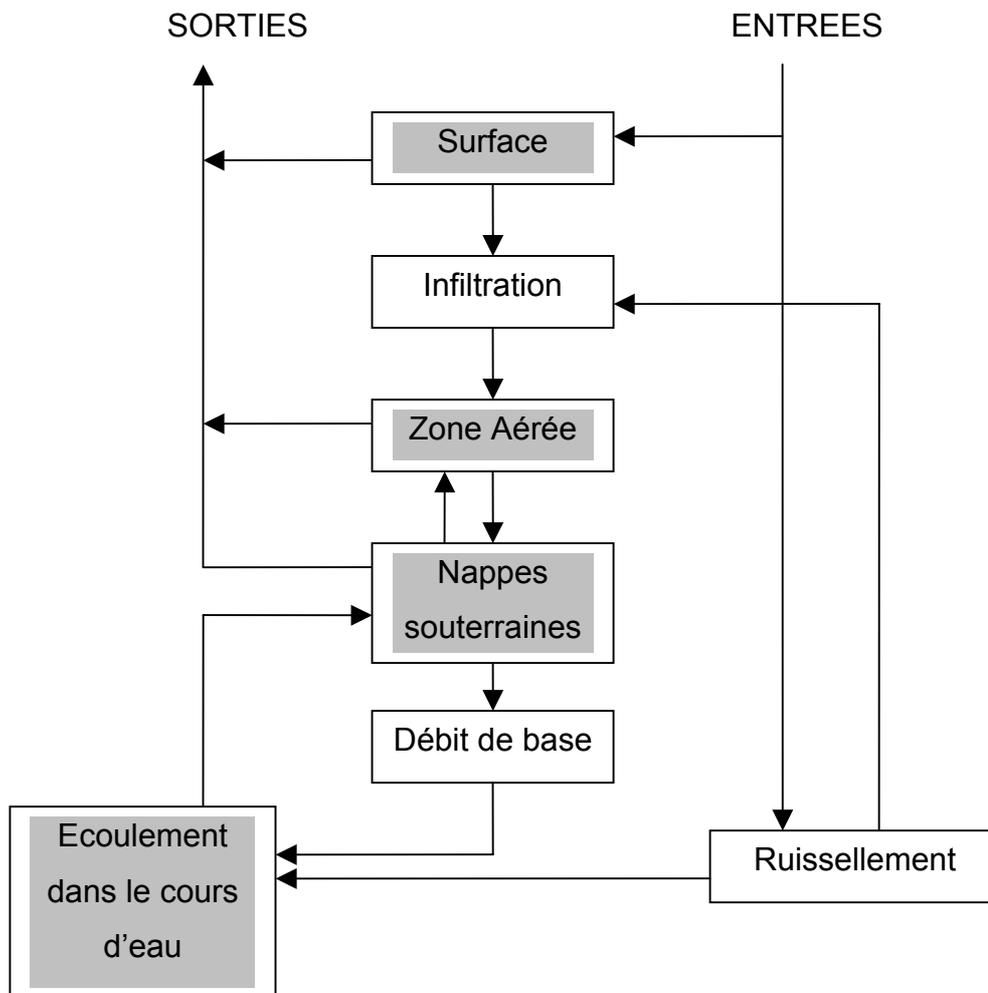


Figure VI-1 : Fonctionnement hydrologique d'un bassin versant.

En grisé les stocks potentiels d'eau. En blanc, les mécanismes de transfert d'eau.

Le sol se comporte comme un réservoir qui se remplit et se vide dans d'autres réservoirs. Sa surface accumule de l'eau avant de se vider plus en profondeur puis dans les nappes et le cours d'eau. Cette chaîne de mécanismes est très liée aux caractéristiques structurales du sol et à la pluviométrie.

VI/ 2.1 Genèse des débits

Les débits sont générés le plus souvent par plusieurs processus superficiels et souterrains, simultanément ou successivement, dans des combinaisons très variables dans le temps et dans l'espace. De nombreux facteurs interviennent dans la genèse des débits :

VI/ 2.1.1 Précipitations et évapotranspiration

L'apport d'eau à un bassin est essentiellement constitué par les précipitations. La pluviométrie doit être considérée sous plusieurs aspects, à la fois dans son intensité et dans sa distribution dans le temps. La réponse du bassin à un événement pluvieux donné dépend du volume total de l'apport, de son intensité variable dans sa durée mais aussi de son positionnement par rapport à d'autres événements pluvieux

L'évapotranspiration, prélèvement direct par la couverture végétale et vers l'atmosphère d'une partie importante des précipitations diminue à plus ou moins long terme le volume drainé via les sols et les nappes, et favorise l'épuisement des réserves du bassin.

La Figure VI-2 schématise ces deux phénomènes.

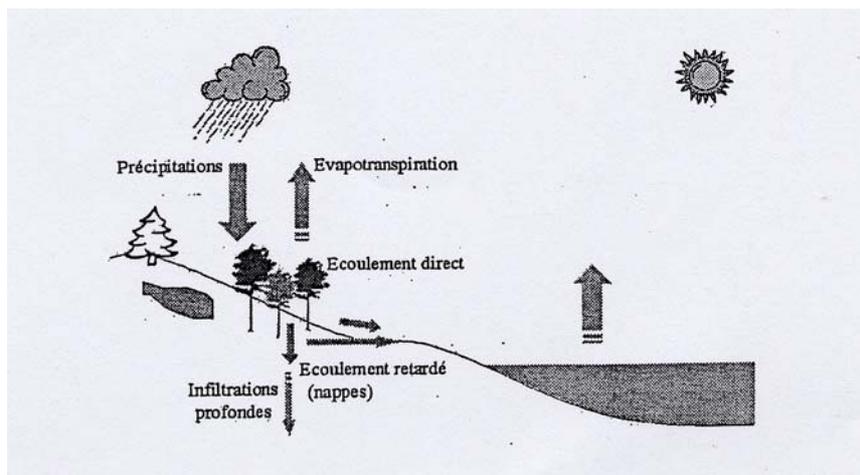


Figure VI-2 : Précipitations et évapotranspiration intervenants dans la formation des débits.

VI/ 2.1.2 Propriétés hydriques du milieu et variabilité spatio-temporelle du bassin

À un même apport d'eau et d'énergie ne correspond pas forcément la même réponse en débit. Celle-ci est largement conditionnée par l'état hydrique et hydrologique initial du bassin, ensuite influencé par les intensités, durées, fréquences et séquences des épisodes pluvieux (terme de source) ainsi que par la demande climatique (évapo-transpiration, terme de puits), qui conditionnent le bilan hydrique des réservoirs du sol. Sur sol sec se forme une croûte plus ou moins imperméable et hydrofuge, de telle sorte que le partage des eaux de pluie au niveau de la surface est, de façon transitoire et jusqu'à humectation de l'horizon A0, plus favorable au ruissellement qu'à l'infiltration, ceci selon l'intensité de la pluie. Les types de végétation (densité, morphologie, indice foliaire) et de sols (rugosité de surface, structure et texture), leur organisation spatiale dans le bassin, constituent ainsi des facteurs importants à caractériser.

VI/ 2.2 Constitution des bases de données

Les données collectées depuis 1991 ont été rassemblées dans une base de données réalisée sous SAS

Il s'est agit, dans un premier temps, de définir le pas de temps de travail. Pour que la modélisation puisse reproduire les phénomènes naturels, le pas de temps doit être inférieur au temps de réaction du bassin. Aussi, des études précédentes ont démontré que dans le cas de précipitations ayant un effet sensible sur le débit du ruisseau, il fallait en moyenne 6 heures entre le début de la pluie et la réaction du cours d'eau.

Les données de débit enregistrées en continu sont donc moyennées et celles de pluie sommées afin d'obtenir une valeur par heure.

Les données disponibles d'ETP en valeurs journalières fournies par la station de Château-Bernard à proximité de Cognac proches de la zone d'étude elles peuvent donc être utilisées ici. Elles ont été découpées en tranche horaire et réparties sur les heures de jour et quand il n'y a pas eu de pluie décelée partant du principe qu'il y a peu d'évapotranspiration la nuit et pas lorsqu'il pleut.

VI/ 2.3 Analyse descriptive des données

VI/ 2.3.1 Analyse univariée des données d'hydrologie

VI/ 2.3.1.1 *La variable débit*

La variable débit présente quelques données manquantes (5214 sur 76 800), réparties de façon hétérogène : près de la moitié des données manquantes (48.81%) sont affectées à l'année 1995 et 1% aux années 1997 et 1999 réunies. Leur origine est multiple. L'acquisition des données de débit se fait par une centrale unique ce qui génère une dépendance au matériel. Ainsi l'absence de blocs de données : exemple du 7 juillet au 15 juillet 93 soit 196 heures manquantes, janvier et février 95 (263 heures), novembre 95 (365 heures), février 96 (143 heures), juin 96 (171 heures) ...

Le débit du cours d'eau peut prendre des valeurs très diverses selon la saison. Des périodes d'étiage peuvent être observées en été (août 93,97,98 et 2001 ; juillet et août 96 ; septembre 99 et 2000) alors que des débits dépassant 500 litres par seconde peuvent être atteints en février 95 et 96, décembre 99 et novembre 2000. Les mois de février et avril 94 ont atteint des records avec des valeurs de débit supérieures à 600 l/s.

Il est intéressant pour la variable débit de tracer la série chronologique (Figure VI-3).

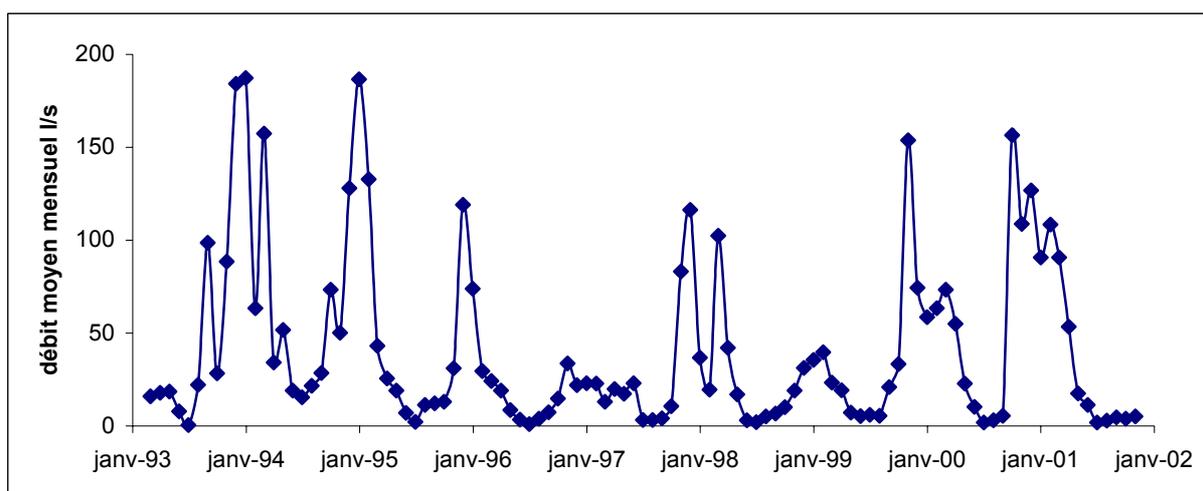


Figure VI-3 : Evolution au cours du temps du débit mensuel.

Cette représentation graphique met clairement en évidence une tendance annuelle du débit du cours d'eau, malgré des valeurs particulièrement basses pour les hivers 96-97 et 98-99 et une forte variabilité en 1994 (Figure VI-4).

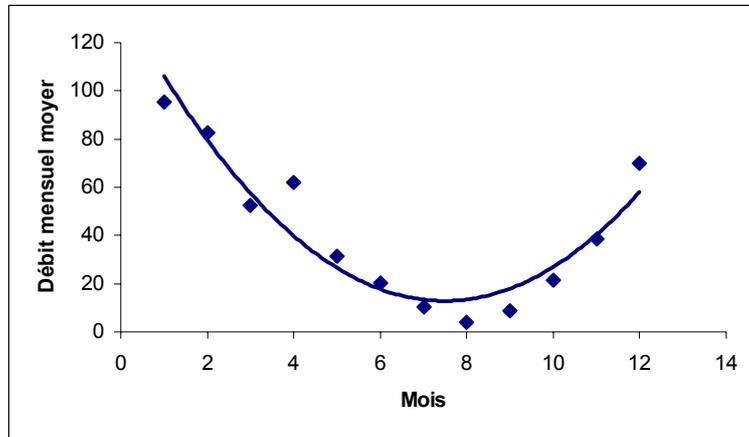


Figure VI-4: Régression polynomiale du débit mensuel moyen.

La tendance de la courbe s'ajuste bien sur les valeurs moyennes ($R^2 = 0.90$). Cependant il faut noter que chaque moyenne mensuelle est obtenue à partir de peu de points. En effet dans un premier, les 12 valeurs mensuelles sont calculées pour chaque année en sommant les données de pluviométrie ($n = 648$ à 744 selon les mois) puis moyennées par mois ($n = 8$ ou 9 selon les années).

VI/2.3.1.2

Variable pluie

Sur les 76 800 heures étudiées, 8254 heures présentent des enregistrements de pluviométrie différents de zéro soit 11 % des heures étudiées. La hauteur de pluie horaire peut aller de 0.2 mm dans 36 % des heures de pluie à 26 mm (orage du 24 juin 1994, 45 mm en 3 heures). Cependant les hauteurs de pluie dépassant 3 mm par heure sont rares (6%) (Figure VI-5).

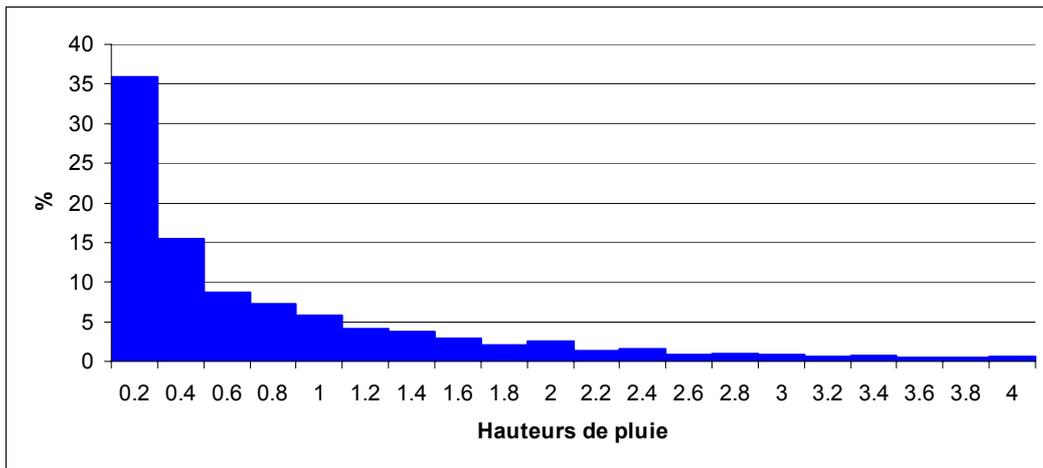


Figure VI-5: Caractéristiques de la distribution des hauteurs de pluie.

Bien que la majorité des hauteurs de pluie soient de 0.2 mm par heure, il est difficile de qualifier une telle averse comme telle. D'autant plus que l'heure affectée aux pluies est celle du basculement de l'auget, or son remplissage a pu s'effectuer en plus d'une heure.

| | Moyenne | Ecart type | max. | min. |
|---------|---------|------------|-------|------|
| janvier | 95.3 | 60.1 | 175.9 | 13.4 |
| février | 74.5 | 35.7 | 117.8 | 13.2 |
| mars | 53.1 | 51.3 | 164.2 | 1.8 |
| avril | 95.8 | 56.9 | 180.6 | 14.2 |
| mai | 70.4 | 37.0 | 136 | 9 |
| juin | 65.8 | 45.5 | 130.6 | 7.6 |
| juillet | 54.8 | 23.9 | 105.8 | 25.6 |
| août | 47.0 | 27.3 | 85 | 16.6 |
| Sept. | 91.6 | 62.6 | 176 | 20.4 |
| oct. | 89.9 | 31.7 | 150.8 | 35.6 |
| nov. | 98.7 | 64.4 | 242 | 36.8 |
| déc. | 107.5 | 50.4 | 189.2 | 51.6 |

Tableau VI-I : Statistiques des hauteurs de pluies mensuelles.

En effet, cette hauteur de pluie peut être due à une condensation d'humidité, rosée matinale auquel cas l'humidité de l'air se condense pendant un long moment jusqu'à provoquer un basculement d'auget. Toutefois, cette faible hauteur de pluie est retrouvée de façon équiprobable quelle que soit l'heure la journée. La répartition annuelle des pluies peut être très variables comme le montre le Tableau VI-I. L'année 1994 explique une grande partie de la variabilité dans les résultats : en effet, les valeurs maximales de janvier, février et avril, ainsi que la valeur minimale de mars sont de l'année citée.

VI/ 2.3.2 Variable ETP (évapotranspiration potentielle)

Les plantes consomment des quantités d'eau supérieures à celles qu'elles fixent dans leurs tissus; elles sont en permanence traversées par des flux d'eau dont la majeure partie est redistribuée dans l'atmosphère. Cette notion de consommation potentielle en eau, par Penman en 1948, est exprimée, comme les précipitations, en hauteur d'eau (mm) elle représente l'ensemble de l'eau perdue par la plante (transpiration) et le sol (évaporation).

La variable ETP quotidienne suit une distribution sinusoïdale. Ceci est très fortement lié à son expression puisqu'elle est calculée à partir de la durée d'ensoleillement, de la température, de l'humidité de l'air. Pour les mêmes raisons, la tendance générale de l'ETP mensuelle s'ajuste de façon très satisfaisante ($R^2=0.86$) par un polynôme de degré 2, elle est maximale en été (Figure VI-6).

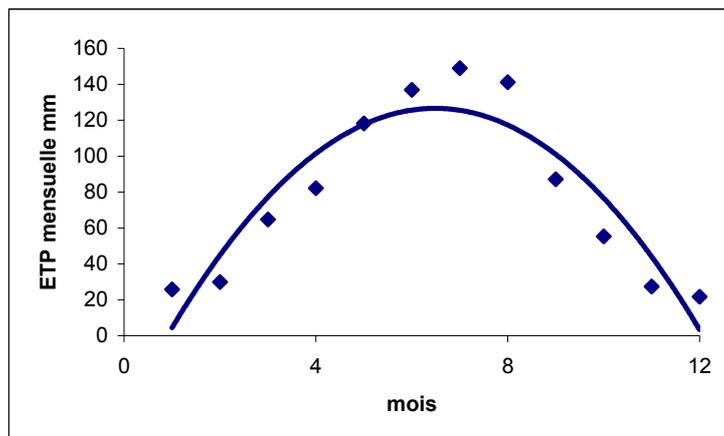


Figure VI-6: Tendance de l'ETP mensuelle moyenne.

VI/ 2.4 Analyse bivariée des données d'hydrologie

Le débit du cours d'eau et la hauteur de pluie sont naturellement liés, cependant cette relation n'est pas simple et de nombreux facteurs interviennent : intensité de pluie, humidité du sol ... La Figure VI-7 donne un exemple de cette relation complexe

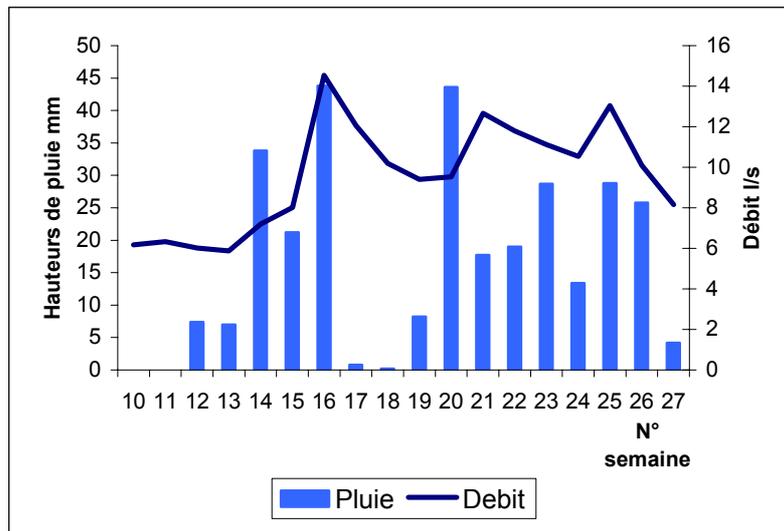


Figure VI-7 : Illustration de la relation pluie / débit .

Un ou plusieurs épisodes peuvent déclencher une crue du ruisseau. A une même hauteur de pluie ne correspond pas la même réponse du cours d'eau. La relation pluie débit est un phénomène très complexe.

Il est intéressant d'étudier les corrélations linéaires entre les différentes variables à différents pas de temps (Tableau VI-II). En effet, à priori on sait que le débit du ruisseau se forme à partir d'une accumulation de pluies et après écoulement des précipitations sur les versants du bassin.

A l'heure

| | Débit | Pluie | ETP |
|-------|-------|-------|-------|
| Débit | 1 | 0.07 | -0.18 |
| Pluie | | 1 | -0.14 |
| ETP | | | 1 |

Au mois

| | Débit | Pluie | ETP |
|-------|-------|-------|-------|
| Débit | 1 | 0.55 | -0.49 |
| Pluie | | 1 | -0.35 |
| ETP | | | 1 |

Tableau VI-II : Corrélations des variables d'hydrologie.

Les corrélations à l'heure sont nulles la réaction du ruisseau n'étant pas instantanée. Les corrélations des données décalées dans le temps : débit à l'instant t avec pluie à l'instant $t-1$; débit à l'instant t et pluie à l'instant $t-2$... donnent une relation dont la plus forte est obtenue avec un décalage de 6 heures pour un coefficient de seulement 0,17 (Figure VI-8). Ce résultat n'est pas surprenant car une crue est déclenchée par une succession de pluie hormis celle des orages.

Aussi, la corrélation est-elle beaucoup plus significative à l'échelle du mois. Le cumul des pluies mensuelles est corrélé (55%) au débit moyen mensuel.

Ces deux résultats justifient le choix d'un modèle à réservoir, ce qui permet de reproduire le stockage d'eau de pluie dans le sol avant qu'il ne rejoigne le cours d'eau.

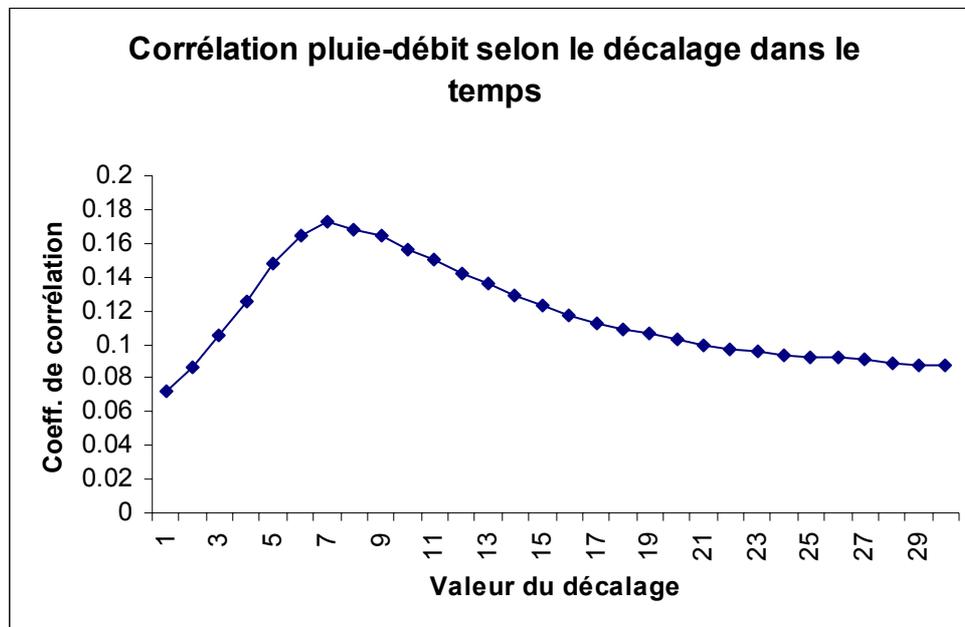


Figure VI-8: Corrélation pluie débit en fonction du décalage dans le temps

VI/ 3 Modélisation pluie-débit

Le réseau hydrologique garde en mémoire l'histoire hydrologique du site : les débits ne dépendent pas seulement des pluies précédant de quelques heures, mais aussi des événements antérieurs plus anciens (quelques jours ou quelques semaines) comme on a pu le voir plus haut.

Pour modéliser les débits d'eau provenant plus ou moins directement de la pluie, nous avons mis au point un modèle global conceptuel. Ce type de modèle a l'avantage de donner une représentation physique simplifiée du bassin versant. Il n'a pas pour objectif de cerner très précisément la réalité des processus élémentaires mis en jeu dans les transferts d'eau mais de s'en approcher afin de pouvoir étudier les transferts de pesticides.

VI/ 3.1 Structure du modèle

Le modèle prend en compte l'eau des précipitations, la partie qui ruisselle à la surface du sol, l'eau de surface qui s'évapore, l'eau qui a traversé la partie superficielle du terrain. Après avoir tenté différentes structures de modèle, la plus simple et qui reproduit au mieux les débits du cours d'eau est la suivante (Figure VI-9):

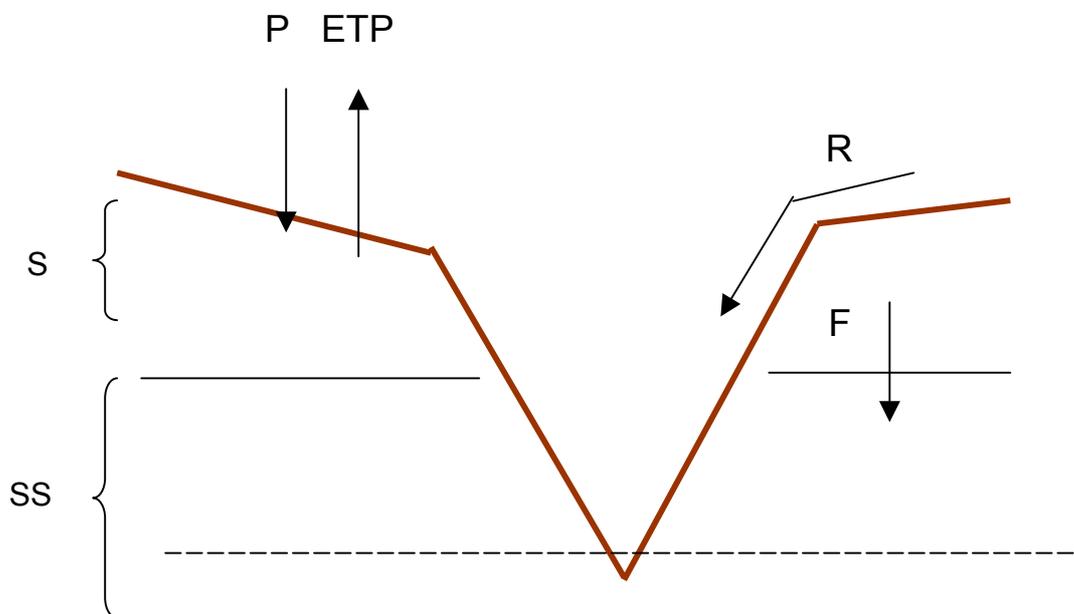


Figure VI-9: Schématisation du bassin versant.

où *P* : les précipitations, *S* : le sol, *SS* : le sous-sol, *R* : le ruissellement, *F* : l'infiltration, le niveau d'eau dans le réservoir sous-sol

Remarque : le débit de base du Ruiné est considéré comme proportionnel au niveau de remplissage du réservoir du sous-sol.

La conception de la formation des débits repose sur un partage de la pluie au niveau de la surface du sol. Une partie des eaux de pluie rejoint le cours d'eau par ruissellement (R), une autre partie après infiltration (F) du sol vers le sous-sol.

Il s'agit d'un modèle à 2 réservoirs :

- le premier 'réservoir' noté S (sol). D'un point de vue physique, ce réservoir correspond à la partie supérieure du sol, couche aérée, qui stocke les précipitations. L'eau est aussi déstockée de S par évapotranspiration, et attirée vers le bas sous l'effet de la pesanteur, ce qui constitue le terme d'infiltration. Le terme de ruissellement comprend le débordement du réservoir S et l'eau qui n'a pas pu entrer dans ledit réservoir .
- la partie inférieure notée SS (sous-sol) se remplit par le phénomène d'infiltration et correspond d'un point de vue physique à la nappe phréatique. Le débit du cours d'eau est en relation direct avec le niveau d'eau dans le sous-sol. Une partie de l'eau s'infiltré plus en profondeur : vidange de SS. Cette fraction perdue pour le système sera tout de même considérée dans la modélisation.

Le terme d'infiltration (F) correspond à la perméabilité ou infiltrabilité du sol. Il est variable selon son humidité. La pluie qui tombe à la surface du sol commence à humidifier la partie supérieure du sol. Si l'humidification du sol continue, l'eau s'infiltré: ce phénomène est très lent. Ainsi, l'infiltrabilité du sol est fonction de son humidité et minimale en sol sec.

Le ruissellement superficiel survient lors d'un événement pluvieux à partir du moment où l'intensité des précipitations dépasse la capacité d'infiltration du sol. Le terme R prend en compte le ruissellement.

Divers mécanismes entrent en jeu :

- Le 'débordement' du réservoir S : d'un point de vue physique, le réservoir S correspond à la RFU (réserve facilement utilisable) du sol, il s'agit de la quantité maximale d'eau facilement disponible à la plante et qui est susceptible de retourner à l'atmosphère. Cette grandeur agronomique est estimée à partir de la composition du sol, la profondeur de la nappe ... Elle est

estimée à priori entre 60 et 100 mm. Si le sol est gorgé d'eau, on peut alors observer un ruissellement : la pluie est supérieure à la vidange de S.

- Le ruissellement par dépassement de l'infiltrabilité. Ceci intervient le plus souvent dans le cas où le sol est trop sec, l'infiltrabilité est alors très faible (phénomène de croûte de battance).

La version 8.2 du logiciel SAS a été utilisée tant pour construire les bases de données que pour la modélisation.

Dans un premier temps, les valeurs de débit absentes sont remplacées par la dernière valeur rencontrée. En effet, pour optimiser l'information disponible, on considère que le débit est resté constant durant les pas de temps où la mesure n'a pas été prise. Le risque d'introduire des erreurs grandit avec la taille du bloc de données manquantes.

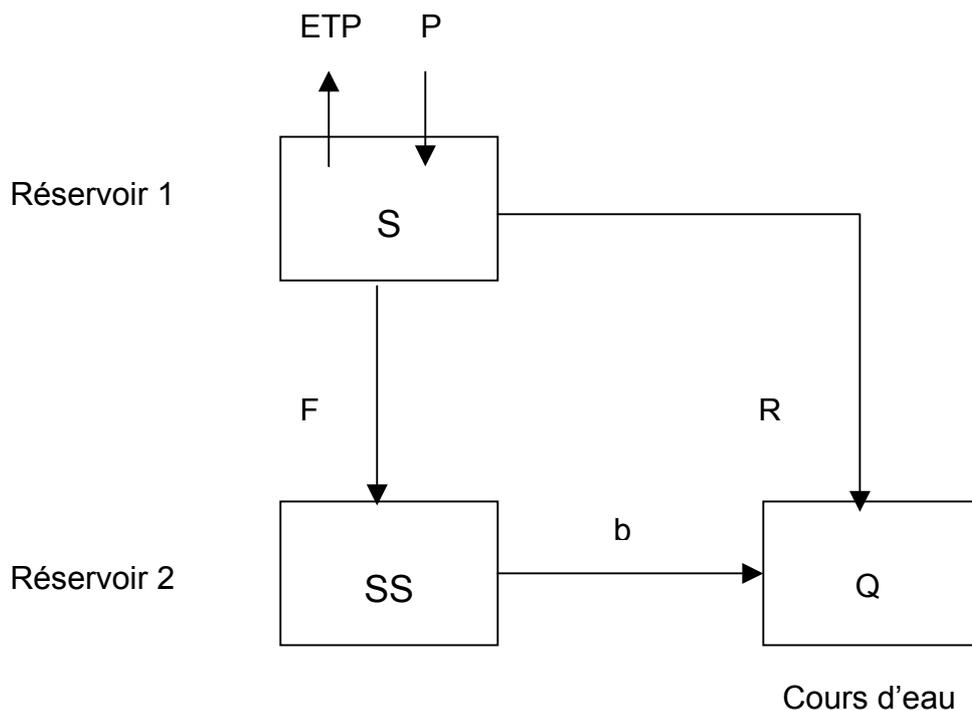


Figure VI-10: Structure du modèle hydrologique

(avec P : les précipitations, S : le sol, SS : le sous-sol, R : le ruissellement, F : l'infiltration, Q : le débit, b : coefficient de transformation de hauteur d'eau dans SS)

Dans un second temps, le module SAS/ETS permet l'étude et la modélisation de séries chronologiques. La modélisation à proprement parler a été réalisée via la

procédure "Proc model" qui permet de traiter des systèmes d'équations et les relations non linéaires.

D'un point de vue schématique, le modèle peut se représenter comme montré Figure VI-10: Structure du modèle hydrologique ci dessus.

Les hauteurs d'eau dans les réservoirs et la taille de S ne sont a priori pas connues à l'instant initial mais sont nécessaires au démarrage du modèle. Elles sont fixées grâce aux connaissances à priori et sur le critère du R².

Le réservoir SS est considéré de taille illimitée.

Le réservoir S est de taille Sm, constante.

A chaque pas de temps, le niveau d'eau dans les réservoirs S et SS est recalculé ainsi que le débit du cours d'eau, le ruissellement et l'infiltration.

Le système d'équations géré par ce modèle est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{S}_t = \max(\min(\mathbf{S}_{t-1} + \mathbf{P}_t - \mathbf{ETP}_t, \mathbf{S}_m), 0) \\ \mathbf{F}_t = \mathbf{P}_t \times (\mathbf{S}_{t-1} / \mathbf{S}_m)^{0.5} \\ \mathbf{SS}_t = \mathbf{a} \times \mathbf{SS}_{t-1} + \mathbf{F}_t \\ \mathbf{R}_t = \max(0, \mathbf{S}_{w_t} - \mathbf{S}_m) + \mathbf{P}_t \times (1 - \mathbf{S}_{t-1} / \mathbf{S}_m)^{0.5} \\ \mathbf{Q}_t = \mathbf{b} \times \mathbf{SS}_{t-1} + \mathbf{PDL}(t) \end{array} \right.$$

où :

F : l'infiltration pendant le pas de temps. **P** : la hauteur de pluie en mm pendant le pas de temps. **Sm** : la taille du réservoir S. **S** : le niveau d'eau dans le réservoir S en fin du pas de temps ($S \leq S_m$). **Sw** : le niveau d'eau dans le réservoir S en fin du pas de temps (intermédiaire de calcul, en cas de débordement de S on peut avoir $S_w > S_m$). **R** : le ruissellement pendant le pas de temps. **SS** : le niveau d'eau dans le réservoir SS en fin du pas de temps. **a** et **b** : les paramètres du modèle ajustés par proc model.

Dans un premier temps, le niveau d'eau dans S est calculé à partir de l'eau déjà présente dans le sol, de l'apport par les précipitations et des pertes estimées par l'ETP. De ce niveau dépend l'infiltration potentielle. L'expression du terme d'infiltration F est tel qu'il est nul quand le sol est sec c'est à dire pour $S = 0$. Puis augmente proportionnellement à la racine carrée du taux d'humidité du sol (S_t / S_m).

Le niveau du sous-sol peut alors être calculé à partir de la quantité d'eau déjà présente dans la nappe, de l'apport par infiltration et du terme de vidange proportionnel.

Enfin, le terme de ruissellement, constitué du débordement de S ($\max(0, S_w - S_m)$) qui intervient au-delà du niveau S_m ainsi que de la pluie non infiltrée : $P_t \times (1 - S_{t-1} / S_m)^{0.5}$. Ce dernier terme permet d'avoir un ruissellement maximal en sol sec ($S_t = 0$).

Le paramètre a permet de prendre en compte l'eau qui s'écoule hors de la nappe phréatique, sort du système. Le paramètre est calé par le logiciel SAS.

Le paramètre b peut être considéré comme un coefficient de changement d'unité. En effet, il s'agit de convertir la hauteur d'eau dans le sous-sol en débit. Il s'agit du second paramètre du système.

Le débit est fonction de la quantité d'eau qui ruisselle (R) ainsi que du niveau du réservoir sous-sol (SS). L'expression $\ln(R \times SS + 1)$ permet d'introduire l'interaction de ces 2 composantes sur la crue avec un effet du ruissellement d'autant plus marqué que SS est haut. L'eau de ruissellement s'écoule lentement sur les versants du bassin, a priori on sait que la totalité de l'eau d'une averse met 6 heures à gagner le ruisseau. Le débit est donc alimenté de ruissellement de plusieurs pas de temps antérieurs. Une macro préexistante dans SAS %pdl (polynomial distributed lags) a été utilisée pour gérer ce type de décalage dans le temps. Elle permet de distribuer l'effet du ruissellement dans le temps.

La fonction %pdl(rpdl, n, d, r=both) permet d'introduire les n valeurs de ruissellement antérieures dans un polynôme de degré d .

$$r = \text{both} \Rightarrow b_{-1} = 0 \text{ et } b_{n+1} = 0$$

$$\text{PDL}(t) = b_1 \times \ln(R_{t-3} \times SS_{t-3} + 1) + b_2 \times \ln(R_{t-4} \times SS_{t-4} + 1) + \dots + b_{10} \times \ln(R_{t-12} \times SS_{t-12} + 1)$$

D'autre part, cette fonction permet de limiter le nombre de paramètres à estimer puisqu'on suppose que tous les coefficients des décalages s'expriment comme des polynômes orthogonaux de degré d :

$$b_i = \sum_{j=0}^d \alpha_j (i)^j$$

Avec $r = \text{both}$ et $d = 2$, les α_j se réduisent à un seul paramètre.

Le nombre n de décalages à introduire dans le modèle a été choisi sur le critère de R^2 , ce dernier semble optimal (Figure VI-11) en considérant les 12 heures précédentes avec 2 heures de latence.

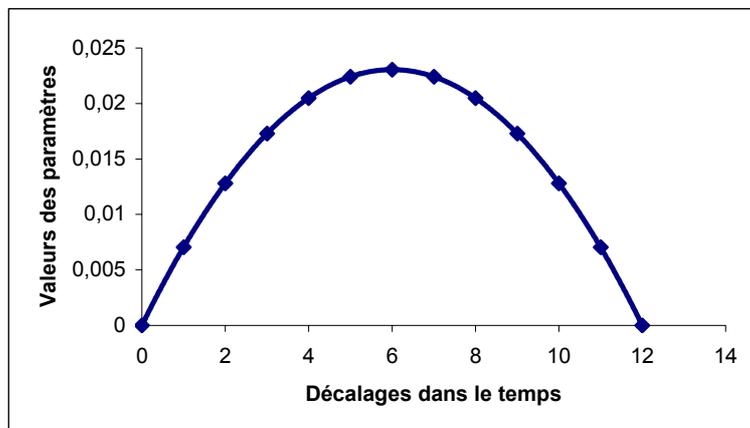


Figure VI-11 : Distribution des paramètres du ruissellement décalé dans le temps.

La modélisation a été réalisée sur la série du logarithme népérien du débit, la variabilité de la série 'brute' étant beaucoup plus élevée (3717.04 pour 1.59636). La série est beaucoup plus variable en périodes de forts débits qu'en périodes de faibles débits. La transformation par le logarithme permet d'obtenir des estimations de débits avec des intervalles de confiance moindres et assure de prédire des débits toujours positifs.

VI/ 3.2 Hypothèses du modèle

Quelques hypothèses ont été posées afin de faciliter la modélisation :

- L'effet de la végétation est négligeable
- L'évapotranspiration a lieu les heures de jour et de non-pluie

- Les paramètres des valeurs de ruissellement, décalées dans le temps, suivent une distribution polynomiale de degré 2.
- Le ruissellement est une fraction de la pluie définie comme une fonction du taux d'humidité du sol.
- Homoscédasticité assurée par la transformation $\ln(\text{débit})$

VI/ 4 Résultats et interprétation

VI/ 4.1 Estimation des paramètres

| The MODEL Procedure | | | | | | | |
|--|----------|----------|---------|--------|----------|----------|----------|
| Nonlinear OLS Summary of Residual Errors | | | | | | | |
| Equation | DF Model | DF Error | SSE | MSE | Root MSE | R-Square | Adj R-Sq |
| logdeb | 3 | 76785 | 26780.9 | 0.3488 | 0.5906 | 0.7816 | 0.7815 |

| Nonlinear OLS Parameter Estimates | | | | | |
|-----------------------------------|----------|----------------|---------|----------------|--|
| Parameter | Estimate | Approx Std Err | t Value | Approx Pr > t | Label |
| a | -0.00056 | 1.36E-6 | -410.12 | <.0001 | |
| b | 0.019428 | 0.000046 | 423.29 | <.0001 | |
| RPDL_2 | -0.00064 | 8.47E-6 | -75.60 | <.0001 | PDL(RPDL, 10, 2) parameter for (L)**2 |

Bien que s'approchant, pour certains de grandeurs physiques mesurables, ces paramètres n'ont pas de signification physique bien déterminée, et n'apportent pas, par eux-mêmes, beaucoup d'informations pour le diagnostic. En revanche, l'utilisation de ces paramètres en simulation, à partir de données de précipitation et d'évapotranspiration potentielle permet de simuler le comportement du bassin de façon convenable puisque le modèle est capable de reproduire les débits avec un R^2 égal à 0,78.

$$SS_t = \exp(a) \times SS_{t-1} + F \Rightarrow SS_t = 0,99 SS_{t-1} + F$$

Il y a donc très peu de pertes vers la nappe.

Le paramètre b permet de convertir une quantité d'eau contenue dans le bassin pendant une heure en un débit d'eau en l/s.

VI/ 4.2 Sensibilité du modèle

Certains résultats obtenus par le modèle sont très proches de ceux escomptés. A priori la RFU (réserve facilement utilisable) du sol qui correspond au réservoir a une taille de 60 à 100 mm, la valeur de 60 mm pour le réservoir S permet d'atteindre le R² le plus élevé.

Le modèle est très sensible à la taille de ce réservoir. En effet, la capacité de rétention d'eau du sol est la clé du modèle, elle influe sur l'infiltrabilité et donc le ruissellement, qui sont les bases de la formation des débits.

Les

Figure VI-12 et Figure VI-13 illustrent les résultats du modèle pour deux périodes de l'année 2001. En règle générale, le débit simulé se cale assez bien sur le débit observé, le modèle réagit correctement d'un point de vue qualitatif : les décalages dans le temps sont corrects, le retour à un débit de base mime bien le comportement du Ruiné. D'un point de vue quantitatif le débit prédit est généralement plus fort que le débit observé pour des débits élevés, à l'opposé en période de faibles débits il a tendance à les sousestimer.

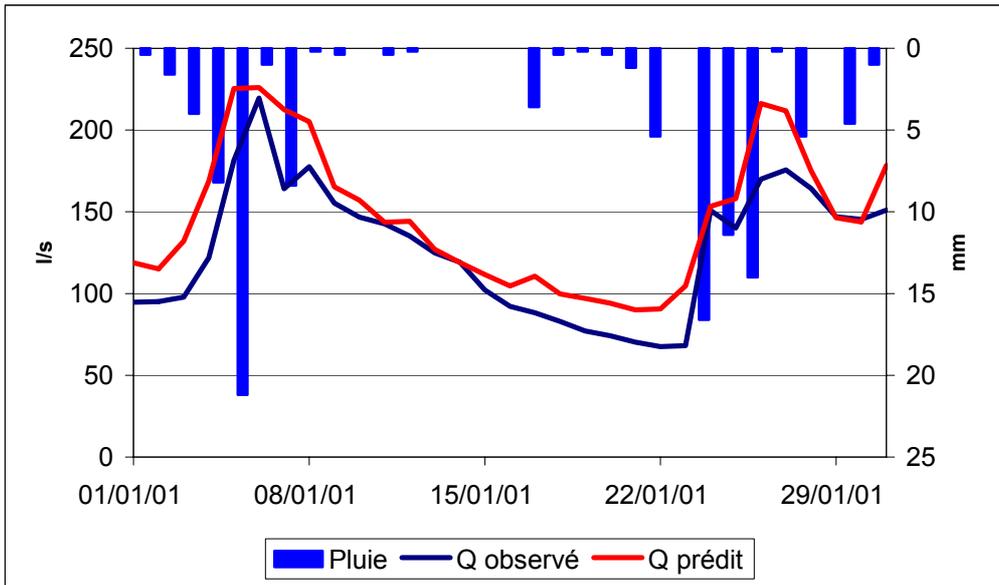


Figure VI-12 : Débits prédits et débits observés 01/2001

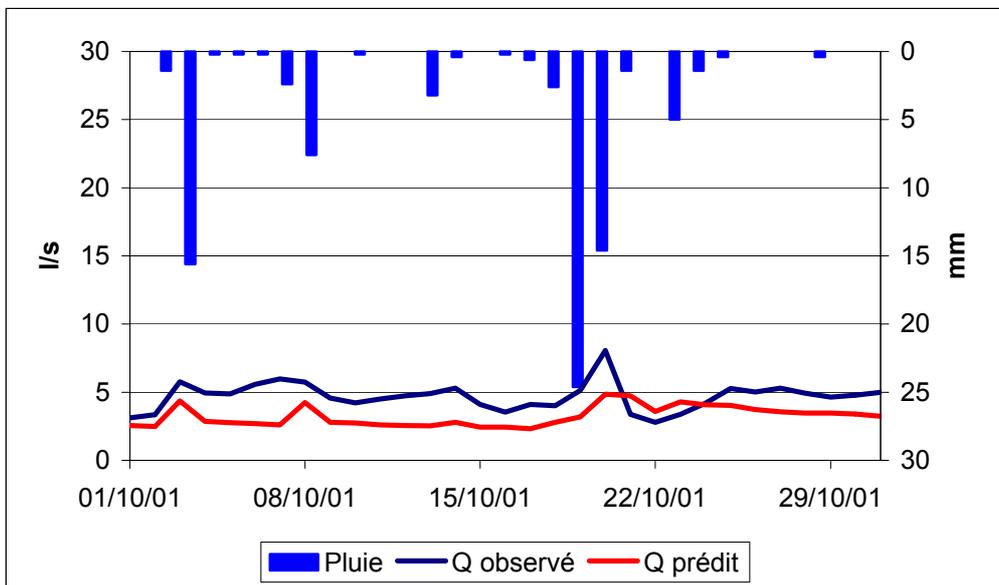


Figure VI-13: Débits prédits et débits observés 10/2001

VI/ 5 Typologie des crues

VI/ 5.1 Construction de la base de données de crues

VI/ 5.1.1 Définition d'un évènement

L'objectif de cette étude vise à repérer des évènements de crue comparables.

Nous avons établi qu'une crue est caractérisée par une variation de débit supérieure à 15 l/s sur une période de 12 heures.

Nous avons ensuite choisi de comparer des évènements de 48 heures soit 12 heures de crue et 36 heures de décrue. En effet, les montées de débit sont très rapides alors que la décrue elle, est plus lente et les concentrations en pesticides suivent la même tendance. Ces évènements seront comparés sur les critères de niveaux d'eau dans les réservoirs et de débit du cours d'eau. La variable pluie est indirectement prise en compte via les niveaux d'eau dans les réservoirs.

Dans le cadre de l'étude des crues de 48 heures il faut construire une base de données telle qu'un individu soit une période de 48h et non plus une heure (ce qui est le cas des tables utilisées précédemment).

Chaque crue est identifiée par la variable 'date1' qui correspond aux jour et heure de début d'évènement (c'est à dire 'débit1', 'S1' et 'SS1'). Elle est définie par :

- 48 valeurs de débit horaires
- 48 valeurs de niveau d'eau dans le sol
- 48 valeurs de niveau d'eau dans le sous-sol
- des variables de pluie

VI/ 5.2 Classification hiérarchique ascendante

VI/ 5.2.1 Réduction du nombre de variables

Nous souhaitons classer les évènements sur le critère de ressemblance des séries chronologiques de débit et niveaux d'eau dans les réservoirs S et SS. Chacune de ces chronologiques est définie par 48 points corrélés entre eux soit une classification sur 144 valeurs.

Grâce à une approche classique de l'analyse de données, nous pouvons construire des facteurs non corrélés par combinaison linéaire des valeurs initiales : un facteur

synthétique par type de série chronologique. Ainsi en conservant un maximum d'information nous avons travaillé sur un nombre réduit de variables (3, en l'occurrence).

Le Tableau VI-III ci-après montre que les 3 facteurs synthétiques permettent de résumer plus de 95% de l'information. Ce qui signifie que la perte d'information est infime par rapport au confort gagné en n'ayant plus que 3 variables.

| Number of Clusters | Total Variation Explained by Clusters | Proportion of Variation Explained by Clusters | Minimum Proportion Explained by a Cluster | Maximum Second Eigenvalue in a Cluster | Minimum R-squared for a Variable | Maximum 1-R**2 Ratio for a Variable |
|--------------------|---------------------------------------|---|---|--|----------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 88.491502 | 0.6145 | 0.6145 | 35.088836 | 0.3841 | |
| 2 | 123.523386 | 0.8578 | 0.8000 | 14.063988 | 0.6143 | 0.4292 |
| 3 | 137.469229 | 0.9546 | 0.8932 | 1.934833 | 0.7462 | 0.5029 |
| 4 | 138.998069 | 0.9653 | 0.9147 | 0.972964 | 0.7475 | 0.9967 |

Tableau VI-III : Réduction du nombre de variables utilisées

VI/ 5.2.2 Méthode de classification

La Classification Ascendante Hiérarchique consiste à effectuer un regroupement progressif des individus selon leur degré de ressemblance jusqu'à l'obtention d'une unique classe les regroupant tous.

Cette méthode repose sur un algorithme itératif, à chaque étape on recherche les deux classes les plus proches, on les fusionne, on continue jusqu'à qu'il n'y ait qu'une classe, constituée de la réunion de tous les éléments initiaux.

On réunit les deux classes les plus proches en prenant comme distance entre deux classes la perte d'inertie que l'on encourt en les regroupant. La méthode utilisée est la méthode de Ward qui consiste à agréger les individus qui font le moins varier l'inertie intra-classe.

VI/ 5.2.3 **Programmes SAS**

Ce programme génère diverses tables de résultats :

- "varclus" : qui permet de savoir à quelles variables correspondent les facteurs synthétiques. Cette table est le résultat de la procédure de réduction des variables.
- "Score" contient les coordonnées de tous les individus en terme de facteurs synthétiques.
- "tree" et "tree1" rassemblent les informations permettant des tracer les arbres hiérarchiques.
- "class" et "class2" générés après avoir déterminé le nombre de classes, fournissent les affectations de chaque individu à une classe.

VI/ 5.3 **Résultats de la classification**

VI/ 5.3.1 **Résultats graphiques**

L'interprétation de la ressemblance des événements se fait de façon graphique par le biais des dendogrammes ou arbres hiérarchiques qui restituent l'ensemble des agrégations réalisées. Le dendogramme synthétise les résultats.

Il exprime la succession des regroupements : "plus les individus se regroupent bas dans l'arbre, plus ils se ressemblent". En effet, la hauteur des nœuds a une signification alors que la position horizontale est arbitraire.

Le dendogramme de la Figure VI-14 montre les étapes permettant les regroupements successifs des 206 événements en une seule classe.



Figure VI-14: Arbre de classification des 206 crues.

Les sauts d'inertie permettent de mettre en évidence 6 classes dont les dendrogrammes sont présentés ci dessous Figure VI-15 à Figure VI-20.

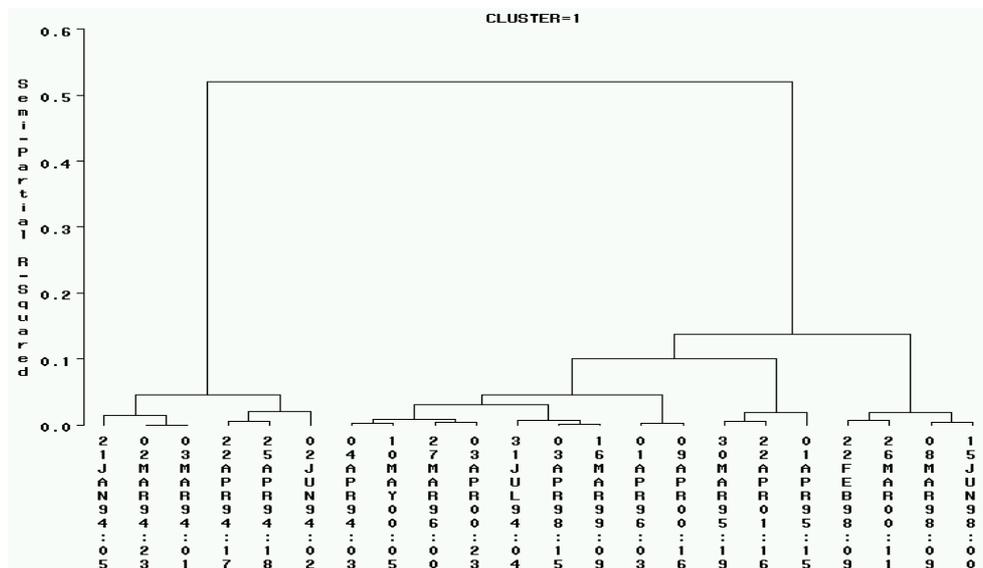


Figure VI-15: Arbre hiérarchique de la classe1

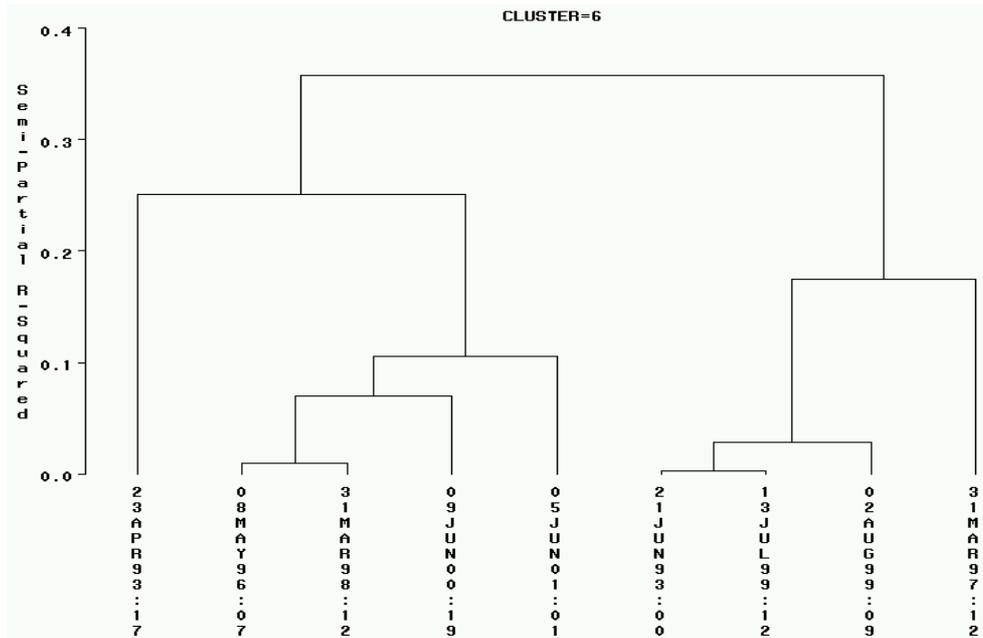


Figure VI-20 : Arbre hiérarchique de la classe 6.

Ces graphiques permettent de mettre en évidence des groupes de ressemblance. Ainsi dans la classe 1, par exemple on peut remarquer que les 22 individus se répartissent en 2 sous groupes selon les valeurs de débit.

Il est intéressant de tracer les séries chronologiques de débit et de niveaux des réservoirs afin de comprendre les particularités de chaque sous groupes.

Ces graphes peuvent être utilisés pour la comparaison de 2 crues. Lorsqu'on cherche à étudier une crue en particulier, un programme permet de savoir à quelle classe elle appartient.

VI/ 5.3.2 Interprétation des classes

- Selon les variables S, SS et Q

Les Figure VI-21 et Figure VI-22 montrent les caractéristiques de chaque classe :

- Selon le niveau de remplissage du sol : la classe 6 regroupe les évènements ayant des niveaux faibles de remplissage du sol, vient

ensuite la classe 1 ; les classes 2,3,4 et 5 correspondent à des crues sur sol saturé.

- Ces 4 dernières classes se différencient par le niveau de remplissage du sous sol : celui-ci va en décroissant de la classe 2 à la classe 5.
- Les classes 4 et 5 se différencient par les valeurs des débits : la classe 4 regroupe des crues survenues lorsque le débit est plus faible que pour les événements de la classe 5.

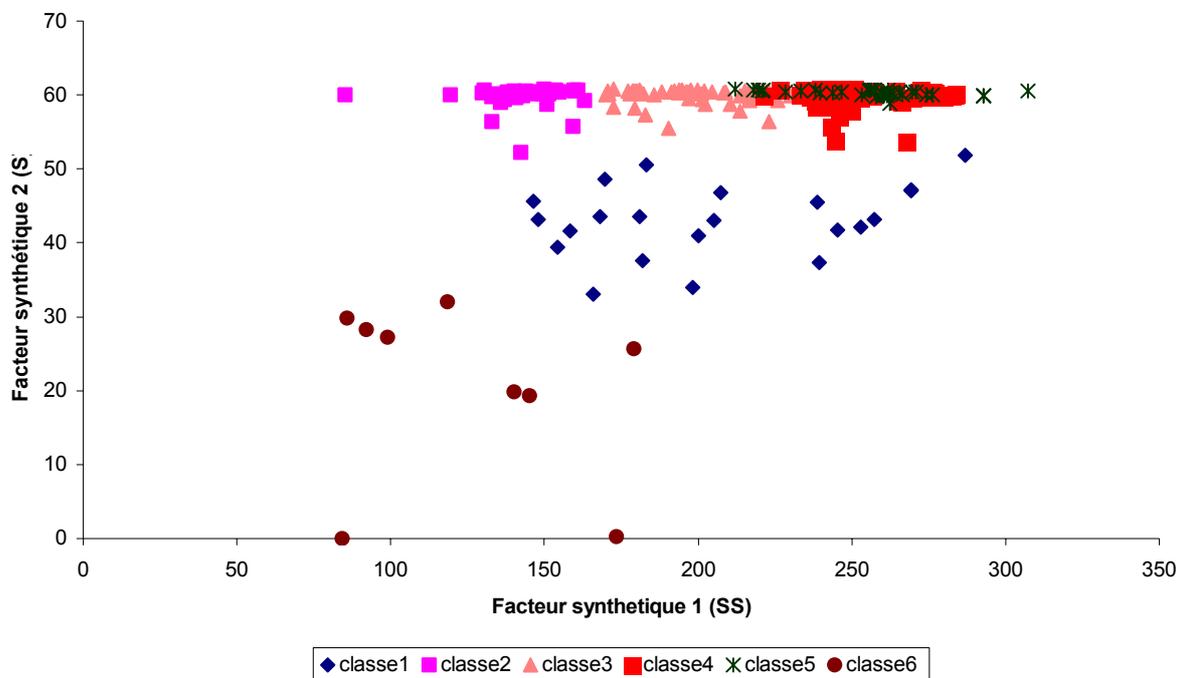


Figure VI-21: Représentation des individus selon les facteurs synthétiques 1 et 2.

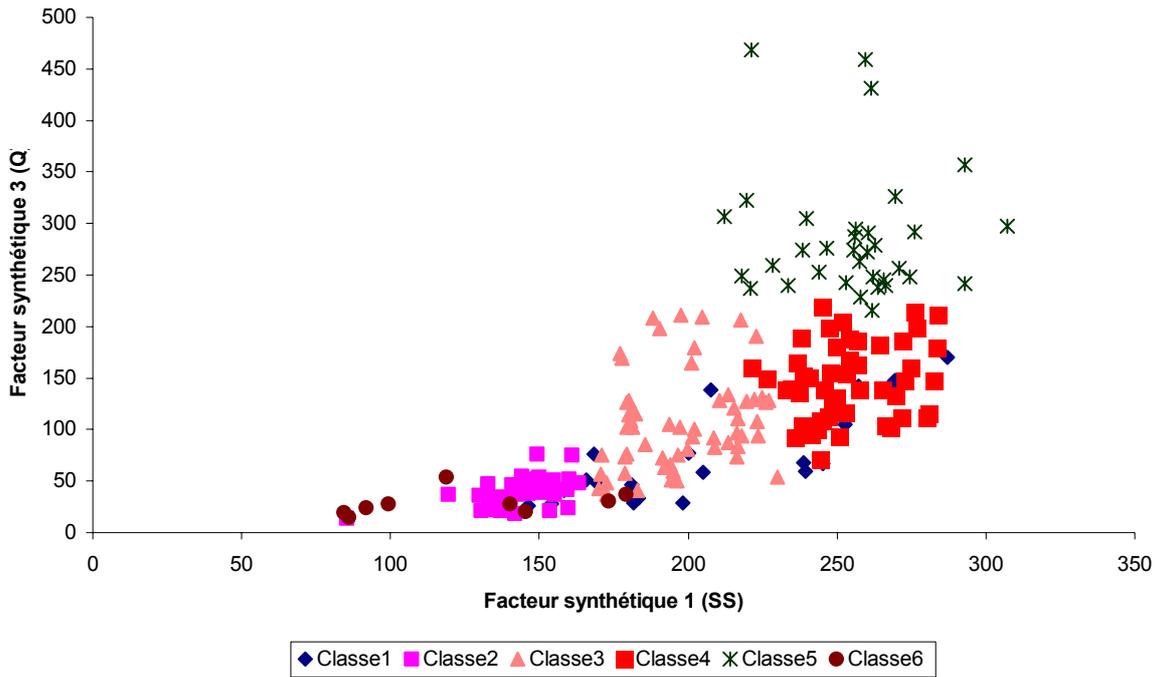


Figure VI-22: Représentation des individus selon les facteurs synthétiques 1 et 3

- Selon la pluviométrie

Nous avons construit les tables 'crue.pluie4j' et 'crue.pluie10j' qui contiennent des variables descriptives de la pluviométrie. Elles sont présentées Figure VI-23, leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau VI-IV

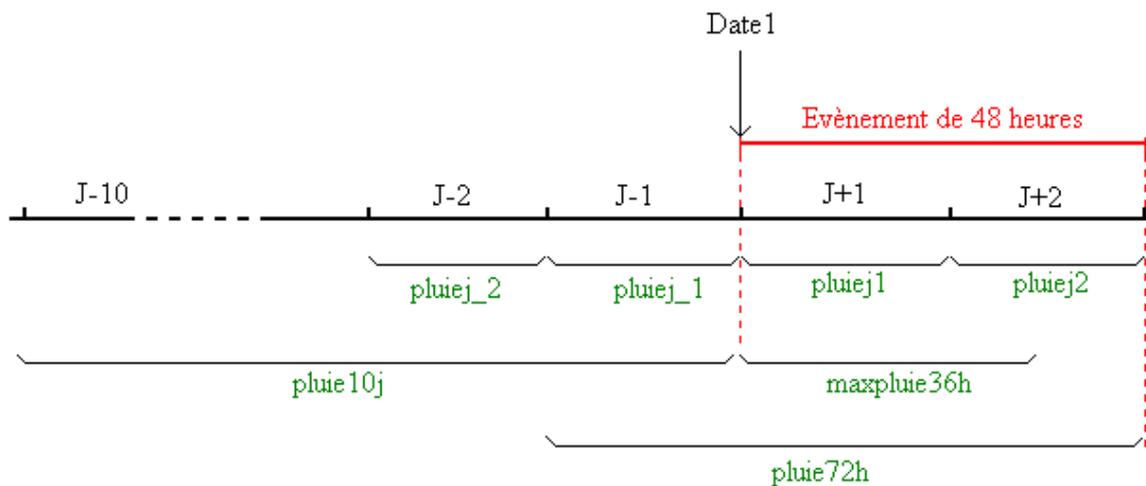


Figure VI-23 : Diverses variables de pluviométrie.

Avec : pluiej1 : hauteur de pluie durant les 24 premières heures, pluiej2 : hauteur de pluie durant les 24 dernières heures, pluiej_1 : hauteur de pluie durant les 24 heures précédentes, pluiej_2 : hauteur de pluie l'avant veille, pluie72h : pluiej_1 + pluiej1 + pluiej2, maxpluie36h : hauteur la plus forte dans j1 et les 12 premières heures de l'événement, pluie10j : hauteur de pluie dans les 240 heures précédent le début de l'évènement

| | | CLUSTER | | | | | |
|-------------|------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| pluiej_2 | Mean | 1.68 | 4.71 | 5.12 | 4.87 | 8.26 | 2.38 |
| pluiej_1 | Mean | 3.70 | 7.14 | 5.94 | 4.02 | 8.87 | 5.38 |
| pluiej1 | Mean | 11.85 | 12.49 | 12.06 | 8.62 | 13.54 | 14.80 |
| pluiej2 | Mean | 1.58 | 2.43 | 1.71 | 2.23 | 3.13 | 0.80 |
| pluie10j | Mean | 24.45 | 37.43 | 46.22 | 38.78 | 75.19 | 20.89 |
| maxpluie36h | Mean | 3.91 | 4.26 | 4.28 | 3.09 | 3.99 | 5.42 |
| pluie72h | Mean | 17.13 | 22.06 | 19.71 | 14.87 | 25.54 | 20.98 |

Tableau VI-IV : Moyenne des caractéristiques de pluie pour chaque classe.

Ces résultats n'apportent pas beaucoup d'informations nouvelles mais confirme les précédentes. Il faut être prudent quant à l'interprétation de ces résultats car il s'agit de valeurs moyennes par classe dont les effectifs sont différents (notamment la classe 6 n'a pas 9 individus).

Les classes 1 et 6 dont le réservoir sol n'est pas saturé ont des valeurs moyennes de 'pluiej_2', 'pluiej_1' et 'pluie10j' faibles. Les crues de ces classes sont déclenchées par de fortes valeurs de 'pluiej1'.

La classe 5 qui est caractérisé par de fortes valeurs de débit regroupe des évènements dont les hauteurs de pluie des jours précédents ('pluiej_2', 'pluiej_1', 'pluie10j') sont particulièrement élevées. Ces crues surviennent dans une période de pluie.

VI/ 6 Discussion, Conclusion

Le modèle hydrologique construit répond dans l'ensemble assez bien à notre attente. Toutefois le fait de surestimer les débits en période de hautes eaux et de les sous estimer en basses eaux laisse à penser que notamment la taille des réservoirs n'est pas optimale.

Certaines connaissances ont été négligées, notamment dans le but de mettre au point un outil simple de validation des techniques correctives. Cependant, elles sont susceptibles de limiter la performance dudit outil. Dans le cas où les résultats ne seraient pas satisfaisants, au cours de nombreuses réflexions nous avons soulevé des hypothèses du modèle qui pourraient être remises en cause.

C'est par exemple le cas du couvert végétal qui n'est que très mal pris en compte. Or dans les faits, l'état de la végétation agit sur l'écoulement de l'eau.

C'est aussi le cas de l'intensité de la pluie. Nous savons qu'elle est un critère important pour le partage des eaux au niveau de la surface. Cette notion n'a pas été exploitée ou du moins d'une façon imprécise, nous nous sommes contentés d'une hauteur de pluie par heure. Or il est possible d'affiner cette information en calculant la durée de pluie par heure. En effet, pour une hauteur de pluie donnée, l'effet sera différent selon que la pluie soit répartie régulièrement tout au long de l'heure ou bien qu'elle ait été collectée sur intervalle plus court. Le principe d'enregistrement des données de pluie ne permet pas d'avoir une connaissance exacte de l'intensité de pluie car si on connaît l'heure de basculement des augets, on ne sait pas quand l'auget a commencé à se remplir.

La notion de flux préférentiels semble la plus difficile à introduire dans ce modèle. Nous avons agrégé dans la notion de ruissellement tous les mécanismes qui introduisent un retard entre la survenue d'une pluie et la réaction du cours d'eau. Or il existe des flux d'eau via des fissures du sol, rapides donc chargés en pesticides qui sont imparfaitement prises en compte.

La philosophie de l'établissement du modèle n'était pas de créer un outil performant de calculs de débits. Or on l'a vu sur un plan qualitatif les résultats sont très bons et il ne prédit pas des variations de débits quand l'observation n'en montre pas. Cet outil a été la base nécessaire à l'établissement de la typologie des crues et dans ce cadre là, il répond à notre attente.

Dans la base de données 206 évènements ont été répertoriés et analysés. La méthode de traitement statistique utilisée a permis de les regrouper en six classes, en combinant les niveaux de remplissage des réservoirs et les débits, la pluie étant indirectement prise en compte via les réservoirs.

Cette classification est importante pour la suite d'une part en raison des évolutions de la législation, dans la conduite des itinéraires cultureux et la mise en place de systèmes correctifs.

De par ces évolutions, par comparaison de situations hydrologiquement semblables dans l'ancien contexte agricole et le nouveau, on pourra néanmoins mesurer les impacts engendrés sur la qualité de l'eau.

VI/ 7 Bibliographie

Ambroise B.,1998. Genèse des débits dans les petits bassins versants ruraux en milieu tempéré : 1- Processus et facteurs, Revue des sciences de l'eau, 11(4),1998 .470-495.

Ambroise B.,1999. Genèse des débits dans les petits bassins versants ruraux en milieu tempéré : 2-Modélisation systémique et dynamique, Revue des sciences de l'eau 12/1 (1999).123-153.

Dubernet J.F. ,1997 : Dynamique de la simazine, de l'atrazine et de leurs métabolites dans le BVRE du Ruiné. Actes du 26ème congrès groupe français des pesticides. Processus de transfert des produits phytosanitaires et modélisation dans les bassins versants, Nancy, 22-23 mai 1996. pp. 191-198. Ed Cemagref.

Dubreuil P.,1974 : Initiation à l'analyse hydrologique. Masson & Cie, éditeurs.

Dupasquier B., 1999 : Modélisation hydrologique et hydraulique des infiltrations 'eaux parasites dans les réseaux séparatifs d'eaux usées. Thèse de doctorat, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, Paris. 282 p.

Edijatno, Michel C., 1989. Un modèle pluie-débit journalier à trois paramètres. La Houille Blanche, 2, 113-121.

Franchini M., Pacciani M., 1991. Comparative analysis of several conceptual rainfall-runoff models. Journal of hydrology, vol.122, n°1-4, 161-219.

Grebil G., Novak S., Perrin-Gaier C., Schiavon M., 2001. Mécanismes de transfert et de dégradation des phytosanitaires. Ingénieries, numéro spécial 2001, 31-44.

- Gutzler L.**, 1998. Contribution à l'étude du transfert des phénylurées à l'échelle d'un bassin versant agricole. Le cas du bassin du Ruiné (Charente). Mémoire de DESS, Université Michel Montaigne, Bordeaux III. Ed. CEMAGREF.
- Hasebe M., Hini M., Hoshi K.**, 1989. Prévion des crues par la méthode AR de séparation de filtre et comparaison de l'efficacité de modélisation par quelques modèles pluie-débit. Journal of hydrology NLD, vol. 110, n° 1-2, 107-136.
- Hammouda C.**, 1996. Contribution à l'étude des relations pluie/ débit sur un bassin versant agricole : Le Ruiné. Rapport de stage BTSA Gestion et maîtrise de l'eau. Ed. CEMAGREF. 46p.
- Jaton J.F.**, 1982. Contribution à l'étude des relations pluie-débits dans les petits bassins versants ruraux. Thèse de doctorat, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne. 171 p.
- Michel C.**, 1989. Hydrologie appliquée aux petits bassins versants, Cemagref, Antony.
- Roche M.**, 1971. Les divers types de modèles déterministes. La Houille Blanche, 2, pp111-129.
- Vernier F., Levert F., Gutzler L., Dubernet J.F., Delmas F., Pinel B.**,1999. Le bassin du Ruiné (Charente), synthèse des observations 1991-1997. Cemagref Bordeaux ADBX, Cemagref Bordeaux QEBX. 105 p.

**VII/ MISE EN PLACE
D'INDICATEURS DE RISQUE
POTENTIEL DE TRANSFERT DES
HERBICIDES VERS LES EAUX
SUPERFICIELLES A L'ECHELLE
DU BASSIN VERSANT**

VII/ 1 Introduction

La gestion durable de l'eau dans les territoires ruraux implique la disponibilité de connaissances et d'outils à différentes échelles spatiales afin de mettre en oeuvre le plus efficacement possible les politiques publiques agri-environnementales. L'utilisation de l'outil indicateur est confrontée à trois questions : dimension spatiale des indicateurs, validation et disponibilité des données aux échelles décisionnelles. L'indicateur doit permettre de représenter au moyen de données simples et accessibles des phénomènes complexes : il peut donc être un outil privilégié pour diagnostiquer, évaluer et suivre les problématiques agri-environnementales. S'il existe beaucoup d'indicateurs aux échelles « parcelle » et « exploitation agricole », peu d'indicateurs sont disponibles à l'échelle bassin versant [1] [2]. Ces indicateurs développés à l'échelle du bassin versant ont généralement comme objectifs la définition de zones prioritaires pour la mise en place de mesures à l'échelle de l'exploitation agricole visant à préserver la ressource en eau [3] et l'évaluation de l'efficacité environnementale des programmes de préservation de la qualité de l'eau (CAD territorialisés, mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau,...).

Les indicateurs agro-environnementaux sont pertinents au niveau spatial où ils ont été définis et ne peuvent transposés dans les mêmes conditions à d'autres échelles. Cependant les gestionnaires publics ont besoin d'une aide à la décision dans la mise en oeuvre des politiques agro-environnementales à différentes échelles spatiales, pour l'enjeu qualité de l'eau, du petit au grand bassin versant [4] [5] [6]. Actuellement le changement d'échelle reste une question de recherche et il n'existe pas encore de méthodes ou d'outils opérationnels permettant de le prendre en compte.

Les travaux conduits sur le bassin du Ruiné visent à développer des méthodes permettant :

- de construire des indicateurs traduisant le risque potentiel de transferts de pesticides vers les eaux superficielles à l'échelle du petit bassin versant, en identifiant les variables clés,
- de confronter ces indicateurs aux résultats de la surveillance hydrologique effectuée à l'exutoire de ce même bassin et de contribuer ainsi à leur validation,

- de permettre dans un deuxième temps l'adaptation de ces indicateurs du petit bassin versant élémentaire (quelques km²) au bassin de taille intermédiaire (quelques centaines de km²), échelle privilégiée pour l'aide à la décision.

En effet, l'indicateur développé à l'échelle du bassin élémentaire s'appuie sur des variables résultant d'observations de terrain et d'enquêtes qui ne seront pas disponibles sous la même forme à l'échelle du bassin versant intermédiaire. Il convient donc d'identifier les variables les plus représentatives de l'information dans un contexte de petit bassin versant où l'on dispose de données plus complètes et où il est possible de confronter l'indicateur aux données de qualité des eaux. Ensuite, à l'échelle intermédiaire, le même principe de constitution de l'indicateur pourrait être appliqué avec les données disponibles à cette échelle (variables simplifiées issues des bases de données institutionnelles et des statistiques officielles comme les données PAC, le RGA, les enquêtes pratiques..)

Dans le cadre de cette étude, une réflexion a été engagée avec la Fredon Poitou-Charentes, auteur des diagnostics effectués selon la méthode CORPEN⁴ dans les exploitations du bassin versant du Ruiné. L'objectif était de confronter les résultats des diagnostics CORPEN réalisés à l'échelle des parcelles, et les valeurs des indicateurs produits à l'échelle du bassin versant du Ruiné. Il s'agit bien d'une confrontation des valeurs et non d'une comparaison, les deux méthodes étant différentes et ne se situant pas à la même échelle d'intervention (parcelle, bassin versant).

VII/ 2 Dispositif de suivi mis en place sur le bassin

Le suivi des pratiques agricoles dans le bassin du Ruiné a démarré dès 1991-1992 à l'échelle de la parcelle agricole dans le cadre de programmes de recherche antérieurs [7][8]. Trois périodes peuvent être distinguées dans ce suivi depuis le démarrage des travaux sur le bassin du Ruiné :

-1991-1994 : mise en place du suivi hydrologique, premières enquêtes sur les pratiques agricoles, analyses de sol

⁴ Comité d'Orientation pour des Pratiques agricoles respectueuses de l'Environnement

-1994-1998 : amélioration du suivi des pratiques avec le recueil de données complémentaires, suivi hydrologique des débits et des flux y compris en période de crues,

-2001-2002 : reprise des enquêtes sur les pratiques dans le cadre du programme Transpest16, diagnostics des exploitations, données sol complémentaires.

Dans le cadre du programme Transpest16, les données ont été recueillies durant l'année 2002 et ont porté sur la campagne en cours ainsi que sur les 2 campagnes précédentes (soit les campagnes 2000, 2001 et 2002).

Les enquêtes réalisées auprès des agriculteurs permettent de suivre l'évolution du parcellaire agricole et des rotations pratiquées, de disposer du calendrier des traitements phytosanitaires à la parcelle ainsi que des caractérisations précises des apports (produit, matière active, dose, traitement localisé ou non). Une fiche est saisie par parcelle ou groupe de parcelles présentant des pratiques homogènes et les éléments spatiaux sont collectés en parallèle. L'analyse des données d'enquête permet également de définir des itinéraires techniques–type par culture.

Les données recueillies sont gérées au sein d'un système d'information géographique développé par l'unité ADER pour le suivi des bassins versants agricoles [9]. Cette base de données a été développée en partenariat avec une équipe de Cemagref de Rennes et testée sur différents bassins versants. Les données du bassin du Ruiné ont été utilisées par l'unité ADER pour construire le module pesticides de cette base de données développée avec les logiciels Access et ArcGis.

Différentes couches d'information géographique sur les milieux et les pratiques agricoles ont été mises en place (parcellaire, sols, pentes à partir d'un modèle numérique de terrain, réseau hydrographique,...). Les données peuvent ainsi être analysées selon différentes techniques : analyse spatiale, analyse statistique et analyse multicritère.

VII/ 3 Contexte des actions agro-environnementales menées sur le bassin versant

La mise en place d'un suivi agro-environnemental du bassin versant du Ruiné, situé en Charente, a débuté, dans le cadre du GRAP⁵, en 1998. Il a fait suite aux travaux de recherche conduits par le Cemagref sur ce même bassin depuis 1991. Après la réalisation du diagnostic de territoire, les diagnostics d'exploitation ont été réalisés afin de mettre en place un plan d'actions adapté aux caractéristiques locales du bassin versant. Quatorze exploitations ont été diagnostiquées représentant 75 % de la SAU.

Suite aux conclusions des diagnostics et à la parution des textes réglementaires relatifs aux contrats d'agriculture durable (CAD) (circulaire CAD, parue le 7 novembre 2003 et le contrat-type départemental Charente, validé le 9 décembre 2003), la FREDON⁶ Poitou-charentes a participé à l'élaboration du contrat-type territorial « qualité de l'eau sur le bassin du Ruiné » en établissant le cahier des charges des actions. Celui-ci a été validé par la CDOA⁷ Charente le 10 décembre 2003. Les CAD ont été mis en place pratiquement dans le courant de l'année 2004. La surface totale des parcelles engagées en CAD est de 137 ha dans le bassin soit 28,92 % de la SAU et les parcelles engagées bordent 5,06 km du Ruiné, soit 38,5 % de la longueur du cours d'eau.

Avant la mise en place des CAD, des actions avaient été proposées aux exploitants : Mesures Agro-Environnementales (MAE) et Contrats Territoriaux d'Exploitation (CTE) (Tableau VII-I). La surface totale des parcelles du bassin du Ruiné en MAE est de 54,69 ha soit 11,55% de la SAU. Ces parcelles bordent 2,08 km des deux rives du Ruiné soit 15,8% de la longueur du cours d'eau. La surface totale des parcelles du bassin du Ruiné engagée en CTE viticulture est de 20,89 ha soit 4,41% de la SAU et les parcelles engagées bordent 0,19 km du Ruiné soit 1,5% de la longueur du cours d'eau.

⁵ Groupe Régional d'Actions contre les Pollutions par les produits phytosanitaires

⁶ Fédération Régionale de Défense Contre les Organismes Nuisibles

⁷ Commissions départementales d'orientation de l'agriculture

| Engagement | Surface (en ha) | % SAU du BV |
|-------------------|------------------------|--------------------|
| MAE | 54,69 | 11,55 |
| CTE | 20,89 | 4,41 |
| CAD | 137,00 | 28,92 |
| Prairies | 32,84 | 6,93 |
| Total | 245,42 | 51,81 |

Tableau VII-I : Surfaces engagées dans des actions agro-environnementales ou en prairie dans le Bassin Versant du Ruiné (BV) (source Fredon)

Compte-tenu de la mise en œuvre tardive des CAD, leur impact sur les mesures de concentration en produits phytosanitaires réalisées dans le cours d'eau d'une part, et l'évolution des indicateurs de risque potentiel dans ce contexte d'autre part, n'a pu être étudié pendant la durée de l'étude Transpest16.

Les mesures mises en œuvre dans le bassin sont suffisamment conséquentes pour qu'on puisse espérer pouvoir mesurer, sur la durée, un impact sur l'assolement et les pratiques, et sur la qualité du cours d'eau.

En effet, les chroniques de données acquises sur le bassin et l'adhésion toujours acquise des agriculteurs, malgré les difficultés administratives de mise en place du CAD, permettraient, dans le cadre d'un programme à définir et avec l'aide des instituts techniques partenaires (Fredon, BNIC) d'évaluer l'efficacité environnementale des mesures mises en place, leur acceptabilité et la capacité des indicateurs à prendre en compte ces modifications de produire. Des projets de recherche sont en cours de soumission en ce sens.

VII/ 4 Présentation des exploitations et de l'assolement

La reprise du suivi lors de la campagne 2002 nécessitait une remise à niveau des informations sur les exploitations et les pratiques phytosanitaires après une période d'interruption des enquêtes annuelles, ainsi d'ailleurs que la remobilisation des agriculteurs sur la problématique environnementale. Les enquêtes ont été réalisées conjointement avec la Fredon Poitou-Charentes et ont permis de recueillir les données nécessaires à l'étude tout en conduisant la première phase du diagnostic d'exploitation. Les données souhaitées ont été recueillies pour 96 % des parcelles.

De nouvelles enquêtes sont en cours de réalisation dans le cadre d'une étude conjointe avec l'INRA.

VII/ 4.1 Les exploitations

Le bassin versant du Ruiné totalise 460 hectares de terres agricoles. Le nombre d'exploitations agricoles en activité est en baisse sur le bassin : 20 exploitations en activité en 2002 contre 23 en 1997. Les terres ont souvent été reprises par les exploitants voisins soit pour l'augmentation de leurs surfaces soit dans un but de regroupement des terres autour du siège de l'exploitation. Les exploitations de polyculture sont situées plutôt dans la partie aval du bassin alors que les exploitations viticoles occupent la partie amont (Figure VII-1

VII/ 4.2 Assolement et rotations

Le maïs (35% de la SAU) et la vigne (25%) sont les cultures dominantes sur le bassin. Ils devancent le tournesol (17%) et le blé (16%). A elles seules, ces quatre cultures représentent 92% de la surface agricole utile (SAU). L'évolution à 5 ans montre que le maïs et le tournesol sont en progression. Les surfaces en vigne se maintiennent et les autres cultures reculent. La part des prairies continue à régresser (Tableau VII-II).

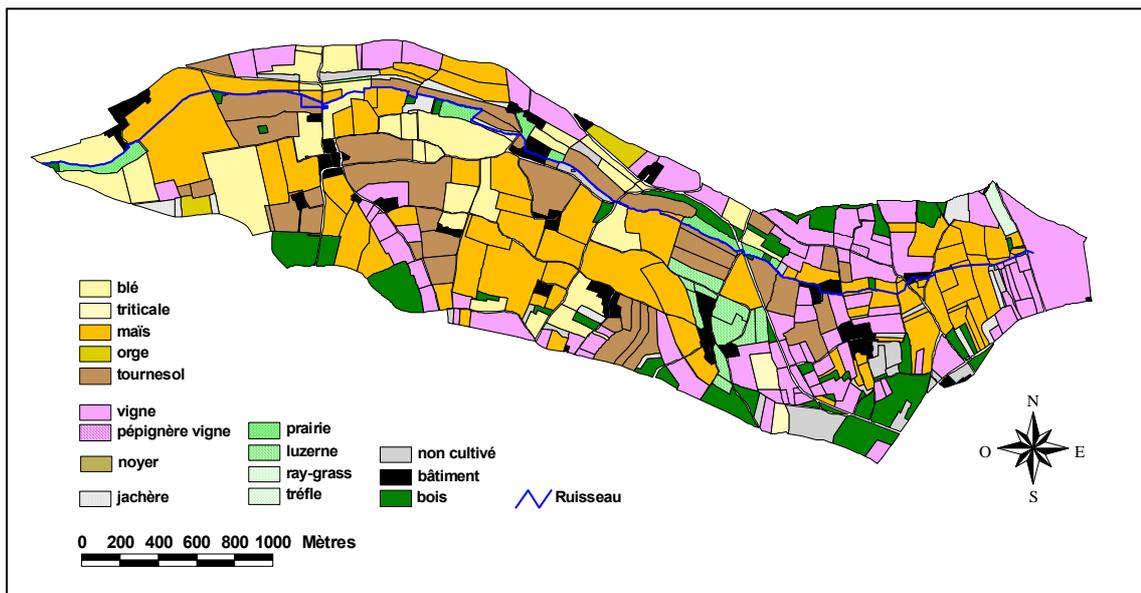


Figure VII-1 : Assolement du bassin versant du Ruiné en 2002

| Culture | Surface 1997 | Surface 2002 | Variation | |
|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|--------|
| maïs | 139,1 | 160,7 | + 15,5% | |
| vigne | 112,4 | 112,8 | + 0,4% | |
| tournesol | 68,9 | 79,6 | +15,6% | |
| blé | 88,1 | 69,4 | -21,3% | |
| jachère | 4,1 | 8,7 | 112,8% | |
| prairie | 14,1 | 7,4 | -47,4% | |
| orge printemps | 13,8 | 4,2 | -69,7% | |
| luzerne | } autres | 11,1 | | |
| triticale | | 3,5 | | |
| ray grass | | 23,6 | 1,9 | -28,2% |
| pépinière vigne | | | 0,4 | |
| noyers | | | 0,1 | |
| Total | 464,0 | 459,7 | -0,9% | |

Tableau VII-II : Evolution des surfaces par culture de 1997 à 2002

VII/ 5 Analyse des pratiques phytosanitaires

VII/ 5.1 Analyse des données d'enquête pour établir des stratégies par culture

Les enquêtes réalisées en 2002 ont permis d'établir les stratégies de traitement-type par culture et d'estimer ainsi les applications réalisées sur les parcelles non renseignées (18 ha). Ces stratégies ont été déterminées pour toutes les cultures présentes et pour les herbicides, insecticides et fongicides.

Gestion des données manquantes : lorsqu'un agriculteur n'a pas renseigné une de ses parcelles, on attribue en général à cette parcelle les pratiques moyennes de l'agriculteur pour la même culture, effectuées sur ses autres parcelles. En l'absence de ce type de référence, on applique à la parcelle la stratégie-type du bassin pour la culture considérée. Cette méthode permet de renseigner l'exhaustivité des parcelles traitées du bassin versant en minimisant l'erreur : en effet l'erreur serait plus importante si l'on renseignait comme « non traitée » une parcelle qui a reçu effectivement des traitements phytosanitaires.

A titre d'exemple, l'itinéraire technique du maïs obtenu en 2002 comporte uniquement des traitements de désherbage. Aucune application fongicide n'est

réalisée et le risque sésamie, pyrale ou pucerons n'est intégré que pour 10% des surfaces en maïs (16,4 ha). 17 spécialités commerciales différentes sont utilisées pour le désherbage du maïs. Les 3 produits majoritairement utilisés sont l'Atrazine, Milagro et Mikado (Tableau VII-III).

| Type de traitement | Passage n° | Semaine n° | Spécialité commerciale | Composition | Dose ha |
|--------------------|--|------------|------------------------|--------------------------|---------|
| Herbicides | 1 | 20 | Atrazine (générique) | <i>atrazine 500 g</i> | 0,8 l |
| | | | Mikado | <i>sulcotrione 300 g</i> | 0,5 l |
| | | | Milagro | <i>nicosulfuron 40 g</i> | 0,5 l |
| Fongicides | <i>Pas de traitements fongicides</i> | | | | |
| Insecticides | <i>Pas de traitements insecticides</i> | | | | |

Tableau VII-III : Stratégie phytosanitaire type de protection du Maïs

Dans le cas de la vigne, les fongicides sont les produits les plus utilisés et surtout les plus variés (43 produits différents). Concernant les herbicides, 17 spécialités commerciales sont utilisées pour le désherbage, majoritairement des formulations à base de glyphosate ou de diuron. L'étude statistique du nombre de passages et de produits appliqués par parcelle montre que la stratégie de désherbage médiane (Tableau VII-IV) repose sur 3 produits appliqués en 2 passages.

| Type de traitement | Passage n° | Semaine n° | Spécialité commerciale | Composition | Dose ha |
|--------------------|------------|------------|------------------------|-------------------------|---------|
| Herbicides | 1 | 12 | Glyphosate (générique) | <i>glyphosate 360 g</i> | 3,5 l |
| | 2 | 30 | Glyphosate (générique) | <i>glyphosate 360 g</i> | 2,4 l |
| | | | Diuron (générique) | <i>diuron 800 g</i> | 0,8 l |

Tableau VII-IV : Stratégie phytosanitaire type de désherbage de la vigne

VII/ 5.2 Apports globaux en produits phytosanitaires sur le bassin

Les traitements phytosanitaires réalisés en 2002 sur le bassin [10] représentent un apport de 998 kg de matières actives (85 matières actives réparties en 55 familles chimiques) dont 77% en poids sont des herbicides. Si le nombre de molécules utilisées a peu varié depuis 1994 (- 16%), en revanche les quantités apportées tendent à diminuer (- 34% pour les herbicides). Cette tendance est encore accentuée pour les insecticides et les fongicides compte-tenu de l'évolution technique des produits (formulation, mode d'application,..). La diminution de la charge est surtout liée à l'apparition de nouvelles molécules, appliquées à dosage beaucoup plus faible mais les surfaces développées traitées ne diminuent pas.

Parmi les matières actives utilisées dans le bassin, 12 molécules appartenant aux cinq principales familles correspondent à 60% des apports sur le bassin et les 3 premières molécules (glyphosate, folpel, atrazine) représentent chacune plus de 10% des apports totaux en produits phytosanitaires. La période d'utilisation phytosanitaire s'étale de la semaine 5 à la semaine 38, soit de la fin janvier à la mi-septembre. Sur céréales, il n'y a en principe aucun désherbage d'hiver. En ce qui concerne la vigne, comme la vendange est tardive, la protection fongicide est maintenue parfois jusqu'en Septembre. Sans surprise, la vigne est la première culture consommatrice de pesticides : la dose hectare globale y est 4 fois plus élevée que pour les céréales. A elles seules, 4 matières actives (glyphosate, folpel, atrazine et trifluraline) représentent 45% du total des apports. Les familles auxquelles elles appartiennent totalisent quant à elles 52,6% des quantités appliquées (Tableau VII-V)

VII/ 5.3 Apports en herbicides

Les traitements herbicides d'origine agricole représentent un apport global de 776 kg de matières actives. Cet apport a été réalisé par l'application de 46 matières actives appartenant à 27 familles chimiques. Deux matières actives herbicides prédominent et représentent plus du tiers des apports : le glyphosate et l'atrazine. Les triazines

sont la 2^{ème} famille utilisée par ordre d'importance et les urées substituées la 4^{ème}. La vigne et le tournesol sont les cultures où les apports à l'hectare sont les plus forts (respectivement 2,8 et 2 kg/ha). A l'échelle du bassin, les quantités les plus importantes sont apportées sur la vigne (312 kg) et le maïs (232 kg). Cinq semaines dans l'année apparaissent comme les plus critiques puisqu'elles totalisent chacune plus de 60 kg d'herbicides apportés simultanément sur les parcelles du bassin.

| Rang | Matière active | Quantité (kg) | Type |
|--------------|-------------------------|---------------|-------------|
| 1 | glyphosate | 153,0 15,3% | Herbicide |
| 2 | folpel | 114,6 11,5% | Fongicide |
| 3 | atrazine | 109,0 10,9% | Herbicide |
| 4 | trifluraline | 70,2 7,0% | Herbicide |
| 5 | diuron | 46,6 4,7% | Herbicide |
| 6 | métolachlor | 44,9 4,5% | Herbicide |
| 7 | aclonifen | 43,9 4,4% | Herbicide |
| 8 | aminotriazole | 39,4 3,9% | Herbicide |
| 9 | terbuthylazine | 38,2 3,8% | Herbicide |
| 10 | dimethenamid-p | 35,9 3,6% | Herbicide |
| 11 | sulfosate | 25,6 2,6% | Herbicide |
| 12 | isoproturon | 21,9 2,2% | Herbicide |
| 13 | bénalaxyl | 17,8 1,8% | Fongicide |
| 14 | 2,4-D | 17,2 1,7% | Herbicide |
| 15 | sulcotrione | 15,5 1,6% | Herbicide |
| 16 | azoxystrobine | 14,9 1,5% | Fongicide |
| 17 | flurochloridone | 13,7 1,4% | Herbicide |
| 18 | chlorpyrifos-éthyl | 13,1 1,3% | Insecticide |
| 19 | mécoprop-p | 12,8 1,3% | Herbicide |
| 20 | chloridazone | 11,8 1,2% | Herbicide |
| 21 | carbendazime | 10,1 1,0% | Fongicide |
| 22 | diethofencarbe | 10,1 1,0% | Fongicide |
| 23 | bentazone | 9,2 0,9% | Herbicide |
| 24 | dinocap | 8,3 0,8% | Fongicide |
| 25 | procymidone | 7,4 0,7% | Fongicide |
| | <i>autres (65 m.a.)</i> | 93 9,3% | |
| Total | | 998 | 1 |

| Rang | Familles | Quantité (kg) | Type |
|--------------|--------------------------------|---------------|-------------|
| 1 | Amino-phosphonates | 178,6 17,9% | Herbicide |
| 2 | Triazines | 150,8 15,1% | Herbicide |
| 3 | Phthalimides | 114,6 11,5% | Fongicide |
| 4 | Toluidines | 80,7 8,1% | Herbicide |
| 5 | Urées substituées | 71,0 7,1% | Herbicide |
| 6 | Triazoles | 53,9 5,4% | Herbicide |
| 7 | Acétanilides | 44,9 4,5% | Herbicide |
| 8 | Diphényléthers | 43,9 4,4% | Herbicide |
| 9 | Chloroacétamides | 35,9 3,6% | Herbicide |
| 10 | Dérivés aryloxy-acétiques | 22,6 2,3% | Herbicide |
| 11 | Tricétones | 22,1 2,2% | Herbicide |
| 12 | Dérivés aryloxy-propioniques | 20,3 2,0% | Herbicide |
| 13 | Acylalanines | 17,8 1,8% | Fongicide |
| 14 | Strobilurines | 15,2 1,5% | Fongicide |
| 15 | Pyrrolidones | 13,7 1,4% | Herbicide |
| 16 | Organo-phosphorés | 13,1 1,3% | Insecticide |
| 17 | Phénylpyridazones | 11,8 1,2% | Herbicide |
| 18 | Diazines | 11,8 1,2% | Herbicide |
| 19 | Carbamates | 10,1 1,0% | Fongicide |
| 20 | Phénylcarbamates | 10,1 1,0% | Fongicide |
| 21 | Dérivés du phénol | 8,3 0,8% | Fongicide |
| 22 | Dicarboximides | 7,4 0,7% | Fongicide |
| 23 | Benzonitriles | 6,8 0,7% | Herbicide |
| 24 | Furanones | 6,3 0,6% | Herbicide |
| 25 | Adjuvants cationiques | 3,4 0,3% | Herbicide |
| | <i>autres (30 familles)...</i> | 23 | |
| Total | | 998 | |

Tableau VII-V: Hiérarchisation des apports par matière active et par famille

L'atrazine est utilisée surtout sur le maïs et la terbuthylazine sur la vigne. Les apports à l'hectare en triazines sont plus importants en maïs (0,70 kg/ha) que pour la vigne (0,42 kg/ha). Par ailleurs, l'application des triazines est plus précoce sur le maïs (semaine 16 et 20 pour le maïs, semaine 27 pour la vigne).

Les urées substituées sont en quantité appliquée la 4^{ème} famille d'herbicides et la 5^{ème} famille de pesticides, la nature des urées caractérise parfaitement la culture :

- Le diuron est l'urée substituée de la vigne, (principalement semaine 27 à la dose moyenne de 0,41 kg/ha).
- L'isoproturon est utilisé sur le blé, (semaine 5 et 6 à la dose moyenne de 0,31 kg/ha).
- Le linuron est utilisé sur le tournesol, (application semaine 17 à la dose moyenne de 0,03 kg/ha).

| matière active | Classt 94 | rang 2002 | évol, rang utilisation | évol, quantité apportée | matière active | Classt 2002 | Quantité apportée en 2002 |
|------------------------|-----------|-----------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------|---------------------------------|
| glyphosate | 1 | 1 | = | - | glyphosate | 1 | 153,0 |
| atrazine | 2 | 2 | = | + | atrazine | 2 | 109,0 |
| aminotriazole | 3 | 7 | - | -- | trifluraline | 3 | 70,2 |
| diuron | 4 | 4 | = | -- | diuron | 4 | 46,6 |
| trifluraline | 5 | 3 | + | - | métolachlor | 5 | 44,9 |
| simazine | 6 | 25 | -- | --- | aclonifen | 6 | 43,9 |
| métolachlor | 7 | 5 | - | - | aminotriazole | 7 | 39,4 |
| terbuthylazine | 8 | 8 | = | - | terbuthylazine | 8 | 38,2 |
| pyridate | 9 | | --- | --- | <u>dimethenamid-p</u> | 9 | 35,9 |
| aclonifen | 10 | 6 | + | + | sulfosate | 10 | 25,6 |
| norflurazon | 11 | | --- | --- | isoproturon | 11 | 21,9 |
| 2,4-D | 12 | 12 | = | - | 2,4-D | 12 | 17,2 |
| bentazone | 13 | 17 | - | -- | <u>sulcotrione</u> | 13 | 15,5 |
| cyanazine | 14 | | --- | --- | flurochloridone | 14 | 13,7 |
| isoproturon | 15 | 11 | + | - | mécoprop-p | 15 | 12,8 |
| dichlorprop-p | 16 | 23 | -- | -- | <u>chloridazone</u> | 16 | 11,8 |
| mécoprop | 17 | | --- | --- | bentazone | 17 | 9,2 |
| thiocyanate d'ammonium | 18 | | --- | --- | oryzalin | 18 | 6,7 |
| sulfosate | 19 | 10 | + | + | <u>ioxynil</u> | 19 | 6,6 |
| 2,4-MCPA | 20 | 22 | - | -- | <u>mesotrione</u> | 20 | 6,6 |
| mécoprop-p | 21 | 15 | + | - | <u>flurtamone</u> | 21 | 6,3 |
| flurochloridone | 22 | 14 | ++ | + | 2,4-MCPA | 22 | 5,4 |
| carbétamide | 23 | | --- | --- | dichlorprop-p | 23 | 4,4 |
| oryzalin | 24 | 18 | + | - | <u>pendiméthaline</u> | 24 | 3,8 |
| linuron | 25 | | --- | -- | simazine | 25 | 3,6 |

Tableau VII-VI: Evolution des matières actives (herbicides) entre 1994 et 2002

L'analyse des itinéraires techniques des différentes cultures ainsi que des traitements herbicides réalisés en 2002 fait ressortir une certaine évolution dans l'utilisation des produits phytosanitaires depuis 1994. Ainsi, si l'on compare les 25 premières matières actives utilisées sur ces deux campagnes (Tableau VII-VI), classées selon la quantité totale apportée sur le bassin, on peut remarquer l'apparition de nouvelles molécules (dimethenamid-p, chloridazone) et des changements dans l'utilisation d'autres matières actives : moins de simazine, de linuron, mais plus grande utilisation de la trifluraline, l'aclonifen, l'isoproturon.

En revanche, l'atrazine, le glyphosate, la trifluraline, le diuron, en tête dans le classement d'utilisation 2002, l'étaient déjà en 1994. Ceci traduit l'engouement des agriculteurs pour des produits qu'ils connaissent de longue date et qui ont fait la preuve de leur efficacité, dans un contexte d'assolement assez stable. Les quantités utilisées ont cependant diminué pour ces quatre molécules sauf pour l'atrazine (phénomène de liquidation des stocks avant arrêt de la commercialisation).

Ces éléments sur les modifications des pratiques phytosanitaires ainsi que les récentes décisions de retrait de certaines molécules de la commercialisation devront être pris en compte pour améliorer le suivi hydrologique dans le cours d'eau. Les enquêtes réalisées actuellement devraient faire apparaître d'autres changements. Cependant, l'arrêt de l'utilisation d'une molécule au champ ne signifie pas qu'elle ne sera plus dès lors détectable dans le cours d'eau en raison de sa rémanence dans les sols et les nappes phréatiques.

VII/ 6 Méthode de construction d'un indicateur de risque de transfert des herbicides vers les eaux superficielles à l'échelle du bassin versant (PhytoBV)

Les données utilisées pour la construction de l'indicateur sont issues du suivi pluriannuel sur les pratiques agricoles (données d'enquêtes et visites terrain) et sur les données hydrologiques et de qualité de l'eau acquises entre 1994 et 2002.

VII/ 6.1 Caractéristiques générales de l'indicateur PhytoBV

Plusieurs variantes de l'indicateur PhytoBV ont été calculées au cours de cette étude :

- Un indicateur global qui prend en compte l'ensemble des traitements phytosanitaires,
- Des indicateurs spécifiques à une matière active donnée,

Les calculs sont réalisés en général pour une campagne agricole et en relation avec l'année hydrologique. Toutes les variantes de l'indicateur ont pour caractéristique commune :

- la définition comme objet spatial de référence de **l'entité homogène de bassin versant** pour les variables constitutives choisies,
- la prise en compte de critères de **sensibilité structurelle** (pente, distance, sol) et de **pratiques agricoles** (typologie de pratiques, calendrier de traitement et apports des différentes matières actives, positionnement par rapport à la pratique moyenne sur la culture ou « intensité » de la pratique).

Après caractérisation par analyse spatiale (en utilisant le logiciel Arcgis) des entités homogènes de bassin versant pour les critères de sensibilité structurelle et de pratiques choisis, plusieurs méthodes ont été testées pour combiner entre elles les différentes variables constitutives de l'indicateur : analyse statistique par critère puis agrégation de critères ou analyse multicritère (méthode Electre).

Toutefois, les calculs ont été réalisés en affectant une seule valeur par parcelle pour des raisons de commodité d'outils. En effet, tant la méthode d'analyse multicritère utilisée que les programmes SAS utilisés pour le modèle statistique ne permettent de gérer plus de quelques centaines d'entités.

VII/ 6.2 Critères de sensibilité structurelle : pente, distance au réseau hydrographique, sols

Nous avons réalisé une « pixellisation⁸ », c'est-à-dire un « maillage » du bassin. En effet lorsque les indicateurs sont calculés à l'échelle de la parcelle, il est rare que ces entités soient homogènes pour des critères comme la pente, la distance, voir le type de sols.

Pour rester au plus près des données, nous avons choisi de considérer des parties de bassin versant homogènes par rapport aux principaux critères qui vont influencer sur le phénomène étudié. Les critères choisis sont des données collectables à l'échelle de bassins versants de taille intermédiaire et qui ont un rôle reconnu dans les transferts de matières actives [11][12][13] [14][15] :

- Les pentes accélèrent les phénomènes de ruissellement et d'érosion et donc le transfert des substances actives vers le cours d'eau.

⁸ « pixellisation » : on entend ici par pixellisation la division du BV en éléments homogènes pour les différents critères structurels contrairement à la définition dans le domaine du SIG où une pixellisation est constitué de pixels de tailles identiques.

- Les caractéristiques des sols influent sur la rétention et les transferts de substances actives et nous utiliserons les références régionales ainsi que les études antérieures réalisées sur les sols du bassin,
- La proximité du cours d'eau accroît les risques de transfert.

Le choix des seuils pour les distances et les classes de pente est important et doit prendre en compte deux exigences contradictoires :

- rester au plus près des données brutes (valeur de la pente, distance), ce qui plaide pour des valeurs de classes à intervalles rapprochés,
- obtenir au final un nombre d'entités homogènes de bassin versant compatible avec les possibilités des logiciels de traitement statistique ou d'entrée des modèles (pour confrontation aux données de la surveillance hydrologique).

La première étape est de produire puis d'effectuer l'intersection des couches d'information géographique représentant chaque critère par un maillage du bassin versant étudié.

VII/ 6.2.1 Détermination des classes de pente

Les courbes de niveau ont été numérisées par le Cemagref et un modèle numérique de terrain (MNT) a été produit à partir de cette numérisation [16]. A partir de ce modèle, un maillage fin du bassin versant est réalisé sans tenir compte de l'entité « parcelle culturale ». Sur la couche d'information « pentes », chaque pourcentage de pente est répertorié. Une pixellisation très fine (la taille du côté du pixel de pente est de 10m soit une aire de 100m²) contraint à agréger les divers pourcentages de pentes afin de diminuer le nombre d'entités et obtenir un nombre un peu moins important d'individus pour la suite de nos travaux.

Cette agrégation a été réalisée à l'aide du logiciel ArcGIS selon la classification statistique dite des « seuils naturels ». Cette méthode permet de délimiter les différentes classes et intervalles critiques à l'aide d'une formule statistique (optimisation et méthode de classification de Jenk). Elle consiste globalement à

minimiser la somme de la variance de chacune des classes. Les seuils naturels obtenus sont les suivants (Figure VII-2) :

- tout type de pente inférieur à 4%
- tout type de pente compris entre 4% à 8%
- tout type de pente compris entre 8% à 12%
- tout type de pente compris entre 12% à 16%
- tout type de pente compris entre 16% à 20%
- tout type de pente compris entre 20% à 30%
- tout type de pente supérieur à 30%

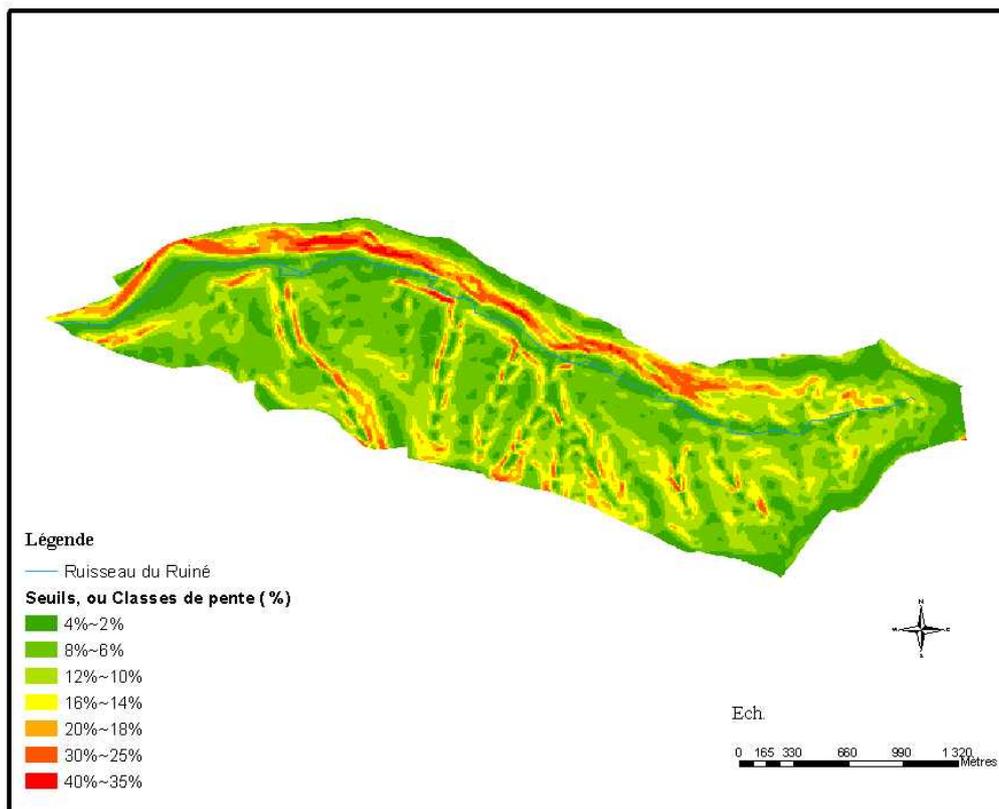


Figure VII-2 : Représentation des classes de pente dans le bassin

VII/ 6.2.2 Détermination des classes de distance

La distance est un des moyens de définir et de mesurer la proximité des entités par rapport au réseau hydrographique naturel. Les problèmes de connexions directes éventuelles par fossés ou encore de la présence de haies susceptibles d'accélérer ou de freiner les transferts d'herbicides n'ont pas été pris en compte compte-tenu de l'échelle de travail souhaitée (bassin versant intermédiaire à terme). En effet, il ne paraît pas réalisable d'acquérir une information sur les haies et les fossés à l'échelle d'un bassin versant de plusieurs milliers d'hectares. Toutefois, nous disposons pour l'étude d'une couche d'information géographique où ces éléments ont été renseignés pour analyse des résultats.

Le meilleur compromis pour le bassin (nombre d'entités spatiales obtenues/ finesse de l'information) correspond à un découpage des distances au réseau hydrographique tous les 20 mètres (utilisation des fonctions de définition de buffers du logiciel Arcgis) (Figure VII-3). Cette distance correspond également à une définition d'image satellite pour laquelle il y a une imprécision des mesures à 10m (on dispose souvent de ce type de données pour une étude à l'échelle du bassin versant intermédiaire). De plus, elle est la plus homogène avec les seuils de pentes en terme de mesure et précision du pixel de pente.

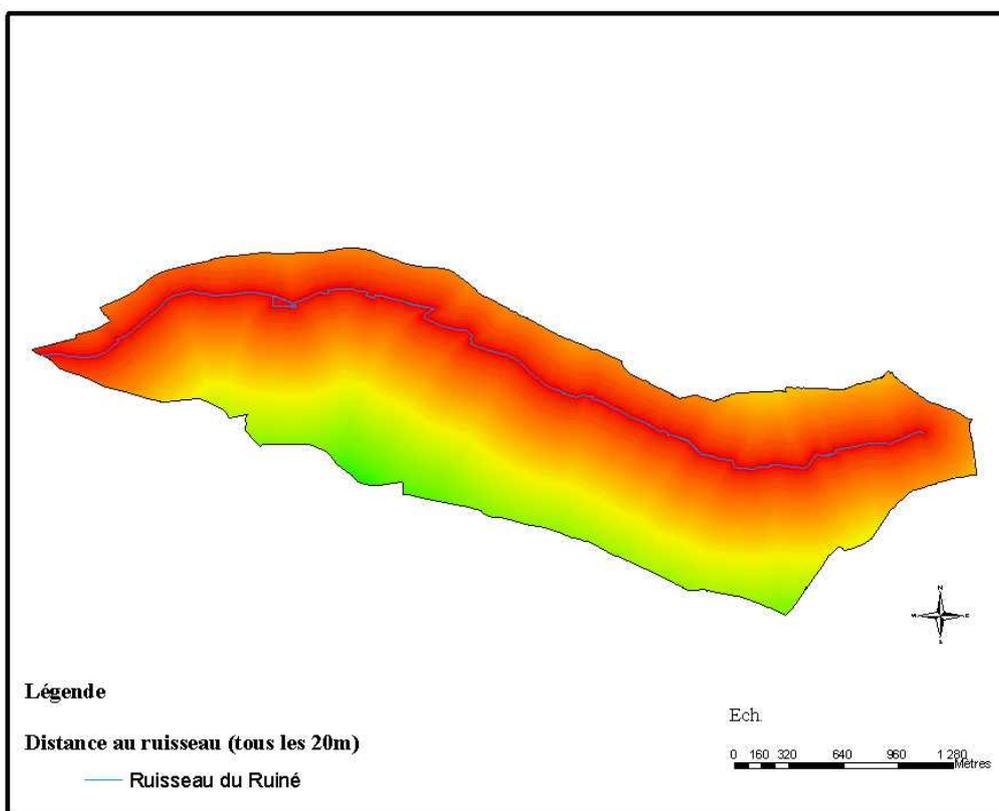
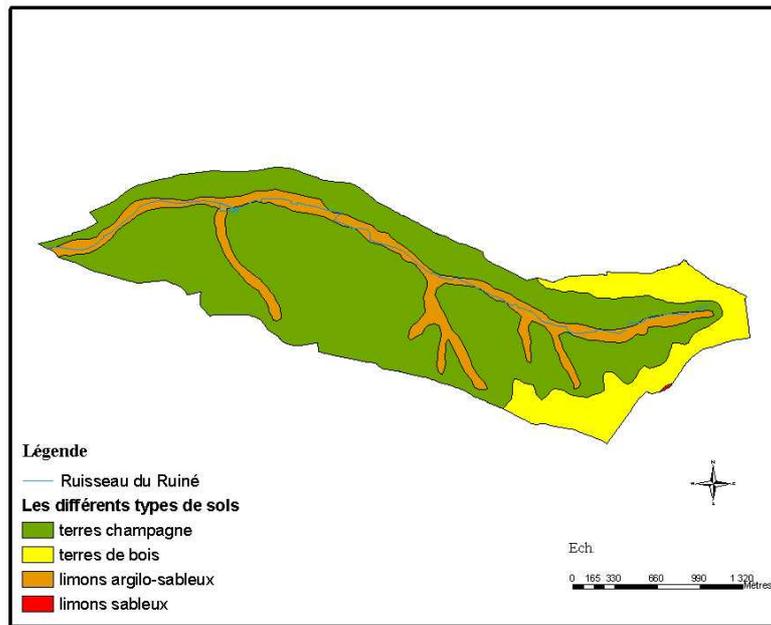


Figure VII-3: Représentation des classes de distance dans le bassin

VII/ 6.2.3 Prise en compte des différents types de sol – classement à dire d'expert

Le bassin versant est constitué en grande majorité de terres de champagne, avec des alluvions le long du cours du Ruiné et quelques parties sablo-argileuses sur les coteaux (voir description générale du bassin). Compte-tenu des données géologiques et pédologiques disponibles (étude du BRGM, analyse de sols et campagne de prélèvements à la tarière), quatre principaux types de sols ont été utilisés pour l'étude et classés compte-tenu de leurs caractéristiques pour leur sensibilité aux transferts de pesticides :

- terres de champagne,
- terres de bois,
- limons argilo-sableux,
- limons sableux.



Types de sols dans le bassin du Ruiné

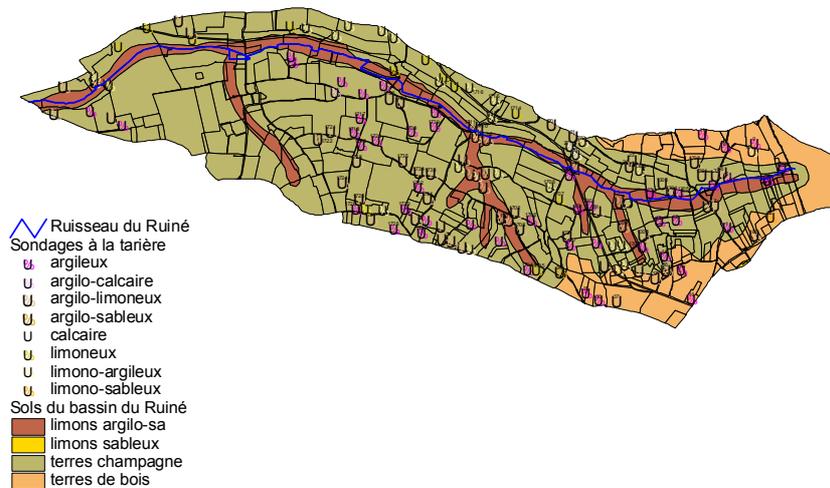


Figure VII-4 et 4 bis : répartition spatiale des types de sols dans le bassin du Ruiné – prélèvements à la tarière réalisés dans le bassin

Les sols « limons sableux » occupent une superficie très faible. La figure 4 bis qui montre la superposition de la répartition spatiale par type de sols et les résultats des prélèvements à la tarière montre la variabilité intra parcellaire existante mais l'exploitation géostatistique des données ne permet pas la remise en cause du découpage des types de sols dans le bassin (Figure VII-4 et 4bis).

Les différentes couches d'information spatiale sont intersectées à l'aide du logiciel Arcgis selon le schéma (Figure VII-5). La couche d'information résultante doit être analysée car certaines aires des entités spatiales issues du maillage sont très petites, le nombre d'entités est alors trop élevé (plusieurs dizaines de milliers).

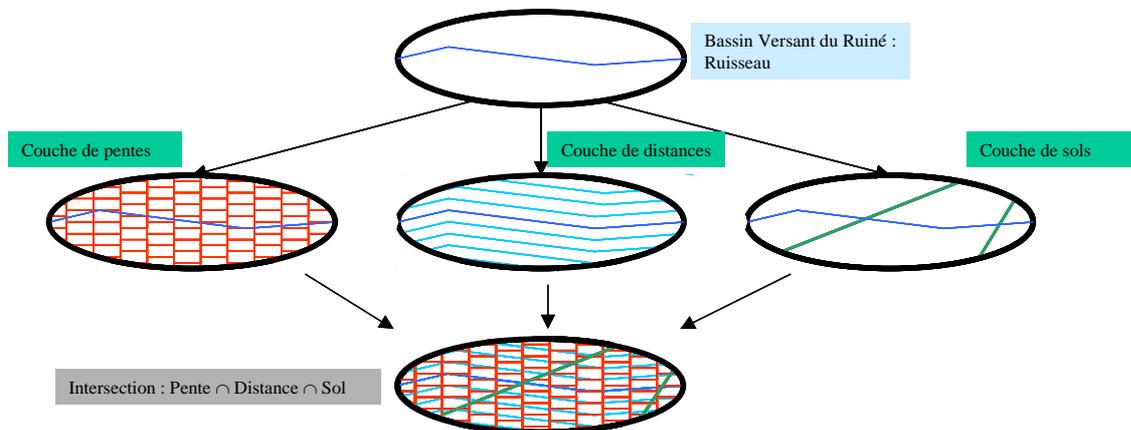


Figure VII-5 : Représentation schématique de la réalisation du maillage structurel

Ces entités contiennent les différents attributs : pente, distance et sols, avec pour chaque critère la même valeur de classe. Il faut alors revenir aux valeurs choisies pour les seuils d'une part et optimiser le traitement par des options d'agrégation spatiale d'autre part. En effet, les procédures automatiques d'agrégation sur la couche d'information résultante (procédure dissolve d'arcgis qui peut agréger spatialement 2 zones contiguës de même valeur pour une variable donnée) ne peuvent être utilisées dans ce cas de manière efficace : chaque « pixel » obtenu est différent de chacun de ses plus proches voisins. C'est en jouant sur les seuils des classes de distance et de pente essentiellement que l'on peut limiter le nombre d'entités spatiales considéré.

Le maillage « structurel » du bassin versant (ensemble des entités spatiales homogènes pour les trois critères choisis) obtenu est représenté sur la Figure VII-6 page suivante.

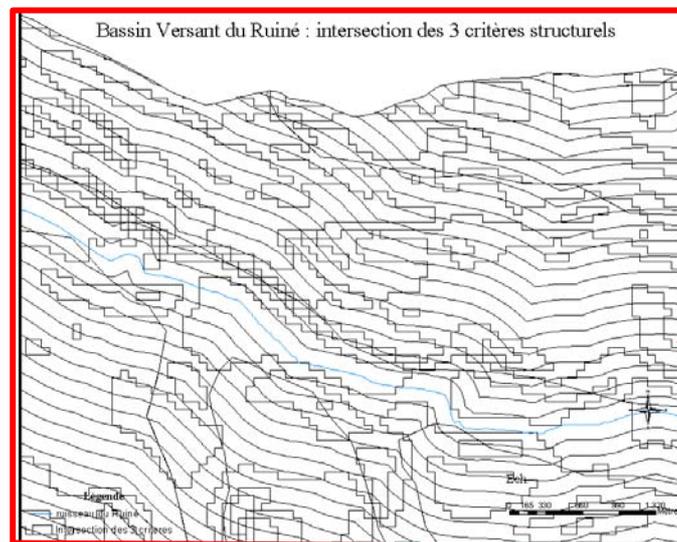
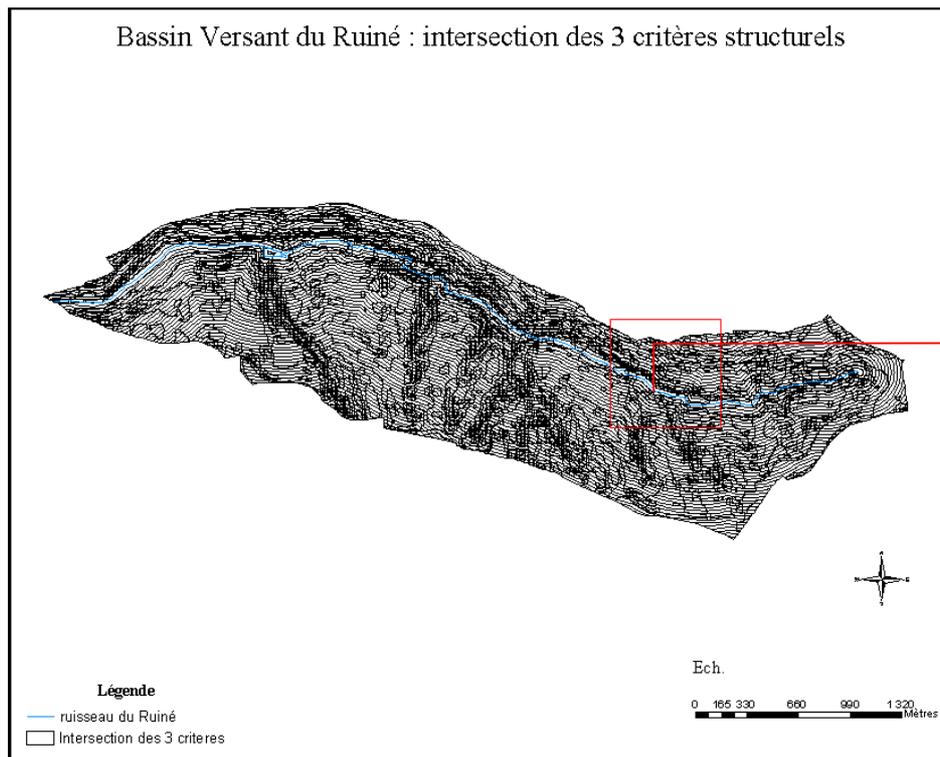


Figure VII-6 : Couche d'information géographique résultat de l'intersection des 3 critères structurels du bassin : seuil de pentes, distances (20 m), types de sols

VII/ 6.3 Détermination des critères de pratiques agricoles

VII/ 6.3.1 Définition des objets spatiaux de référence (OSR)

Il faut maintenant déterminer sur ces entités homogènes de bassin versant pour les critères structurels, quelles sont les pratiques phytosanitaires homogènes qui y sont réalisées. Pour ce faire, une intersection avec le parcellaire est réalisée, la parcelle étant dans notre étude l'unité spatiale de référence pour le recueil des pratiques. A l'échelle d'un bassin versant intermédiaire, ce pourrait être une pratique-type attachée à la culture pour une zone donnée, par exemple – dans ce cas, le croisement serait effectué avec une carte d'occupation des sols par l'agriculture...

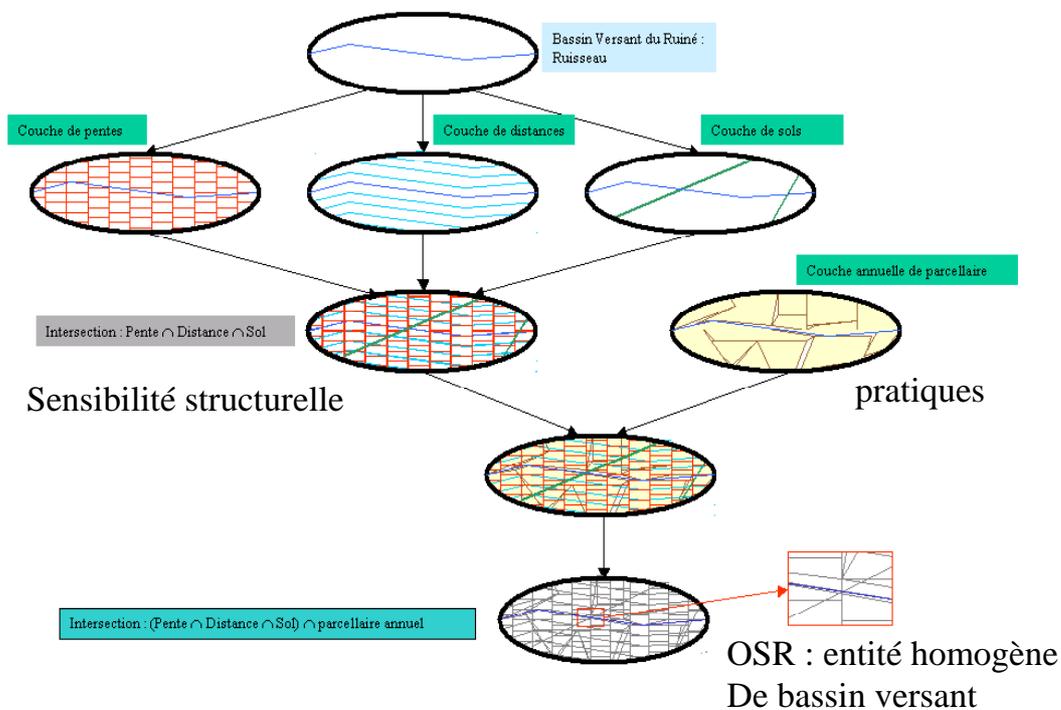


Figure VII-7 : schéma d'obtention de l'entité homogène de bassin versant pour tous les critères choisis, objet spatial de référence (OSR)

La plus petite entité de cette couche constitue une entité homogène pour les 4 critères considérés, c'est donc pour nous l'objet spatial de référence (OSR) (Figure VII-7).

VII/ 6.3.2 Entités homogènes de bassin versant (OSR) et parcelles agricoles

L'entité spatiale parcelle agricole n'est pas stable au cours du temps (Figure VII-8). Cela implique dans le cas d'un suivi pluriannuel une gestion particulière des couches d'information géographique et des tables associées. En effet, les objets parcelles se modifiant chaque année (environ 10 %) il faut tenir à jour un historique des contours et des traitements.

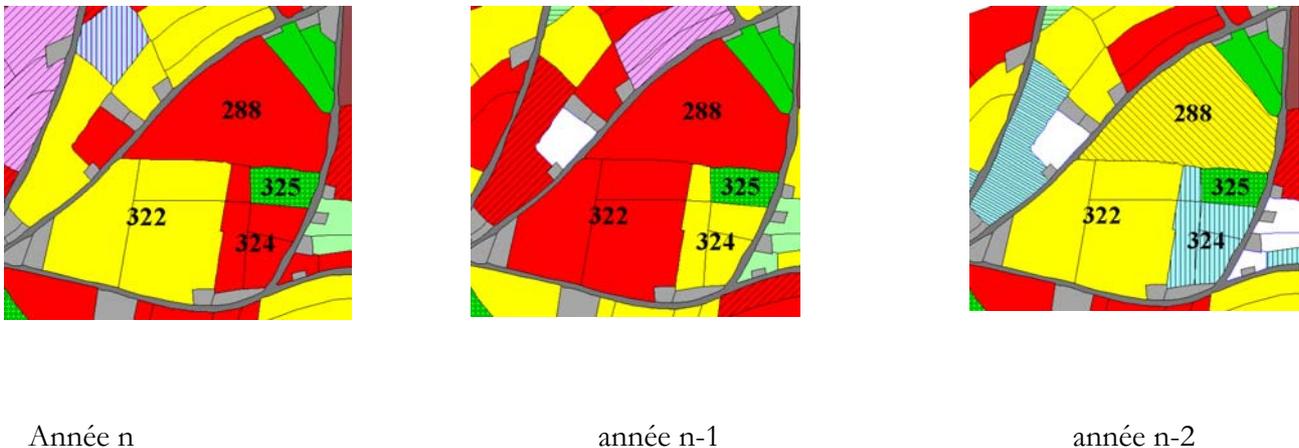


Figure VII-8: Redécoupage annuel des parcelles culturales

Toute modification sur le SIG doit mettre à jour les tables attributaires associées au système de gestion des bases de données (Access pour notre exemple) avec conservation pour la nouvelle entité créée des pratiques agricoles de la parcelle originelle. De même toute intervention au niveau d'une table thématique doit être prise en compte dans le SIG. La cohérence du système d'information en dépend. Dans notre cas, nous avons géré des couches d'information annuelle du parcellaire et une table de filiation des parcelles qui permet de reconstituer les historiques.

Dans les outils que nous souhaitons utiliser pour le calcul de notre indicateur, il existe des contraintes fortes sur le nombre d'individus gérables par le logiciel. Nous avons donc souhaité caractériser les parcelles agricoles (soit 280 individus au lieu de plusieurs milliers) par rapport aux critères pris en compte, bien que le principe du calcul à l'échelle de l'OSR soit plus pertinent.

Pour vérifier l'hétérogénéité des parcelles par rapport aux critères choisis pour le calcul de l'indicateur PhytoBV, nous avons effectué une classification ascendante hiérarchique (CAH) de WARD à l'aide du logiciel SPAD des OSR traités à l'atrazine, à titre d'exemple. Nous avons obtenu ainsi différents groupes d'OSR (5 classes) proches les uns des autres pour les différentes variables étudiées.

Les différentes classes obtenues ne font que rapprocher les OSR les plus proches pour différents critères sans échelle de valeur (tel type de sol est le plus sensible, les distances au ruisseau les plus faibles traduisent un « risque » plus élevé, etc....). On ne peut pas conclure sur les risques potentiels respectifs à affecter à chacun des groupes créés d'objets spatiaux de référence.

En revanche, en comparant la localisation spatiale de ces groupes d'OSR et le contour des parcelles (Figure VII-9). Il apparaît clairement que chaque parcelle agricole incluse des OSR de différentes classes pour les critères étudiés, traduisant une hétérogénéité qui plaide pour un calcul de l'indicateur à l'échelle de l'OSR, lorsque cela est possible.

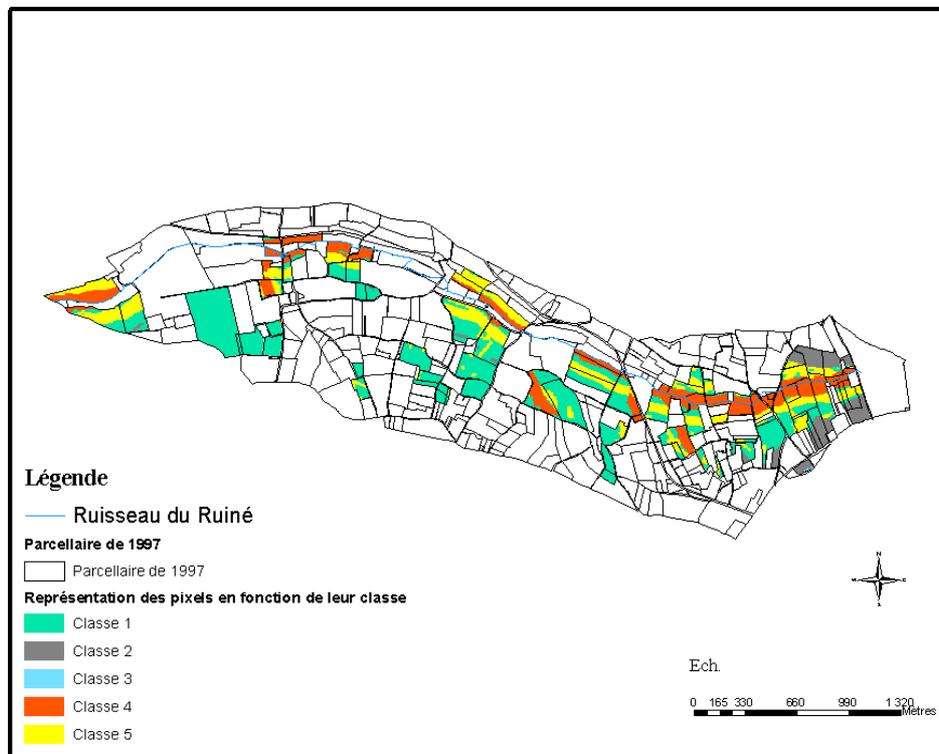


Figure VII-9 : Classification des OSR traités à l'atrazine

VII/ 6.3.3 Quantité de matière active appliquée à la parcelle

Cette quantité est calculée à partir des données recueillies sur le terrain ou en l'absence de données, en application appliquant la stratégie-type pour la même culture. Le nombre et la date des passages sont également enregistrés dans la base de données thématiques.

Le fait que l'entité homogène de bassin versant soit utilisée comme objet spatial de référence permet de répercuter sans problème les données sur les pratiques : en effet, un OSR se rattache à une parcelle et à une seule, en revanche une parcelle agricole peut être constituée de plusieurs OSR.

La quantité prise en compte dans le calcul de l'indicateur est la quantité globale apportée en une matière active, rapportée ensuite à la surface de l'entité spatiale considérée (g/ha).

Pour la confrontation des résultats de l'indicateur PhytoBV aux résultats de la surveillance hydrologique, il a été calculé les indicateurs spécifiques aux matières actives suivantes, pour lesquelles il existe les chroniques de mesures hydrologiques les plus importantes :

- Atrazine, Simazine, Terbutylazine,
- Diuron, Isoproturon.

VII/ 6.3.4 " Intensité " des pratiques

Pour mettre en évidence le caractère plus ou moins intensif des pratiques phytosanitaires sur une parcelle donnée, on peut considérer toutes les molécules utilisées (indice global d'apports en pesticides) ou cibler sur quelques molécules (soit les quatre molécules citées ci-dessus, soit chacune d'elles indépendamment)

La mesure d'intensité des pratiques est calculée à partir des écarts par rapport à la moyenne des pratiques de cette molécule (on se réfère aux doses en g/ha

appliquées sur les parcelles). Le fait de raisonner en écarts permet des additions pour toutes les molécules considérées appliquées sur une parcelle, en se référant à la moyenne.

- Si on considère une seule molécule, par exemple l'atrazine, on fait la moyenne de la dose appliquée sur toutes les parcelles concernées. Ensuite, pour chacune des parcelles, on calcule la différence avec la moyenne et le pourcentage d'écart pour éviter des valeurs négatives en cas de sous-traitement :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Dose d'atrazine appliquées sur la parcelle P : } d \\ \text{Moyenne sur toutes les parcelles pour cette molécule : } d_{\text{moy}} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{différence : } diff = d - d_{\text{moy}} \\ \text{écart à la moyenne : } ec = \frac{d}{d_{\text{moy}}} \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} d = 750 \text{ g / ha} \\ d_{\text{moy}} = 700 \text{ g / ha} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} diff = 50 \text{ g / ha} \\ ec = \frac{750}{700} \square 107\% \end{array} \right.$$

cette parcelle est sur-traitée

- Lorsqu'on considère plusieurs molécules, on calcule de même les pourcentages d'écart de chacune des molécules puis on effectue ensuite la moyenne des moyennes. Par exemple, pour deux molécules :

$$\left. \begin{array}{l} d_1 = 700 \text{ g / ha} \\ d_{1\text{moy}} = 750 \text{ g / ha} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} diff_1 = 50 \text{ g / ha} \\ ec_1 = \frac{750}{700} \square 107\% \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} d_2 = 1000 \text{ g / ha} \\ d_{2\text{moy}} = 600 \text{ g / ha} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} diff_2 = 300 \text{ g / ha} \\ ec_2 = \frac{1000}{600} \square 167\% \end{array} \right. \left. \right\} ec = \frac{ec_1 + ec_2}{2} \square 137\%$$

cette parcelle est sur-traitée

Ce traitement réalisé sur l'ensemble des parcelles considérées permet d'affecter à chacune, en fonction de la culture pratiquée et des traitements phytosanitaires effectués, un pourcentage d'intensité des pratiques : il reflète la manière dont se positionne la parcelle par rapport à une parcelle moyenne de ce bassin versant pour la même culture (Figure VII-10).

Un écueil pourrait être que l'on enregistre sur différentes molécules des pratiques très contrastées (très en dessous pour l'une, très au-dessus pour l'autre), mais dans la pratique ce n'est pas le cas du moins pour les données étudiées.

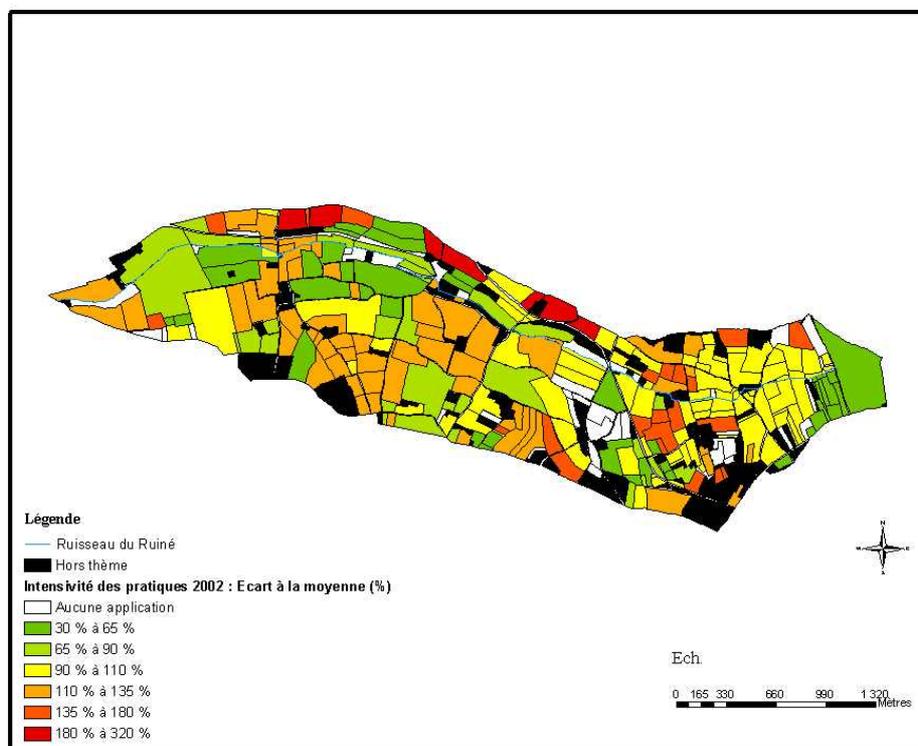


Figure VII-10 : critère d'intensité des pratiques (toutes MA) année 2002

VII/ 6.4 Calcul de l'indicateur PhytoBV

Deux méthodes ont été testées pour la combinaison des différents critères détaillés précédemment (pente, distance, sol, pratiques) et produire ainsi soit un indicateur global soit un indicateur spécifique à une matière active donnée (atrazine). Par ailleurs, certains calculs ont été réalisés à l'échelle de l'OSR et d'autres au niveau d'agrégation parcelle pour gérer un plus petit nombre d'individus (cas de la méthode Electre).

VII/ 6.4.1 Méthode par agrégation des critères

Une analyse statistique de chaque critère est réalisée pour déterminer les valeurs seuils (Figure VII-12) et réaliser une répartition en classes selon la méthode des seuils naturels. Pour le critère sols qui est une donnée qualitative, l'échelle de

notation est réalisée à dire d'expert en fonction des caractéristiques de chaque type de sol.

Pour combiner les critères entre eux, il était envisageable de réaliser une somme ou un produit. Le produit a été retenu pour combiner les critères structurels car il permet une meilleure discrimination des différents groupes d'individus .

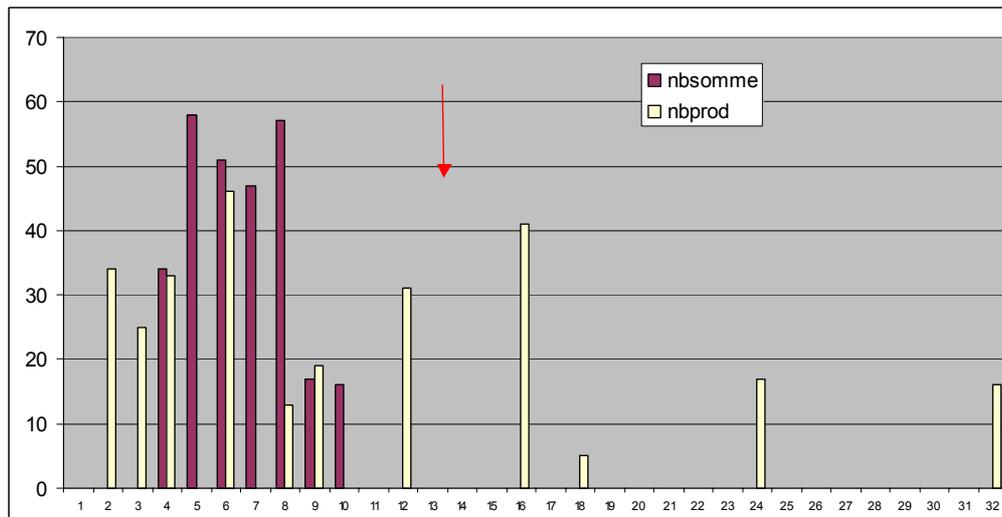


Figure VII-11 : Répartition des groupes selon agrégation par somme ou produit

Pour obtenir ensuite la valeur finale, il est ajouté la notation retenue pour le critère pratiques toujours selon un classement aux seuils naturels (Figure VII-11). En revanche, pour tenir compte des zones non traitées mais pouvant présenter une sensibilité structurelle, c'est ici la somme qui est retenue pour l'agrégation, soit comme formule de calcul finale :

$$\text{Valeur PhytoBV} = (\text{valeur Critère pente} * \text{valeur critère distance} * \text{valeur critère sol}) + \text{valeur critère pratiques}$$

Le calcul peut être réalisé pour chaque entité homogène de bassin versant (OSR) et le résultat réaffecté à chaque parcelle sous forme d'une moyenne pondérée à la surface. Les Figure VII-13 et Figure VII-14 représentent le résultat de l'indicateur PhytoBV global par la méthode d'agrégation de critères à partir des données de l'année 2002 (fichier et carte), spatialisé à la parcelle.

| <i>distance</i> | | <i>perte</i> | |
|------------------------------|-------------|------------------------------|------------|
| Moyenne | 244,392857 | Moyenne | 9,88323397 |
| Erreur-type | 13,7227581 | Erreur-type | 0,35586912 |
| Médiane | 180 | Médiane | 8,70815442 |
| Mode | 20 | Mode | 40 |
| Écart-type | 229,625664 | Écart-type | 5,95482935 |
| Variance de l'échantillon | 52727,9455 | Variance de l'échantillon | 35,4599926 |
| Kurtosis (Coefficient d'apl) | -0,30286052 | Kurtosis (Coefficient d'apl) | 10,5137531 |
| Coefficient d'assymétrie | 0,86193501 | Coefficient d'assymétrie | 2,69416047 |
| Plage | 880 | Plage | 38 |
| Minimum | 20 | Minimum | 2 |
| Maximum | 900 | Maximum | 40 |
| Somme | 68430 | Somme | 2767,30551 |
| Nombre d'échantillons | 280 | Nombre d'échantillons | 280 |

| <i>seuil minimal</i> | <i>indice</i> | <i>seuil minimal</i> | <i>indice</i> |
|----------------------|---------------|----------------------|---------------|
| 0 | 4 | 0 | 1 |
| 50 | 3 | 1 | 2 |
| 150 | 2 | 10 | 3 |
| 300 | 1 | 20 | 4 |

| <i>sd</i> | |
|------------------------------|-------------|
| Moyenne | 2,860714286 |
| Erreur-type | 0,134802194 |
| Médiane | 3 |
| Mode | 1 |
| Écart-type | 2,255672147 |
| Variance de l'échar | 5,088056836 |
| Kurtosis (Coefficient d'apl) | 1,956107141 |
| Coefficient d'assyn | 1,367300796 |
| Plage | 9 |
| Minimum | 1 |
| Maximum | 10 |
| Somme | 801 |
| Nombre d'échantill | 280 |

| <i>sd</i> | <i>seuil minimal</i> | <i>indice</i> |
|--------------------|----------------------|---------------|
| Terre de Champagne | 1 | 1 |
| Bois/Champagne | 3 | 2 |
| Champagne/Marais | 4 | 2 |
| Terre de Bois | 6 | 3 |
| Terre de Marais | 10 | 4 |

| <i>phyto</i> | |
|------------------------------|-------------|
| Moyenne | 134,926804 |
| Erreur-type | 4,15442948 |
| Médiane | 137,125148 |
| Mode | 0 |
| Écart-type | 69,5169016 |
| Variance de l'échantillon | 4832,59961 |
| Kurtosis (Coefficient d'apl) | -0,31136806 |
| Coefficient d'assymétrie | -0,37321247 |
| Plage | 294,906283 |
| Minimum | 0 |
| Maximum | 294,906283 |
| Somme | 37779,5051 |
| Nombre d'échantillons | 280 |

| | <i>phytos</i> | <i>Fréquence</i> |
|----------|---------------|------------------|
| | 0 | 33 |
| μ | 134,9268039 | 101 |
| $\mu+1s$ | 204,4437055 | 105 |
| $\mu+2s$ | 273,9606071 | 35 |
| $\mu+3s$ | 343,4775087 | 6 |

| <i>seuil minimal</i> | <i>indice</i> |
|----------------------|---------------|
| 0 | 1 |
| 134,9268039 | 2 |
| 204,4437055 | 3 |
| 273,9606071 | 4 |
| 343,4775087 | |

Figure VII-12 : seuils et classes pour les critères (exemple pour phytos)

| parcelle n° | culture | matiere active | distance(m) | code distance | Pente | code pente | sol | code sol | prod risque | prod risque structurel | phyto GLOBAL | indice apport GLOBAL | indice HRBICIDE | indice apport HERBICIDE (1) | indice apport HERBICIDE (2) | indice phyto ATRAZINE | indice final somme | indice final produit | indice final somme (1) | indice final produit (1) | indice final somme (2) | indice final produit (2) | indice final somme | indice final produit |
|-------------|---------|----------------|-------------|---------------|-------|------------|-----|----------|-------------|------------------------|--------------|----------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|
| 301 | blé | divers | 120 | 3 | 40,0 | 4 | 1 | 1 | 12 | 3 | 259 | 3 | 323 | 5 | 5 | | 6 | 9 | 8 | 15 | 8 | 15 | | |
| 507 | blé | divers | 320 | 1 | 6,0 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 84 | 1 | 81 | 1 | 1 | | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | | |
| 580 | blé | divers | 160 | 2 | 8,6 | 2 | 1 | 1 | 4 | 1 | 88 | 1 | 87 | 1 | 1 | | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | | |
| 596 | blé | divers | 460 | 1 | 8,5 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 95 | 1 | 96 | 2 | 1 | | 2 | 1 | 3 | 2 | 2 | 1 | | |
| 614 | blé | divers | 220 | 2 | 11,3 | 3 | 1 | 1 | 6 | 2 | 91 | 1 | 92 | 1 | 1 | | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | | |

Figure VII-13 : extrait du fichier des parcelles avec résultats des calculs par agrégation de critères

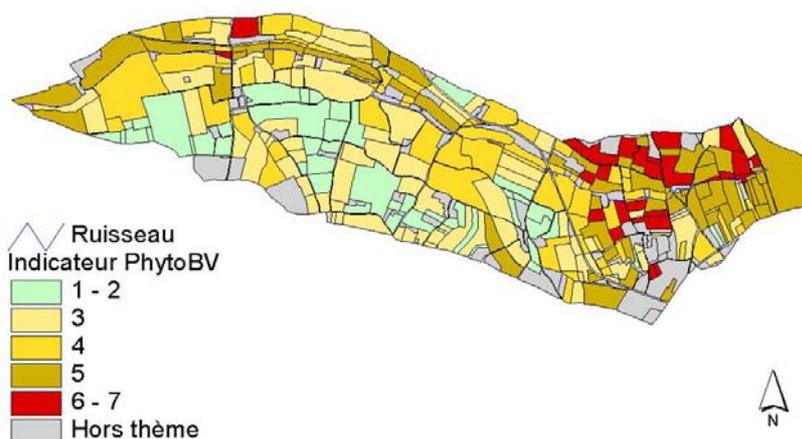


Figure VII-14 : Indice global PhytoBV 2002 à la parcelle (7 classes finales)

VII/ 6.4.2 Méthode par analyse multicritère (méthode Electre)

La méthode Electre effectue les comparaisons des actions (individus) deux à deux, en respectant les principes d'incomparabilité et d'intransitivité pour savoir quelle action surclasse l'autre. Ces relations de surclassement sont ensuite exploitées en se basant sur la théorie des graphes. Il existe plusieurs méthodes ELECTRE, répondant à différentes problématiques : problématique de choix (ELECTRE I et IS), de rangement (ELECTRE II, III et IV) et de tri (ELECTRE Tri). Les versions III, surclassement avec pondération des critères et IV sans pondération sont les mieux adaptées à la discrimination la plus fine des actions.

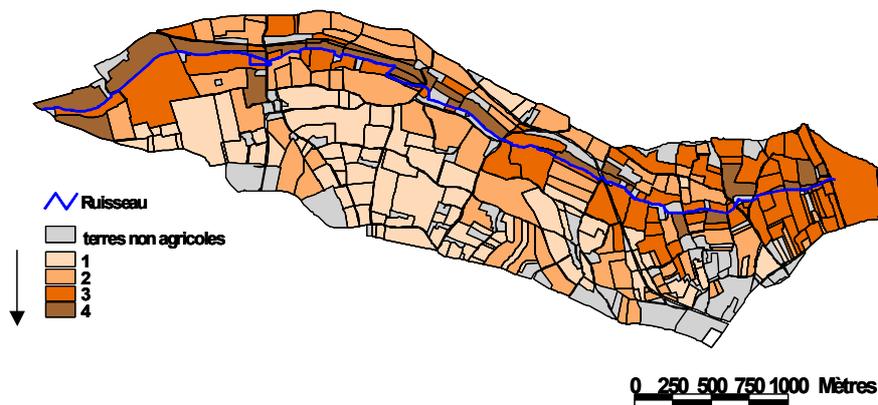
L'indicateur PhytoBv a été calculé à partir des mêmes données de base que pour le calcul par agrégation de critères (données issues de l'analyse spatiale et de l'analyse thématique). Le paramètre "sol" est considéré dans ce cas comme un « pseudo-critère »

Aucune pondération n'a été retenue pour les critères structurels en l'absence d'arguments issus de la littérature pour donner un poids spécifique à l'une ou l'autre des variables. En revanche, une pondération a été choisie pour le critère pratiques. Le résultat le plus pertinent de classement des parcelles, analysé à partir d'un échantillon test de parcelles classées préalablement à dire d'expert, est obtenu en pondérant l'apport en pesticides par un facteur 4 (testé avec des poids de 1 à 10). Le résultat obtenu par les 2 méthodes (AMC et agrégation de critères) est cohérent : toutes les parcelles classées comme les plus sensibles par l'une sont dans les classes les plus élevées de l'autre méthode (cf extrait tableau ci-dessus)

| code | Rang AMC | Rang agrégation |
|------|----------|-----------------|
| 682 | 49 | 8 |
| 1202 | 49 | 8 |
| 507 | 50 | 8 |
| 582 | 50 | 8 |
| 683 | 50 | 8 |
| 696 | 50 | 8 |
| 581 | 51 | 8 |
| 1881 | 51 | 8 |
| 681 | 52 | 8 |
| 1882 | 52 | 8 |
| 1883 | 53 | 8 |
| 1886 | 53 | 8 |
| 3007 | 53 | 8 |
| 2295 | 54 | 8 |

Cependant la méthode Electre a tendance à surestimer la sensibilité en classant plus de parcelles dans les classes les plus élevées de risque potentiel (Figure VII-15 pour les critères structurels). En revanche, la méthode Electre ne permet pas de gérer un nombre important d'individus et permet de ne prendre en compte que le niveau d'agrégation des parcelles, non directement les OSR car il faudrait gérer un trop grand nombre d'entités.

Indice structurel Agrégation de critères



Indice structurel AMC

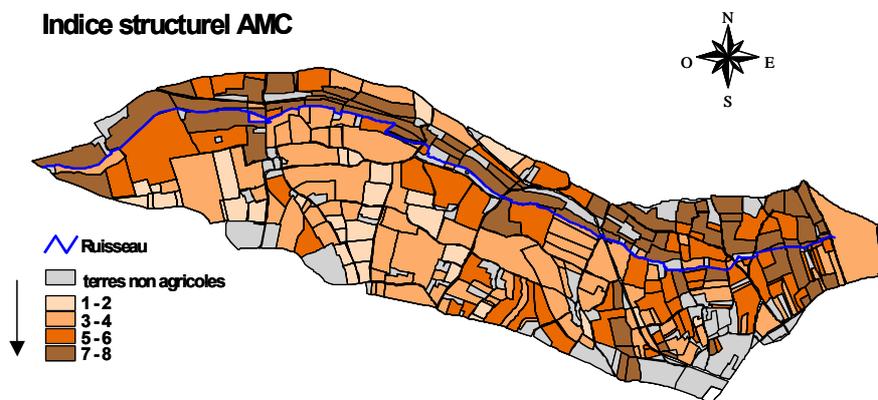


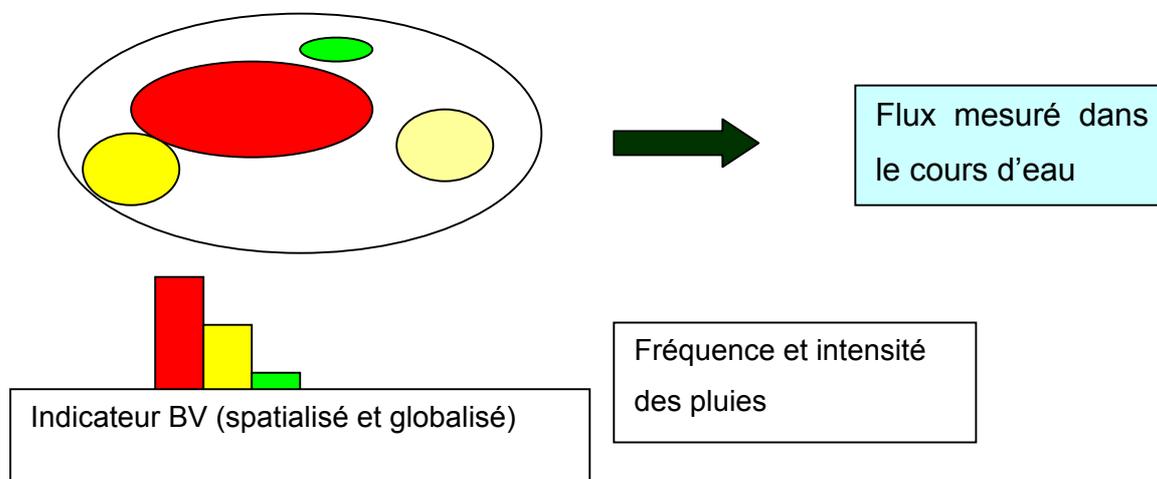
Figure VII-15 : Combinaison des critères structurels par agrégation de critères et méthode AMC pour la sensibilité structurelle (agrégation à la parcelle)

VII/ 7 Développement d'un modèle hydro-statistique pour confrontation aux résultats de la qualité de l'eau

VII/ 7.1 Démarche pour la confrontation : les variables constitutives de l'indicateur ont-elles une influence sur les variables descriptives de la qualité des eaux ?

L'indicateur PhytoBV calculé pour chaque objet spatial de référence peut être cartographié pour déterminer les zones du bassin les plus sensibles et analyser globalement pour déterminer le risque potentiel de transfert vers les eaux une année donnée. Pour que ce risque de transfert se traduise effectivement par un flux dans le cours d'eau, il faut prendre en compte les caractéristiques climatiques : fréquence et

intensité des évènements pluvieux au cours de l'année. Se pose alors le problème récurrent de la validation de l'indicateur [17].



L'indicateur PhytoBV nous permet de préciser une année donnée ou sur une période donnée, un risque potentiel de transfert d'une matière active vers les eaux superficielles à l'échelle du bassin versant. Cette note globale pour le BV peut être obtenue en moyennant les notes des OSR ou des parcelles à la surface.

$$\text{Valeur PhytoBV parcelle} = \sum_i \text{valeur OSR}_i * \% \text{ surface}$$

$$\text{Valeur PhytoBV bassin} = \sum_i \text{valeur OSR}_i * \% \text{ surface}$$

Ce sont les évènements pluvieux qui décideront de la réalité du transfert, mesurée (débit et concentration) dans le ruisseau, en période normale ou en période de crue. Ainsi, la simple confrontation entre la valeur globale de l'indicateur une année donnée et le flux mesuré ne peut suffire : une année sèche peut limiter les flux mesurés dans le cours d'eau alors que le risque de transfert est conséquent. Dans un premier temps, une typologie des pluies établie en fonction des variations de débit provoquées à l'exutoire a permis d'asseoir la comparabilité d'évènements temporels sur le plan hydrologique et de pouvoir apprécier les effets produits notamment vis à vis des concentrations en pesticides mesurées [18].

Cette classification permet d'identifier quels sont, dans une série temporelle longue, les évènements comparables sur le plan hydrologique. Cependant, la confrontation directe entre valeur de l'indicateur calculé pour une matière active donnée et valeur du flux lors de ces périodes évènementielles n'est pas probante, notamment en raison du faible nombre des données par série, même sur ce bassin où le suivi hydrologique a été réalisé sur une longue période.

C'est donc sur les liens statistiques existants entre les variables constitutives de l'indicateur d'une part, et les débits et concentrations en matière active dans le ruisseau d'autre part, que nous nous sommes focalisés pour la validation [19] (Figure VII-16).

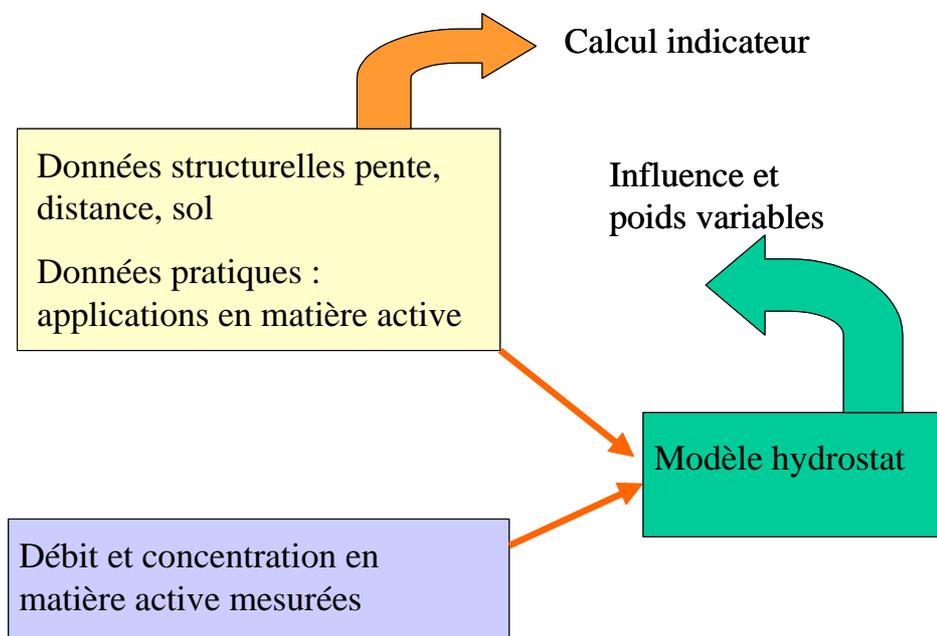


Figure VII-16: Validation de l'indicateur par développement d'un modèle statistique

VII/ 7.2 Modélisation hydro-statistique du flux d'atrazine mesuré à l'exutoire du bassin du Ruiné

Il existe sur ce bassin versant de longues chroniques de mesures sur l'atrazine ; cette molécule a donc été choisie en premier pour tester la démarche. L'objectif du modèle statistique développé est de relier la chronique journalière des débits et flux d'atrazine du Ruiné aux variables constitutives de PhytoBV (calculé pour l'atrazine), c'est-à-dire aux caractéristiques structurelles agrégées à la parcelle (pente, distance, sol) et aux apports en atrazine pour lesquels nous disposons d'un calendrier (dates

des apports). En fait, dans ce contexte particulier du bassin du Ruiné, les variables sol et distance sont très corrélées, il a donc été retenu la proportion de surface de la parcelle en sol limoneux comme variable représentative de ces deux critères.

La modélisation doit ainsi permettre de quantifier le risque de pollution du cours d'eau en fonction des pratiques culturales et des caractéristiques structurelles des parcelles cultivées du bassin versant.

La première étape a consisté à reconstituer par interpolation linéaire (procédure EXPAND de SAS/ETS v8.2)⁹ la chronique à l'exutoire du Ruiné à pas de temps constant journalier :

- des débits,
- du flux en masse d'atrazine,

La chronique disponible la plus pertinente s'étend du 1/1/1995 au 31/12/1997.

La modélisation est fondée sur un bilan journalier sur chaque parcelle cultivée du bassin versant de la masse d'atrazine présente, exprimée en kg, en tenant compte :

- des apports par épandage,
- des exportations par lessivage vers la nappe souterraine,
- des exportations par ruissellement vers le cours d'eau,
- de la disparition de la matière active par dégradation.

Les exportations par lessivage et ruissellement sont gouvernées par les régimes pluviométrique et d'évapotranspiration du sol (bilan hydrique) et de la végétation ; ce phénomène complexe est considéré par la modélisation comme étant synthétisé par le débit du cours d'eau lui-même, qui reflète fidèlement au jour le jour l'importance du ruissellement et le niveau de la nappe souterraine, en moyenne à l'échelle du bassin versant.

La modélisation utilise un jeu de variables observées (Figure VII-17) :

- Q_t le débit du Ruiné au temps t , en m^3/j ,
- A_t le flux en masse d'atrazine au temps t , en kg,

⁹ remarque : la procédure EXPAND remplace les valeurs manquantes d'une série chronologique à pas de temps réguliers par interpolation

- E_{it} la masse d'atrazine épanchée à t sur la parcelle i , en kg,
- p_i la pente moyenne de la parcelle i , en %,
- l_i la proportion de la surface de la parcelle i en sol limoneux, $\in [0,1]$,
- de variables latentes :
- S_{it} la masse d'atrazine en kg stockée à t sur la parcelle i , avec l'hypothèse $S_{i0} = 0$,
- M_{it} la masse d'atrazine en kg mobilisée par la pluie à t en surface de la parcelle i ,
- R_{it} la masse d'atrazine en kg exportée par ruissellement à t par la parcelle i ,
- R_t la somme R_{it} ,
- N_t la masse d'atrazine en kg apportée au cours d'eau à t par la nappe souterraine,
- et de paramètres devant être estimés :
- τ le taux de dégradation journalier de l'atrazine,
- β_M le coefficient de régression de base dans la fonction de mobilisation,
- β_R le coefficient de régression de base dans la fonction de ruissellement,
- β_l le coefficient de régression associé à l_i dans la fonction de ruissellement,
- κ le coefficient de régression linéaire de N_t sur Q_t ,
- Le modèle est résumé par les équations suivantes, à l'échelle parcellaire :
- $M_{it} = S_{it} (1 - \exp(-(Q_t / 1000)^3 \exp(\beta_M)))$
- $S_{it} = (S_{i,t-1} - M_{it})(1 - \tau) + E_{it}$
- $R_{it} = M_{it} (1 - \exp(-p_i \exp(\beta_R + \beta_l l_i)))$
- et finalement, à l'échelle globale du bassin versant :
- $R_t = \sum_i R_{it}$
- $N_t = \kappa Q_t$
- $\hat{A}_t = R_t + N_t$, donnant la valeur modélisée de A_t
- Le vecteur de paramètres du modèle $(\tau \ \beta_M \ \beta_R \ \beta_l \ \kappa)$ est estimé en minimisant la fonction des moindres carrés d'écarts :

$$\sum_t (A_t - \hat{A}_t)^2$$

par la méthode de fausse position disponible dans la procédure NLIN du logiciel SAS/STAT v8.2.

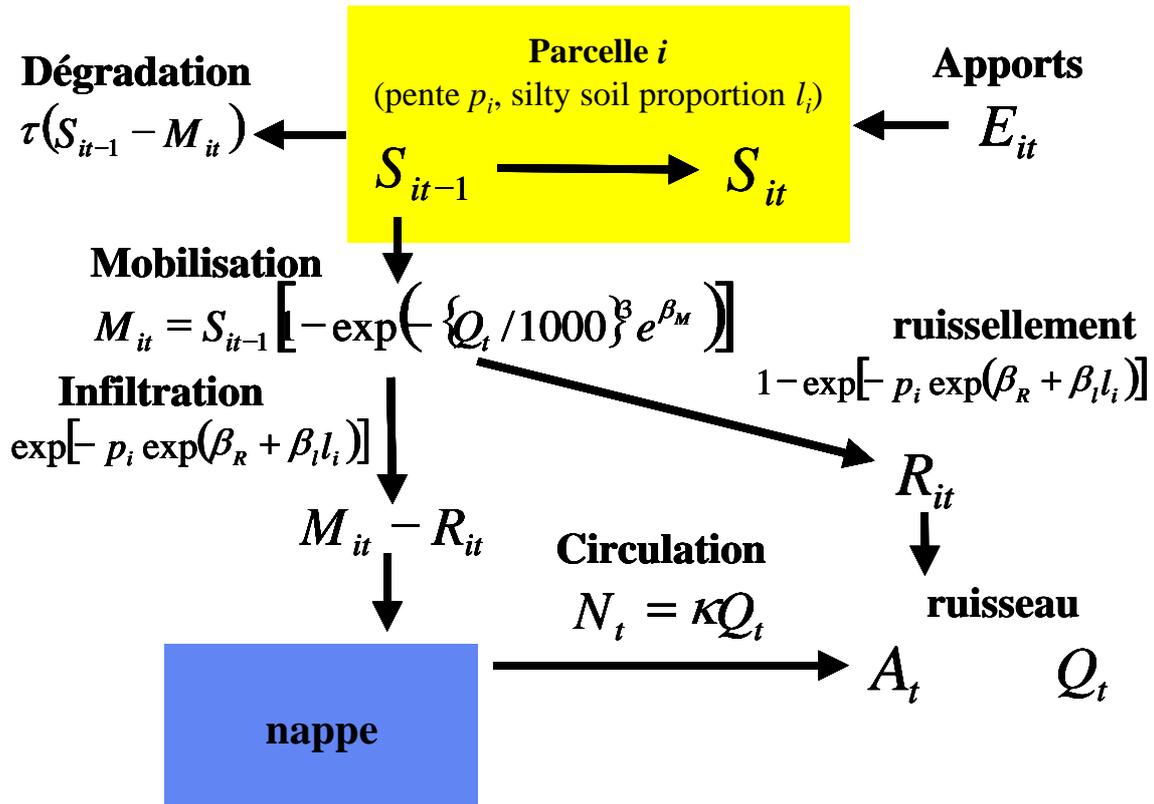


Figure VII-17 : schéma de principe du modèle

Les premiers résultats ont été obtenus sur une chronique de données concernant l'atrazine (sur deux années) : ils ont permis de mesurer l'influence des variables constitutives de l'indicateur sur le flux mesuré dans le cours d'eau pour le pesticide étudié. (Figure VII-18 et Figure VII-19)

| The NLIN Procedure | | | | | |
|--|------------|------------------|-------------|----------------|---------------|
| Estimation Summary | | | | | |
| Method | | | DUD | | |
| Iterations | | | 42 | | |
| Object | | | 5.73E-10 | | |
| Objective | | | 2.2423E8 | | |
| Observations Read | | | 1096 | | |
| Observations Used | | | 1096 | | |
| Observations Missing | | | 0 | | |
| NOTE: An intercept was not specified for this model. | | | | | |
| Source | DF | Sum of Squares | Mean Square | F Value | Approx Pr > F |
| Regression | 5 | 2.9673E8 | 59345145 | 288.74 | <.0001 |
| Residual | 1091 | 2.2423E8 | 205529 | | |
| Uncorrected Total | 1096 | 5.2096E8 | | | |
| Corrected Total | 1095 | 4.2419E8 | | | |
| Parameter | Estimate | Approx Std Error | Approximate | 95% Confidence | Limits |
| td | 0.00723 | 0.000910 | 0.00545 | 0.00902 | |
| bm0 | -5.8878 | 0.0976 | -6.0793 | -5.6962 | |
| br0 | -1.8421 | 0.1851 | -2.2053 | -1.4789 | |
| blim | -8.6592 | 3.0171 | -14.5794 | -2.7390 | |
| k | 0.0622 | 0.00255 | 0.0572 | 0.0672 | |
| Approximate Correlation Matrix | | | | | |
| | td | bm0 | br0 | blim | k |
| td | 1.0000000 | -0.5833084 | 0.5602911 | 0.0135720 | 0.0179323 |
| bm0 | -0.5833084 | 1.0000000 | -0.6217403 | 0.1001550 | 0.0598247 |
| br0 | 0.5602911 | -0.6217403 | 1.0000000 | -0.6318927 | -0.0830255 |
| blim | 0.0135720 | 0.1001550 | -0.6318927 | 1.0000000 | -0.0238995 |
| k | 0.0179323 | 0.0598247 | -0.0830255 | -0.0238995 | 1.0000000 |

Figure VII-18 : matrice de corrélation

Le modèle permet de calculer la contribution spécifique de chaque parcelle au flux mesuré dans le cours d'eau et de valider a posteriori la méthode de calcul de l'indicateur de risque de transfert à l'échelle du bassin versant.(Figure VII-20)Par ce biais, des poids spécifiques pourraient effectivement être attribués aux critères constitutifs de PhytoBV, mais ils ne seraient valables que sur ce bassin et pour la matière active concernée (ici l'atrazine). L'objectif ici est plutôt de vérifier l'influence des variables constitutives de l'indicateur sur la concentration en matière active dans le cours d'eau.

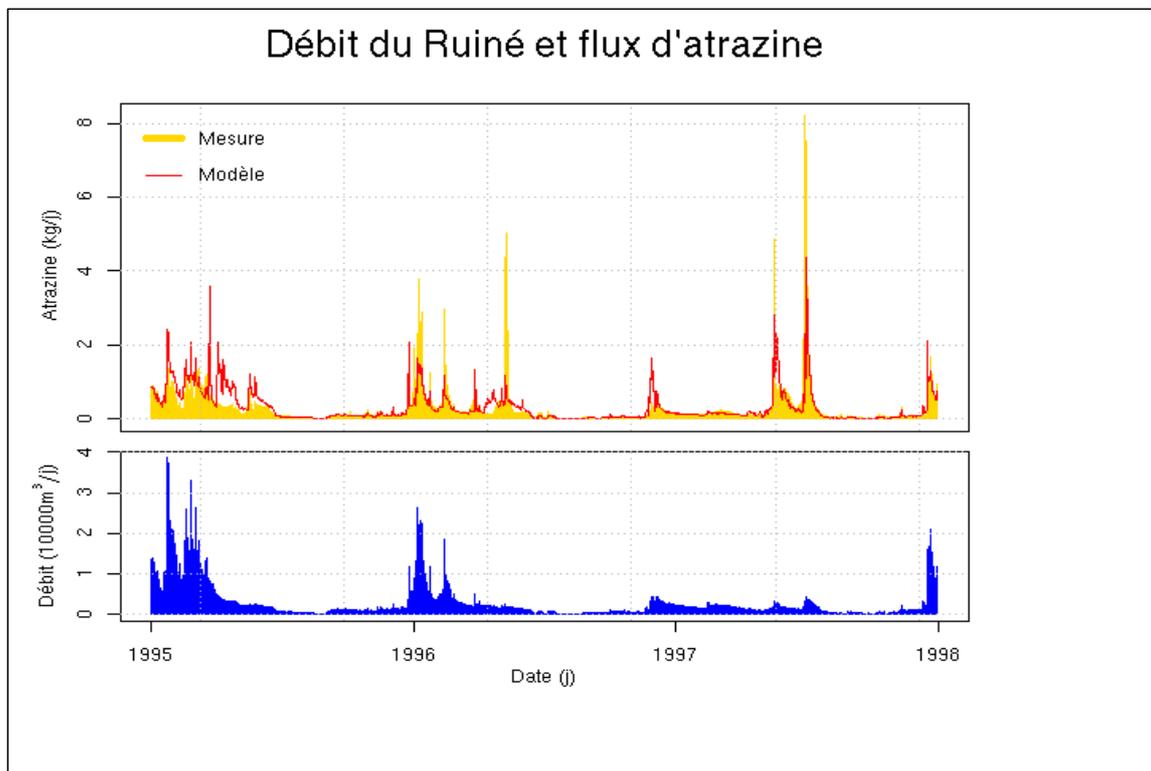


Figure VII-19 : Flux mesuré et flux simulé en atrazine sur deux années de mesures

Cette contribution de chaque parcelle traitée au flux mesuré dans le ruisseau peut être en soi considérée comme un indicateur, mais elle ne peut être calculée sans une chronique de mesures conséquentes et des enquêtes poussées sur les lieux et dates d'apport, ce qui n'est pas le cas de l'indicateur PhytoBV, calculable à partir d'éléments sur les pentes, distances et sols aisément obtenus à l'échelle d'un bassin versant de taille intermédiaire, et à partir de pratiques enquêtées ou pratiques types connues sur le bassin à étudier.

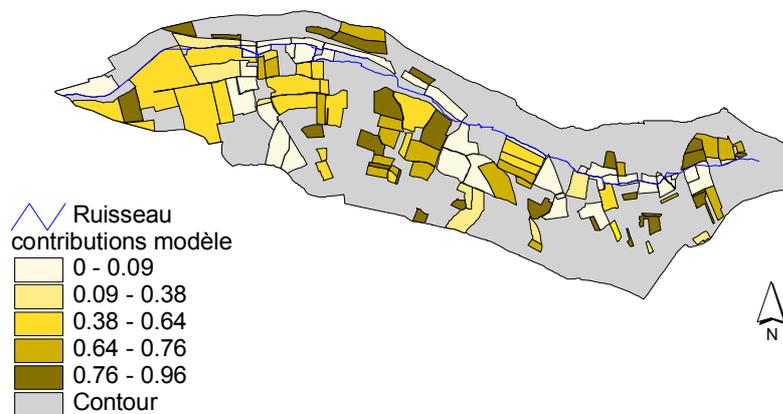


Figure VII-20 : Contribution des parcelles au flux d'atrazine estimé par le modèle (95/97)

VII/ 7.3 Perspectives

L'influence des variables constitutives de l'indicateur PhytoBV étant avérée sur la période et pour la matière active testée, on peut ainsi considérer que l'indicateur PhytoBV s'appuie sur des variables qui contribuent à expliquer le flux dans le ruisseau. Le modèle statistique fournit également des poids relatifs à chaque variable, mais ces poids ne seront valables que dans le contexte pédo-climatique du bassin étudié. En revanche, la méthode de construction de l'indicateur PhytoBV pourrait être appliquée sur d'autres bassins.

Ce travail demande cependant à être confirmé en considérant une chronique de données pour les 4 principales matières actives suivies dans le cours d'eau. Un travail est actuellement en cours en ce sens.

Des tests ont été faits avec le diuron. Il faut poursuivre avec les chroniques existantes pour les deux autres principales matières actives mesurées dans le ruisseau. Ces matières actives ayant des caractéristiques différentes, l'influence des variables vérifiée dans ces différents cas de figure viendra appuyer le mode de calcul et la constitution de l'indicateur PhytoBV pour apprécier le risque potentiel de transfert vers les eaux à l'échelle du bassin versant.

VII/ 8 Confrontation des résultats de l'indicateur PhytoBV aux diagnostics d'exploitation

VII/ 8.1 Les actions CAD et diagnostics CORPEN réalisés sur le bassin

Etabli sur la base des conclusions des diagnostics d'exploitation, le contrat-type "Qualité des eaux dans le bassin du Ruiné" comporte les actions agro-environnementales présentés dans le Tableau VII-VII.

| Code | Type d'action | Libellé de l'action |
|---------|----------------|---|
| 0801A02 | Prioritaire | Protection raisonnée : modifier les techniques de lutte phytosanitaires après la réalisation d'un diagnostic selon la méthode CORPEN. |
| 0801A11 | Prioritaire | Développer les méthodes de conduite raisonnée sur les cultures pérennes. |
| 0401A01 | Prioritaire | Implantation des dispositifs enherbés en remplacement d'une culture arable en bordure de points d'eau ou en périphérie de parcelle culturale. |
| 0301A01 | Prioritaire | Implantation de cultures intermédiaires en période de risque (hiver). |
| 0803A01 | Complémentaire | Mise en place ou élargissement d'un couvert herbacé et/ou entretien du couvert sous cultures ligneuses pérennes. |
| 0805A01 | Complémentaire | Remplacer le désherbage chimique par un désherbage mixte |
| 0402A01 | Complémentaire | Localisation pertinente du gel PAC. |

Tableau VII-VII : Actions agro-environnementales présentes dans le contrat-type "Qualité des eaux dans le bassin du Ruiné". (source Fredon Poitou-charentes)

Les exploitants ont également la possibilité de demander des aides aux investissements. Afin de limiter les pollutions ponctuelles et sur la base des conclusions des diagnostics d'exploitation, il a été proposé à certains agriculteurs :

- d'aménager un local de stockage des produits phytosanitaires,
- d'aménager une aire de lavage et de préparation de bouillie,
- de changer de matériel de pulvérisation.

Actuellement, la surface totale des parcelles engagées en CAD est de 137 ha dans le bassin soit 28,92 % de la SAU et les parcelles engagées bordent 5,06 km du Ruiné, soit 38,5 % de la longueur du cours d'eau.

Les différents termes du contrat-type (actions agro-environnementales, aides aux investissements et durée du contrat) ont eu des accueils très variés de la part des agriculteurs. L'action n°0801A02 (Protection raisonnée : modifier les techniques de lutte phytosanitaires après la réalisation d'un diagnostic selon la méthode CORPEN) a été choisi par 3 des 7 exploitants engagés en CAD pour des surfaces importantes. Selon la FREDON, cet engagement aurait été remis en cause s'ils avaient du payer le diagnostic. En effet, à ce jour, les tarifs pour effectuer ce diagnostic sont de l'ordre de 1080€ TTC, selon les organismes. Ainsi les exploitants doivent engager sur les 5 ans entre 3,33 et 3,70 ha (ou sur un an, dès la première année du contrat : entre 16,67 et 18,5 ha) pour amortir le coût du diagnostic et ceci sans tenir compte du coût du temps de travail supplémentaire.

Cependant, ce diagnostic ne sert pas seulement à cette action mais peut également être utilisé comme justificatif de demandes d'aides aux investissements (mise en place d'un local de stockage aux normes, changement de pulvérisateurs, aménagement d'une aire de lavage et de remplissage...). De plus, il permet de montrer à l'exploitant, de façon objective, les sources de pollutions potentielles de son exploitation, les modifications de ses pratiques, de son assolement ou de son matériel n'étant que proposées.

Le diagnostic est une démarche globale de prise en compte de l'environnement au niveau de l'exploitation et ne s'accompagne pas systématiquement d'un « classement » des parcelles. C'est le cas en région Poitou-charentes. Apparemment, cela pose notamment le problème de l'association possible entre la « sensibilité » d'une parcelle et la valeur foncière potentielle.

Par ailleurs, le diagnostic est personnel et confidentiel ce qui pose problème pour une utilisation plus large. Il n'existe en premier lieu que sous forme papier et doit être retranscrit sous forme informatique dans un SIG pour pouvoir être pris en compte par une analyse spatiale des résultats. En second lieu, le diagnostic n'est mis à disposition de l'informatique, que sous la forme d'une image scannée difficile à traiter.

Le diagnostic comprend :

- une description de l'exploitation
- une description du contexte physique
- un diagnostic pollutions diffuses par blocs de parcelles (avec un schéma)
- des éléments sur les pollutions ponctuelles (siège de l'exploitation, local phytosanitaire et matériels de traitement)

Pour une confrontation des diagnostics réalisés avec les valeurs de l'indicateur PhytoBv, nous avons donc demandé à la Fredon de réaliser un classement « à dire d'expert » des parcelles à partir des conclusions des diagnostics réalisés dans les exploitations (Figure VII-21).

Les questions auxquelles on souhaitait tenter de répondre étaient les suivantes :

- les parcelles identifiées lors du calcul de PhytoBV comme présentant un risque potentiel de transfert conséquent avaient-elles été repérées lors des diagnostics ?
- au cours des diagnostics d'autres parcelles avaient-elle été repérées comme particulièrement sensibles et si oui, pourquoi l'indicateur PhytoBV ne les faisait-il pas ressortir ?
- enfin, globalement, y avait-il une forte divergence des deux méthodes dans l'identification des zones « à risque » de ce petit bassin versant ?



Figure VII-21 : Evaluation de la sensibilité des parcelles suite aux diagnostics CORPEN (source Fredon Poitou charentes) (3 niveaux de couleurs selon le classement de la parcelle, les parcelles tramées sont engagées dans une mesure agri-environnementale)

VII/ 8.2 Confrontation indice global PhytoBV et diagnostics CORPEN

A partir de quelques cas particuliers de parcelles du bassin versant, nous présentons sur des cas-types quelles peuvent être les origines des divergences constatées dans les conclusions des diagnostics et les valeurs constatées de l'indicateur global PhytoBV

- Parcelle 801 : risque potentiel indicateur < classement diagnostic

Le niveau de risque potentiel donné par l'indicateur est inférieur à celui identifié lors des diagnostics – après analyse, la sensibilité structurelle identifiée était du même ordre, le niveau de classement différent provenant de l'appréciation portée sur les pratiques phytosanitaires lors du diagnostic, jugées intensives, alors que l'indicateur n'avait pas donné une note aussi défavorable pour le critère intensité des pratiques.

Le diagnostic plus qualitatif a tenu compte dans le critères « pratiques » d'un ensemble de paramètres plus complexes. L'articulation indicateur/diagnostic peut permettre de préciser les exploitations et les parcelles où les actions sont à engager prioritairement.

- Parcelle 1727 risque potentiel indicateur < classement diagnostic

L'indicateur PhytoBV sous-estime donc ce cas le risque potentiel de la parcelle en raison d'aménagement type fossé qui n'est pas pris en compte dans l'indicateur bassin versant. Ce fossé qui connecte plus directement la parcelle au réseau hydrographique conduit effectivement à majorer le risque potentiel de transfert des pesticides vers les eaux superficielles.

Effectivement, dans un bassin versant de taille intermédiaire on ne pourra pas cartographier toutes les haies et tous les fossés. Cette situation se produira donc et c'est pourquoi l'articulation identification de zones sensibles par l'indicateur puis diagnostics CORPEN dans les zones considérées doit être encouragée.

- Parcelle 3092 : risque potentiel indicateur > classement diagnostic

Le poids affecté aux critères structurels dans le calcul de l'indicateur PhytoBV a été plus important et contribue à classer la parcelle comme plus sensible que lors du diagnostic. La divergence provient d'un interclassement des parcelles réalisé par l'indicateur sur les mêmes critères alors que dans l'appréciation globale par diagnostic les pratiques phytosanitaires réalisées sur la parcelle ne sont pas venues majorer une appréciation de la sensibilité structurelle jugée moyenne.

L'indicateur peut apporter dans ce cas un caractère plus réaliste de la comparaison de la sensibilité structurelle de deux parcelles du même bassin, qui pèse ensuite dans la valeur finale apportée à l'indicateur, ce qui est plus difficile à réaliser dans un diagnostic qui porte sur l'exploitation et ses parcelles.

Nous avons ensuite tenté malgré les imprécisions et la différence des outils utilisés le classement à dire d'expert réalisé à partir des diagnostics et les valeurs données par l'indicateur (pour les mêmes parcelles). Le résultat est donné par le Tableau VII-VIII. On peut constater que les pourcentages de surface classée en risque faible, moyen ou fort sont du même ordre de grandeur, cependant l'indicateur classe moins de

parcelles dans la zone médiane. Nous attendions de plus grandes divergences, l'appréciation du niveau de risque potentiel étant difficilement comparable entre un indicateur et une appréciation à dire d'expert.

| classement diagnostic | % surface | classement phytobv2 | % surface |
|-----------------------|-----------|---------------------|-----------|
| 1 | 15,99% | 1-2 | 17,47% |
| 2 | 60,69% | 3-4 | 53,36% |
| 3 | 23,32% | 5-6-7 | 29,17% |
| | | | |

Tableau VII-VIII : Comparaison des surfaces classées « à risque » par le diagnostic CORPEN (de 1 à 3 risque croissant) et des surfaces classées en risque potentiel croissant par l'indicateur PhytoBV sur la même période

Malgré les divergences prévisibles détaillées ci-dessus, les classements effectués par les deux méthodes sont globalement cohérents : une voie plus intéressante pourrait être la confrontation et la mise en œuvre d'une complémentarité et d'une synergie entre indicateurs élaborés à l'échelle de la parcelle ou du bloc de parcelles et indicateurs élaborés à l'échelle bassin versant.

Ce travail va pouvoir être réalisé en 2006 dans le cadre d'un travail de test d'indicateurs réalisés pour le MEDD en collaboration avec l'INRA de Colmar. Plusieurs indicateurs seront testés sur des exploitations du bassin et leurs résultats seront confrontés à l'indicateur PhytoBV calculé sur les mêmes périodes et pour les mêmes matières actives.

VII/ 9 Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés dans le bassin du Ruiné visaient à mettre en place un indicateur à l'échelle bassin versant à partir de données accessibles aux échelles intermédiaires, en utilisant l'opportunité d'accéder à des données fines à l'échelle de la parcelle et des milieux pour apprécier la faisabilité d'un tel indicateur, par confrontation aux flux réellement mesurés dans le cours d'eau.

Ce travail nous a permis de dégager un certain nombre de pistes méthodologiques pour la construction d'indicateurs à l'échelle bassin versant et de réaliser concrètement un premier outil qui puisse être testé dans un autre contexte.

Ce travail de construction et les différents tests réalisés nous permettent de préciser quelques points de méthodes :

- **Il est important de rester au plus près des données brutes, mais il faut trouver un compromis entre finesse de l'information recueillie et nombre d'objets spatiaux à traiter ensuite pour le calcul des indicateurs,**

Cette partie du travail de construction consiste à analyser préalablement la variabilité des pentes, des distances au réseau, des types de sols sur la zone d'étude et de déterminer les groupes de valeurs qu'il est pertinent de réaliser pour obtenir ensuite un objet spatial de référence pour les critères structurels. Sachant qu'ensuite, un nouveau croisement avec les entités homogènes pour les pratiques, à savoir dans notre étude les parcelles, (mais à une échelle intermédiaire, ce pourrait être des types de cultures), sera nécessaire pour obtenir l'objet spatial de référence pour le calcul de l'indicateur.

- **un objet spatial de référence qui puisse s'agréger à différents niveaux,**

L'objet spatial de référence est la partie homogène de bassin versant pour tous les critères constitutifs de l'indicateur. L'idéal ensuite est de conduire tous les calculs avec l'objet spatial de référence ce qui permet une spatialisation pertinente de l'indicateur à l'échelle du bassin. Cependant des agrégations à la parcelle sont indispensables pour pouvoir utiliser certaines méthodes d'analyse et pour le modèle.

- **Un indicateur global et des indicateurs par matière active, avec une composante de sensibilité structurelle et composante pratiques,**

L'indicateur global prend en compte l'ensemble des matières actives utilisées sur le bassin pour ce qui est des quantités apportées et l'évaluation de l'intensité des pratiques (comparaison à une pratique type sur la même culture). L'indicateur global permet d'évaluer quel pourcentage du bassin versant présente à une période donnée un risque potentiel fort, moyen ou faible de transfert de produits phytosanitaires vers les eaux. Il ne peut être directement confronté aux variables d'état (flux dans l'eau).

Les indicateurs spécifiques à une matière active (atrazine, diuron,...) permettent une confrontation aux mesures de qualité de l'eau mais indirectement car dans ce cas également, la réalité du transfert est fonction des caractéristiques de la molécule et des évènements pluvieux intervenus durant la période.

➤ **confronter non pas l'indicateur lui-même mais ses variables constitutives avec les mesures de qualité des eaux**

Si l'on établit que les variables constitutives de l'indicateur pour une matière active données et sur une période donnée ont une influence sur la concentration en cette matière active mesurée effectivement dans le cours d'eau, alors on peut penser que l'indicateur peut refléter le risque potentiel de transfert vers les eaux superficielles.

Le modèle hydro-statistique développé à cet effet permet de calculer la contribution de chaque individu (dans le test parcelle) au flux mesuré dans le ruisseau, cet individu étant caractérisé par les variables constitutives de l'indicateur. Le modèle permet de calculer également des poids spécifiques à chaque variable mais qui ne valent que dans le bassin et pour la matière active concernés.

L'amélioration de l'indicateur PhytoBV peut être envisagée en poursuivant le travail réalisé pour:

- intégrer des données plus complètes (données toxicologiques par matière active)
- poursuivre la démarche de validation par modèle hydro-statistique sur d'autres périodes et d'autres molécules (en cours)
- comparer avec des indicateurs à l'échelle parcelle/exploitation plus qu'avec des diagnostics (en cours dans le cadre d'une étude conjointe avec l'INRA pour le MEDD remise fin 2006)
- tester l'indicateur PhytoBV sur d'autres bassins versants.

VII/ 10 BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rapport d'expertise réalisé par l'INRA et le Cemagref à la demande du Ministère de l'agriculture et de la pêche (MAP) et du Ministère de l'écologie et du développement durable (MEDD) décembre 2005
- [2] **E. Bariuso**, *INRA éditions*, (2004), Estimation des risques environnementaux des pesticides.
- [3] **CORPEN**, Ed. (2003), Des indicateurs pour des actions locales de maîtrise des pollutions de l'eau d'origine agricole
- [4] **Carluer N.**, , **Vernier F.**, **et al**, (2000), *Guide opérationnel*, Lutte contre les pollutions diffuses en milieu rural : Définition et intégration à l'échelle d'un territoire de scénarios d'action..
- [5] **CORPEN**, Ed, (2001), Diagnostic de la pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Bases pour l'établissement de cahiers des charges des diagnostics de bassins versants et d'exploitations. Paris.
- [6] **CORPEN**, Ed. (2003), Diagnostic régional de la contamination des eaux liée à l'usage des produits phytosanitaires : éléments méthodologiques
- [7] **Vernier F.**, **Levert F.**, **Gutzler L.**, **Dubernet J.F.**, **Delmas F.**, **Pinel B.**, *CEMAGREF BORDEAUX ADBX, CEMAGREF BORDEAUX QEBX*. Le bassin du Ruiné (Charente), synthèse des observations 1991-1997 - 1999. Etude Cemagref 105 p.
- [8] **Ansel J.C.**, **Huet F.**, 1992 : Analyse des pratiques agricoles du bassin versant d'un petit affluent de la Charente du point de vue de leur influence sur la qualité de l'eau à l'aval. Cas particulier des pesticides et des engrais. CEMAGREF Etude N°64, 78 pages
- [9] **Vernier F.**, **Turpin N.**, **Bioteau T.** 2001, Méthode de mise en place d'une base de données spatialisée et de cartographie sur un bassin versant agricole : guide méthodologique (et CD-ROM)..., *CEMAGREF BORDEAUX ADBX, CEMAGREF RENNES GERE*.. 68 pages
- [10] **Schehr O.** : Contribution à la mise en place d'indicateurs dans le bassin du Ruiné. Mémoire de stage de fin d'études d'ingénieur ENITAB, Septembre 2003
- [11] **Gouy V.**, **Gril J.J.**, *Ingénieries - EAT, numéro spécial phytosanitaires : transferts, diagnostic et solutions correctives*, (2001), Diagnostic de la pollution diffuse par les produits phytosanitaires et solutions correctives, 81-90

- [12] Rapport d'expertise réalisé par l'INRA et le Cemagref à la demande du Ministère de l'agriculture et de la pêche (MAP) et du Ministère de l'écologie et du développement durable (MEDD) Décembre 2005
- [13] **E. Bariuso**, (2004), Estimation des risques environnementaux des pesticides. *INRA éditions*
- [14] **CORPEN**, Ed, (2001), Diagnostic de la pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Bases pour l'établissement de cahiers des charges des diagnostics de bassins versants et d'exploitations. Paris.
- [15] **CORPEN**, Ed. (2003), Diagnostic régional de la contamination des eaux liée à l'usage des produits phytosanitaires : éléments méthodologiques
- [16] **Lalanne J.** (2004) Analyse de données thématiques et spatiales pour la mise en place d'indicateurs de risque de transferts de pesticides vers les eaux (cas du bassin versant du Ruiné (16)) - Master statistiques Pro MSRO, 2004 – encadrement Cemagref (F. Vernier, Y. Legat) et Université Bordeaux I (M. Chavent)
- [17] **Bockstaller C. ; Girardin P.** (2003) How to validate environmental indicators. *Agricultural Systems*, vol. 76, n° 2, p. 639-653.
- [18] **Dubernet J.F., Vernier F., Delmas F., Lalanne J., Lesclaux S., Schehr O., Uny D.**, (2004), Mise en place d'indicateurs de risque de transfert de pesticides à l'échelle du bassin versant et confrontation aux résultats de suivi hydrologique et de qualité des eaux superficielles - application au bassin versant du Ruiné (16). XXXIV Congrès du Groupe Français des Pesticides. Dijon 26-28 mai, 11p.
- [19] **Vernier F., LE GAT Y., Lalanne J., Dubernet J.F.** Linking environment, agricultural practices and hydrological monitoring data to develop pesticide transfer risk indicators at a watershed level - Colloque SETAC Lille, 2005.

VIII/ CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Deux questions étaient posées à savoir :

Comment améliorer l'évaluation des flux de pesticides au cours de leur transfert ?

Quels sont les facteurs environnementaux qui favorisent le transfert des pesticides des sols aux rivières et sur quelle base méthodologique les hiérarchiser ?

La réponse à la première question est abordée dans un premier temps sur le plan de l'échantillonnage. Le prélèvement ponctuel montre ses limites par le fait qu'il n'est jamais que l'image d'une situation à un instant donné. Sauf à augmenter les cadences de prélèvement il ne prendra pas en compte les événements hydrologiques qui surviennent. On se heurte alors très vite à un double problème : i) la multiplication du nombre d'échantillons à traiter qui du fait de la durée et de la complexité de leurs traitements conduit à un engorgement de la capacité analytique du laboratoire et ii) un coût d'analyse qui devient rapidement prohibitif pour le bailleur de fonds.

Deux techniques de prélèvements sont alors envisageables par le biais d'échantillonneurs automatiques et qui diffèrent par le mode de fonctionnement soit à pas temps fixe, soit à volume d'eau passée fixe. Nous avons vu que dans le cas du pas de temps fixe la montée de crue rapide est sous représentée par rapport à la décrue qui est beaucoup plus lente. L'utilisation du volume passé fixe est la seul moyen d'obtenir un échantillon intégré véritablement moyen et représentatif des masses d'eau passées durant la période d'échantillonnage. En revanche cette méthode impose d'avoir un système de mesure des débits en continu qui puisse asservir le préleveur automatique et qui impose donc un surcoût à l'opération.

Une amélioration pour l'avenir pourrait être l'utilisation de capteurs passifs. Des techniques d'échantillonnage dites passives (ou capteurs passifs) telles que les « semi-permeable membrane devices » (SPMD) ou les « polar organic chemical integrative sampler » (POCIS) sont développées afin de caractériser l'ambiance toxique d'un environnement aquatique. Les dispositifs SPMD sont placés dans le milieu à analyser et sont exposés selon des durées variables allant de quelques heures à plusieurs mois. La capacité de ces dispositifs à concentrer les micropolluants organiques apolaires ou faiblement polaires offre de grands avantages par rapport aux prélèvements classiques d'échantillons d'eau *in situ*. En effet, cette technique permet de réaliser une mesure intégrative ainsi qu'une

diminution des limites de détection des contaminants présents dans un environnement donné. Ces deux propriétés permettent ainsi la détection de micropolluants à l'état de trace ou libérés de façon épisodique, ce qui n'est pas le cas des techniques de prélèvement ponctuel et d'extractions classiques. Par ailleurs, bien qu'il faille ici signaler que ce n'est pas le propos de la présente étude, les SPMD peuvent être utilisés comme « mimes » de la bioaccumulation par les microorganismes. Ces dispositifs, à l'instar de certains organismes comme les bivalves, jouent le rôle d'indicateurs de la biodisponibilité des micropolluants organiques. Toutefois, contrairement à la plupart des organismes vivants, les SPMD peuvent être exposés à des conditions environnementales extrêmes sur de longues périodes. En outre, cette technique préserve des phénomènes de biotransformation ou de biodégradation qui perturberaient la validité des mesures.

Les classes de composés accumulés par les dispositifs SPMD comprennent des composés lipophiles tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les biphényles polychlorés (PCB), les pesticides organochlorés (POC), les dibenzo-p-dioxines polychlorés (PCDD), les dibenzofuranes polychlorés (PCDF) et les phénols alkylés. Ces dispositifs couvrent également d'autres polluants organiques persistants comme les insecticides organophosphorés (e.g., diazinon, chlorpyrifos) ou pyréthroïdes. Les POCIS permettent d'élargir la gamme de produits vers des polarités plus fortes en fonction du type de remplissage.

L'avantage de ses systèmes réside dans le fait que l'on s'affranchit alors de l'installation d'un matériel coûteux et que l'on obtient alors une concentration de produits accumulés dans les supports adsorbants. Ces systèmes immergés pendant une certaine période devrait permettre d'avoir l'équivalent d'un échantillon moyen intégré, de plus il permettent de capter des émissions fugaces de produits. Cette technique que nous sommes en train de tester et de valider devrait répondre à l'attente des institutions pour améliorer la représentativité des mesures effectuées dans le cadre des réseaux de surveillance sans induire un surcoût important.

Dans un deuxième temps, nous avons répondu par l'amélioration de techniques analytiques permettant d'élargir la gamme de molécules recherchées. La chromatographie en phase liquide (HPLC) est ici exclusivement utilisée. L'utilisation de techniques d'analyses multirésidus a été privilégiée. Des conditions de pH et des ajouts de réactifs sont préconisés pour améliorer les rendements d'extraction et

différents types de supports sont étudiés. Les deux techniques d'extraction ont été utilisées off-line et on-line et pour des conditions similaires les résultats obtenus sont comparables.

Plus récemment, certains auteurs ont développé des méthodes analytiques basées sur le couplage entre la chromatographie liquide et la spectrométrie de masse via une source electrospray. Ces deux techniques permettent de couvrir un vaste ensemble de micropolluants. Elles offrent de surcroît une sensibilité supérieure à celles des techniques classiques et autorisent l'étude structurale des analytes et permettent de résoudre les problèmes des co-élutions rencontrés fréquemment et rendant délicates les lectures des chromatogrammes obtenus avec une simple détection UV. C'est le cas notamment des molécules de la famille des acétanilides telles que l'acétochlore, l'alachlore ou le métolachlore .

Les éléments de réponse à la deuxième question sont apportés à travers l'étude de trois types de facteurs de milieu impliqués dans les processus de transferts des pesticides.

Les facteurs biogéochimiques

Les résultats rassemblent les premières mesures directes du COP et du COD à l'exutoire du bassin versant expérimental du Ruiné pour la période 2001-2004 qui n'avaient jamais été réalisées auparavant. Le COP peut varier dans de larges proportions dans les eaux du bassin selon des influences saisonnières (influence forte de la production primaire endogène en étiage et grosse instationnarité liée aux crues).

Les corrélations entre les concentrations en COT et l'oxydabilité (l'indice de permanganate) montrent une nette différence de composition de la matière organique en périodes hivernales et estivales ainsi qu'au cours des crues.

L'avancement de notre proposition de recherche sur les facteurs biogéochimiques liés à la matière organique peut se résumer en trois points : 1) premières données des variations temporelles des concentrations du carbone organique dissous et particulaire 2) variation saisonnière de la composition chimique de la matière organique endogène et exogène. 3) concomitance des apports de matière organique et des transferts de pesticides sans cependant que les données acquises lors de la réalisation du programme ne permettent de démontrer de liaison fonctionnelle (de

type adsorption-véhiculation) entre les 2 types de flux, sur la gamme de molécules rencontrées et dosées sur ce bassin versant.

Il est difficile de conclure pour l'instant, en l'état de nos données sur le poids réel du facteur géochimique lié à la matière organique sur la dynamique des herbicides des sols au cours d'eau. Toutefois, on relève des événements illustrant que le transfert des herbicides (principalement la simazine et le diuron) en période coïncide avec des augmentations sensibles des teneurs en MES et en carbone organique qui pourraient alors voir leur rôle dans l'adsorption de ces composés considérablement accru.

Des simulations de l'adsorption du diuron, de l'acétochlore, du glyphosate et de la trifluraline pourraient être envisagées sur des échantillons d'eau brute par des approches incluant une pratique de dopage, après repérage des modifications de la composition de la matière organique d'eaux brutes naturelles provenant du bassin versant. Les référentiels acquis sur les variations saisonnières et événementielles de la matière organique des eaux du Ruiné lors du programme Transpest 16 constitue une base permettant de mieux caler les protocoles expérimentaux et la sélection des types d'épisodes naturels pour les travaux futurs.

Les facteurs climatiques

Afin de pouvoir mieux comparer les événements hydrologiques provoqués par les pluies, il a d'abord été nécessaire de construire un modèle simple mettant en relation la pluie et le débit. Le modèle hydrologique construit sur la base de réservoirs répond dans l'ensemble assez bien à notre attente. Toutefois le fait de surestimer les débits en période de hautes eaux et de les sous estimer en basses eaux laisse à penser que notamment la taille des réservoirs n'est pas optimale. Certaines connaissances, telles la couverture végétale ou les intensités/durée de pluie, ont été aussi négligées notamment dans le but de mettre au point un outil simple de validation des techniques correctives.

En effet la philosophie de l'établissement du modèle n'était pas de créer un outil performant de calculs de débits. Or, on l'a vu sur un plan qualitatif les résultats sont très bons et il ne prédit pas de variations de débits quand l'observation n'en montre pas. Cet outil est la base nécessaire à l'établissement de la typologie des crues et dans ce cadre là il répond à notre attente.

Dans la base de données, 206 évènements ont été répertoriés et analysés. La méthode de traitement statistique utilisée a permis de les regrouper en six classes en combinant les niveaux de remplissage des réservoirs et les débits, la pluie étant indirectement prise en compte via les réservoirs.

Cette classification est importante pour la suite dans la conduite des itinéraires cultureux d'une part en raison des évolutions de la législation et d'autre part pour la mise en place de systèmes correctifs.

De par ces évolutions, dans l'ancien et le nouveau contexte agricole, on pourra ainsi mesurer les impacts engendrés sur la qualité de l'eau par comparaison de situations hydrologiquement semblables.

les **facteurs structurels**

Les travaux réalisés sur le bassin du Ruiné visent à mettre en place un indicateur à l'échelle du bassin versant à partir de données accessibles aux échelles intermédiaires. En effet, il nous a paru opportun d'utiliser des données fines à l'échelle de la parcelle et des milieux pour apprécier la faisabilité d'un tel indicateur, par confrontation aux flux réellement mesurés dans le cours d'eau.

Nous avons pu dégager un certain nombre de pistes méthodologiques pour la construction d'indicateurs à l'échelle d'un petit bassin versant et de réaliser concrètement un premier outil qui puisse être testé dans un autre contexte.

Des points de méthodes ont ainsi pu être précisés :

- **Importance de rester au plus près des données brutes, tout en trouvant un compromis entre finesse de l'information recueillie et nombre d'objets spatiaux à traiter ensuite pour le calcul des indicateurs,**

Cette partie du travail de construction consiste à analyser préalablement la variabilité des pentes, des distances au réseau, des types de sols sur la zone d'étude et de déterminer les groupes de valeurs qu'il est pertinent de réaliser pour obtenir ensuite un objet spatial de référence pour les critères structurels.

- **un objet spatial de référence qui puisse s'agréger à différents niveaux,**

L'objet spatial de référence est la partie homogène de bassin versant pour tous les critères constitutifs de l'indicateur.

- **Un indicateur global et des indicateurs par matière active, avec une composante sensibilité structurelle et une composante pratiques agricoles,**

L'indicateur global permet d'évaluer quel pourcentage du bassin versant présente à une période donnée un risque potentiel fort, moyen ou faible de transfert de produits phytosanitaires vers les eaux. Il ne peut être directement confronté aux variables d'état (flux dans l'eau). Les indicateurs spécifiques à une matière active (atrazine, diuron,...) permettent une confrontation aux mesures de qualité de l'eau mais indirectement car dans ce cas également, la réalité du transfert est fonction des caractéristiques de la molécule et des événements pluvieux intervenus durant la période.

- **confronter non pas l'indicateur lui-même mais ses variables constitutives avec les mesures de qualité des eaux**

Si l'on établit que les variables constitutives de l'indicateur pour une matière active données et sur une période donnée ont une influence sur la concentration en cette matière active mesurée effectivement dans le cours d'eau, alors on peut penser que l'indicateur peut refléter le risque potentiel de transfert vers les eaux superficielles.

Le modèle hydro-statistique développé à cet effet permet de calculer la contribution de chaque individu (dans le test parcelle) au flux mesuré dans le ruisseau, cet individu étant caractérisé par les variables constitutives de l'indicateur. Le modèle permet de calculer également des poids spécifiques à chaque variable mais qui ne valent que dans le bassin concerné et pour la matière active étudiée.

L'amélioration de l'indicateur PhytoBV peut être envisagée en poursuivant le travail réalisé pour:

- intégrer des données plus complètes (données toxicologiques par matière active)
- poursuivre la démarche de validation par modèle hydro-statistique sur d'autres périodes et d'autres molécules
- comparer avec des indicateurs à l'échelle parcelle/exploitation plus qu'avec des diagnostics
- tester l'indicateur PhytoBV sur d'autres bassins versants.

Une confrontation de l'indicateur PhytoBV avec le diagnostic CORPEN a été réalisée.

Les questions auxquelles on souhaitait tenter de répondre étaient les suivantes :

- les parcelles identifiées lors du calcul de PhytoBV comme présentant un risque potentiel de transfert conséquent avaient-elles été repérées lors des diagnostics ?
- au cours des diagnostics, d'autres parcelles avaient-elle été repérées comme particulièrement sensibles et si oui, pourquoi l'indicateur PhytoBV ne les faisait-il pas ressortir ?
- enfin, globalement, y avait-il une forte divergence des deux méthodes dans l'identification des zones « à risque » de ce petit bassin versant ?

Malgré les imprécisions et la différence des outils utilisés, le classement à dire d'expert réalisé à partir des diagnostics et les valeurs données par l'indicateur (pour les mêmes parcelles), on peut constater que les pourcentages de surface classée en risque faible, moyen ou fort sont du même ordre de grandeur, cependant l'indicateur classe moins de parcelles dans la zone médiane. Nous attendions de plus grandes divergences, l'appréciation du niveau de risque potentiel étant difficilement comparable entre un indicateur et une appréciation à dire d'expert.