

**Mise en place d'un dispositif de suivi de la pollution des eaux de surface
par les pratiques en horticulture,
à l'exutoire d'un petit bassin versant
(Rivière Ravine, sous-bassin versant de la rivière Capot, Martinique)**



Céline Carles
Magalie Jannoyer
Charles Mottes

20 Mars 2013



Remerciements

Ce travail a été conduit en partenariat étroit avec l'ODE et la DEAL pour les financements et les conseils d'installation de la station de mesure. Nous remercions particulièrement Mme Julie GRESSER, M. Loïc MANGEOT, M. Pascal MARRAS et Mme Vanessa CORRE pour leurs recommandations sur les mesures à l'exutoire du Bassin versant. L'IRSTEA, M. Francois-Xavier DE LA FOYE et M. Nicolas ROCLE, sont également remerciés pour le prêt du matériel de prélèvement. Le BRGM, M. Jean-Baptiste CHARLIER, pour les interprétations hydrogéologiques et l'utilisation des modèles.

Nous remercions également M. Guillaume LALUBIE pour sa parfaite connaissance du terrain et son appui pour la compréhension du fonctionnement hydrologique. Il a aussi permis l'accès à l'exutoire du sous bassin versant de la Rivière Ravine.

Nous remercions METEO France, la CHAMBRE D'AGRICULTURE et la DAAF MARTINIQUE qui nous ont fourni les informations complémentaires pour l'étude (données météo, données de contamination des sols).

Enfin tous nos remerciements vont également à la COOPERATIVE ANANAS MARTINIQUE, aux producteurs et aux responsables de plantation qui ont bien voulu participer à ce projet et accepter d'être enquêtés sur leurs parcelles du bassin versant de la rivière Ravine.

Synthèse

Ce rapport synthétise le dispositif et les résultats obtenus dans le cadre du projet et de la thèse « Mise au point d'une méthode d'évaluation des effets des systèmes de culture sur l'exposition aux pesticides des eaux à l'exutoire de bassins versants horticoles : application au cas d'un bassin de la Martinique » pour la période 2011-2013. L'étude présentée participe à la compréhension des processus de transferts des pesticides appliqués sur les cultures vers les eaux de rivière à l'exutoire du bassin versant, dans un contexte de flux hydriques importants et de transferts sur des sols allophaniques (andosols).

L'exutoire du bassin versant a été équipé d'un préleveur automatique asservi au débit et d'une centrale d'acquisition de données. Des enregistrements de la hauteur d'eau et un calcul automatique du débit (basé sur des courbes de tarage) est réalisé toutes les 2 minutes. Des prélèvements hebdomadaires ont été réalisés pendant 72 semaines, d'octobre 2011 à avril 2013. Chaque prélèvement, échantillon composite, est représentatif du niveau de contamination moyen de l'eau pendant la semaine. Les analyses multi résidus ont été réalisées par le Laboratoire Départemental d'Analyse de la Drôme (LDA26) en partenariat avec le Laboratoire départemental d'analyse de la Martinique (LDA972).

Les résultats de cette étude permettent de consolider les données déjà existantes sur certaines analyses de cours d'eau et de valider le risque de contamination de la ressource lié au type de cultures et au type de molécules utilisées. La pollution des cours d'eau provient de l'application, ancienne ou contemporaine, de pesticides sur le bassin versant.

Dans les conditions climatiques et pédologiques du bassin versant de la rivière Ravine, les flux d'eau sur le bassin versant sont importants et rapides. Les écoulements souterrains (écoulement de sub-surface et contribution des aquifères) sont la voie principale de la contamination chronique par les pesticides. Les cours d'eau sont contaminés par la contribution directe des nappes. Cependant, lors des épisodes de fortes pluies (les crues), le ruissellement peut compléter le transfert des matières actives vers les cours d'eau. Selon les conditions climatiques du bassin versant, on observe deux phénomènes :

- Lors des premières pluies, la concentration des matières actives présentes à l'exutoire est élevée, cela traduit un processus de transfert via le ruissellement de surface et potentiellement de sub-surface,
- Lors des épisodes de fortes pluies, et selon les molécules, il y a dilution des concentrations de pesticides ou un pic de pollution traduisant un transport via des matières en suspension.

La pollution des cours d'eau provient d'applications, anciennes ou contemporaines, de pesticides sur les parcelles du bassin versant.

La pollution chronique de l'eau à l'exutoire représente la principale pollution du cours d'eau. La pollution chronique observée concerne la Chlordécone, le Diuron et le Métolachlore. La concentration de la Chlordécone (polluant majeur de la rivière) à l'exutoire est quasi-systématiquement supérieure à la norme de qualité environnement (NQE de 0.1 µg/L). Le Métolachlore et le Diuron sont présents chroniquement mais à des concentrations plus faibles, inférieures à la NQE. L'origine de ces pollutions est la présence d'un stock dans le sol et des pratiques d'application anciennes car l'usage de ces molécules est interdit.

Des pollutions ponctuelles apparaissent à l'exutoire et concernent des molécules aujourd'hui interdites, en deçà de la NQE pour la plupart (Atrazine, Beta HCH). Des détections de Fosthiazate (nématicide), de Propiconazole (fongicide) et de Piperonyl Butoxide (usage vétérinaire) sont parfois quantifiées et indiquent des usages détournés. Les pollutions ponctuelles concernent également les pesticides autorisés. Le Méthaldéhyde (molluscicide), Métribuzine et 2,4D (herbicides) ne sont pas détectés au-delà de la limite de quantification. Parmi les molécules quantifiées, le Diféconazole (fongicide) et le Diazinon (insecticide) ne dépassent pas la limite de potabilité pour une molécule (NQE). Ces matières actives sont peu appliquées sur les parcelles et elles sont dégradées ou fixées avant d'atteindre la rivière. Le Glyphosate, l'AMPA (herbicides) et le Dithiocarbamate (fongicide), apparaissent plusieurs fois au-delà de la NQE. La présence de ces 3 molécules en quantité importante est due à de nombreuses applications sur toutes les parcelles du bassin versant, mais aussi à leur grande solubilité.

Les résultats de cette étude permettent de consolider les données déjà existantes sur certaines analyses de cours d'eau. Une étude complémentaire permettant d'analyser la contamination des eaux lors des phénomènes de crues est en cours.

Table des matières

Introduction.....	5
1) Objectifs de l'étude.....	6
2) Caractérisation du sous bassin versant choisi	7
a) Pédologie et Topographie	8
b) Données hydrologiques	9
c) Occupation du sol (figure 5)	11
d) Historique de contamination par la Chlordécone	13
3) Mise en place du dispositif de prélèvement.....	14
a) Proximité des mesures (climat, hauteur du cours d'eau, prélèvements).....	14
b) Présentation du site de prélèvement	14
c) Instrumentation de l'exutoire du sous bassin versant :	15
i) Matériel de suivi et de prélèvement d'eau de rivière	15
ii) La centrale d'acquisition : modèle CR 1000 (Campbell)	17
d) Mesures de débit	18
i) Tarage du cours d'eau	18
ii) Courbe de tarage	20
e) Les échantillons d'eau	22
f) Analyse des échantillons	22
4) Fonctionnement hydrologique du bassin versant.....	24
5) Les pesticides et leur utilisation	29
6) Contamination des eaux à l'exutoire	30
a) Données générales	30
b) Pollutions chroniques	32
c) Pollutions ponctuelles	38
d) Pollution et pluviométrie	42
Conclusion et perspectives.....	44
Références.....	46
Annexes	48

Introduction

L'agriculture est reconnue comme principal contributeur à la pollution des cours d'eau par les pesticides ⁽¹⁾. A la Martinique, l'enjeu de protection de la ressource en eau est très important pour la consommation, en particulier pour la rivière Capot (zone Nord Atlantique) dont les eaux sont traitées pour la distribution d'eau potable et contribuent à plus de 25% du volume consommé ⁽²⁾. Des suivis réguliers par les services du Conseil Général et l'observatoire de l'eau (ODE) ⁽³⁾ montrent la cohabitation d'une contamination chronique et de contaminations plus ponctuelles de ce cours d'eau.

Les objectifs du Grenelle de l'Environnement sont une réduction des sources de pollution chimiques afin de protéger les milieux naturels et en particulier les ressources en eau. Ils s'appliquent également aux territoires des Départements d'Outres Mers (DOM), pour lesquels les références d'utilisation de pesticides sont moindres alors que les contraintes agronomiques sont exacerbées.

Les systèmes horticoles (production de fruits et légumes), majoritaires à la Martinique, combinent des espèces à cycles courts et des espèces pérennes, des rotations de cultures souvent rapides, et des productions dont la qualité est dégradée par de nombreux facteurs (climat, bioagresseurs, marché). Cela entraîne des fréquences de traitement par pesticides élevées, conduisant à une pollution chronique des sols et des eaux. Pour ces agrosystèmes, les outils et les méthodes disponibles ne prennent pas en compte, ni la complexité des milieux, ni la diversité des productions et des matières actives appliquées. La variabilité de leur organisation et de leur dynamique spatiale et temporelle sur les bassins versants n'est pas non plus prise en compte.

En réponse à une demande très forte des collectivités territoriales en terme d'informations, de recherche et de conseil pour la protection des eaux de rivière, l'analyse des liens entre les transferts de pesticides et les pratiques agricoles a été entreprise par le CIRAD.

Les modalités de transfert de ces molécules sont à formaliser via un modèle global à l'échelle du bassin versant afin de comprendre et de simuler la pollution de l'eau à l'exutoire. Pour cela, l'instrumentation d'un bassin versant ainsi que le suivi régulier de l'état de contamination de l'eau à l'exutoire sont nécessaires. L'originalité du projet consiste à croiser l'analyse des contaminations de l'eau avec celle des pratiques agronomiques réalisées sur les parcelles du bassin étudié. Cette action contribue au projet de thèse « Mise au point d'une méthode d'évaluation des effets des systèmes de culture sur l'exposition aux pesticides des eaux à l'exutoire de bassins versants horticoles : application au cas d'un bassin de la Martinique » qui est en cours pour la période 2011-2013.

⁽¹⁾ Charlier, 2007

⁽²⁾ Conseil Général de la Martinique, 2011

⁽³⁾ Détermination de la contamination des milieux aquatiques par la Chlordécone, Plan d'Action Chlordécone 2008-2010, Volet 3 : Investigations complémentaires – Têtes de Bassins Versants et Sud Martinique- ODE-DEAL, Rapport Août 2011.

1) Objectifs de l'étude

L'action proposée est la mise en place d'un dispositif de suivi de la contamination de l'eau de rivière par les pesticides (aménagement et séquences d'analyses) sur un petit bassin versant horticole : la Rivière Ravine, zone Trianon, affluent de la Rivière Capot.

Ce dispositif permettra l'acquisition de données sur la qualité des eaux de surface à l'exutoire du bassin versant, afin de caler un modèle simplifié de transfert de pesticides au sein d'un sous bassin versant en fonction de la pluviométrie et de son fonctionnement hydrologique. Ces données seront mises en relation avec les données recueillies sur les pratiques agricoles mises en œuvre sur les parcelles du bassin versant. A terme, les outils validés permettront de simuler la pression exercée sur la qualité des eaux de surface par les pratiques agricoles dans le cas de l'introduction d'innovations au sein des systèmes existants ou de nouveaux systèmes de cultures. L'objectif finalisé est bien d'évaluer et de limiter la pression de pollution de l'eau du périmètre de captage de la Capot (usine de Vivé) et de concevoir des systèmes horticoles plus respectueux des ressources aquatiques.

Cette première phase de l'étude concerne (1) l'installation du système de suivi du régime hydrologique de la rivière et de sa contamination par les pesticides ; (2) l'analyse du fonctionnement du bassin versant et ; (3) l'analyse des premières données de la contamination de la rivière par les pesticides. Après avoir précisé l'intérêt de la zone choisie, on présentera en détail les étapes de l'instrumentalisation de la rivière Ravine. La description de la station et des instruments de mesure est suivie d'une analyse des concentrations en pesticides et des mesures hydrologiques de la station.

A moyen terme, l'étude participe à déterminer la contribution des différents types de flux hydriques dans le transfert des pesticides vers l'exutoire d'un bassin versant. Elle contribue également à orienter les réflexions sur les aménagements possibles afin de réduire ces transferts pour retrouver un état écologique des cours d'eau acceptable (proche des normes de la Directive Cadre sur l'Eau, DCE).

2) Caractérisation du sous bassin versant choisi

La rivière Capot présente un enjeu majeur en ce qui concerne la qualité de ses eaux, car elle est le principal cours d'eau qui alimente en eau de boisson les Martiniquais (25 à 30% du volume distribué). Ainsi afin de réduire les coûts de traitements, l'un des moyens à mettre en œuvre est de réduire les teneurs en pesticides à la source. Le site d'étude a été choisi avec les critères suivants :

- l'exutoire doit être sur un cours d'eau d'ordre 1 selon l'indice de Strahler ⁽⁴⁾.
- se situer en zone exclusivement agricole représentant les différents systèmes de culture présents sur l'ensemble du bassin
- disposer d'un exutoire accessible
- contribuer à la qualité des eaux de la rivière Capot.

Le sous bassin versant de la rivière Ravine, sur la commune d'Ajoupa Bouillon, est de 131 hectares, soit 2 % du bassin versant de la Capot (**figure 1**). La surface agricole utile (SAU) du sous bassin versant représente 70% de la surface du sous bassin contre 28% pour le bassin versant de la rivière Capot. Sur le sous bassin de la rivière Ravine, la pression agricole est donc très supérieure à celle du bassin de la rivière Capot. Ce bassin versant élémentaire est drainé par deux rivières et une ravine. Il présente un exutoire au niveau de la rivière Ravine où l'écoulement est permanent (**figure 1**). L'écoulement de cette ravine provient de l'infiltration en majorité ; et du ruissellement de surface généré sur la zone agricole composant l'amont du bassin-versant.

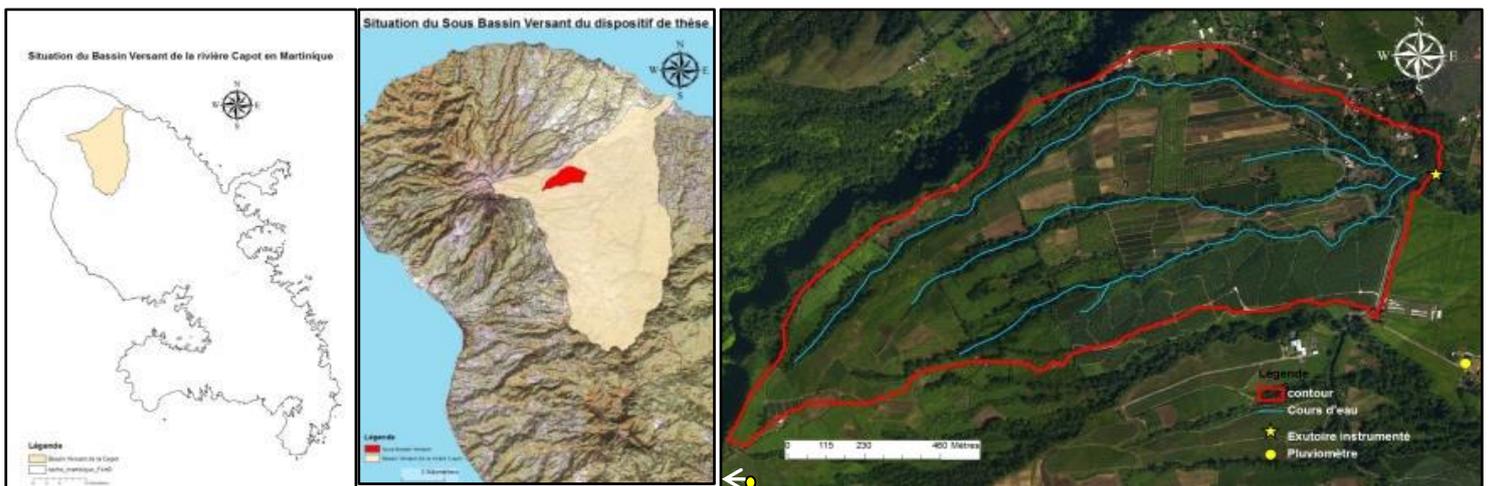


Figure 1: Zone d'étude, le sous bassin versant de la rivière Ravine situé sur le bassin versant de la rivière Capot à la Martinique. Cours d'eau du sous bassin versant et exutoire (← indique une station pluviométrique au Nord du sous bassin versant) .

⁽⁴⁾ Strahler, 1957

a) Pédologie et Topographie

La pédologie du sous bassin est dominée par des sols à allophanes (**figure 2**).

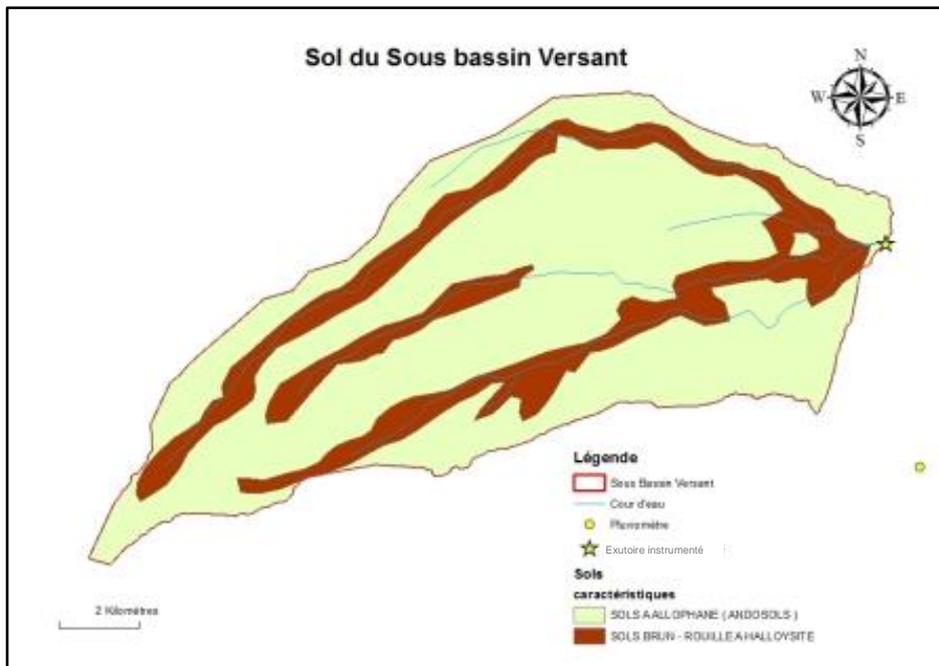


Figure 2: Les sols du sous bassin versant de la rivière Ravine, d'après Colmet Daage, 1965.

Ces sols sont issus de formations volcaniques récentes et sont relativement peu évolués : sol à allophane sur ponces et cendres ⁽⁵⁾. Ils sont souvent associés à une teneur élevée en matière organique et une forte capacité de rétention en eau ⁽⁶⁾. Le lit actuel des cours d'eau est occupé par des sols brun rouille à halloysite, représentant seulement 4% du sous bassin versant (**figure2**). L'alternance de cette couche avec les ponces de nature argileuses, peu épaisses, au niveau des lits des cours d'eau, donc très imperméables, constitue un ensemble d'aquifères hétérogènes ⁽⁷⁾.

^{(5), (6)} Colmet Daage, 1965

⁽⁷⁾ Houdart, 2005.

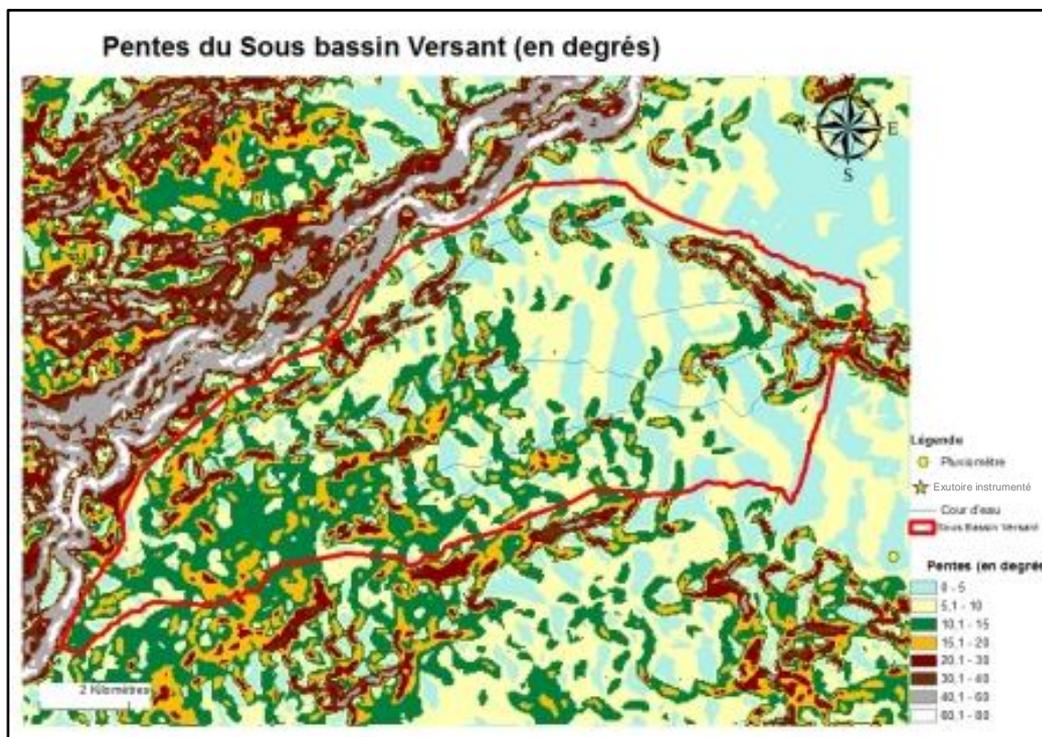
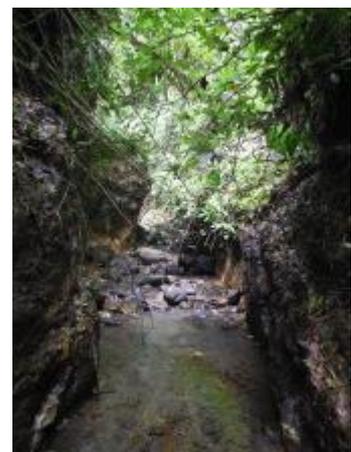


Figure 3 : Les pentes du bassin versant de la rivière Ravine.

Sur le bassin versant de la rivière Ravine, les pentes moyennes sont régulières et douces, inférieures à 10° (pour 60% de la surface du Bassin versant), avec des altitudes variant entre 630 mètres et 315 mètres à l'exutoire (**figure 3, annexe 1**). Cependant, à l'échelle de la parcelle on peut observer des pentes fortes, supérieures à 20° , rendant difficile la mécanisation. Ces fortes pentes sont localisées sur la partie haute du bassin versant (pentes de la Montagne Pelée) ou au niveau du lit des affluents encaissés (8% de la surface) (**photographie 1**).

Lors d'épisodes pluvieux, les cours d'eau sont alimentés rapidement par les eaux ruisselées en surface puis par la contribution des flux infiltrés (sub-surface et contribution des nappes) en raison de forte pente et l'existence de paléovallées concentrant les flux vers l'exutoire.



Photographie 1 : Lit encaissé de la rivière Ravine.

b) Données hydrologiques

Le climat en Martinique est de type tropical humide. La pluviométrie moyenne annuelle est élevée sur le bassin versant de la rivière Ravine (4311 mm en 2011 ; 3165.5 mm en 2012). La température est comprise entre des minimas de 19°C et des maximas de 28°C . Les données météorologiques ne montrent pas de déficit hydrique pour le bassin (**figure 4**). Pendant la saison sèche (de Décembre à Juin), les pluies sont proches de l'ETP avec quelques épisodes pluvieux au-delà (pluies importantes en Mai). En saison humide (de Juillet à Novembre), elles dépassent la courbe de l'ETP.

Le réseau hydrographique, entouré de ripisylves, montre un cours d'eau permanent au Nord et deux autres à écoulement temporaire représentés par des faciès en V sur une grande partie de leur longueur. Le lit de la rivière Ravine, étroit, présente un fort encaissement au niveau de l'exutoire

mais aussi en amont du Bassin versant (**figure 3**). La longueur de ces cours d'eau est faible, elle n'excède pas 1.6 Km (soit 6.522 Km de cours d'eau au total).

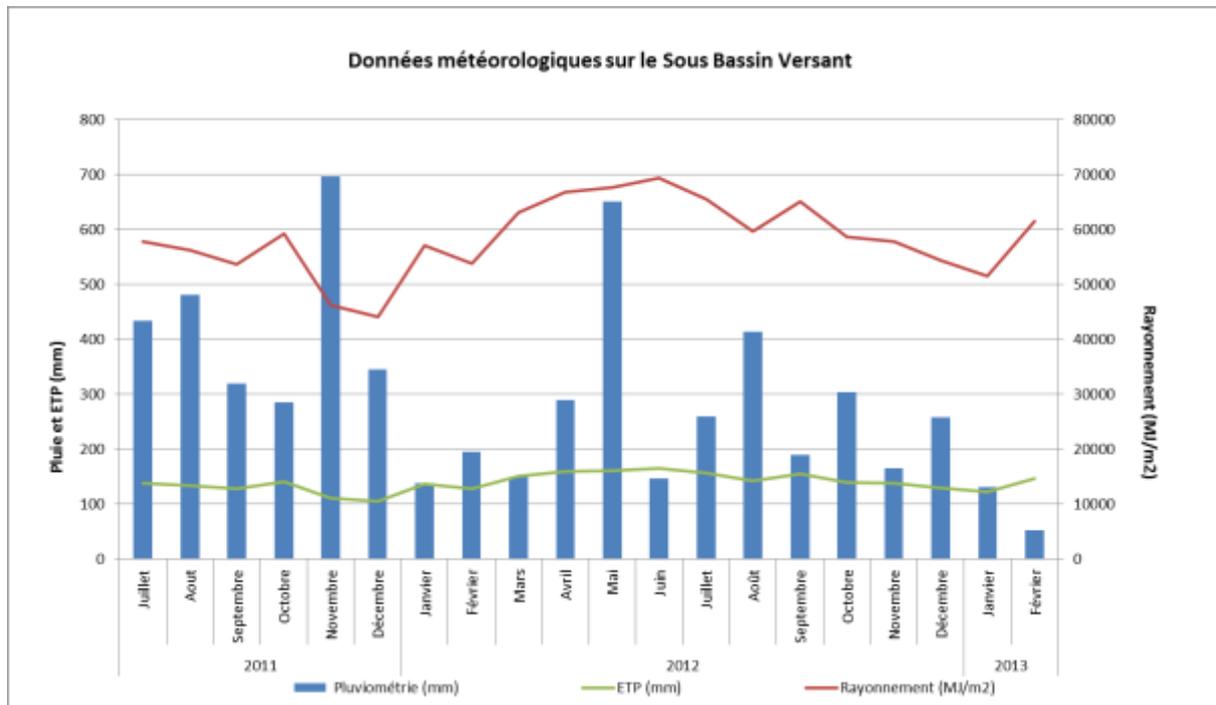


Figure 4 : Données météorologiques sur le bassin de la rivière Ravine.

La densité de drainage ⁽⁸⁾ permet de mesurer le degré de développement d'un réseau hydrographique : $Dd = \Sigma Lx / A$ (Km.Km⁻²).

ΣLx est la longueur totale des cours d'eau du réseau hydrographique en Kilomètre
 A est la surface du bassin versant en Kilomètre carré

La densité de drainage du bassin versant de la rivière Ravine est de **5 km.km⁻²**, densité élevée, pour une superficie de 1.31 Km² représentant un petit bassin versant. Une étude sur les densités de drainage en zone de montagnes (Massif des Hautes Vosges, N-E-France) confirme cette observation, les densités de drainage sont inférieures à 2 Km.Km⁻² ⁽⁹⁾. Selon les travaux de **K.J. Gregory et D.E. Walling (1973)**, la densité est corrélée négativement avec la surface du bassin versant, avec une variabilité liée à la géologie et aux caractéristiques topographiques. De plus, la densité est corrélée positivement avec le régime des précipitations et les activités anthropiques. En région tropicale humide la densité augmente ⁽¹⁰⁾.

⁽⁸⁾ Horton, 1932

⁽⁹⁾ Humbert, 1990

⁽¹⁰⁾ Melton, 1957

c) Occupation du sol (figure 5)

Le bassin versant présente une grande diversité culturelle (**figure 5**), cependant elle est dominée par quatre cultures principales et permanentes (80 % de la SAU du bassin versant) : banane export, christophine, ananas et racines et tubercules, représentés majoritairement par la dachine. D'autres productions maraîchères, à cycle court, varient au cours du temps (6.5 % de la SAU du bassin versant) : alternance ou association entre piment, tomate, cucurbitacées (giraumon, melon, courgette, concombre, pastèque, ...), choux pommés. La part de friche, jachère et sol nu est de 14%. La diversité de l'occupation des sols du bassin versant de la rivière Ravine est représentative de la diversité culturelle présente sur l'ensemble du bassin versant de la rivière Capot.

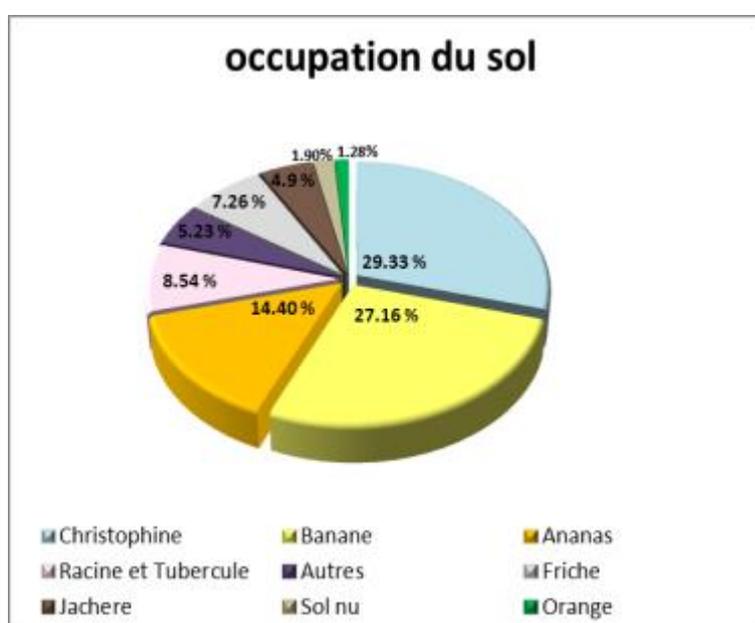


Figure 5: Part de la SAU (%) occupée par production sur le bassin versant de la rivière Ravine.

On observe une spatialisation différenciée des cultures sur le sous bassin versant en fonction de la pente, si le terrain n'a pas été remodelé (**figures 5 et 6, annexe 1**) :

- sur les pentes faibles : présence des Bananeraies.
- sur les pentes fortes (difficilement mécanisables) : cultures de Christophine, Dachine.

Cette diversité culturelle importante sur le sous bassin versant de la Capot (70% de l'occupation du sol sur le Sous Bassin versant est cultivé), couplée à la pression parasitaire forte due à un excès d'humidité (isohyète > 4000 mm) associée à la chaleur, intègre un ensemble de facteurs prédisposant les exploitants agricoles à l'emploi de produits phytosanitaires. Les cultures en place sur le bassin-versant, les conditions climatiques ainsi que le taux d'enherbement sont des paramètres qui influent sur la contamination de l'eau par les pesticides. En effet, le taux de couverture, l'itinéraire technique, ainsi que la sensibilité des différentes cultures aux ravageurs et maladies participent directement aux risques de contamination de l'eau par les pesticides. Ces observations ont fait l'objet d'un autre rapport sur le sous Bassin versant ⁽¹¹⁾.

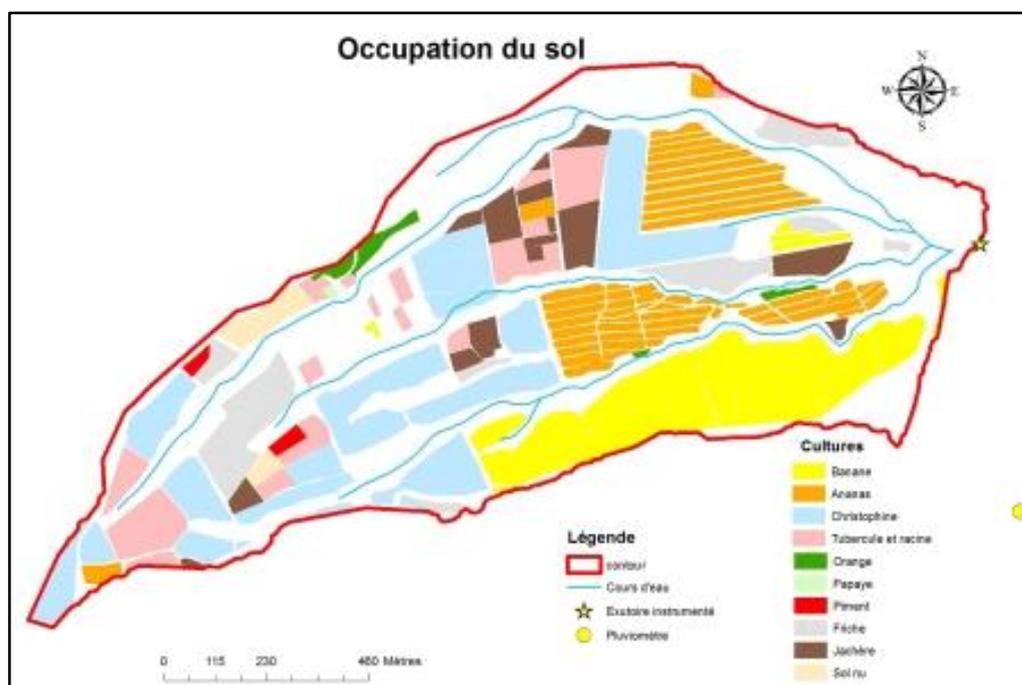


Figure 6: Répartition des cultures sur le bassin versant de la rivière Ravine.

⁽¹¹⁾ *Effets des pratiques agricoles sur la contamination de l'eau par les pesticides, à l'exutoire d'un petit bassin versant martiniquais, L. Mata, 2012*

d) Historique de contamination par la Chlordécone

Les données de l'occupation historique et actuelle du sol nous renseignent sur la contamination potentielle des sols des différentes parcelles. Ces contaminations permettent de renseigner sur les risques de pollution chroniques des eaux de rivière par la Chlordécone.

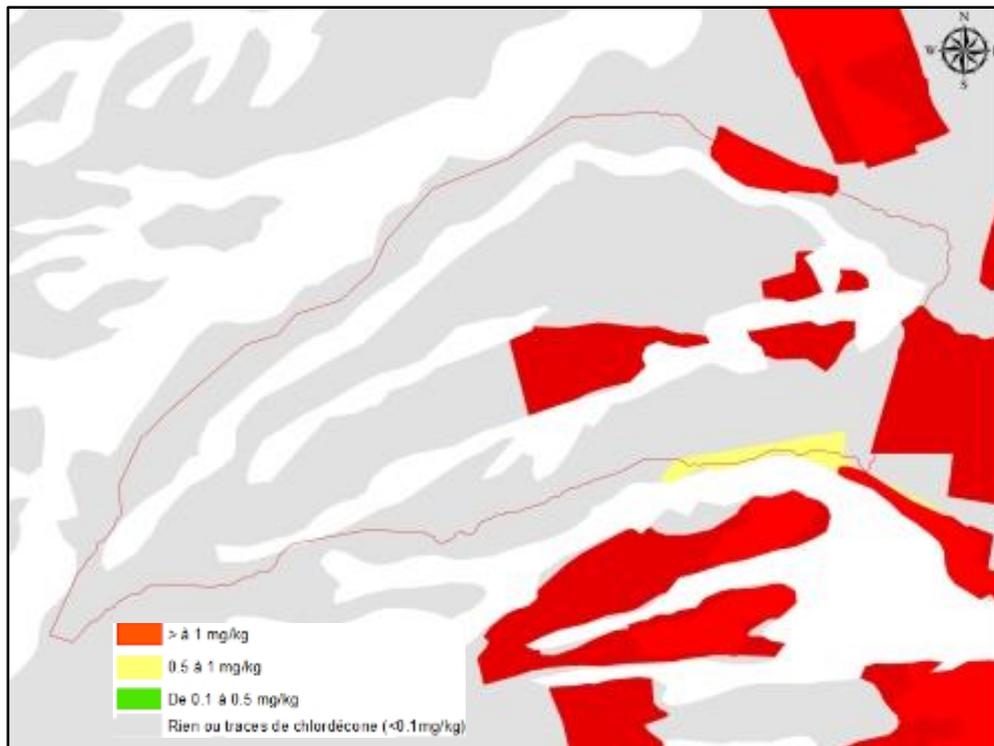


Figure 7: Carte des risques de contamination des sols par la Chlordécone sur le bassin versant de la rivière Ravine (Source SIG DIREN Martinique-SIG 972-BD TOPO 2000-IGN Paris- BRGM).

La carte actuelle des risques de contamination (**figure 7**) donne une surface contaminée par la Chlordécone qui correspondrait à 10% du sous bassin versant (soit 31 % de la SAU). Les risques de fortes concentrations en Chlordécone dans le sol ($[CLD] > 1 \text{ mg/SS}$) sont majoritaires (42% de la contamination par la Chlordécone). Cependant, même si le risque de contamination est élevé, la surface concernée par la pollution à la Chlordécone reste faible (proche de 10% du Bassin versant), comparativement à d'autres bassins versants.

Le sous bassin versant de la rivière Ravine et son exutoire présentent un risque de contamination par les pratiques agricoles passées, actuelles et futures. L'instrumentation de l'exutoire permettra d'assurer un suivi de la contamination par les pesticides dans l'eau de rivière en réalisant des échantillons composites hebdomadaires. Ce suivi permettra de calculer les apports hydrologiques et la charge en polluant en provenance du sous bassin versant.

3) Mise en place du dispositif de prélèvement

a) Proximité des mesures (climat, hauteur du cours d'eau, prélèvements)

La qualité de l'eau à l'exutoire (présence ou non de pesticides dans notre contexte d'étude) au cours de l'année tient aux conditions climatiques et à la réponse du bassin versant aux transferts⁽¹²⁾, ainsi qu'aux différentes pratiques agricoles du bassin, en particulier celles qui concernent les applications phytosanitaires. Pour valider le mode de transfert selon les pesticides considérés, par ruissellement ou par écoulements hypodermiques, nous réalisons des mesures continues de pluies, associées à celle de la hauteur du cours d'eau afin de calculer un débit instantané.

Pour recueillir des mesures représentatives des processus sur le bassin versant, il est important que les pluviomètres et les instruments à l'exutoire (le débitmètre et le préleveur) soient à proximité (comme indiqué dans la **figure 1**).

Le choix de la station de référence de pluviométrie s'est porté sur la station EDEN (Météo France), à proximité de la zone d'étude. Nous considérons que la répartition des pluies est uniforme sur la zone d'étude. Le cumul pluviométrique journalier⁽¹³⁾ est calculé de 8h à 8h le lendemain. Les données climatiques, la pluviométrie et le rayonnement, permettront d'obtenir des indicateurs de fonctionnement hydrologique du bassin versant.

Le recueil de données (pluies et débits) doit être optimal et continu. Le pas de temps pour effectuer ces mesures doit être défini. Le prélèvement s'effectue dans le courant principal du flux, il ne doit pas exister de zone de turbulence.

Le choix du matériel est opéré en fonction de sa robustesse, de la fiabilité des mesures et de son adaptation au milieu tropical et aux mesures à réaliser.

b) Présentation du site de prélèvement

Ce site a été choisi pour son exutoire présentant un écoulement permanent et un seuil naturel. La station de mesures comprend un préleveur automatique (**figure 8**), une échelle limnimétrique (**photographie 3**) et une centrale d'acquisition des données de débit (**figure 8**). La mesure de débit et les prélèvements d'eau de rivière sont réalisés au niveau du seuil, à l'exutoire de bassin versant. Afin de les protéger des crues, les appareils de mesures sont situés à 6 mètres au-dessus du niveau de l'eau où se situent les sondes et les crépines (**figure 8, photographie 2**). L'acquisition des données est réalisée à un pas de temps de deux minutes pour le débit.

⁽¹²⁾ Douglas, 1964 et Pinte, 2006

⁽¹³⁾ Source Météo- France : <https://public.meteofrance.com/>. Source Conseil Général : <http://www.cgste.mg/donneesMeteo/>.

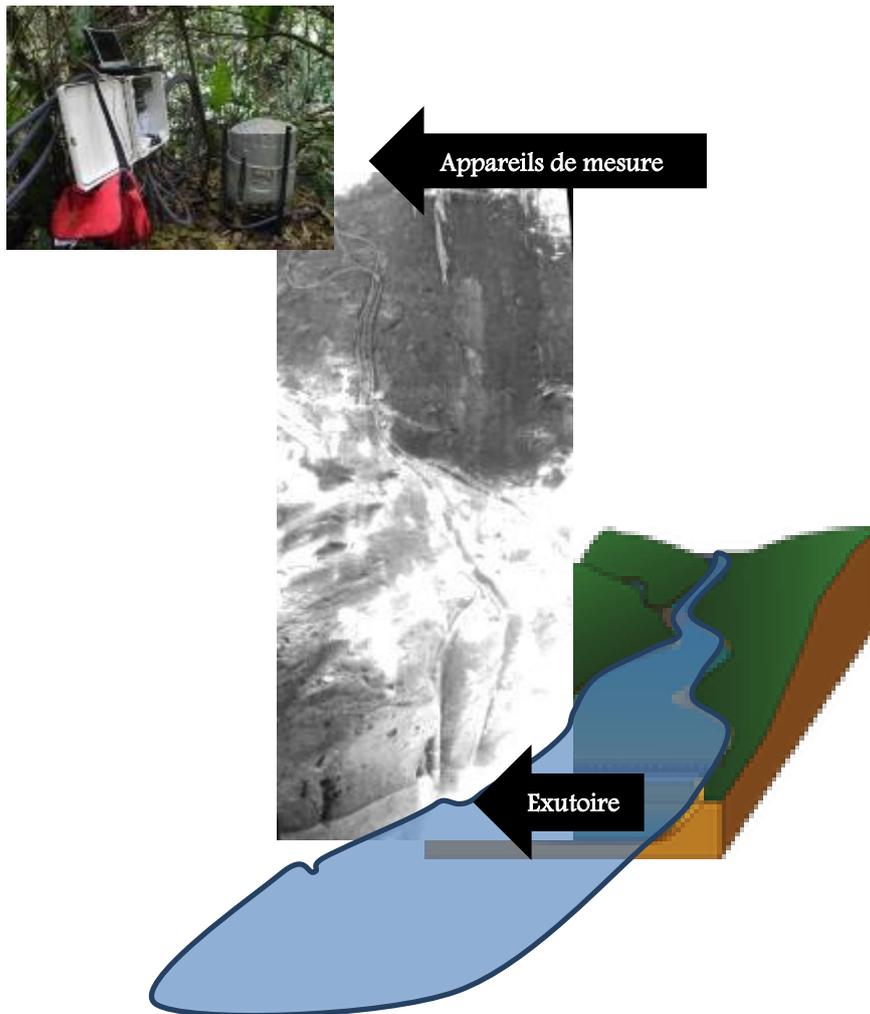


Figure 8 : Dispositif de prélèvement d'eau à l'exutoire de la rivière Ravine

c) Instrumentation de l'exutoire du sous bassin versant :
 i) Matériel de suivi et de prélèvement d'eau de rivière

- ✓ Le débitmètre et le limnimètre

Le débit est calculé à partir de la donnée de la hauteur d'eau du cours d'eau, acquise via une sonde de pression (CS420-L Pressure Transducers). Le préleveur est relié à la sonde de pression qui doit être adaptée et étalonnée avec le logiciel interne de la station de mesure. Lors de la mise en place de l'échantillonneur, la crépine de pompage doit être placée à bonne profondeur et protégée par une gaine en PVC (**photographie 2**).



Photographie 2 : Protection de la sonde de pression et crépine



Une échelle limnimétrique est installée dans le lit de la rivière pour calibrer et contrôler les débits calculés par la centrale d'acquisition (**photographie 3**). Ce contrôle visuel permet de vérifier la fiabilité des mesures et des calculs afin de corriger éventuellement les hauteurs d'eau mesurées par rapport aux hauteurs d'eau réelles.

Photographie 3 : Echelle limnimétrique

✓ Le préleveur automatique

Le préleveur (**photographie 4**) a été installé pour échantillonner périodiquement l'eau à l'exutoire du bassin versant. L'objectif est d'obtenir un prélèvement d'eau représentatif de la concentration moyenne hebdomadaire en pesticides. Nous avons choisi de prélever l'eau de rivière automatiquement à l'aide d'un dispositif asservi au débit (préleveur ISCO 6712). Le mode « débit » déclenche le prélèvement dès que le cumul des débits calculé à l'exutoire atteint une valeur seuil. Ce volume de référence est modifié selon le régime du cours d'eau et la période de prélèvement choisie. En fonction de la saison ce volume de référence prend des valeurs entre 300m³ (en période sèche) et 1800 m³ (en période pluvieuse). Cet ajustement est réalisé car les quantités d'eau prélevées sont proportionnelles au cumul des débits hebdomadaires eux-mêmes dépendant de la pluviométrie. Ils ont pour but d'éviter d'atteindre le volume de stockage maximal du préleveur tout en assurant le volume d'échantillons minimal nécessaire à l'analyse des pesticides par le laboratoire.

Au final, les intervalles de temps entre le prélèvement de deux échantillons sont proportionnels aux débits calculés. Cette stratégie est différente d'un échantillonnage à intervalle de temps régulier ou d'un échantillonnage ponctuel, car elle permet de prendre en compte le fonctionnement du cours d'eau.

Pour la Rivière Ravine le débit de base est d'environ 0.05 m³ par seconde. Le préleveur permet le suivi de la contamination moyenne de l'eau à l'exutoire du bassin versant sur le long terme. Des échantillons hebdomadaires sont prélevés selon un calendrier fixé préalablement. Ce suivi hebdomadaire est réalisé pendant 22 mois (la programmation établie est présent en **annexe 2**). Le programme est le suivant (**figure 9**):

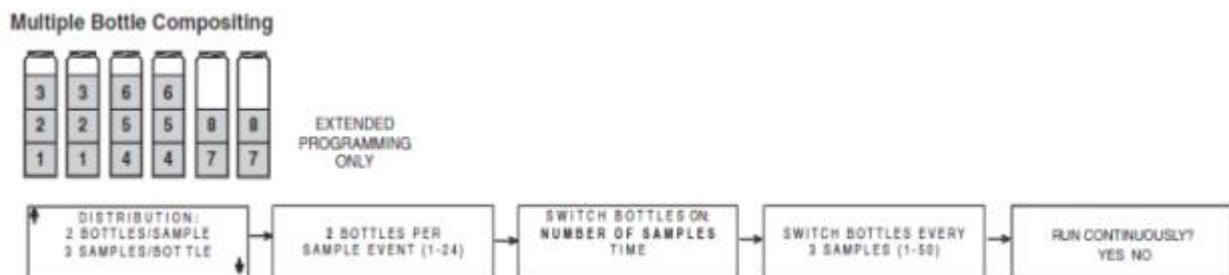


Figure 9 : Programme de prélèvement des échantillons d'eau

Deux types de flaconnages sont utilisés pour la mesure des différents types de pesticides et éviter la fixation de ces derniers sur les bouteilles (**photographie 4**) :

- des flacons en plastique pour les herbicides tels que Glyphosate, Diquat, Paraquat, AMPA
- des flacons en verre pour les autres pesticides



Photographie 4 : Flacons des échantillons d'eau dans le préleveur, alternance d'une bouteille en verre et d'une bouteille en plastique pour la mesure de toutes les familles de pesticides

ii) La centrale d'acquisition : modèle CR 1000 (Campbell)

Cet appareil permet d'enregistrer, de calculer et de stocker les données sur l'état de la rivière (**tableau1**), de manière quasi-continue (mesures à des pas de temps rapprochés). Les hauteurs d'eau sont mesurées toutes les deux minutes permettant de calculer un débit au même pas de temps.

Le logiciel utilisé pour la programmation et la communication entre la centrale et un PC est le PC200W. Le logiciel PC200W récupère pour l'étude les hauteurs d'eau toutes les deux minutes.

La centrale d'acquisition permet, également, de commander et de piloter le préleveur automatique (quantité d'eau prélevée et fréquence de prélèvement) via le programme CR1 (**photographie 5, annexe 2**).



Photographie 5 : Centrale d'acquisition dans son boîtier de protection couplée au préleveur automatique et connectée à un ordinateur pour récupérer les données enregistrées ou transmettre les programmes de calculs et de prélèvements.

Il est important de vérifier et, si besoin, de recalibrer la sonde de mesure, si les valeurs mesurées par la station divergent des hauteurs réelles observées sur l'échelle limnimétrique.

Une courbe de tarage préalablement obtenue et enregistrée sur la centrale permettra d'estimer le débit instantané sur la base des hauteurs d'eau mesurées.

TOA5	RIV_RAVINE	CR1000	28084	CR1000.Std.1CPU:Rav_pre	677	mes_2min
TIMESTAMP	RECORD	H_cm	H_m	Q_m3s		
TS	RN					
		Smp	Smp	Smp		
04/09/2012 09:08	0	14.22	0.158	0.036		
04/09/2012 09:10	1	14.17	0.158	0.036		
04/09/2012 09:12	2	14.17	0.158	0.036		
04/09/2012 09:14	3	14.17	0.158	0.036		
04/09/2012 09:16	4	14.22	0.158	0.036		
04/09/2012 09:18	5	14.22	0.158	0.036		
04/09/2012 09:20	6	14.37	0.16	0.037		
04/09/2012 09:22	7	14.27	0.159	0.037		
04/09/2012 09:24	8	14.27	0.159	0.037		
04/09/2012 09:26	9	14.37	0.16	0.037		
04/09/2012 09:28	10	14.37	0.16	0.037		
04/09/2012 09:30	11	14.32	0.159	0.037		
04/09/2012 09:32	12	14.37	0.16	0.037		
04/09/2012 09:34	13	14.37	0.16	0.037		
04/09/2012 09:36	14	14.37	0.16	0.037		
04/09/2012 09:38	15	14.37	0.16	0.037		
04/09/2012 09:40	16	14.51	0.161	0.038		
04/09/2012 09:42	17	14.37	0.16	0.037		
04/09/2012 09:44	18	14.56	0.162	0.038		
04/09/2012 09:46	19	14.51	0.161	0.038		
04/09/2012 09:48	20	14.56	0.162	0.038		

Tableau 1 : Exemple de stockage des données par la centrale Campbell CR1000

iii) L'alimentation

La centrale et le préleveur automatique ont besoin d'une alimentation de 12V pour fonctionner. L'énergie nécessaire pour charger les batteries peut provenir de panneaux solaires. Il est important, dans ce cas, de bien défricher le site d'installation des panneaux solaires pour capter l'énergie solaire dont la centrale et le préleveur ont besoin et par conséquent éviter les problèmes de décharge donnant lieu à un arrêt de leur fonctionnement (pas de mesure, pas d'enregistrement, pas de prélèvement). Une batterie est nécessaire pour fournir l'énergie suffisante à la réalisation des prélèvements.

d) Mesures de débit

i) Tarage du cours d'eau

Le tarage du cours d'eau permet d'obtenir un hydrogramme de la rivière afin d'effectuer les prélèvements d'eau asservis au débit de la rivière.

Le couplage de mesures de débit et des hauteurs d'eau permet d'obtenir une courbe de tarage du cours d'eau, en régime permanent. Cette courbe fait correspondre un débit à chaque hauteur d'eau, pour la section de rivière à l'étude. La hauteur d'eau est déterminée par le limnimètre. Le débit est mesuré (jaugeages) à l'aide d'un Conductimètre : SALINOMADD, en utilisant la technique de la dilution chimique d'un traceur : le sel. Le principe consiste en l'injection instantanée, dans le cours d'eau, du traceur (en solution de concentration connue), dilué dans de l'eau de rivière, 30 à 300

mètres en amont de la sonde placée dans le cours d'eau (**photographie 6**). Il est important de respecter une bonne distance entre injection et mesure afin d'obtenir un bon mélange du traceur dans la rivière. A la suite du nuage salin, l'appareil mesure en continu la conductivité du cours d'eau afin de calculer la salinité et d'en déduire le débit par intégration de l'équation ci-dessous :

$$Q = \frac{M_{sel}}{\int_0^T (C_t - C_0) dt} \quad (\text{Rapport des concentrations entre la solution injectée et l'eau prélevée à l'aval})$$

Q : débit du cours d'eau sur le tronçon

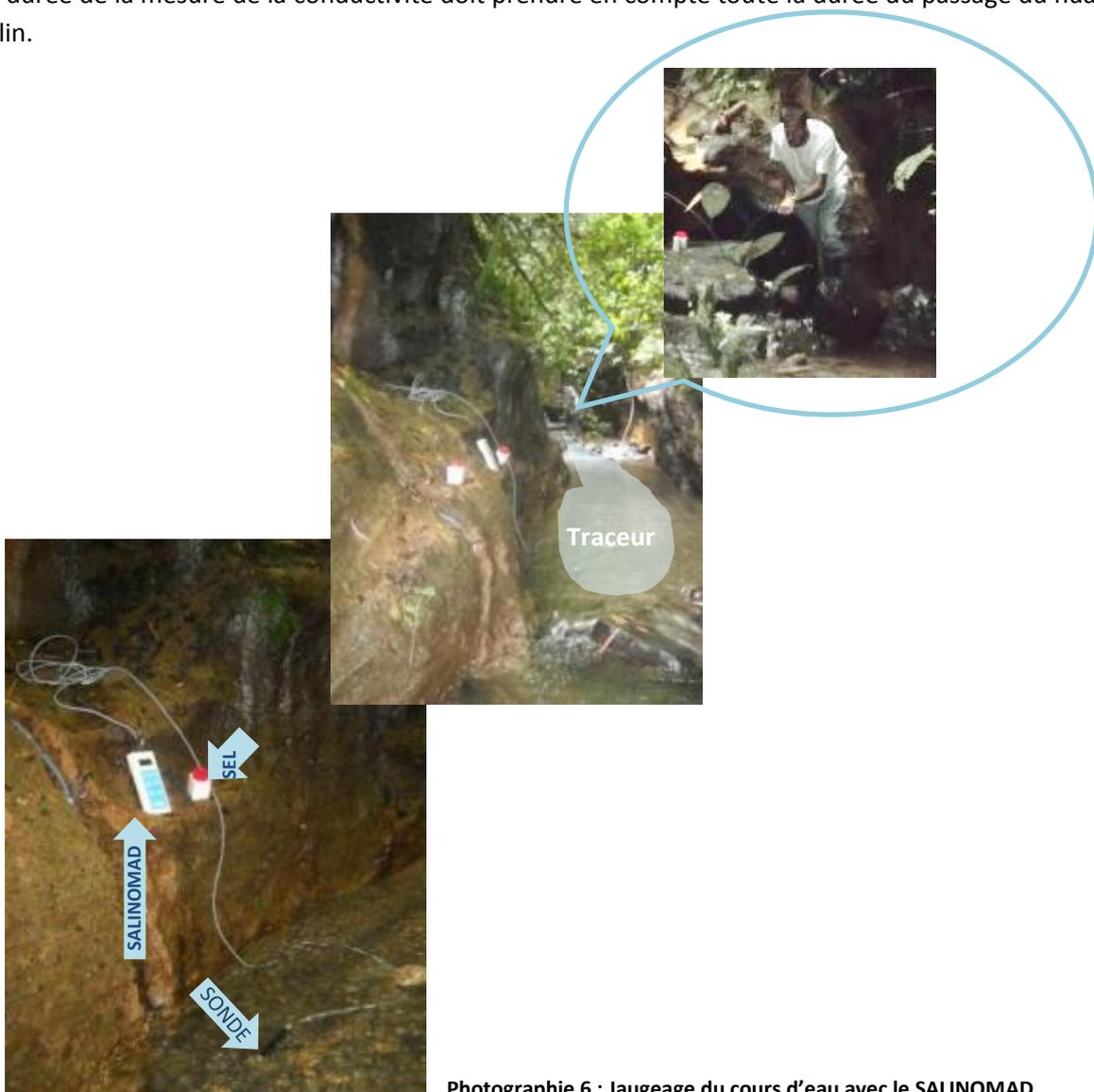
M = Masse de traceur injecté

C_t : salinité du cours d'eau au temps t

C_0 : salinité initiale du cours d'eau

T : Durée totale de passage du nuage

La durée de la mesure de la conductivité doit prendre en compte toute la durée du passage du nuage salin.



Photographie 6 : Jaugeage du cours d'eau avec le SALINOMAD.

Les diagrammes de hauteurs de précipitations cumulées en fonction du temps nous permettent de calculer la quantité d'eau précipitée $H=f(t)$ qui induit la réponse du bassin. Cette réponse se traduit

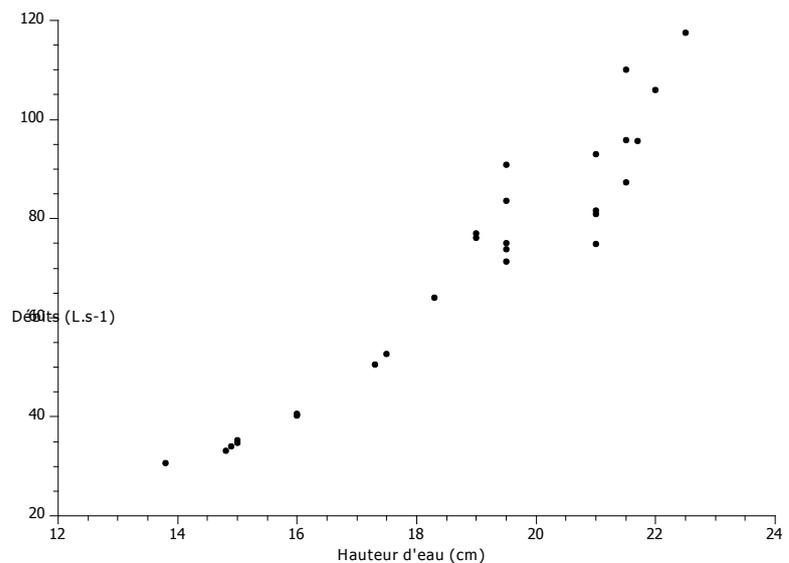
par une augmentation du débit de la rivière en fonction des quantités de pluies interceptées par le bassin versant : la courbe $Q=f(t)$ que l'on transpose en courbe de tarage : $Q=f(H)$.

ii) Courbe de tarage

La courbe de tarage est obtenue à partir du nuage de points en plaçant les couples de valeurs (Hauteur; Débit) résultant des mesures

Les gammes de hauteurs obtenues sont assez faibles (entre 13 et 23 cm) mais cela correspond à la gamme de hauteurs dans laquelle se situe la rivière en basses eaux (**figure 10**).

L'observation des données pour des hauteurs d'eau dépassant la gamme mesurée n'a pas pu être réalisée sur le terrain (principalement dû à un trop fort débit et des risques liés à la sécurité trop élevés). A l'aide de la



formule de Manning Strickler ⁽¹⁴⁾, ces données ont été extrapolées :

Figure 10 : Elaboration de la courbe de tarage de la rivière Ravine, débit en fonction de la hauteur d'eau du cours d'eau.

$$Q = K.S.R^{2/3}i^{1/2}$$

Avec :

Q : Débit du cours d'eau sur le tronçon ;

S : section mouillée ;

R : Rayon hydraulique $R = S/P$;

K : coefficient de rugosité (de Strickler) du lit ;

P : Périmètre mouillé ;

i : pente du tronçon de cours d'eau

Dans notre cas, nous simplifions la relation de Manning-Strickler en une relation affine :

$$Q = a.S.R^{2/3}$$

Avec : « a » paramètre considéré constant, nous considérons que le coefficient de Strickler est constant quelle que soit la hauteur d'eau. Ce paramètre est calé à l'aide des mesures de débits effectuées et de la valeur des coefficients de la formule de Manning-Strickler calculé par des fonctions MATLAB développés dans le cadre de ce projet. Ces fonctions retournent les coefficients R, P et S pour n'importe quelle hauteur d'eau et estime le paramètre « a » à partir d'une section.

⁽¹⁴⁾ Degoutte, 2006

La courbe de tarage pour la rivière ravine correspond à l'extrapolation des valeurs pour des débits élevés et une relation linéaire pour les débits mesurés (**figure 11**).

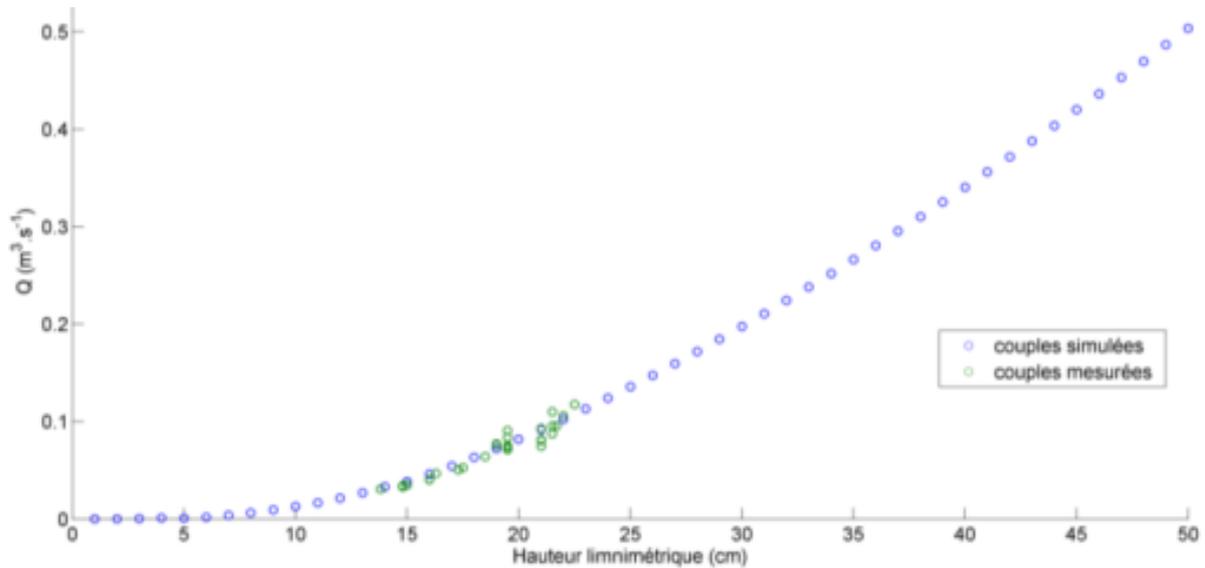


Figure 11 : Elaboration de la courbe de tarage, simulation des couples (hauteur ; débit) par la formule de Manning Strickler simplifiée

Ensuite, afin de faciliter les prélèvements asservis aux débits, nous avons ajusté une courbe de tarage $Q = f(h)$ (**figure12**).

- Si la Hauteur d'eau est supérieure à 30 cm, la courbe de tarage est :

$$QD = aH^n + c ; \text{ avec } a = 0.0014, n=1.528, c=-0.0353 (r^2=0.99)$$

- Si la hauteur d'eau est inférieure ou égale à 30 cm, la courbe de tarage est :

$$QD = aH^n ; \text{ avec } a = 8.03 \cdot 10^{-5}, n=2.3 (r^2=0.99)$$

L'utilisation de la courbe de tarage dans le programme de la centrale permet de calculer le débit instantané toutes les 2 minutes.

e) Les échantillons d'eau

La nature de l'échantillonnage et le mode de prélèvement de l'échantillon d'eau sont des opérations auxquelles il faut apporter le plus grand soin, car ils conditionnent les résultats analytiques et de ce fait, leur interprétation. Il conviendra donc :

- d'une part que les échantillons prélevés soient homogènes et représentatifs du milieu ainsi que de l'épisode hydrologique. L'objectif est d'obtenir un échantillon d'eau de rivière composite, représentatif de l'eau ayant transité à l'exutoire : on décide de réaliser un échantillonnage composite qui rende compte de la valeur moyenne pour la semaine (teneur en pesticides moyenne), représentant un mélange de plusieurs échantillons distincts, de volumes égaux ou pondérés, proportionnels au débit. Les données sont collectées de manière hebdomadaire pendant 72 semaines, du 18 octobre 2011 au 18 avril 2013 (quelques suivis ont été interrompus par les intempéries).
- d'autre part, que des précautions soient prises pour que l'eau prélevée subisse le minimum de modification entre l'instant du prélèvement et celui de l'analyse. Le récipient dans lequel est prélevé et conservé l'échantillon d'eau doit impérativement préserver. La composition de ce dernier doit être constituée de matériau inerte pour ne pas interférer avec les polluants de l'eau et pour éviter les phénomènes d'adsorption et d'absorption sur sa surface.

Dans le cas d'une analyse multi-résidus, on choisit deux types de contenants : un contenant en verre pour les pesticides qui s'adsorbent sur le plastique (exemple du Chlordécone) et un contenant en plastique pour ceux qui s'adsorbent sur le verre (exemple du Glyphosate).

Chaque échantillon est repéré par le code : **CHM jj/mm/aaaa RAV** renseignant sur la semaine de prélèvement (jj/mm/aaaa) et le lieu (RAV pour rivière Ravine). Les échantillons sont conservés dans une enceinte réfrigérée (température inférieure à 5°C), à l'obscurité, et transportés dans une glacière entre le lieu de prélèvement et le laboratoire d'analyse.

f) Analyse des échantillons

Les échantillons sont apportés au **Laboratoire LDA 972 de la Martinique** le jour ou le prélèvement est effectué (dans les deux heures ayant suivi le prélèvement). Seul le cuivre est analysé par le LDA 972, le **Laboratoire LDA 26 de la Drome** prend en charge les autres molécules. La liste des molécules analysées par les deux laboratoires est fournie en **Annexe 3**.

Les techniques de conservation, de séparation, d'extraction et d'analyse de l'échantillon ont une influence considérable sur la qualité des résultats. Les Laboratoires LDA 26 et LDA 972 bénéficient des agréments pour l'analyse des paramètres recherchés dans le cadre de cette étude (méthodes d'analyses fixées et validées par des programmes d'accréditation du Comité Français d'Accréditation : **COFRAC**)

Les méthodes d'analyses employées pour la détection des pesticides sont l'analyse multi-résidus ⁽¹⁵⁾. Les laboratoires utilisent deux méthodes couplées qui sont la Chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la Chromatographie en phase liquide (HPLC) (**Annexe 4**). Certains pesticides ne sont dosés que par une méthode, d'autre par plusieurs, ce qui permet de croiser les résultats et de valider les valeurs. Par exemple, la Chlordécone est dosée par trois méthodes : GC/ECD ; GC/MS ; HPLC/MS/MS.

Toutes les analyses spécifiques ont été produites par le même laboratoire, l'incertitude relative sur la donnée est celle proposée par le prestataire, soit environ 30%.

Remarque : Pour l'interprétation des données de concentrations des différentes substances, selon les types d'analyses à réaliser, les données manquantes seront considérées comme telles ou alors estimées par la moyenne de l'échantillon pour la période définie.

Tous les résultats de pollution des eaux ont été transmis à l'ODE pour la période 2011-2012, sous le format SANDRE. Les données complémentaires seront transmises en juillet 2013.

⁽¹⁵⁾ http://www.martinique.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Dosage_des_Pesticides_au_Laboratoire_Departemental_de_Martinique_cle8d4131.pdf

4) Fonctionnement hydrologique du bassin versant

La pollution des eaux à l'exutoire est la conséquence d'un relargage des pesticides hors des parcelles agricoles en fonctionnement, issu d'une pollution ancienne de pesticides stockés dans les sols (cas de la Chlordécone) ou de nouvelles applications sur les cultures en place (cas du glyphosate et des applications actuelles) (cf chapitre 6).

Selon la littérature, les processus d'écoulement des eaux ont un lien plus ou moins direct avec des épisodes de fortes pollutions des eaux de rivières par les pesticides ⁽¹⁶⁾ (figure 12). On peut hiérarchiser les voies de transfert des pesticides selon l'importance des transferts hydriques ⁽¹⁷⁾. Sur le bassin versant de la rivière Ravine, où les sols sont très filtrants, peu sensibles à l'érosion et où le régime des pluies est important, les processus de dispersion des pesticides les plus pertinents sont ceux liés à l'infiltration et au ruissellement.

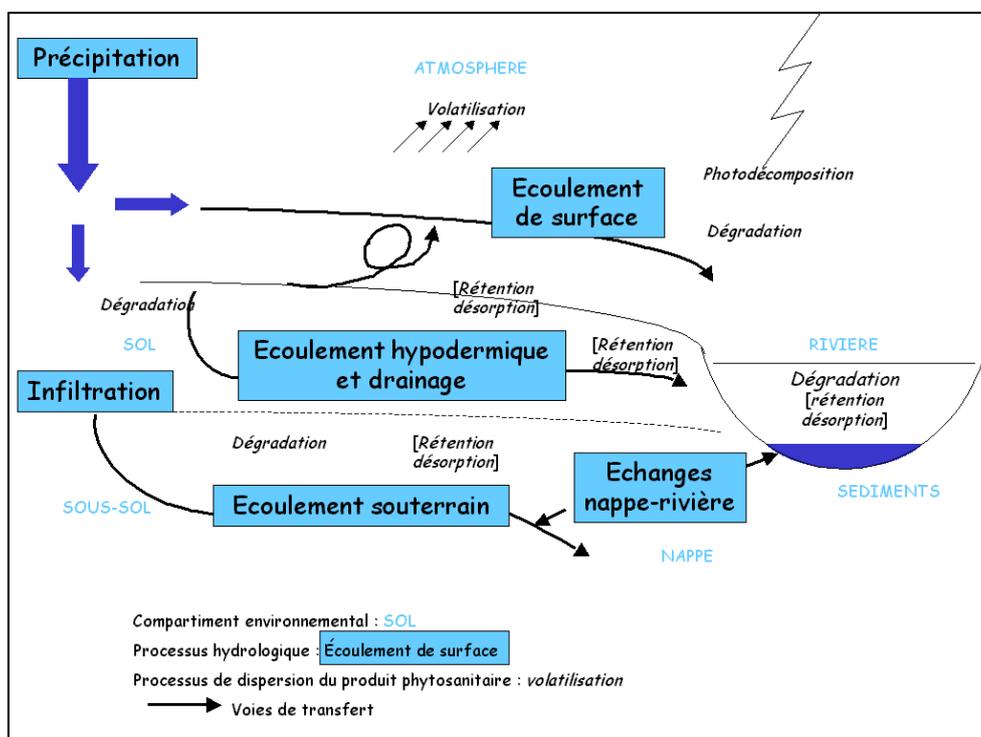


Figure 12 : Processus hydrologiques de dispersion des pesticides (Colin, 2000)

Le ruissellement est un processus de surface contrairement à l'infiltration, un processus d'écoulement hypodermique. Les écoulements de surface (ou ruissellements) représentent la partie des précipitations qui s'écoulent à la surface du sol. L'écoulement hypodermique désigne l'ensemble des écoulements situés dans les horizons sous la surface du sol et au-dessus des nappes phréatiques permanentes. L'eau des précipitations remplit en premier lieu les interstices du sol en surface et pénètre par la suite dans le sol sous la force de la gravité et des forces de succion.

Afin d'évaluer les différents flux sur le sous bassin versant, un bilan hydrique a été réalisé (figure 13).

⁽¹⁶⁾ Lafrance et al., 1997; Gril et al., 1998; Guibaud et al., 2010

⁽¹⁷⁾ Colin, 2000

A partir du débit de la rivière, le ruissellement a été déterminé grâce à d'un filtre haute fréquence à un paramètre ⁽¹⁸⁾ dont le paramètre a été calé sur la base de résultats issus de séparation de ruissellement par la méthode manuelle de la récession linéaire ⁽¹⁹⁾.

L'infiltration est déduite grâce au ruissellement et à l'évapotranspiration :

$$I = P - R - ETP \quad \text{avec } I = \text{infiltration (mm)}, P = \text{précipitation (mm)}, R = \text{ruissellement (mm)}, ETP = \text{évapo-transpiration (mm)}$$

L'Evapo-Transpiration Potentielle (ETP), au niveau du bassin versant sans déficit hydrique, est considérée comme une valeur de l'ETP réelle. Elle est calculée mensuellement à partir de la formule de Turc ⁽²⁰⁾:

$$ETP = 0.40 (Ra + 50) * T_{\text{moy}} / (T_{\text{moy}} + 15) \quad \text{avec } ETP \text{ en mm par mois, } Ra = \text{rayonnement journalier moyen en } \text{calorie.cm}^{-2}, T_{\text{moy}} = \text{température moyenne sur le mois en } ^\circ\text{C}.$$

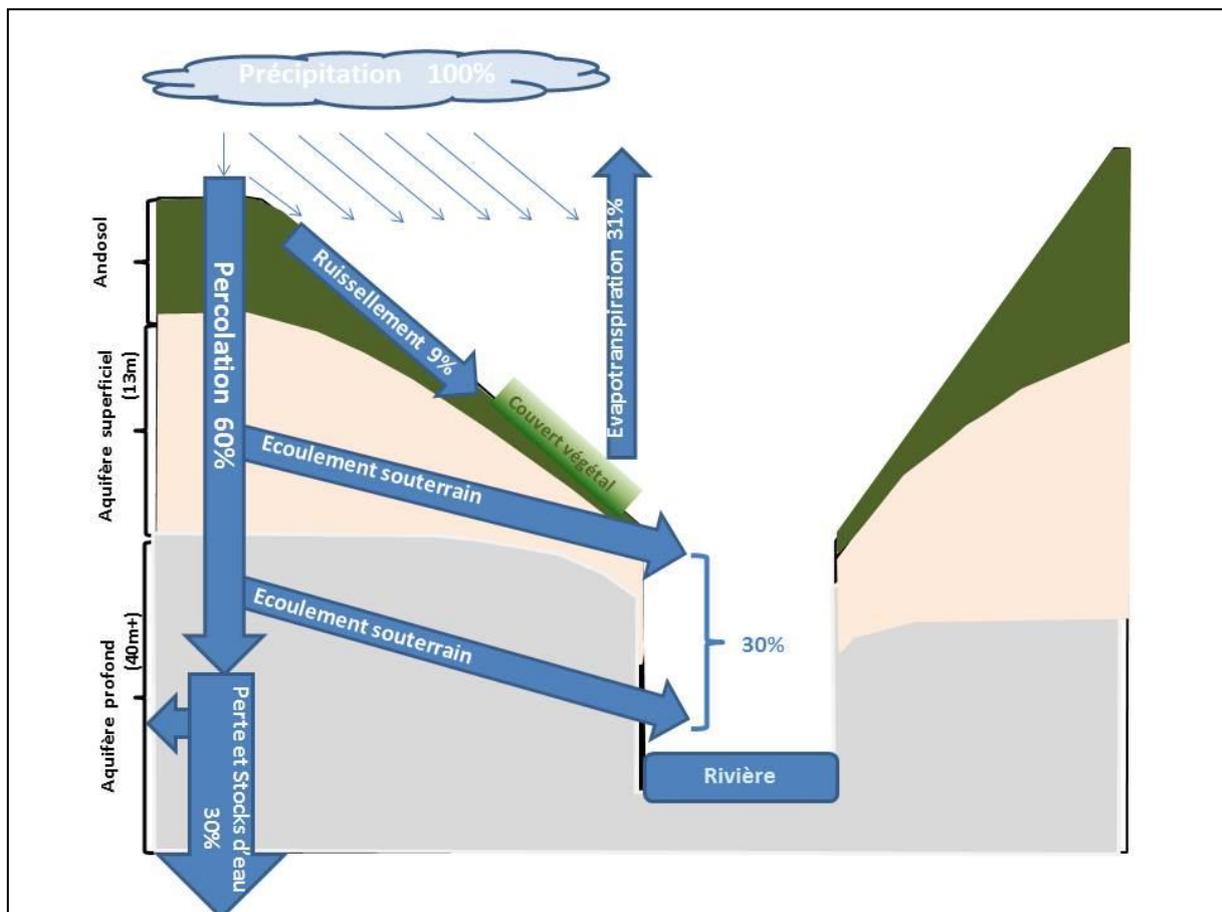


Figure 13 : Bilan hydrique annuel à l'échelle du bassin versant de la rivière Ravine.(du 01/07/2011 au 30/06/2012)

⁽¹⁸⁾ Arnold and Allen, 1999 et Mata, 2012

⁽¹⁹⁾ Mottes, 2013

⁽²⁰⁾ Riou, 1980

Les flux souterrains représentent 60% de la pluviométrie annuelle (**figure 13**). Le ruissellement est variable au cours du temps, cependant il représente une faible part du débit (**figures 14 et 15**), soit en moyenne 9% pour l'année. L'écoulement souterrain alimentant la rivière est de 30%. Le bilan hydrique sur le bassin versant n'est pas bouclé, les pertes et les stocks d'eau sont de l'ordre de 30% (hypothèse de perte du fait d'un système géologique faillé) ⁽²¹⁾.

La réponse du sous bassin versant aux précipitations dépend du volume des pluies, de la durée de l'averse et de son intensité, ainsi que l'historique des pluies précédentes. Sur le bassin versant, des flux rapides caractérisent le système hydrologique. Cette réponse se traduit à l'exutoire par une variation temporelle rapide de débit (**figure 14, pics de débit**). La différenciation entre le ruissellement (volume ruisselé) et le débit de base résulte majoritairement de l'écoulement hypodermique (**figure 14, Baseflow**). Le ruissellement est fonction de l'intensité pluviométrique: lors des phénomènes de fortes averses, le débit de ruissellement est maximal. Ainsi, lors de gros épisodes pluvieux, le ruissellement participe de manière plus importante au débit de la rivière Ravine (soit 30 à 50 % du débit).

Conclusion : Le bilan hydrique est lié aux conditions climatiques, mais également aux conditions géologiques et pédologiques du bassin versant ⁽²²⁾. Le débit de la rivière dépend essentiellement de l'infiltration hypodermique (environ 80%) et du ruissellement (entre 10 et 20%, **figure 15**). Selon ce fonctionnement hydrologique, la plus grande partie des pesticides appliqués risque de s'infiltrer vers les nappes, et seule une faible part rejoint directement la rivière par ruissellement de surface. La vitesse de transfert par voie souterraine (infiltration) étant plus faible que par ruissellement, on peut s'attendre à observer un temps de latence entre l'application des pesticides au champ et leur mesure dans l'eau à l'exutoire.

⁽²¹⁾ *Mottes et al, en préparation*

⁽²²⁾ *Charlier, 2007*

Chronique de Pluviométrie et de débit au niveau du Sous BV lors de la période d'étude

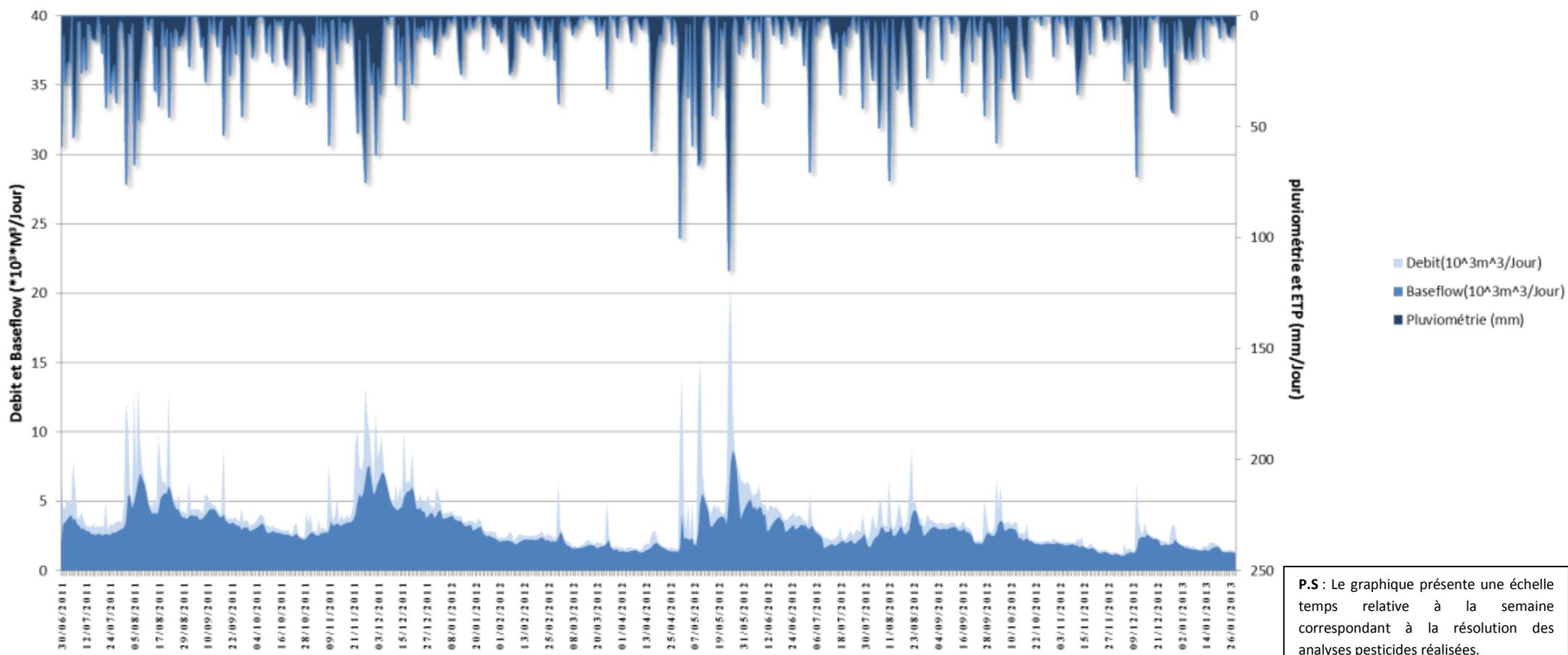


Figure 14 : Chronique de pluviométrie et de débit sur le bassin versant de la rivière Ravine.

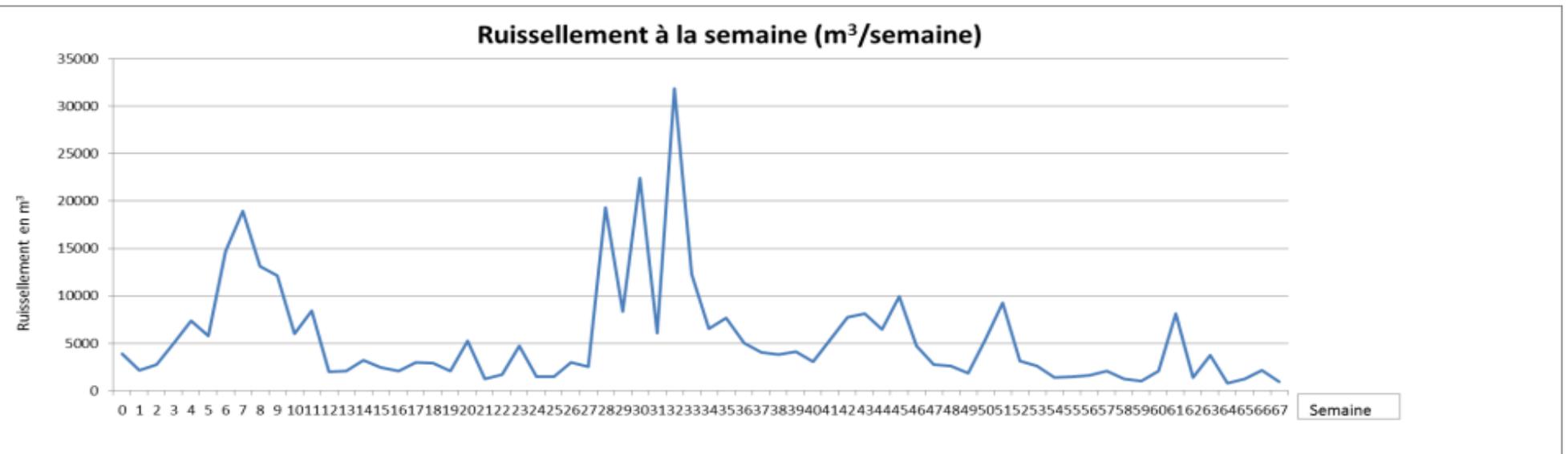
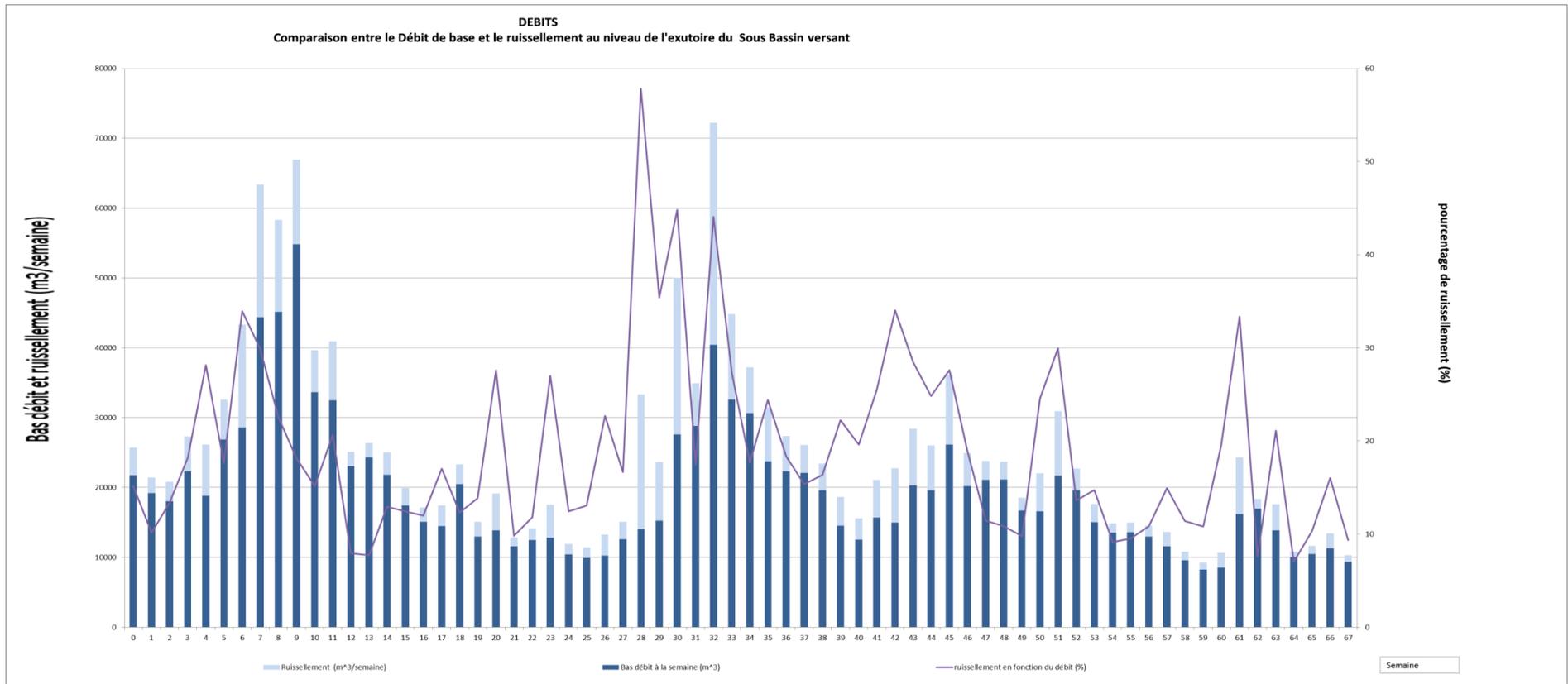


Figure 15 : A- Courbes de débit et de ruissellement par semaine. B- Bilan du ruissellement hebdomadaire sur le bassin versant de la rivière Ravine pour la durée du suivi (72 semaines).

5) Les pesticides et leur utilisation

Sur le sous bassin versant, la recherche de la présence de produits phytosanitaires dans les eaux de surface a été précédée d'une étape d'enquête sur les applications agricoles auprès de la quasi-totalité des exploitants (16 exploitant sur les 18 identifiés). Cela a permis, d'une part, de connaître l'ensemble des molécules utilisées (matières actives) et, d'autre part, d'obtenir des informations sur les doses, les dates et les modalités d'application pour toutes les parcelles et cultures enquêtées.

Les enquêtes sont mensuelles avec des informations sur l'usage des pesticides dont la précision retenue est la semaine d'application. Ces enquêtes ont été conduites tout au long de la période de prélèvement des eaux à l'exutoire (72 semaines). Au total, 16 matières actives ont été recensées, avec des fréquences d'utilisation et des doses très variables (**tableau 2**).

L'analyse entre les pratiques agricoles (application des pesticides à la parcelle) et les résidus analysés dans les eaux à l'exutoire du bassin versant permettront d'identifier les pratiques à risque pour l'environnement, ainsi que les zones les plus contributives à la pollution observées.

Parmi les produits les plus utilisés, au niveau des exploitations agricoles figurent les fongicides et les herbicides (**tableau 2**). Les rodenticides, les molluscicides et les insecticides sont présents, sur la liste ci-dessous, en quantité et nombres d'application plus faibles. Les rodenticides n'ont pas été analysés dans les eaux de rivière lors de cette étude, car la capacité analytique n'était pas disponible.

Nom_FR	Type de pesticide	Famille chimique	exemple de produits	Usage
Difénoconazole	Fongicide	Triazole	ASPARAX/NAZOL/SICO	xxx
Mancozèbe	Fongicide	Dithiocarbamate	ACROBAT/DITHANE NEOTEC	xx
Fosétyl-Aluminium	Fongicide	Organophosphate	ALIETTE	xxx
Propiconazole	Fongicide	Triazole	AGROTECH/ BANANA/TILT 250	x
Cuivre	Fongicide. Bactericide	composé inorganique		xx
Glyphosate	Herbicide	Phosphonoglycine	GLYFOSATE/ROUND UP/COSMIC/ TOUCHDOWN SYSTEM 4/GLYPHOS	xxxx
Glufosinate ammonium	Herbicide	Acide Phosphinique	BASTA F1/BASTA LS	xxx
Diquat	Herbicide	Bipyridylum	REGLONE 2	x
Cycloxydime	Herbicide	Cyclohexanedione	STRATOS	x
Cyperméthrine	Insecticide, Traitement Vétérinaire	Pyrethroid	ACTO/CYPRINE/CYTHRINE L	x
Spinosad	Insecticide	Biopesticide	SUCCESS 4	xx
Abamectine	Insecticide, Acaricide, Nematicide, Metabolite, Traitement Vétérinaire	Biopesticide	VERTIMEC	Rare
Lambda cyhalothrine	Insecticide	Pyrethroid	KARATE	x
Deltaméthrine	Insecticide, Metabolite, Traitement vétérinaire	Pyrethroid	DECIS	Rare
Métaldéhyde	Molluscicide	Cyclo-octane	METAREX	xx
Difénacoum	Rodenticide	Hydroxycoumarin	AXA RES	xx

Tableau 2 : Liste, type, famille chimique, produits commerciaux et fréquence d'usage des principaux pesticides sur le bassin versant de la rivière Ravine pour des systèmes de cultures très diversifiés

6) Contamination des eaux à l'exutoire

a) Données générales

Sur les 67 semaines de suivi, 66 échantillons hebdomadaires ont pu être analysés. Les analyses des résidus de pesticides dans les eaux à l'exutoire aboutissent à la détection de 22 matières actives mises en évidence sur les 80 recherchées (**tableau 3** et **Annexe 3**). Parmi les matières actives détectées, 45% sont interdites en France et résultent d'usages anciens.

Nom_FR	Type de pesticide	Usage en France* **	fréquence	moyenne	écart type	minimum	maximum	DT50	solubilité	Koc	GUS	Code	Lq
			de détection (%)									SANDRE	
Bitertanol	Fongicide	Retiré depuis 2011	1.5	0.23	0	<Lq	0.23	23	3.8	2461	0.83	1	0.04
Diuron	Herbicide	Retiré depuis 2007	81.8	0.03	0.01	<Lq	0.09	89	35.6	1067	1.89	1	0.02
Metolachlore	Herbicide	Retiré depuis 2003	87.9	0.04	0.05	<Lq	0.4	21	450	134	2.48	1	0.02
Paraquat	Herbicide	Retiré depuis 2007	1.5	0.24	0	<Lq	0.24	2800	620000	1000000	-6.89	1	0.05
Atrazine	Herbicide	Retiré depuis 2002	10.6	0.01	0	<Lq	0.01	29	35	100	2.92	7	0.02
Hydroxyatrazine 2	Herbicide	Retiré depuis 2002	6.1	0.01	0	<Lq	0.01	75	35	100	3.75	7	0.04
Chlordecone	Insecticide	Retiré depuis 1993	100	0.3	0.13	0.05	0.77	300	3	2500	1.49	1	0.01
Chlordécone 5b hydro	Insecticide	Retiré depuis 1993	18.2	0.02	0.02	<Ld	0.1	300	3	2500	1.49	1	0.01
Fipronil	Insecticide	Retiré depuis 2013	1.5	0.12	0	<Ld	0.12	65	3.78	577	2.25	1	0.01
Beta HCH	Insecticide, Acaricide	Retiré depuis 1998	1.5	0.01	0	<Ld	0.01	121	8.52	1100	2.00	1	0.01
Propiconazole	Fongicide	Actuel	7.6	0.08	0.07	<Ld	0.16	214	150	1080	2.25	1	0.05
Difénoconazole	Fongicide	Actuel	1.5	0.07	0	<Ld	0.07	85	15	3495	0.88	1	0.05
Cuivre	Fongicide	Actuel	4.5	76.66	41.2	<Ld	110		1.19			1	20
Dithiocarbamates	Fongicide, Insecticide	Actuel	22.7	0.3	0.08	<Ld	0.4	18	3500	300	1.91	1	0.1
Glyphosate	Herbicide	Actuel	4.5	0.17	0.07	<Ld	0.25	12	10500	21699	-0.36	1	0.1
AMPA	Herbicide	Actuel	15.1	0.165	0.08	<Ld	0.35	150	10500	2500	1.31	1	0.1
Diquat	Herbicide	Actuel	1.5	0.1	0	<Ld	0.1	5500	718000	2184750	-8.75	1	0.05
Métribuzine	Herbicide	Actuel	3	0.01	0	<Ld	0.01	19	1165	38	3.09	7	0.05
2,4-d	Régulateur de croissance végétale Herbicide, Métabolite	Actuel	1.5	0.01	0	<Ld	0.01	10	23180	56	2.25	7	0.02
Fosthiazate	Insecticide, Nematicide	Actuel	9.1	0.08	0.12	<Ld	0.33	13	9000	59	2.48	1	0.02
Diazinon	Insecticide, Acaricide, Répelleur, traitement Vétérinaire	Actuel	3	0.07	0.04	<Ld	0.1	18.4	60	643	1.51	1	0.04
Métaldéhyde	Molluscicide	Actuel	1.5	0.05	0	<Ld	0.05	5.1	188	77	1.50	1	0.05
Pipéronyl Butoxyde Butoxyde	Produit autre, Traitement vétérinaire	Actuel	1.5	0.1	0	<Ld	0.1	14	14.3	800	1.26	1	0.04

Tableau 3 : Liste des matières actives analysées à l'exutoire de la rivière ravine, du type de pesticides, de leur usage (réglementation) des fréquences et des valeurs de détection. Pour chaque matière active, les propriétés et des indicateurs sur leur comportement dans l'environnement sont renseignés. Source PPDB (Pesticide Properties Database, 2009, développé par The Agriculture and Environment Research Unit (AERU). University of Hertfordshire. fondé par UK national sources et EU-fonded POTPRINT project.

En rouge, les matières actives interdites, en orangé les fongicides, en vert les herbicides, en bleu les insecticides.

La fréquence de détection (%) est calculée sur les 67 semaines d'analyses.

La moyenne (=somme des valeurs divisée par le nombre de semaines de présences des molécules donc supérieur à la Lq, différent de la durée totale de la campagne) correspond à la moyenne de concentration ($\mu\text{g/l}$) de chaque matière active. Le minimum et maximum sont en $\mu\text{g/l}$.

Lq = limite de quantification en $\mu\text{g/L}$ – Ld = limite de détection en $\mu\text{g/L}$

Solubilité dans l'eau en mg/L; DT50 (Jours) = demi-vie de la molécule au champ ; Koc (L/kg) = coefficient de partage carbone organique/eau ; GUS= indicateur de la mobilité dans le sol

Le Code SANDRE correspond à la présence de la substance détectée (=7 ; $\text{Ld} < x < \text{Lq}$) ou détectée et mesurée (=1 ; $x \geq \text{Lq}$)

*Le retrait des Autorisations de Mise sur le Marché est prononcé au XX/XX/XXXX pour les produits contenant au moins une de ces substances actives.

**La date limite d'utilisation est généralement postérieure au retrait du produit sur le marché

Parmi ces substances, la Chlordécone, le Diuron et le Métolachlore représentent les **pollutions chroniques** (**figure 16**). Les mesures de ces matières actives sont régulières et systématiques (Chlordécone : 100% de présence sur l'ensemble de la campagne) ou quasi-systématiques (Métolachlore= 87.9%, Diuron=81.8%).

Sept substances ont été détectées et quantifiées plusieurs fois mais de manières **ponctuelles** (Chlordécone 5b Hydro, Propiconazole, Dithiocarbamates, Glyphosate, AMPA, Fosthiazate, Diazinon) (**Tableau 3**). 9 apparaissent lors d'un seul prélèvement (Bitertanol, Paraquat, Fipronil, Beta HCH, Difénoconazole, Diquat, 2.4 D, Méthaldéhyde, Pipéronyl Butoxyde) et 4 substances ont été détectées mais non quantifiées (2.4 D, Atrazine, Hydroxyatrazine, Metribuzine) (**tableau 3, code SANDRE**).

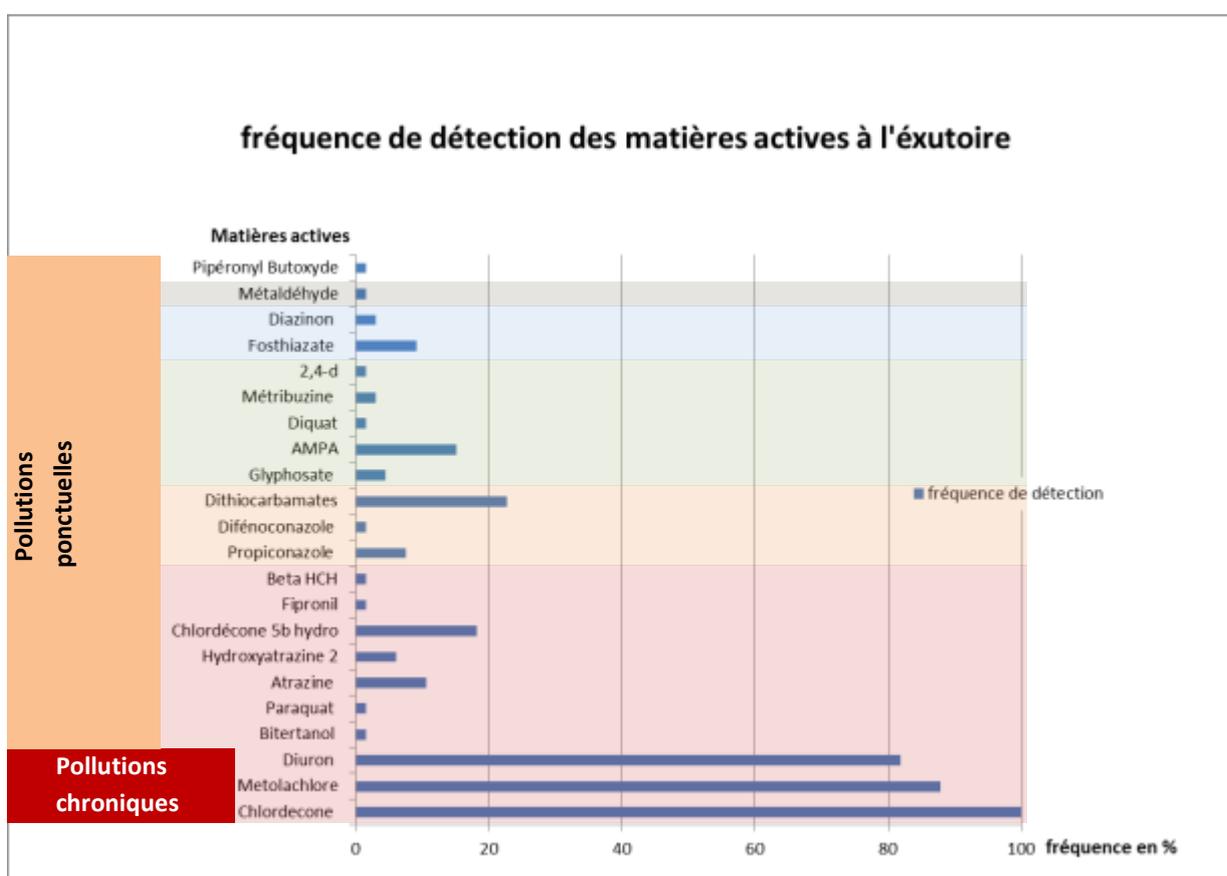


Figure 16 : Fréquence de détection des matières actives à l'exutoire du bassin versant de la rivière Ravine (67 semaines)

Les concentrations des matières actives dans l'eau à l'exutoire varient au cours du temps. On observe des périodes de forte pollution (**figure 17**) : Août à Novembre (semaine 0 à 2 et semaine 42 à semaine 59 de la campagne de prélèvement) et de Mars à Mai (semaine 20 à semaine 30 de la campagne de prélèvement). Sur la totalité de la période de prélèvement, la somme des concentrations hebdomadaires observées pour les molécules dépasse pour 43 % des valeurs le seuil de potabilité de l'eau autorisé pour l'ensemble des matières actives, à savoir 0.5 µg/l (fixée par la DCE) (**figure 17**).

On observe que les périodes de forts débits sont associées aux plus faibles concentrations à l'exception d'un pic de débit lors de ces périodes (semaine 30). D'autre part, les périodes où les débits sont plus faibles sont caractérisés par de plus fortes sommes de concentrations. Ces résultats suggèrent différentes choses :

- Les pesticides sont moins appliqués durant les périodes à fortes pluies et sont donc moins transférés vers les cours d'eau.
- Les concentrations de pesticides sont diluées lors des périodes de fort débits ce qui entraîne une chute de concentration.
- Lors d'épisodes pluvieux certains événements génèrent d'importants pics de concentrations de manière ponctuelles qui peuvent être liées au premier pic de ruissellement suivant les applications transportant la quasi-totalité des molécules libres de manière rapide vers l'exutoire.

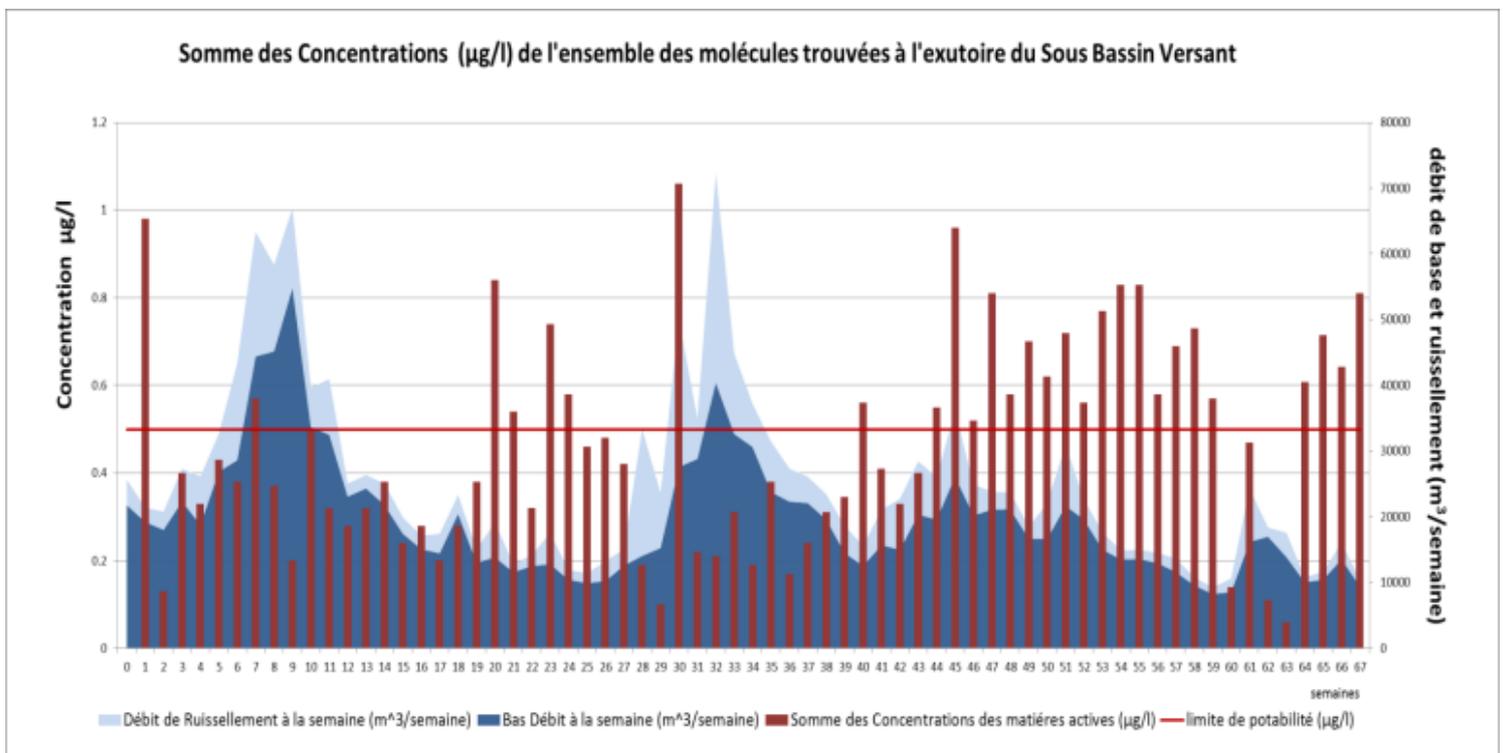


Figure 17 : Somme des concentrations hebdomadaires moyennes de l'ensemble des molécules retrouvées à l'exutoire du sous bassin versant de la rivière Ravine durant la campagne de mesure.

b) Pollutions chroniques

Les pollutions chroniques correspondent à la présence quasi- continue de résidus dans les eaux de l'exutoire à des valeurs variables. Pour la rivière Ravine, la contamination chronique des eaux est le fait essentiellement de la présence chronique du Chlordécone, du Métolachlore et du Diuron, molécules dont les usages sont interdits depuis respectivement, 20, 10 et 6 années (**tableau 3**). On émet l'hypothèse que la présence de ces molécules ne s'explique que par un relargage depuis les sols cultivés (et anciennement traités) et les aquifères contaminés et non par des usages actuels.

La variabilité des concentrations de ces molécules dans les eaux à l'exutoire peut être croisée avec les facteurs climatiques pour mesurer l'effet des pluies sur la mobilisation des stocks de ces 3 molécules. Les concentrations de ces 3 molécules, à l'exutoire, sont cependant différentes. La Chlordécone est la matière active la plus polluante : le seuil limite de la DCE est systématiquement dépassé sauf pour 4 dates en début de période hivernale : semaines 2 à 6, semaines 25 à 29 et semaines 60 à 63 (seuil limite de potabilité ou NQE, norme de qualité environnement, fixée à 0.1 µg/l pour une molécule unique, à 0.5µg/l pour plusieurs molécules).

Les caractéristiques physico-chimiques des matières actives donnent des informations nécessaires à la compréhension de leurs transferts des parcelles vers les eaux de rivières. Leurs transferts sont dus à leurs mobilités dans le sol, leurs solubilités, leurs temps de demi-vie (DT50), et leurs coefficient de partage carbone organique/eau (Koc).

Un premier indicateur, l'indice GUS⁽²³⁾ qui prend en compte le Koc et la DT50 peut rendre compte du risque possible pour les eaux souterraines :

$$\text{GUS} = \log(\text{DT50}) * [4 - \log(\text{Koc})]$$

Ce risque n'est pas évalué dans le temps mais à l'instant t. Ainsi le transfert du Métolachlore (**tableau 4**) sera plus rapide vers les eaux que celui du Diuron ou encore de la Chlordécone.

Nom FR	Type de pesticide	DT50 Champ	Koc	solubilité	GUS
Diuron	Herbicide	89	1067	35.6	1.89449
Metolachlore	Herbicide	21	134	450	2.47638
Chlordecone	Insecticide, Fongicide, Metabolite	300	2500	3	1.49138

Tableau 4 : Calcul de l'indice de mobilité GUS (Groundwater Ubiquity Score, Gustafson, 1989) pour le diuron, le métolachlore et la Chlordécone.

Afin d'homogénéiser les résultats d'analyses, l'ensemble des analyses ont été réalisées en utilisant les caractéristiques physico-chimiques des molécules rapportées dans la FOOTPRINT PPDB⁽²⁴⁾. Il apparaît cependant une forte variabilité de ces caractéristiques et en particulier elles peuvent ne pas correspondre aux observations réalisées dans les conditions pédoclimatiques de la rivière Ravine.

⁽²³⁾ Gustafson, 1989

⁽²⁴⁾ PPDB, 2009, The Pesticide Properties Database (PPDB) développé par "the Agriculture & Environment"

La Chlordécone

Avec un Koc (17500 µg/l sur andosol), une DT50 élevés (voir non estimable) et une mobilité réduite vers les nappes (**tableau 4**), la Chlordécone est la matière active responsable de la pollution chronique des eaux de rivière (**figures 16, 17 et 18**).

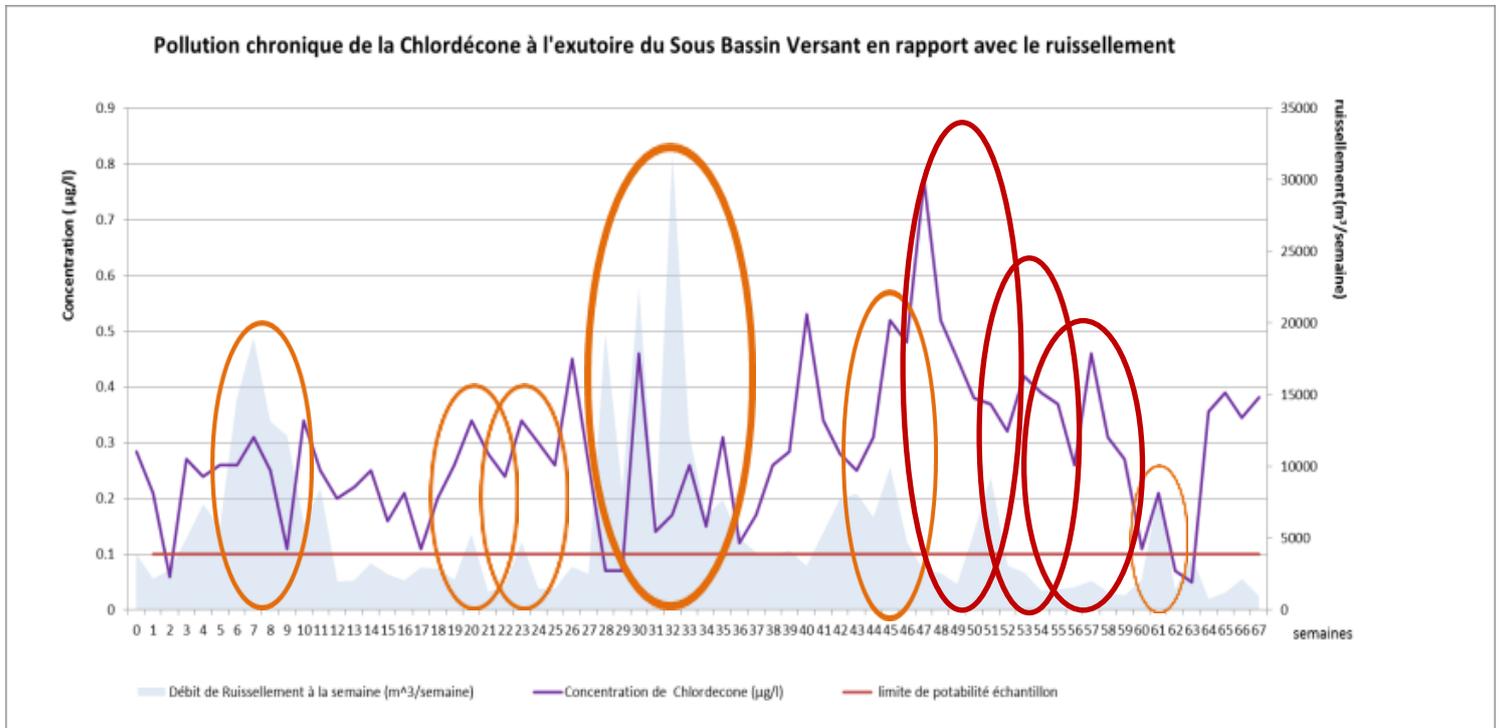


Figure 18 : Evolution de la concentration de la Chlordécone, responsable d'une pollution chronique à l'exutoire de la rivière Ravine.

La Chlordécone est choisie comme molécule modèle pour les analyses du transfert de pesticides car les stocks sur le bassin versant sont stables. En effet, la molécule n'est plus appliquée et elle ne se dégrade que très peu (DT50 non estimable sur andosol) (**tableau 4**). Son transfert vers l'exutoire du bassin versant devrait de ce fait, dépendre uniquement des conditions climatiques et des pratiques qui peuvent favoriser sa remobilisation à partir du sol. De plus, les concentrations, importantes sur les parcelles contaminées (**figure 5**), génèrent un signal de pollution continu centré autour d'une concentration moyenne de Chlordécone, de $0,28 \pm 0,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ sur la période (**figure 19**). Cette concentration varie au cours du temps (de 0,05 à 0,77 µg/l), selon des facteurs externes. Nous cherchons à évaluer l'effet des facteurs climatiques dans un premier temps sur les variations de la concentration hebdomadaire de la molécule dans le cours d'eau.

Il existe deux comportements :

- un pic de ruissellement est associé à un pic de concentration de la molécule dans les eaux.
- les pics de concentration les plus élevés n'apparaissent pas pendant les épisodes de fortes pluies, il y a donc dilution de la molécule lors de ces épisodes.

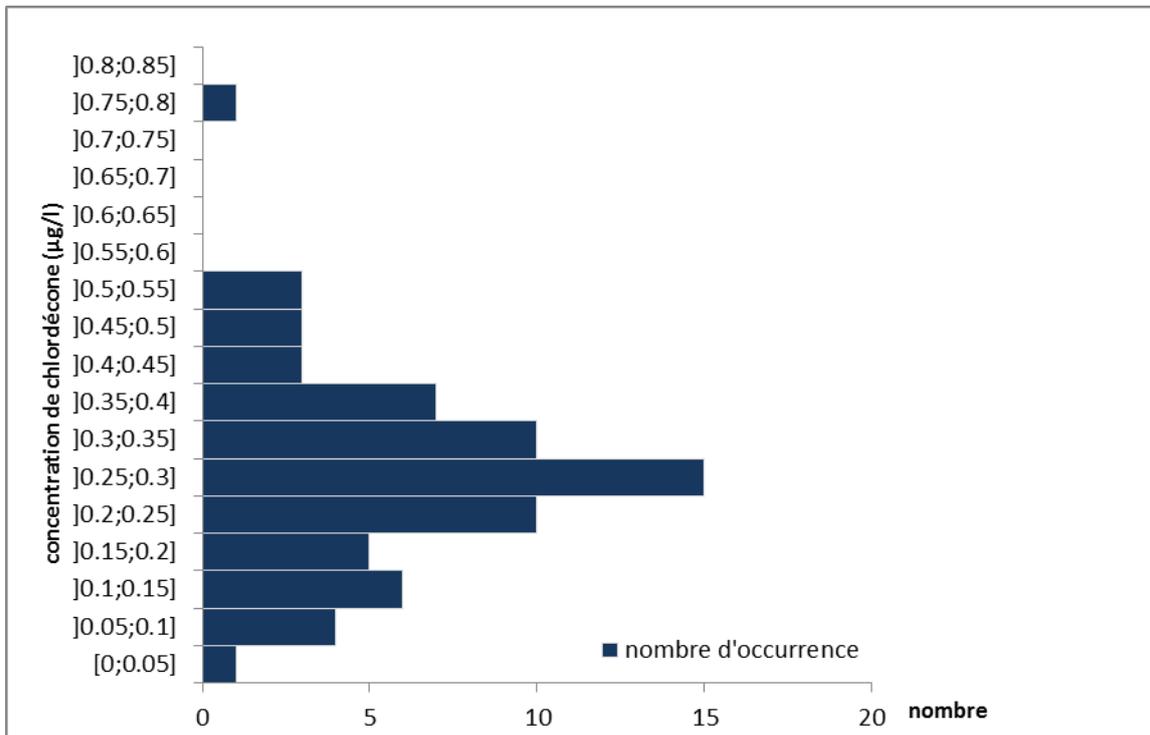


Figure 19 : Distribution des concentrations en Chlordécone sur la période

La pollution par la Chlordécone n'est jamais nulle même si le pourcentage de ruissellement lors du débit de la rivière est faible (<10%) (figures 16 et 20). On observe dans la plupart des cas, qu'un pic de ruissellement hebdomadaire correspond à un pic de Chlordécone la même semaine (Cercle orange, figures 18 et 20). Cela pourrait être expliqué par un transport par les matières en suspension (MES) lors des crues.

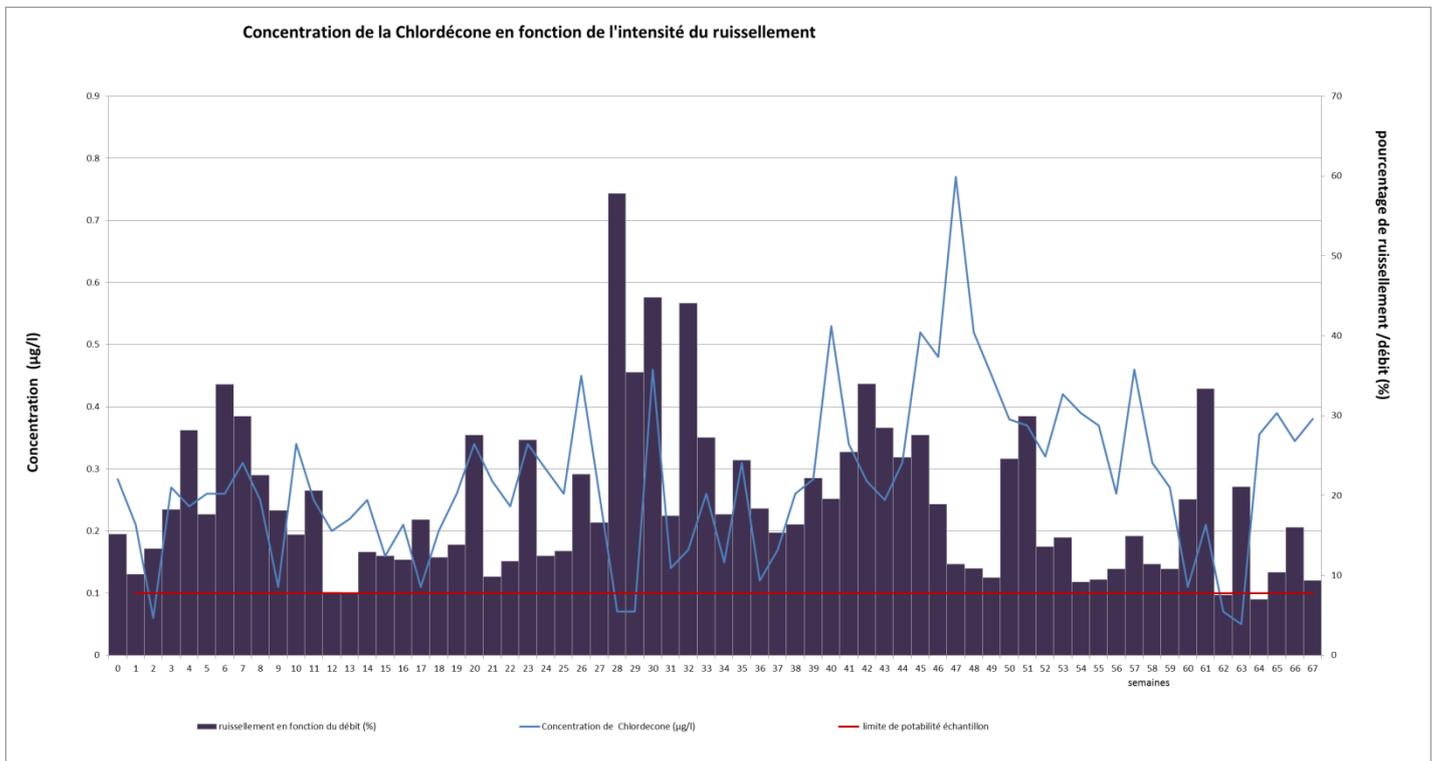


Figure 20 : Evolution de la concentration de la Chlordécone et de l'intensité de ruissellement sur la période de suivi de la rivière Ravine.

Cependant, les concentrations de Chlordécone les plus importantes n'apparaissent pas après un fort ruissellement (**cercle rouge, figure 18**). C'est le phénomène inverse qui est observé : une dilution de la concentration en Chlordécone est mesurée lors des crues et une augmentation de la concentration de Chlordécone apparaît après une diminution du taux de ruissellement (exemple à partir de la semaine 34, **figure 20**). Les concentrations les plus élevées sont observées en période de basses eaux, lors de la vidange de la nappe dans la rivière, avec peu de dilution par les pluies. Lors des semaines 18 à 27, peu de ruissellement favorisent les infiltrations qui peuvent entraîner des augmentations de concentrations dues à une contribution de nappe plus concentrée.

En zone tropicale, la teneur en allophane des andosols sur des substrats volcaniques, leur forte capacité de fixation de la matière organique procurant une forte capacité d'absorption et un piégeage de la molécule de Chlordécone associés à une faible perméabilité microscopique, modifient la disponibilité de la molécule pour les eaux en circulation, la désorption en est plus difficile. Le sol reste cependant un réservoir de pollution ; il est supposé, par la suite, une exposition chronique des ressources en eau ⁽²⁵⁾. Cependant, lors des périodes de sécheresse, la structure poreuse et la concentration en allophane des andosols sont modifiées, perdant ses caractéristiques et permettant le passage d'eau au sein de la porosité du sol ⁽²⁶⁾. Lors des événements de percolation (passage d'eau) au sein des macroporosités du sol, l'eau est chargée en Chlordécone.

La Chlordécone 5 β -Hydro, métabolite de la Chlordécone apparaît à des doses infimes à l'exutoire du sous bassin versant. La fréquence de détection est de 18.2 % et la concentration moyenne de 0.02 $\mu\text{g/L}$ avec une concentration maximale de 0.1 $\mu\text{g/L}$. Cette molécule interdite est considérée comme pollution ponctuelle, liée à l'application historique de la Chlordécone.

Diuron et Métolachlore

Malgré la plus grande mobilité de ces 2 molécules par rapport à celle du Chlordécone et l'arrêt de leur utilisation, il existe toujours un stock dans le sol. Leur stabilité dans l'eau (**tableau 4**) et la pollution chronique qui en découle, montrent que leur dégradation n'est pas totale dans le sol et dans nos conditions de suivi.

La pollution par le Diuron et le Métachlore est rarement nulle (fréquence de détection : 81.8% pour le Diuron et 87.9% pour le Métolachlore, **figure 16**) quel que soit le débit de ruissellement (**figure 21**). Des concentrations importantes de ces deux matières actives apparaissent à des intervalles importants après un épisode de fort ruissellement (**cercle rouge, figure 21**). Comme la Chlordécone, une dilution de la charge en matière active est observée lors des crues. Les concentrations les plus élevées sont observées en période de basses eaux, lors de la vidange de la nappe dans la rivière, sans dilution par les pluies.

⁽²⁵⁾ Woignier et al, 2005 et Cabidoche et al, 2009

⁽²⁶⁾ Woignier, 2009

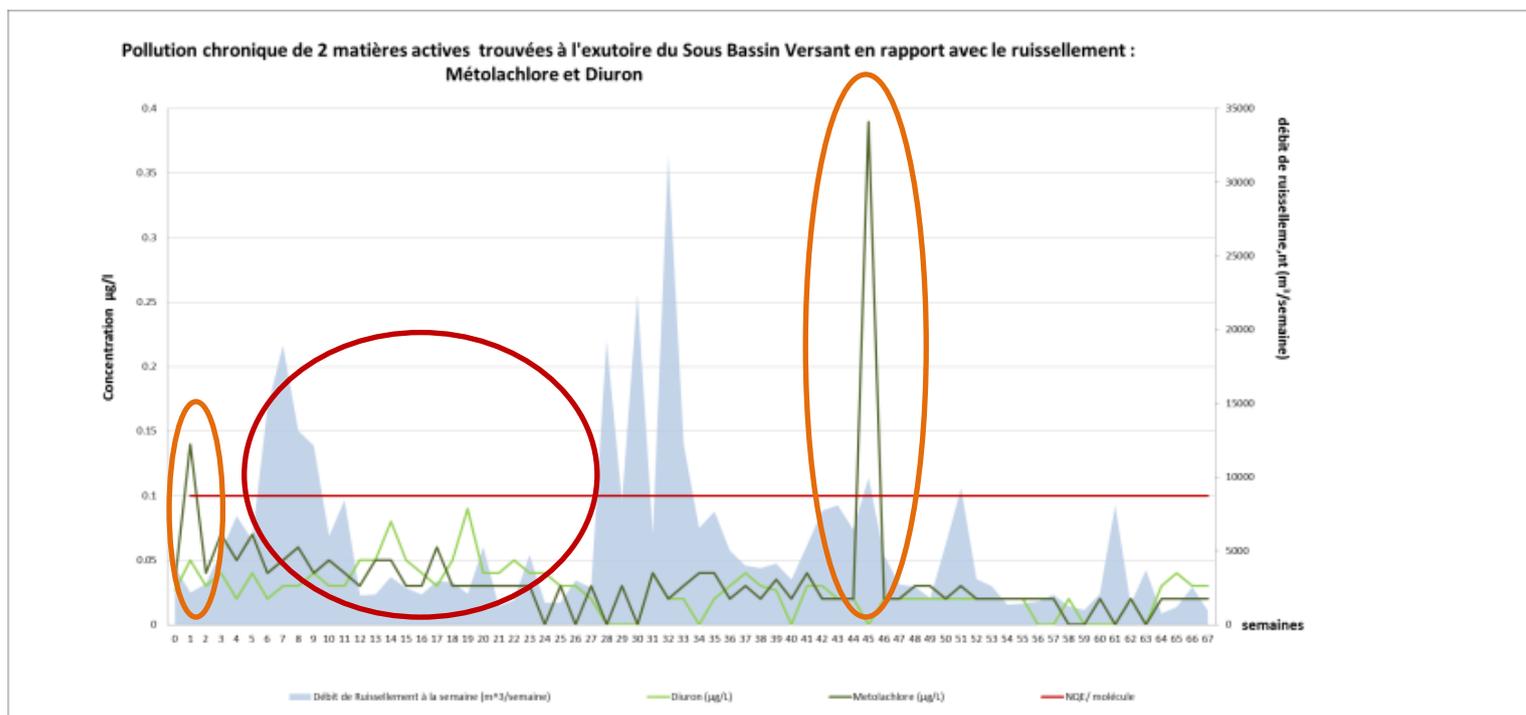


Figure 21 : Evolution des concentrations de Diuron (vert) et de Métolachlore (vert foncé) à l'exutoire du bassin versant de la rivière Ravine.

Cependant les concentrations restent faibles (<0.09 µg/l), au deçà de NQE la plupart des cas. Cependant, après de longues périodes sèches on observe une diminution de la concentration en dessous du seuil de quantification. Les premières fortes pluies (quantifier) semblent jouer le rôle de piston dans le rééquilibrage de la concentration chronique de ces molécules avec un délai d'environ 5 semaines.

On observe cependant, 2 pics de concentration de Métolachlore (**Cercle orange, figure 21**, 0.14 et 0.39 µg/l) qui ne sont pas expliqués car il n'y a pas de lien avec les pratiques (ou du moins pas avec les déclarations lors des enquêtes), ni avec le climat (pas de récurrence). Cependant, étant donné la différence de concentrations observées par rapport à la contamination chronique observée, il semblerait que ce type de pic de concentrations soit lié à des applications actuelles de ce produit sur le bassin versant.

Conclusion : Les pollutions chroniques correspondent à des usages passés intensifs avec un historique difficile à retracer. Les périodes de basses eaux correspondent aux niveaux de pollution les plus élevés pour les eaux de rivière.

c) Pollutions ponctuelles

La pollution ponctuelle est une pollution par pics non récurrents de teneurs en pesticides dans les eaux de rivière, qui varient selon les événements climatiques et les pratiques agricoles.

✓ Molécules interdites

D'autres molécules interdites apparaissent au niveau de la contamination à l'exutoire. Le **Bitertanol**, le **Paraquat** et le **Fipronil** présentent des pollutions ponctuelles (**figure 22**). Un seul pic par molécule montre des teneurs au-delà de la limite de potabilité pour chacune des 3 molécules (>NQE) (**figure 22**, semaines 1, 7, 23, 25).

L'**atrazine**, l'**hydroatrazine** et le **β HCH** sont détectés en deçà de la limite de quantification (Lq), mais on observe encore leur présence dans les eaux (utilisation ancienne). Il n'y a pas de persistance aussi importante que la Chlordécone pour ces molécules, seuls quelques pics de pollution sont encore visibles (une hypothèse de situation de fin de pollution est à émettre). On peut donc envisager, en ce qui concerne leurs transferts vers les eaux, que les reliquats non dégradés de matière active entraînent une pollution chronique des nappes de subsurface qui se déchargent dans les cours d'eau de manière ponctuelle (même cas pour le Diuron et le Métolachlore).

✓ Molécules autorisées et détectées

Le **Méthaldéhyde** appliqué comme molluscicide ne dépasse pas la limite de quantification de la molécule à l'exutoire. C'est également le cas pour deux herbicides, la **Métribuzine** et le **2.4 D**, détectés en deçà de la limite de quantification (Lq) (**figure 22**). Les traces détectées peuvent être dues à des applications ponctuelles massives sur le bassin versant. La Métribuzine et le 2.4 D n'ont pas été déclarés dans les enquêtes d'usage, mais leur utilisation est homologuée sur les cultures maraîchères comme la tomate ou la patate douce présente sur le bassin versant (exemple de la Métribuzine).

✓ Molécules autorisées, détectées et quantifiées (**figure 23**)

Les autres molécules autorisées qui sont détectées ponctuellement dans les eaux de la rivière Ravine dépendent de l'application sur les cultures (**tableau 2 et 3, fréquence**). Pour ces molécules, la fréquence et la teneur détectée à l'exutoire est liée à la fréquence d'application sur le bassin versant.

Le **Diféconazole** (fongicide) et le **Diazinon** (insecticide) ne dépassent pas la limite de potabilité de la molécule à l'exutoire (valeur de concentration maximale de 0.07 µg/l pour le Diféconazole et de 0.1 µg/l pour le Diazinon). Dans le cas du Diféconazole, il ne présente pas un usage fréquent dans les déclarations des pratiques agricoles (**tableau 2**) d'où une concentration dans les eaux à l'exutoire faible. Du fait de leur faible solubilité et leur demi-vie courte (**tableau 3**), ces molécules ne génèrent pas, pour le moment, de contamination chronique mais sont détectées lors d'épisodes de ruissellement.

Le **Glyphosate**, son métabolite **AMPA** (herbicide) et le **Dithiocarbamate** (fongicide) apparaissent, à plusieurs reprises, au-delà de la limite de potabilité de la molécule. La présence du glyphosate est due à de nombreuses applications sur toutes les parcelles, car cette molécule est homologuée pour le désherbage chimique de toutes les cultures (sous condition d'appliquer les doses prescrites). Le Dithiocarbamate, lui, est appliqué sur les cultures maraîchères uniquement et selon l'infestation de la culture (exemple de traitement des parties aériennes contre le mildiou sur concombre, tomate, ...). Pendant la période des basses eaux, la contamination par le Dithiocarbamate et le Glyphosate est importante, correspondant à une augmentation des pratiques agricoles.

Le cuivre apparaît rarement au-delà de la NQE.

Le **Diquat**, herbicide, n'apparaît qu'une seule fois et au-delà de la NQE. Malgré une durée de vie importante contrairement à ces homologues comme le glyphosate ; il présente une grande solubilité : son transfert vers les eaux devrait donc être rapide. Sa présence ponctuelle est due uniquement à sa faible utilisation sur le sous bassin versant.

Le **Fosthiazate** (insecticide, nématicide), le **Propiconazole** (fongicide) et le **Piperonyl Butoxide**, ne sont pas des pesticides d'utilisation déclarée sur le bassin versant pendant la période d'analyse (**tableaux 2 et 3**), mais ces molécules sont détectées au-delà du seuil de potabilité à l'exutoire (semaine 20 pour Fosthiazate, semaine 7 et 25 pour Propiconazole). L'usage de ces molécules est probablement détourné pour des utilisations non réglementaires sur certaines cultures (du fait du manque d'homologation). Ces applications sont identifiées par le suivi de la qualité des eaux à l'exutoire, du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques et des conditions hydrogéologiques du bassin versant favorisant le transfert de ces pesticides vers les eaux.

Pour les molécules qui sont appliquées sur les parcelles mais qui n'apparaissent pas dans les analyses d'eau (**tableau 2 et 3** : exemple du **Glufosinate ammonium** ou **Spinosad...**), nos hypothèses sont que :

- les quantités appliquées à l'échelle du bassin versant sont trop faibles et les molécules sont diluées dans le flux les rendant non détectables à l'analyse.
- les caractéristiques et les conditions d'application de ces molécules permettent une dégradation et/ou une fixation avant d'atteindre les eaux de rivière. Pour ce dernier cas des relargages à moyen ou long terme sont à prévoir (**tableau 5** : exemple pour le Deltaméthrine dont l'indice GUS nous renseigne sur un transfert peu rapide vers les cours d'eau et une fixation importante (Koc) au niveau du sol.
- Les capacités analytiques et le temps de transport vers la métropole ont limité leurs détections.

Nom_FR	Type de pesticide	Usage en France* **	fréquence de détection dans les eaux (%)	DT50	solubilité	Koc	GUS
Fosétyl-Aluminium	Fongicide	Actuel	0	0.1	110000	1703	-0.76878
Cyperméthrine	Insecticide, Traitement Vétérinaire	Actuel	0	69	0.009	85572	-1.6578
Spinosad	Insecticide	Actuel	0	14	235	34600	-0.6178
Abamectine	Insecticide, Acaricide, Nematicide,	Actuel	0	30	1.21	5638	0.3676
Lambda cyhalothrine	Insecticide	Actuel	0	25	0.005	157000	-1.6717
Deltaméthrine	Insecticide, Metabolite,	Actuel	0	21	0.0002	10240000	-3.3533

Tableau 5 : Liste des matières actives relevée lors des enquêtes de terrain, du type de pesticides, de leur usage (réglementation) des fréquences de détection. Pour chaque matière active, les propriétés et des indicateurs sur leur comportement dans l'environnement sont renseignés.

Lors des observations sur les différents pesticides présents à l'exutoire, on remarque une alternance entre les détections des herbicides et les détections des fongicides. En effet, lors de la présence d'herbicides (**figure 22**, AMPA), on n'observe pas de fongicides (exemple du Dithiocarbamate) dans les analyses et inversement. Ce phénomène peut être du soit aux caractéristiques des molécules, soit à des effets d'application des règles de décisions générant des applications de ces deux types de pesticides à différents moments. Les applications de ces molécules sur les parcelles peuvent être l'action d'un exploitant qui alterne les utilisations de produits. Alors qu'il n'y a pas de constatation bien tranchée sur les phénomènes d'apparition des fongicides dans la rivière, les herbicides eux apparaissent souvent en périodes de ruissellement (**figure 23**, semaine 20, 23, 24, 26, 28, et 30, détection proche de la Lq).

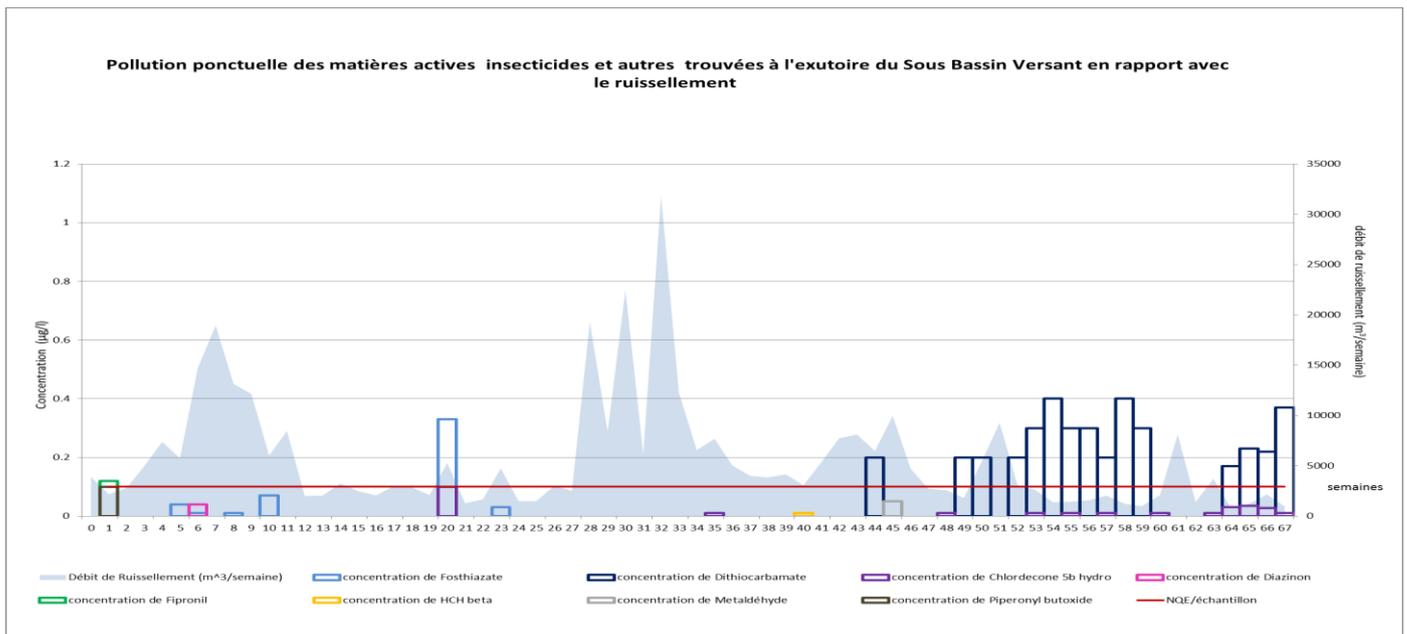
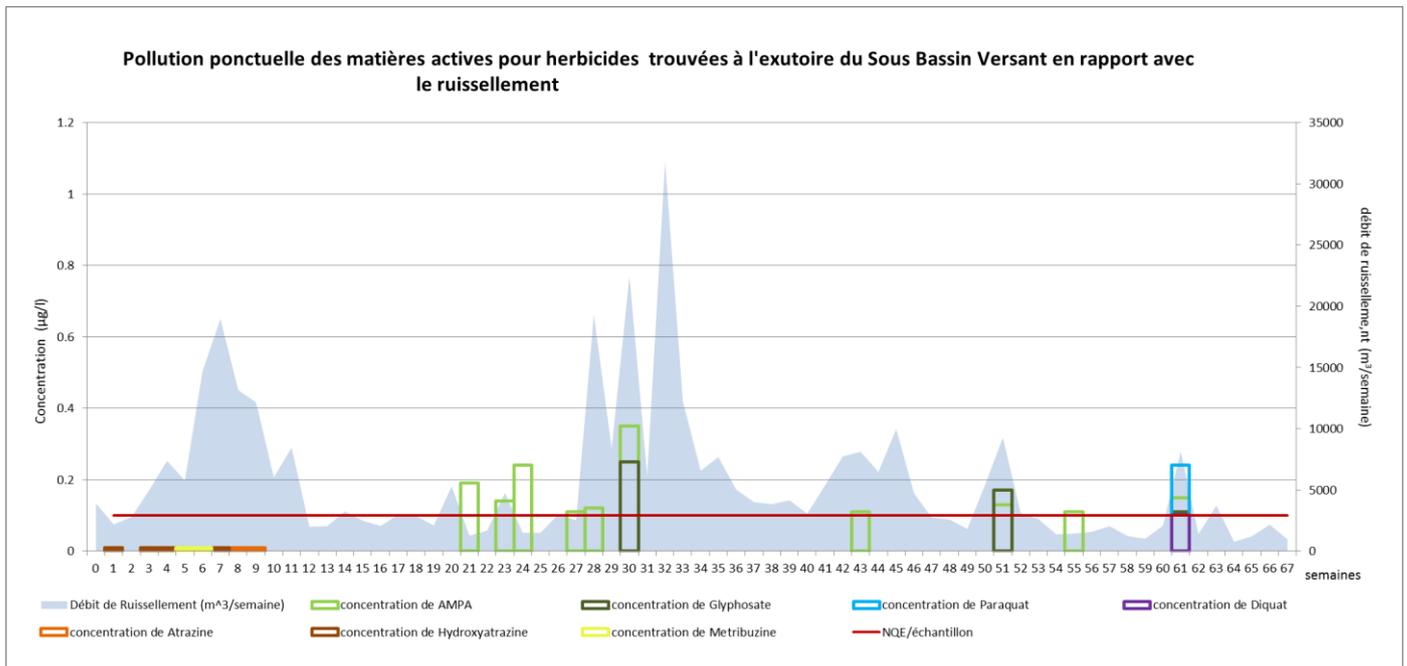
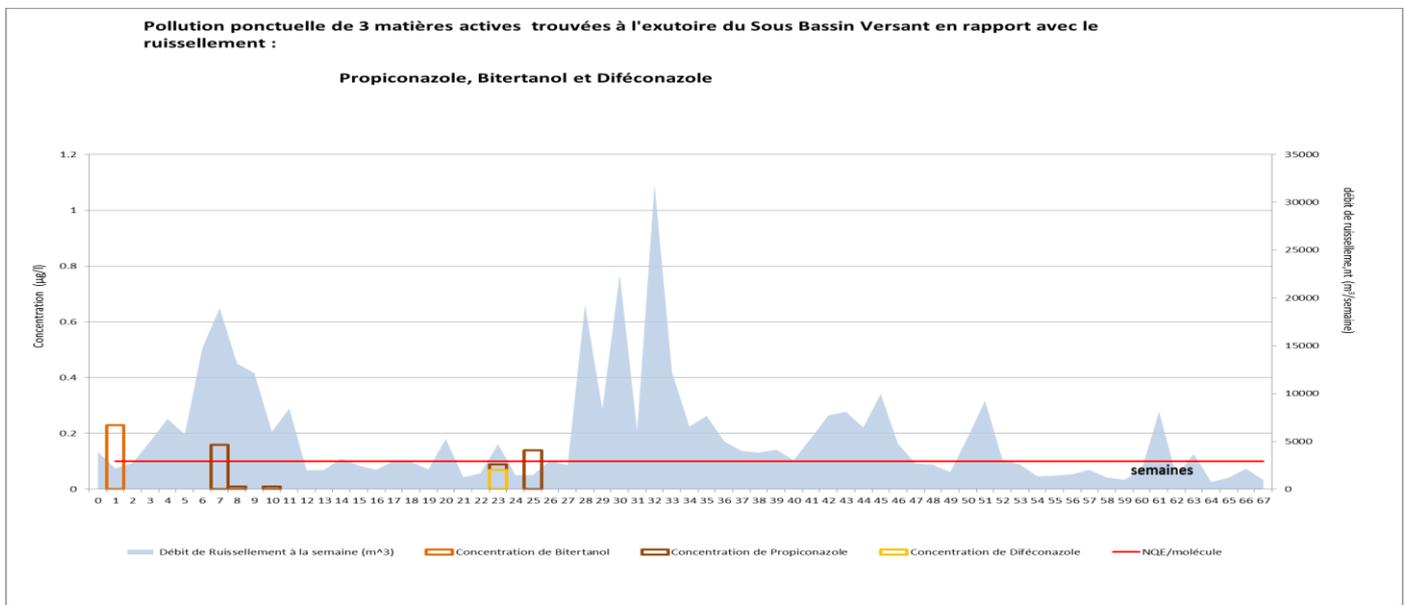


Figure 22 : Evolution des concentrations des molécules responsables de pollutions ponctuelles sur le bassin versant de la rivière Ravine. En rouge, le seuil de potabilité pour une molécule (0.1µg/L)

d) Pollution et pluviométrie

Selon les molécules appliquées et mesurées à l'exutoire, les périodes de fin de saison sèche et début de saison des pluies montrent une plus grande contamination des eaux (pic Avril-Mai : semaine 20 à 30, pic Septembre-décembre : semaine 48 à 50 et pic Février : semaine 64 à 67). Sur ces périodes, la majorité des molécules sont détectées à des concentrations importantes car les dilutions sont peu élevées lors de faibles pluies : la contamination de l'eau serait principalement due aux écoulements de surface et subsurface. Notre hypothèse sur le processus de contamination des eaux de rivière est que les molécules utilisées sur les parcelles ont été stockées sur et dans les sols pendant la saison sèche, les premières pluies peu intenses se chargent en matières actives et contaminent les nappes de surface et les flux de ruissellement de surface qui à leur tour alimentent la rivière (exemple de l'AMPA).

Lors de la période courte des fortes pluies en Mai, on observe aussi des contaminations par l'AMPA et le Glyphosate. Lors de fortes pluies, le temps de transfert du pesticide est court entre l'application, l'écoulement des eaux et le résidu détecté en rivière (environ 1 semaine). D'autres molécules sont détectées suite à des gros épisodes de pluie: Fosthiazate, Propiconazole mais aussi Métribuzine et Diazinon détectées à très faible dose. Le ruissellement est à son maximum sur la période d'étude (semaine 2 à semaine 8), un transport des matières en suspension (MES) vers l'exutoire peut alors expliquer ces pics de pollution (équilibre de concentrations entre les MES et l'eau dans les flacons).

Pour les pollutions chroniques par la Chlordécone, le Diuron et le Métolachlore, ces 3 matières actives présentent le même phénomène de contamination des rivières lors de la période des fortes pluies mais la pollution est moins importante que lors de la période des basses eaux. La Chlordécone présente les plus fortes concentrations de contamination des eaux, expliquées par ses propriétés physico-chimique (**figure 16 et tableau 4**) : Solubilité faible, durée de demi-vie dans le sol (DT50) importante et une mobilité réduite ($K_{oc} > 500$ L/Kg). Ces caractéristiques décrivent un stockage long et important dans le sol et par conséquent un risque de pollution des eaux élevé à moyen et long terme. Nos observations sont cohérentes avec ces caractéristiques, vingt ans après les dernières applications, la pollution dans les eaux est très élevée. Le Diuron et le Métolachlore ont des caractéristiques de persistance moindre, et ne présentent pas de pollution importante des eaux (Concentration $< NQE$), mais ces molécules, interdites depuis les années 2000 (Diuron, 2007 ; Métolachlore, 2003), restent malgré tout encore stockées dans le sol. Le Métolachlore, qui est le plus soluble, se retrouve à des concentrations plus élevées suite aux épisodes de fortes pluies (figure 25).

Le Paraquat, le Diquat et le Propiconazole ont une concentration dans les eaux supérieure à la NQE, suite à un épisode de forte pluie. Les MES entraînées par le ruissellement sont chargées de ces 3 matières actives. La solubilité explique le transfert rapide vers les eaux, responsables des pollutions ponctuelles.

Les matières actives présentant une solubilité faible et une DT50 faible ont une concentration à l'exutoire au deçà de la NQE (atrazine, hydroatrazine, β HCH, Diazinon, Piperonyl Butoxide, Diféconazole). Ces produits devraient se dégrader relativement vite, mais lorsque les conditions ne sont pas réunies, peuvent être stockés dans les sols, en particulier pour les molécules ayant un K_{oc} élevé (**figure 23**, exemple du Diuron, du Bitertanol et du Fipronil, molécules interdites dont les stocks se trouvent dans le sol, ces matières actives présentent des pollutions au-delà de la NQE).

L'AMPA, le Glyphosate, le Dithiocarbamate et le Fosthiazate ne devraient pas présenter de fort risque de pollution des eaux (solubilité élevée, DT50 faible). Cependant, on observe une contamination des eaux au-delà de la NQE, quel que soit le phénomène hydrologique, liée à l'utilisation massive sur le bassin versant (**tableau 2**). Le Metribuzine, le Méthaldéhyde et le 2,4 D, ont des caractéristiques proches mais ne sont pas quantifiés (en deçà de la NQE), car leur utilisation est peu fréquente sur le bassin versant. De ce fait, ils ne présentent pas de risque de forte pollution (**figure 23**).

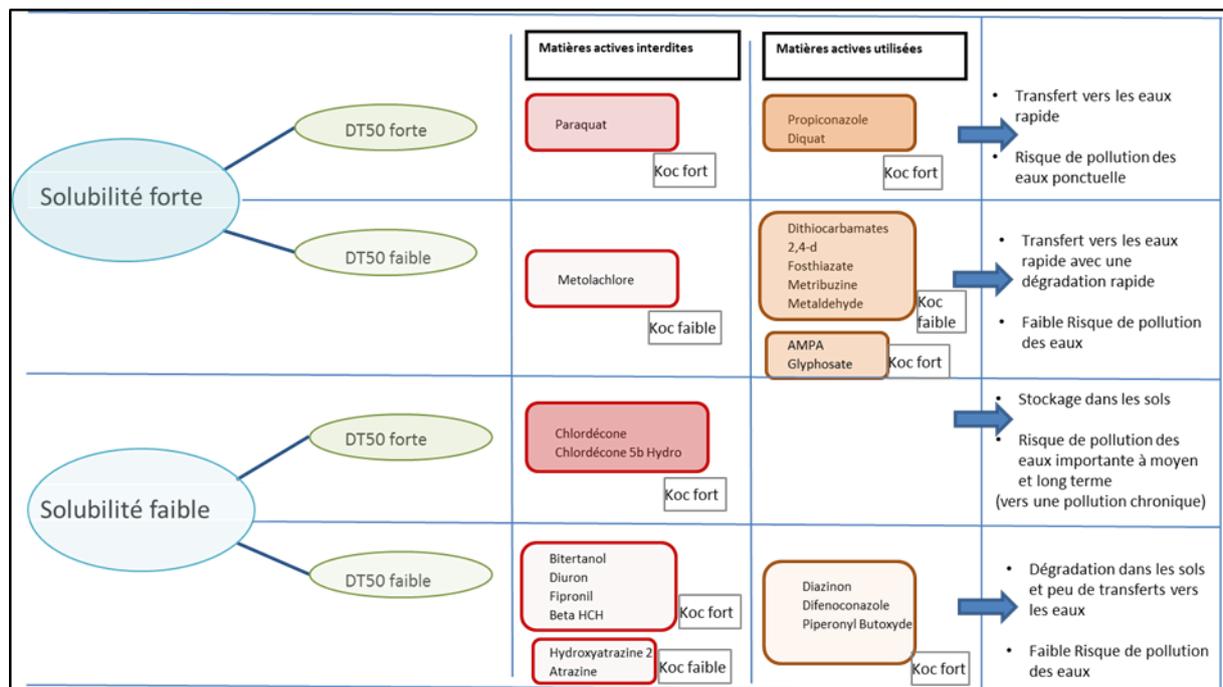


Figure 23 : Synthèse des modes de transfert des pesticides et des risques selon les caractéristiques des molécules, mesurées ou utilisées sur le bassin versant de la rivière Ravine.

Conclusion : Lors des premières pluies, la concentration des matières actives à l'exutoire est élevée car le stockage dans le sol de certains pesticides est important (pesticides persistants) (**figure 17**). Les épisodes de fortes pluies sont responsables de la dilution de la concentration de ces même molécules (exemple du Chlordécone) ou au contraire la cause d'un pic de pollution par d'autres molécules des eaux à l'exutoire (exemple de l'AMPA) par le transport de matières en suspension (MES).

Conclusion et perspectives

La rivière Capot est le principal cours d'eau qui alimente en eau de boisson les Martiniquais, donc elle présente un enjeu majeur en ce qui concerne la qualité de ses eaux. L'agriculture étant reconnue comme principal contributeur à la pollution des eaux par les pesticides, le choix du terrain d'étude s'est porté sur un sous bassin versant de la Capot, la rivière Ravine, dont la surface agricole utile représente 70% de celui-ci. En réponse à une demande très forte des collectivités territoriales en termes d'informations, de recherche et de conseil pour la protection des eaux de rivière, une réflexion pour le site test a été lancée par le CIRAD. Pendant deux ans, un suivi hebdomadaire des eaux de rivière a été réalisé : prélèvement automatique en fonction du débit à l'exutoire suivi d'une analyse multi-résidus par le laboratoire LD26.

Le bilan des flux hydriques du bassin versant de la rivière Ravine montre que la voie de transfert principale et directe est l'écoulement de subsurface, le ruissellement est peu intense et contribue peu au débit de la rivière, hors épisode de fortes pluies. En ce qui concerne les pesticides, le phénomène le plus marquant est l'accumulation de stocks dans le sol (pesticides persistants) avec un transfert vers les nappes de subsurface qui alimentent le cours d'eau. Cela conduit à des teneurs en pesticides dans les eaux de rivières élevées en période de basses eaux et des pollutions chroniques au-delà du seuil de potabilité.

Les molécules Chlordécone, Diuron et Métolachlore, sont responsables des pollutions chroniques au sein du sous bassin versant. Cette pollution résulte de pratiques anciennes (faisant référence à un historique d'applications intensives). La voie principale de transfert est l'écoulement de subsurface (écoulement des nappes) complété par un transfert par ruissellement lors des épisodes de crues.

Outre ces 3 molécules, le Glyphosate, son dérivé AMPA et le Dithiocarbamate figurent parmi les molécules préoccupantes pour l'état chimique des eaux de rivière, compte tenu de leur utilisation agricole et de leur fréquence de détection dans les cours d'eau. La demi-vie du glyphosate et sa mobilité étant réduites (Koc élevé), il est rapidement dégradé en AMPA, stocké à son tour dans le sol, source future de pollution vers les cours d'eau. Ces éléments rappellent les caractéristiques de la Chlordécone dans le sol (faible mobilité) avec une contamination actuelle des cours d'eau, soit plus de 20 ans après les dernières applications. Le Dithiocarbamate est moins utilisé car il n'est pas homologué pour toutes les cultures mais sa forte solubilité est toute aussi préoccupante car source de pollution ponctuelle pour les cours d'eau. Ces résultats conduisent à rester vigilant sur le long terme par des suivis de qualité chimique des eaux. Cependant, il est actuellement essentiel de limiter l'usage des pesticides sur les bassins versant ou de réfléchir à leur application et leur pratique d'application (application entre différents pesticides échelonnée dans le temps).

Pour les autres molécules dont la présence est ponctuelle, il est important de prendre des précautions quant à l'interprétation des résultats. L'incertitude pourrait provenir des méthodes d'analyse. En effet, il est possible qu'il y ait des erreurs de mesures lors de la recherche et de la quantification des matières actives pour des valeurs proches des limites de quantification.

Pour compléter l'étude sur l'évolution des teneurs moyennes des pesticides dans les eaux de rivière, un second préleveur sera installé pour évaluer l'influence des crues et des gros épisodes pluvieux sur le transfert des pesticides et approfondir l'impact des événements climatiques sur les processus de

transfert des pesticides vers les eaux de rivières. Notre objectif est de mettre en évidence des pics de pollution liés aux crues en complément des pollutions chroniques ou ponctuelles liées au débit de base. Les résultats des deux études permettront la calibration d'un modèle global de transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant qui prend en compte les pratiques d'application et les modes de transfert des pesticides. A moyen terme, le diagnostic et le suivi des applications de pesticides couplées à la simulation de nouvelles pratiques en utilisant ce modèle devraient permettre de mieux évaluer les impacts environnementaux des systèmes de cultures tropicaux et de les faire évoluer vers des systèmes plus respectueux des ressources, en particulier de la ressource en eau.

Références

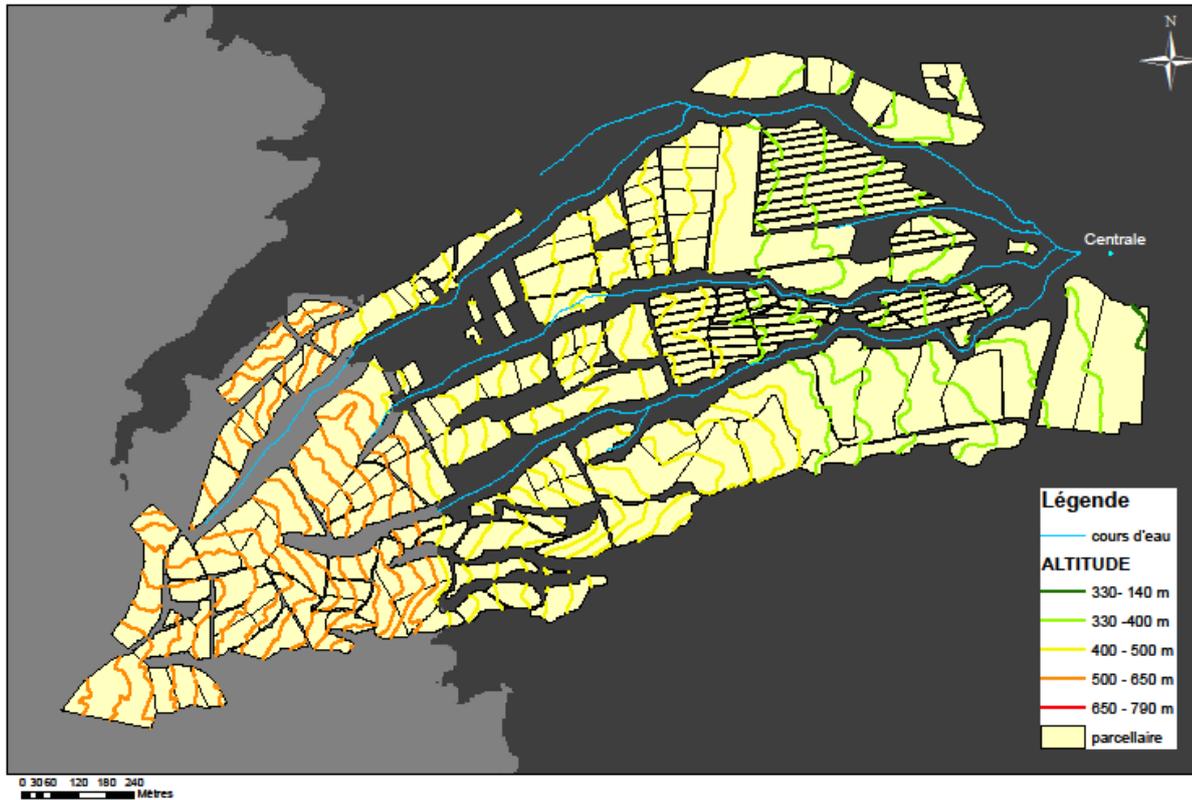
- Anonyme, 2011, Détermination de la contamination des milieux aquatiques par la Chlordécone, Plan d'Action Chlordécone 2008- 2010, Volet 3:Investigations complémentaires – Têtes de Bassins Versants et Sud Martinique, ODE-DEAL, Rapport Août 2011, 68p.
- Anonyme, PPDB, 2009, The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704), Fichier Excel.
- Anonyme, 2004, Fiche de communication, GREPHY.
http://www.martinique.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/FICHE_6_cle0a4db3.pdf.
- Anonyme, 2010, Conseil Général, http://www.infeau.cg972.fr/IMG/PDF/Capot_Expo_2011-10-07.pdf.
- Arnold J.G., Allen P.M., 1999, Automated methods for estimating baseflow and ground water recharge from streamflow records, Journal of the American Water Resources Association, Volume 35, Issue 2, p411-424.
- Bravard J.P., Petit F., 1997, Les cours d'eau : dynamique du système fluvial, Collection Universitaire : Série Géographique, Armand Colin, 2000, 222p.
- Cabidoche Y.M., Achard R., Cattan P., Clermont Dauphin C., Massat F., Sansoulet J., 2009, Long-term pollution by Chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue, Environmental pollution, vol.157: p1697-1705.
- Cattan P., Barriuso E., Cabidoche Y.M., Charlier J.B., Voltz M., 2007, Quelques éléments clés sur l'origine et le mode de pollution des eaux par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture, les Cahiers du PRAM (7): p13-20.
- Cattan P., Ruy S., Cabidoche Y.M., Findeling A., Desbois P., Charlier J.B., 2009, Effect on runoff of rainfall redistribution by the impluvium - shaped canopy of banana cultivated on an Andosol with a high infiltration rate, Journal of hydrology, vol.368, p251-261.
- Charlier J.B., 2007, Fonctionnement et modélisation hydrologique d'un petit bassin versant cultivé en milieu volcanique tropical, thèse de doctorat : Structure et évolution de la terre et des autres planètes : Montpellier 2, p63-244.
- Colmet-Daage F., 1965, Cartes d'aptitude des sols de la Martinique au 1/20.000, ORSTOM Antilles.
- Colmet- Daage F., Lagache P., 1965, Crécy J. (collab.), Gautheyrou J. (collab.), Gautheyrou M. (collab.), Lannoy M. (collab.), Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles françaises. Cahiers ORSTOM, Série Pédologie, 1965, 3 (2), p91-121, ISSN 0029-7259.
- Gresser J., Arimone A., Nivet A.C., Catlow A., Edmond S., Marie P., Pinte K., Rocle N., De La Foye F.X., Mars 2007 à Juin 2009, Construction des courbes de tarage, Site atelier de la baie du Robert, 12 juin 2009, Cemagref, PRAM, UR Agriculture et espace insulaire, Rapport final, Mai 2009, 58p.
- Gresser J., Rocle N., Marie P., Pinte K., De La Foye F.X., 2009, Etude des transferts de pesticides : site atelier de la baie du Robert 2007-2009, DEAL, Office de l'eau, 111p.
- Houdart M., 2005, Organisation spatiale des activités agricoles et pollution des eaux par les pesticides, Modélisation appliquée au bassin-versant de la Capot, Martinique, Volume I, thèse UAG Martinique, 318p.

- Humbert J., 1990, Intérêt de la densité de drainage pour régionaliser les données hydrographiques en zone montagneuse, *Hydrology in Mountainous Regions. I- Hydrological Measurements, the water cycle, Proceedings of two Lausanne Symposia, August 1990, IAHS Publ. no.193, 1990, p373-380.*
- Mata L., 2012, Effets des pratiques agricoles sur la contamination de l'eau par les pesticides à l'exutoire d'un petit bassin versant martiniquais, *Typologie de systèmes de cultures horticoles tropicaux et diagnostic agro-environnemental, Mémoire d'Ingénieur de Bordeaux Sciences Agro, Etude réalisée au Pôle de Recherche Agro environnemental de la Martinique, CIRAD, 58p.*
- Meunier M., Août 1999, *Les torrents du Nord – Ouest de la Martinique : équipement pour l'eau et l'environnement, Cemagref édition, 1999, 403p.*
- Mottes C., Lesueur-Jannoyer M., Carles C., Charlier J.B., Guéné M., Le Bail M., Malézieux E., *Success in hydrological and pollutant transfers modeling in a tropical volcanic catchment with the WATPPASS model, Publication en cours, 2013.*
- Rizand A., Mariel P., Pinte K., 2006, *La place des scientifiques dans un processus de gestion intégrée des zones côtières : évaluation des pressions polluantes d'origine terrestre sur la baie du Robert (Martinique), Vertigo, la revue électronique en sciences de l'environnement [En ligne], Volume 7 Numéro 3, décembre 2006, mis en ligne le 21 décembre 2006, consulté le 05 Avril 2013, URL : <http://vertigo.revues.org/2596> ; DOI : 10.4000/vertigo.2596*
- Rocle N., Bray X., Nivet A.C., Gresser J., De La Foye F.-X., 2010, *Processus érosifs et transport solide en milieu tropical insulaire, cas des bassins versants de la Baie du Robert, Martinique, FWI, actes sur DVD de l'Agence Universitaire de la Francophonie et du réseau de chercheurs EGCES, Lutte antiérosive et productivité des terres agricoles tropicales, 2011, 14p.*
- Strahler, A. N. (1957), *Quantitative analysis of watershed geomorphology*, *Transactions of the American Geophysical Union*, vol.3, No.6: p913-920.
- Tortrat F., 2005, *Modélisation orientée décision des processus de transfert par ruissellement et subsurface des herbicides dans les bassins versants agricoles, thèse Agrocampus, Ecole nationale supérieure d'agronomie de Rennes, 177p.*
- Woignier T., Braudeau E., Doumenc H., Ranhon L., 2005, *Simulation numérique de la structure de sols volcaniques : application aux mécanismes de séquestration de la Chlordécone, J.Sol-Gel Sci.Tech.8 (1), p61-68.*
- Woignier T., 2009, *Relation entre la structure poreuse des sols à allophanes et le stockage du carbone : caractérisation expérimentale et modélisation, Projet 2007-2009, IRD, 34p.*

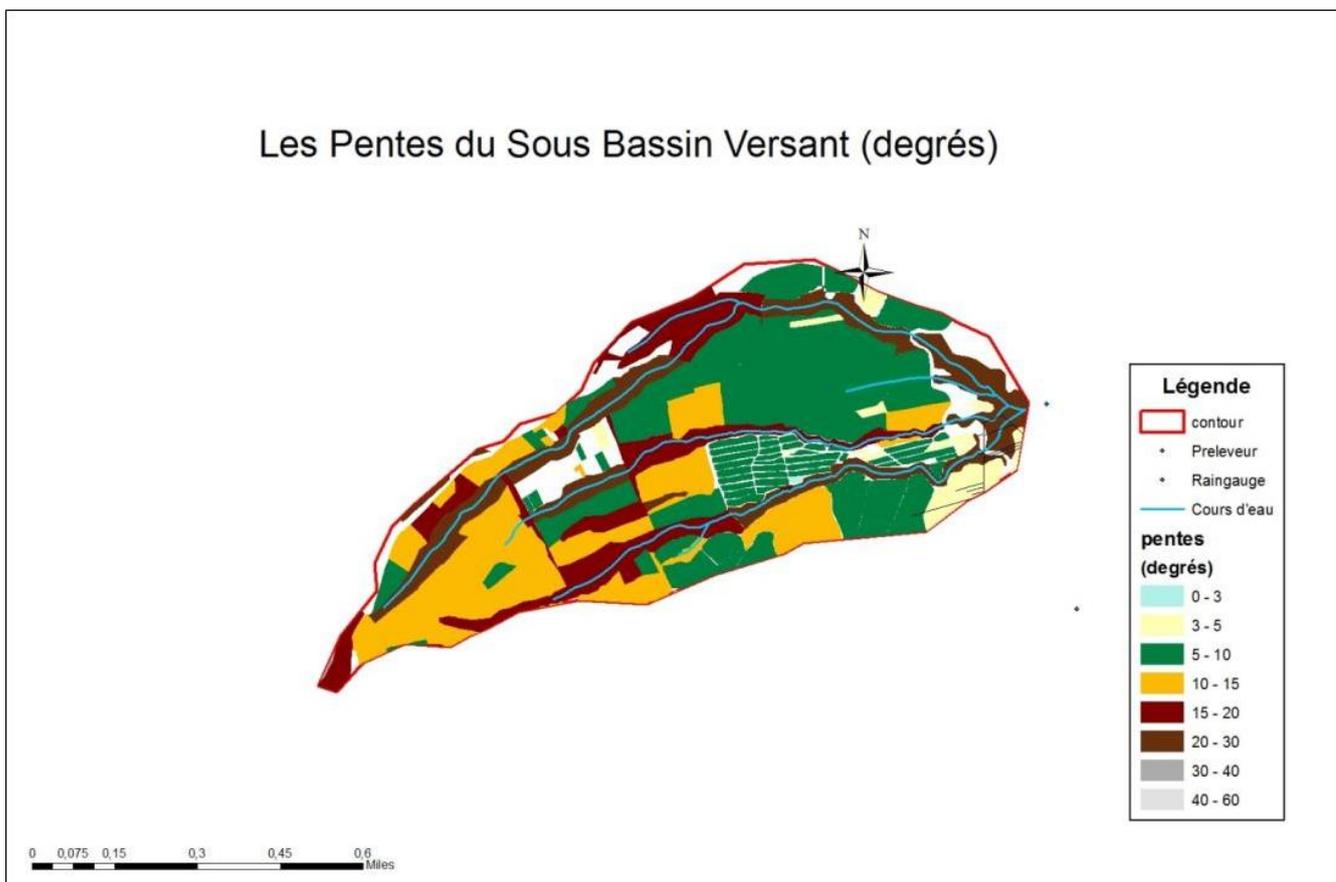
ANNEXES

ANNEXE 1

Profils altitudinaux du sous bassin versant de la zone d'étude



Les Pentes du Sous Bassin Versant (degrés)



ANNEXE 3

Liste des matières actives

Nom_FR	Type de pesticide	Famille chimique	exemple de produits
Azoxystrobine	Fongicide	Strobilurin	AMISTAR XTRA/ ORTIVA/ AZERTI
Bitertanol	Fongicide	Triazole	
Bupirimate	Fongicide	Pyrimidinol	NIMROD
Chlorothalonil	Fongicide	Chloronitrile	DORIMAT/EMERALD/FONGIL
Difénoconazole	Fongicide	Triazole	ASPARAX/NAZOL/SICO
Diméthomorphe	Fongicide	Morpholine	ACROBAT
Fosétyl-Aluminium	Fongicide	Organophosphate	ALIETTE FLASH
Hymexazol	Fongicide	Oxazole	TACHIGAREN
Iprodione	Fongicide	Dicarboximide	IPPON/VOLDO
Mancozèbe	Fongicide	Dithiocarbamate	ACROBAT/DITHANE NEOTEC
Manèbe	Fongicide	Dithiocarbamate	CUPROFIX/SULFOMA
Myclobutanil	Fongicide	Triazole	SYSTHANE
Penconazole	Fongicide	Triazole	TOPAZE
Propamocarbe HCL	Fongicide	Carbamate	PREVICUR/PROMESS/ PROPLENT/PROXANIL
Propiconazole	Fongicide	Triazole	AGROTECH/ BANANA/TILT 250
Pyriméthanol	Fongicide	Anilinoypyrimidine	PAPYRUS/SCALA
Thiabendazole	Fongicide	Benzimidazole	FUMICOT/PHAGOFUMYL/ TECTO/XEDAZOLE
Carbendazime	Fongicide, Metabolite	Benzimidazole	
Bénomyl	Fongicide, Miticide	Benzimidazole	
Imazalil	Fongicide, Traitement vétérinaire	Imidazole	FUNGAFLOR/IMAZATOP/NEOZIL
Cuivre	Fongicide, Bactericide	composé inorganique	
Méthyl- isothiocyanate	Fongicide, Nématocide, Insecticide Herbicide, Metabolite	Composés organo-soufrés	
Amétryne	Herbicide	Triazine	
Asulame	Herbicide	Carbamate	SEL DE SODIUM
Atrazine	Herbicide	Triazine	
Hydroxyatrazine 2	Herbicide	métabolite non classé	
Bromacil	Herbicide	Uracil	
Cycloxydime	Herbicide	Cyclohexanedione	STRATOS
Diuron	Herbicide	Phenylurea	
Flazasulfuron	Herbicide	Sulfonylurea	AIKIDO/CAZAFURON/CLEVER
Fluazifop-p-butyl	Herbicide	Aryloxyphenoxypropionate	FUSILADE
Fluroxypyr	Herbicide	Composé Pyridine	SELECTOR/ OPTI PRE/ MILEWAY
Glufosinate ammonium	Herbicide	Acide Phosphinique	BASTA F1
Glyphosate	Herbicide	Phosphonoglycine	GLYFOSATE/ROUND UP
AMPA	Herbicide	métabolite non classé	
Mesotrione	Herbicide	Triketone	CAMIX
Métazachlore	Herbicide	Chloroacetamide	SULTAN/ZEBRA
Métribuzine	Herbicide	Triazinone	AGROTECH/METRIMEX
Diquat	Herbicide	Bipyridylum	REGLONE 2
Paraquat	Herbicide	Bipyridylum	
Pendiméthaline	Herbicide	Dinitroaniline	GATOR/STRATEGE
Propyzamide	Herbicide	Benzamide	AGROTECH/METRIMEX
Quizalofop ethyl P	Herbicide	Aryloxyphenoxypropionate	PILOT/TARGA
Metolachlore	Herbicide	Chloroacetamide	CAMIX/DUAL GOLD/MERCANTOR
Trichlopyr	Herbicide	Composé Pyridine	DDL 24 PRO
2,4-d	Régulateur de croissance végétale Herbicide, Metabolite	Alkylchlorophenoxy	

Nom_FR	Type de pesticide	Famille chimique	exemple de produits
Acetamipride	Insecticide	Neonicotinoïd	SUPREME
Esfenvalérate	Insecticide	Pyrethroid	MANDARIN/POWERFUL
Etofenprox	Insecticide	Pyrethroid	TREBON
Indoxacarbe	Insecticide	Oxadiazine	STEWART/TONEL
Lambda cyhalothrine	Insecticide	Pyrethroid	KARATE
Pymétrozone	Insecticide	Pyridine	PLENUM
Spinosad	Insecticide	Biopesticide	SUCCESS 4
Tebufénozide	Insecticide	Diacylhydrazine	MIMIC LV
Thiamethoxam	Insecticide	Neonicotinoïd	CRUISER /TARA
Acrinathrine	Insecticide, Acaricide	Pyrethroid	ORYTIS/JOKARI
Chlorpyrifos méthyl	Insecticide, Acaricide	Organophosphate	CRESUS
Chlorpyrifos-éthyl Oxamyl	Insecticide, Acaricide	Organophosphate	
Abamectine	Insecticide, Acaricide, Nematicide, Metabolite, Traitement Vétérinaire	Biopesticide	AGRIMEC/AXORIS/BACTIMEC/ CADIX/VERTIMEC
Diazinon	Insecticide, Acaricide, Répelleur, traitement Vétérinaire	Organophosphate	BASUDINE/ KNOX
Dazomet	Insecticide, Fongicide, Herbicide, Fumigant	Dithiocarbamate	BASAMID/SOLONET
Chlordecone	Insecticide, Fongicide, Metabolite	Organochlorine	
Chlordécone 5b hydro	Insecticide, Fongicide, Metabolite	métabolite non classé	
Lindane (HCH Gamma)	Insecticide. Acaricide	Organochlorine	
Alpha HCH	Insecticide. Acaricide	Organochlorine	
Beta HCH	Insecticide. Acaricide	Organochlorine	
Delta HCH	Insecticide. Acaricide	Organochlorine	
Dieldrine	Insecticide, Metabolite	Chlorinated hydrocarbon	
Deltaméthrine	Insecticide, Metabolite, Traitement vétérinaire	Pyrethroid	DECIS/
Cadusafos	Insecticide, Nematicide	Organothiophosphate	
Ethoprophos	Insecticide, Nematicide	Organophosphate	
Fosthiazate	Insecticide, Nematicide	Organophosphate	NEMATHORIN
Alpha-cyperméthrine	Insecticide, Traitement Vétérinaire	Pyrethroid	DEOSAN/VORAX/RENEGADE
Cyperméthrine	Insecticide, Traitement Vétérinaire	Pyrethroid	ACTO/CYPRINE/CYTHRINE L
Pyriproxifène	Insecticide, Traitement Vétérinaire	Juvenile hormone mimic	ADMIRAL
Fipronil	Insecticide	Organophosphate	
Métaldéhyde	Molluscicide	Cyclo-octane	METAREX
1,3-dichloro-Propène	Nematicide	hydrocarbon Halogéné	TELONE
Pipéronyl Butoxyde	Produit autre, Traitement vétérinaire	non classé	VILMORIN/ TALISMA
Ethéphon	Régulateur de croissance des plantes	Ethylene generator	AGROTECH/SPATIAL PLUS/ RANFOR/ETHREL

ANNEXE 4

Protocoles d'analyse

Détection de Molécules

✓ Méthode GC/ECD/NPD

L'analyse en chromatographie en phase gazeuse peut être réalisée avec un détecteur ou être couplée avec deux détecteurs montés en parallèle selon l'analyse effectuée et la sensibilité demandée.

Les détecteurs utilisés sont :

- Détecteur à capture d'électrons (ECD) qui est très sensible pour les composés électronégatifs, notamment dérivés halogénés, nitrés, cyanés, etc...
- Détecteur thermoïonique (azote phosphore détecteur -NPD) qui est très sensible pour les composés organo-azotés ou organophosphorés.

L'identification et la quantification des composés se feront par comparaison des chromatogrammes obtenus à ceux des étalons. L'identité de ce composé doit être confirmée soit en utilisant des colonnes de polarité différentes soit par spectrométrie de masse.

Le montage chromatographique sera adapté à l'analyse demandée.

Dosage des pesticides complets :

L'analyse peut être réalisée sur des chromatographes équipés d'une double détection simultanée : un détecteur à capture d'électrons (ECD) et un détecteur azote phosphore (NPD).

Dosage des pesticides organo-chlorés (Chlordécone), PCB, PBDE et autres molécules détectées en ECD :

L'analyse peut être réalisée sur des chromatographes équipés de colonnes de polarité différentes et d'un détecteur à capture d'électrons (ECD).

Dosage des pesticides organo-phosphorés et autres molécules détectées en TSD

L'analyse peut être réalisée sur des chromatographes équipés de colonnes de polarité différentes et d'un détecteur thermoïonique (NPD).

✓ Méthode GC-MS

Cette technique couple un appareil de CPG à un spectromètre de masse (MS). Les molécules d'un mélange sont séparées tout d'abord par une chromatographie puis identifiées par spectrométrie de masse.

L'analyse par spectrométrie de masse repose sur l'ionisation de molécules vaporisées dans une enceinte où règne un vide poussé. Les molécules entrent en collision avec des électrons accélérés, possédant une énergie de 70eV (ionisation par impact électronique). Les espèces chargées ainsi formées sont confinées dans la trappe à ions par des potentiels de radiofréquence. L'analyse des ions se fait en les extrayant dans l'ordre des masses croissantes en augmentant l'amplitude du champ de radiofréquence. Les ions qui traversent l'électrode de sortie percée en son centre, atteignent le détecteur. La représentation sous forme graphique de l'abondance des ions sur la base de leur rapport masse/charge constitue le spectre de masse.

Celui-ci traduit la fragmentation à l'échelle statistique du très grand nombre d'espèces individuelles qui composent tout produit soumis à cette analyse. Les spectres de masse obtenus sont ensuite comparés à des bibliothèques de spectres internationales.

Dosage des Molécules

✓ Méthode HPLC-MS

Domaine d'application

Dosage des pesticides, HAP et Hydrocarbures dans les eaux souterraines, superficielles, de consommation, résiduaire, sédiments; boues, sols et aliments selon les méthodes CMOMT02,

CMO-MT06 & CMO-MT13.

La méthode est applicable aux eaux résiduaires, mais compte tenu de la présence de matières organiques et de matières en suspension, les interférences sont plus nombreuses et en conséquence les seuils analytiques peuvent être plus élevés.

Principe

La méthode décrite permet l'analyse des pesticides après extraction en Liquide/Liquide. Le mode MRM est utilisé en spectrométrie de masse ce qui assure la spécificité de la méthode.

La molécule est dosée par un étalonnage interne effectué à chaque séquence analytique.

L'objet de la méthode décrite consiste à appliquer un protocole qui permet d'atteindre un maximum de substances en associant une extraction liquide/liquide (multi pH) à une multi détection. Les molécules ainsi détectées appartiennent à des familles très diverses comme les pesticides (herbicides, insecticides, fongicides), les hydrocarbures polycycliques, les polychlorobiphényles.

L'application en routine permet d'analyser un grand nombre de molécules avec des limites de quantification qui varient entre 0.005 et 0.100 µg/l. La combinaison des méthodes de détection, assure la spécificité