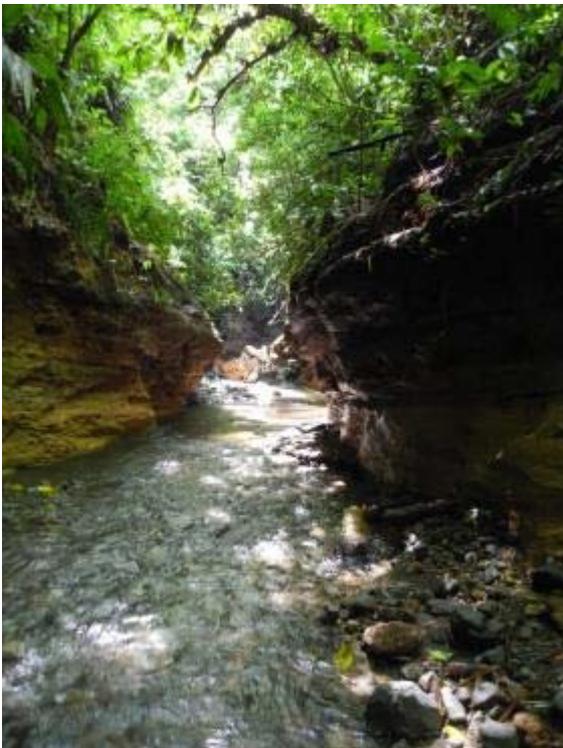


**Evaluation de l'influence des crues sur les transferts de pesticides, à l'exutoire d'un petit bassin versant.**

**-Dispositif de suivi des épisodes pluvieux intenses-**

**(Rivière Ravine, sous-bassin versant de la rivière Capot, Martinique)**



Charles Mottes  
Céline Carles  
Magalie Lesueur Jannoyer

Mai 2014

## *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.

Photos de couverture :      BAZIZI Abderazak, Crue de rivière, Martinique, 2013.  
   CARLES Céline, rivière Ravine en basses eaux, Martinique, 2013.

## *Autres documents liés à la présente étude*

- Un rapport final rédigé en Mars 2013 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.

Ce rapport décrit la station de mesure et présente les premiers résultats obtenus pour un suivi hebdomadaire de la pollution des eaux à l'exutoire. Cette étude 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) et rend compte majoritairement de pollutions chroniques.

- Un mémoire de fin d'études présentant les « 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. », Mata L., 2012.
- Un mémoire de fin d'études détaillant l'« Influence des facteurs agronomiques et climatiques sur le transfert des pesticides vers l'exutoire d'un sous bassin versant de Martinique. », Guéné M., 2013.
- Une publication sur la compréhension des transferts de pesticides à l'échelle d'un bassin versant: Mottes C., Lesueur Jannoyer M., Le Bail M., Malézieux E., 2014. Pesticides transfer models in crop and watershed systems: a review, *Agronomy for Sustainable Development*, 34: 229-250.

## Synthèse

Les travaux présentés dans ce document complètent le dispositif mis en place lors du projet « 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. Ils ont permis d'explorer les processus de transferts lors d'épisodes de crues, rendant compte de la pollution des eaux de rivière par les pesticides appliqués sur les cultures du sous bassin versant de la Rivière Capot (rivière Ravine, Ajoupa Bouillon) par les eaux de ruissellement. La problématique est l'étude du ruissellement et son impact sur la pollution des cours d'eau à l'exutoire.

Un second dispositif de prélèvement a été installé à l'exutoire du bassin versant. Ce dispositif asservi au débit de crues a été programmé pour collecter les eaux lors d'épisodes de ruissellement à l'exutoire. Les prélèvements ont été réalisés sur 57 semaines, de Juillet 2012 à Juillet 2013. Durant cette période 17 crues ont pu être échantillonnées. Les échantillons permettent d'avoir une représentation des niveaux de pollution des eaux de rivière lors d'événements climatiques générant les crues de la rivière Ravine.

Les analyses multi-résidus des échantillons composites à l'échelle de la semaine, ont été réalisées par deux laboratoires accrédités : Le Laboratoire départemental d'analyse de la Drôme LDA 26 et le laboratoire départemental d'analyse de la Martinique LDA 972.

Les résultats de cette étude permettent d'affiner les données du précédent rapport et de rendre compte de la situation de crues dans les transferts des pesticides. Comparativement à la première campagne, seule la moitié des matières actives a été détectée en période de crue, avec une limite de potabilité pour l'eau quasiment atteinte à chaque crue (la limite de potabilité pour l'ensemble des pesticides est fixée à 0.5 µg/L). En période de crue et selon les caractéristiques physico-chimiques des matières actives présentes dans les cours d'eau, on observe plusieurs phénomènes :

- Les concentrations en pesticides du cours d'eau lors de fortes crues sont plus élevées que les niveaux de pollutions obtenus lors de la première pour la première campagne de mesures hebdomadaires. Ce phénomène est expliqué par l'absence de dilution pour les prélèvements de crue.
- Les concentrations de matières actives à l'exutoire sont plus élevées lors des premières crues ou après une période de basses eaux.
- Les fortes crues ne génèrent pas nécessairement de fortes concentrations pour toutes les matières actives.

Lors de cette seconde campagne de mesures pendant les crues, la seule molécule détectée dans 100% des prélèvements est la Chlordécone. Les concentrations de cette molécule n'étant pas significativement différente de la première campagne (sauf dans 1 cas) indique que cette molécule, dont la mobilité est réduite, est présente sous forme dissoute lors des infiltrations vers les nappes ou fixée aux MES lors de ruissellements. Sa concentration à l'exutoire est supérieure à la Norme Qualité Environnement (NQE), fixée à 0.1 µg/L. Quel que soit le régime de la crue, la Chlordécone est responsable des concentrations élevées pour cette campagne.

Les pollutions ponctuelles concernent quelques matières actives interdites, comme le Métolachlore, le Diuron, le β HCH et le 5b Hydro Chlordécone, en deçà de la NQE, sauf pour un prélèvement de Métolachlore à la suite d'un pic de crue important et d'un cumul de crues. La solubilité du Métolachlore explique son transfert rapide lors d'un fort ruissellement. Le Diuron et le Métolachlore, pollutions chroniques lors de la première campagne, et molécules à usage ancien présentes dans les nappes souterraines sont *a priori* essentiellement transportées par les écoulements souterrains.

Les pollutions ponctuelles concernant les matières actives actuellement autorisées présentent des concentrations au-delà de la NQE : cas de l'AMPA, du Glyphosate, du Dithiocarbamate, du Méthaldéhyde et du Diféconazole. Des détections de Fosthiasate et d'Imazalil sont aussi relevées mais en deçà de la NQE. L'Imazalil n'a pas été identifié lors de la première campagne indiquant que les échantillons intégrés peuvent masquer certaines pollutions.

Le fonctionnement du bassin versant, les propriétés des matières actives et le type de crue sont des éléments qui permettent d'expliquer les concentrations à l'exutoire. La Chlordécone et le Dithiocarbamate ont des concentrations plus faibles pour les crues les plus intenses, à l'inverse des herbicides comme l'AMPA ou le Glyphosate, plus solubles et aboutissant à un transfert plus rapide vers le cours d'eau. Les crues les plus intenses ayant généré plus de ruissellement de surface, il semblerait que le glyphosate et son métabolite empruntent plutôt des voies de surface tandis que la chlordécone et les dithiocarbamates seraient plus susceptibles de transiter dans le bassin par des voies souterraines, les deux voies n'étant pas exclusives.

Les résultats de cette étude sur les teneurs en pesticides mesurées lors des crues nous renseignent sur les parts relatives de pesticides qui transitent lors des épisodes de crue. Cette connaissance permet de faire des hypothèses sur l'utilisation de certains produits et ainsi prévoir des plans d'actions, en particulier la promotion de mesures visant à limiter le ruissellement des parcelles ou à intercepter ce dernier à l'échelle du bassin versant. Une étude sur les matières en suspension pourrait compléter ce volet pour rendre compte de la part de pesticides transférée aux eaux de la rivière via la solubilisation (molécules libres) ou via le transport solide (liées aux MES).

## *Table des matières*

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.  | Introduction.....  | 6  |
| 2.  | Objectifs de l'étude .....   | 7  |
| 3.  | Caractérisation du sous bassin versant de la rivière Capot.....  | 7  |
| 4.  | Mise en place du dispositif de prélèvement .....   | 8  |
| 4.1 | Quelques petits rappels du site (Figure 3) : .....   | 8  |
| 4.2 | Protocole de prélèvements en crues .....   | 9  |
| 4.3 | Les échantillons d'eau .....   | 11 |
| 5.  | Analyse des crues sur le sous bassin versant de la Capot .....   | 12 |
| 6.  | Analyse des prélèvements des eaux de rivière en crue .....   | 13 |
| 6.1 | Analyse globale de la contamination de l'eau de la rivière Ravine lors des crues.....                            | 13 |
| 6.2 | Molécules d'usage historique .....   | 17 |
| 6.3 | Molécules dont l'usage est actuel : .....  | 21 |
| 7.  | Synthèse et perspectives pour les analyses de la contamination de l'eau de la rivière Ravine lors des crues..... | 22 |
| 8.  | Conclusion .....   | 24 |
|     | <i>Références</i> .....  | 25 |
|     | <i>Annexes</i> .....   | 26 |

## 1. Introduction

La protection de la ressource en eau est un enjeu majeur en Martinique, en particulier pour la production d'eau potable destinée à la consommation humaine. En Martinique, la majorité de l'eau distribuée, soit 94 % (DEAL, 2013), provient de captages en rivières. La rivière Capot, dont le captage est défini comme prioritaire pour le SDAGE (Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux) par la loi Grenelle 1 représente environ de 25 % de ce volume (Conseil Général de la Martinique, 2011). Des suivis réguliers par les services du Conseil Général et l'Observatoire de l'eau (ODE) (ODE-DEAL, 2011) montrent des contaminations chroniques et des contaminations plus ponctuelles de ce cours d'eau. Les résultats de ces suivis sont appuyés par la précédente étude exposée dans le rapport final mars 2013 (Carles et al, 2013).

Le bassin versant de la rivière Capot est caractérisé par une agriculture intensive comportant majoritairement des systèmes horticoles (fruits et légumes). Ces systèmes pour lesquels la demande qualitative est importante (aspects des fruits et légumes sur les étals) sont souvent confrontés à une importante pression phytosanitaire (champignons, insectes, adventices), car les cycles de ravageurs et de pathogènes ne sont pas interrompus dans les conditions tropicales humides de la Martinique. Face aux menaces phytosanitaires, les agriculteurs ont appliqué et appliquent encore des pesticides à des fréquences élevées (toutes les semaines sur certaines productions).

Les phénomènes de crues, par les transports de matières importants qu'ils engendrent sont des vecteurs de polluants potentiels qu'il faut étudier de manière complémentaire aux suivis réguliers (chroniques). Or, les transferts de pesticides lors des événements de crue n'ont été que peu étudiés à l'échelle d'un bassin versant dans les conditions martiniquaises (Gresser, 2009). Un préleveur automatique d'échantillons dédié à un échantillonnage d'eau en crue a été installé en complément de la station de mesure déjà en place sur le bassin versant de la rivière Ravine (Carles et al, 2013). Dans un contexte plus large, les mesures réalisées visent à comprendre les transferts de produits phytosanitaires lors des crues, transferts à l'origine de la dégradation de la qualité des eaux du bassin versant de la rivière Capot.

Ce travail visera aussi à évaluer si les simulations des transferts de pesticides vers l'exutoire sont correctes en périodes de crues pour le modèle WATPPASS (Mottes, 2013). Ce modèle tient compte des effets des pratiques agricoles appliquées sur les parcelles, sur les transferts de pesticides vers l'exutoire du bassin versant.

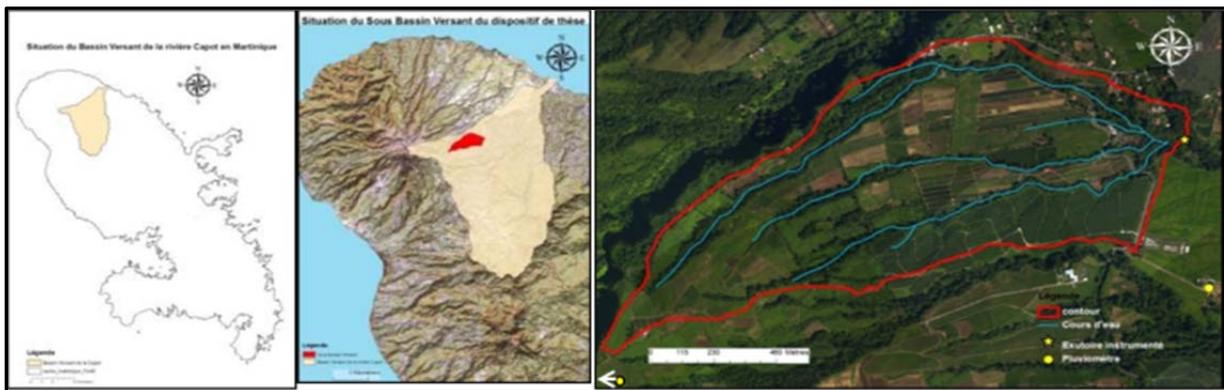
## 2. Objectifs de l'étude

Le travail réalisé permet de compléter, lors des épisodes de crues, le suivi de la première campagne sur la contamination de l'eau de rivière par les pesticides au niveau de l'exutoire d'un petit bassin versant horticole : la Rivière Ravine, zone Trianon, affluent de la Rivière Capot. Cette deuxième campagne concerne (1) l'installation du système de suivi du régime hydrologique en crue de la rivière et de la contamination par les pesticides ; (2) l'analyse du régime hydrologique des crues et (3) l'analyse des premières données de contamination de la rivière par les pesticides lors des crues et leur comparaison avec les suivis hebdomadaires moyens de la première campagne.

A terme, ce travail permettra d'évaluer la contribution des événements pluvieux intenses au transfert des pesticides. Il permettra d'orienter la conception de systèmes horticoles plus respectueux des ressources aquatiques et de proposer des aménagements favorables à la réduction de ces transferts.

## 3. Caractérisation du sous bassin versant de la rivière Capot

Le sous bassin versant de l'étude est présenté et décrit dans le rapport : « 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 » - **Chapitre 2** (Carles et al, 2013). Il ne sera donc que succinctement présenté ici. La Figure 1 donne la situation géographique de la zone d'étude.



**Figure 1:** Zone d'étude, 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).

Les caractéristiques principales du sous bassin de la rivière Ravine sont détaillées dans le tableau ci-dessous (Figure 2).

| Situation                 | paramètres          | données                   | caractéristiques                              |   |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|---|---|
| Ajoupa bouillon           | sous bassin versant | 131 ha                    | 2 rivières temporaires et 1 ravine permanente |   |
|                           | Pluviométrie        | 3165.5< Plv an (mm) <4311 | tropical humide                               |   |
|                           | température         | 19< T° moy (°C) <28       |   |   |
|                           | pédologie           | ANDOSOL                   | 94.76 ha                                      | MO élevée pente modérée (60%) à forte (4%-Montagne pelée)<br>Paléovallée, Lit des cours d'eau avec pente forte (>20°)   |
|                           |                     | HALLOYSITE                | 5.24 ha                                       |   |
|                           | SAU                 | toutes cultures           | 70% <sup>1</sup>                              | grandes diversité culturale<br>présent sur pentes fortes<br>présent en bas du sous BV, pentes faibles<br>présent en bas du sous BV<br>présent sur pentes fortes |
|                           |                     | Christophine              | 29.33% <sup>2</sup>                           |   |
|                           |                     | Banane                    | 27.16% <sup>2</sup>                           |   |
|                           |                     | Ananas                    | 14.4% <sup>2</sup>                            |   |
|                           |                     | Racines et Tubercules     | 8.54% <sup>2</sup>                            |   |
| Orange                    |                     | 1.28% <sup>2</sup>        |   |   |
| Autres cultures           |                     | 5.23% <sup>2</sup>        |   |   |
| Friches                   |                     | 7.26% <sup>2</sup>        |   |   |
| Jachère                   |                     | 4.9% <sup>2</sup>         |   |   |
| Sol nu                    | 1.9% <sup>2</sup>   |                           |   |   |
| pression parasitaire      | importante          |                           |   |   |
| contamination Chlordécone | 10% <sup>1</sup>    |                           |   |   |

**Figure 2 :** Caractéristiques du sous bassin versant de la rivière Ravine. Données Météo France 2011-2012, avec Plv an= pluviométrie annuelle et T° moy= température moyenne journalière- Référence SIG 972 pour les sols- Occupation du sous bassin versant (pourcentage en fonction de la superficie du sous bassin versant <sup>1</sup> et pourcentage en fonction de la SAU <sup>2</sup> (surface agricole utile)).

Ainsi, ce bassin versant présente des caractéristiques pédoclimatiques caractéristiques du nord de l'île et des systèmes agricoles variés qui intègrent des productions de diversification pour lesquels les effets sur les transferts de pesticides vers les cours d'eau ne sont pas connus.

#### 4. Mise en place du dispositif de prélèvement

La station de mesure a été installée le 03 juillet 2012 au même emplacement que le précédent préleveur automatique présenté dans le rapport : « 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» - **Chapitre 3.**

##### 4.1 Quelques petits rappels du site (Figure 3) :

Les mesures de débit (Carles et al 2013, **chapitre 3 d.**), ainsi que les prélèvements d'eau de rivière sont réalisés au niveau de l'exutoire du sous bassin versant de rivière Ravine. Ce bassin est caractérisé par une petite surface (131ha), de fortes pentes (5-40%), des ravines et de fortes pluies qui entraînent un temps de réponse du bassin à l'exutoire court et des variations de débit importantes. Le débit de base est de 0.05 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> avec un maximum atteint lors de l'étude de 2 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

A l'exutoire du bassin, la hauteur d'eau est mesurée toutes les 2 minutes à l'aide d'une sonde de pression (CS420-L, Campbell Scientific) et est convertie en débits par la courbe de tarage. Deux crépines de prélèvement (dont une correspond au prélèvement des crues) permettent les prélèvements d'eau. Les appareils de mesure, situés en hauteur, comportent une centrale d'acquisition de données Campbell Scientific CR1000 (stockage des données de débit) qui pilote le préleveur automatique (ISCO 6712) pour les prélèvements d'eaux de crues asservis au débit.

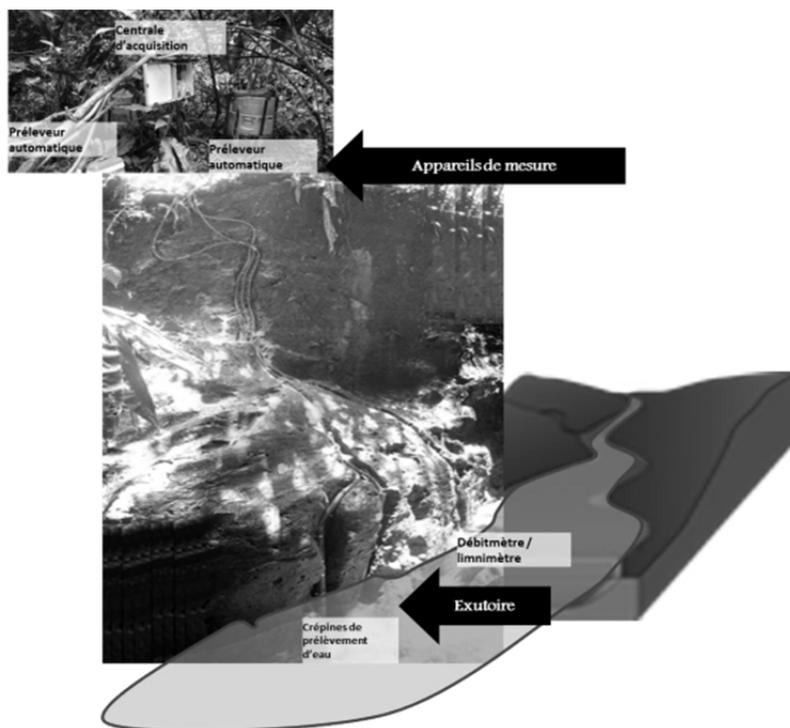


Figure 3: Dispositif de prélèvement d'eau à l'exutoire de la rivière Ravine

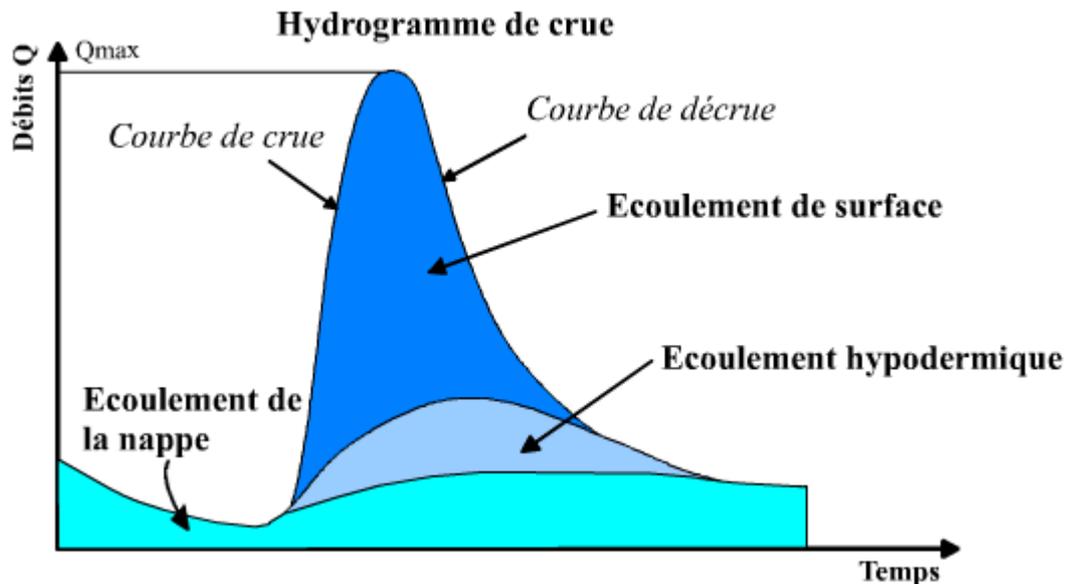
#### 4.2 Protocole de prélèvements en crues

Les prélèvements d'eaux en période de crues sont réalisés par un échantillonneur spécifique (Figure 3) et à l'aide d'une estimation en temps réel du débit de crue par la centrale Campbell CR1000 par l'application d'un algorithme de séparation du débit en utilisant un filtre à 1 paramètre (beta = 0.99975) (Arnold et Allen 1999) (Annexe 1). Les événements pluvieux sont difficiles à prévoir sur le terrain. Les crues étant imprévisibles et non quantifiables *a priori*, le matériel doit être programmé pour obtenir le maximum d'informations hebdomadaires sur la pollution des eaux, lors d'un événement remarquable.

L'objectif est d'obtenir un prélèvement d'eau représentatif de la concentration moyenne en pesticides lors d'événements pluvieux générant des crues sur la semaine. Le déclenchement du prélèvement est programmé pour des cumuls de débits ruisselés dépassant 20m<sup>3</sup> en période sèche (carême) et 75 m<sup>3</sup> en période humide (hivernage). A chaque déclenchement, l'échantillonneur prélève deux fois 100mL stockés dans deux flacons : l'un en verre, l'autre en PET, pour limiter la fixation des différents pesticides sur les contenants (eg. glyphosate sur verre et chlordécone sur plastique). En d'autres termes, la fréquence de prélèvement maximale du préleveur de crue est de deux échantillons de 100ml toutes les deux minutes. En raison des limites de stockages du préleveur, le cumul de débit de crue maximal échantillonnable est fixé à 1000 m<sup>3</sup>.

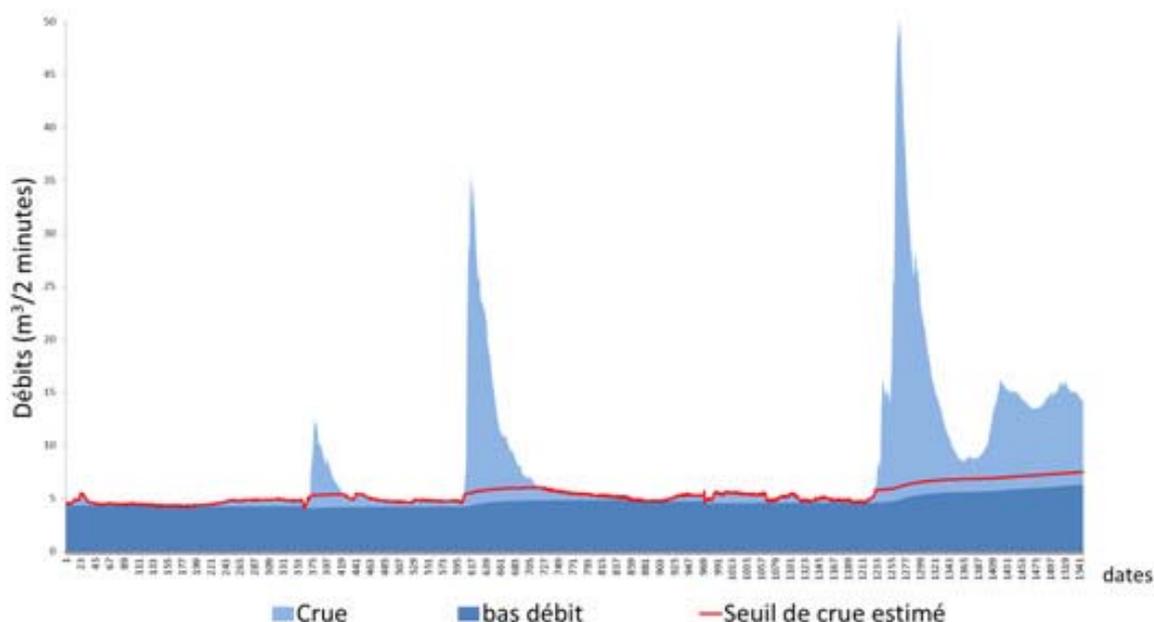
Le calcul des débits de crue à l'exutoire de la rivière Ravine est réalisé à partir du partage des hydrogrammes de crues comme indiqués dans la Figure 4. Les écoulements de surface ou le ruissellement, ont été calculés grâce au filtre haute fréquence à un paramètre dont la valeur a été calée sur des résultats issus de la séparation du ruissellement par la méthode manuelle de la

récession linéaire de l'hydrogramme de crue (Chow et al., 1988). La démarche est présentée Chapitre VI de la thèse de C. Mottes (2013). Suite à l'analyse des crues de la première campagne de prélèvement, nous avons fixé, en plus du filtre, un seuil de crue de  $1.2 \text{ m}^3/2 \text{ min}$ . Ce seuil a pour objectif de supprimer les artefacts liés à la précision des mesures et aux faibles variations de hauteurs d'eau (clapot). La séparation des débits obtenue pour les prélèvements est délimitée par la ligne rouge sur la Figure 5, les analyses réalisées ne concernent que la partie au-dessus de cette ligne.



**Figure 4** : Différentes phases d'un hydrogramme de crue : Infiltration (débit de base : écoulement hypodermique, et écoulement de la nappe), Ruissellement ou écoulement de surface avec la crue (Source : André Musy, Laboratoire d'Hydrologie et Aménagement, ISTE/HYDRAM, 2003, <http://echo2.epfl.ch/e-drologie/chapitres/chapitre5/main.html>)

Le préleveur a permis le suivi de la contamination moyenne de l'eau du bassin versant lors des épisodes de crues du 03 juillet 2012 au 30 juillet 2013. Ces mesures sont réalisées en complément du suivi hebdomadaire. Le programme de la centrale Campbell pour ce suivi est présenté en Annexe 1. Les intervalles de temps entre le prélèvement de deux échantillons sont proportionnels aux débits calculés sauf lorsque le débit pendant 2 minutes dépasse le seuil de  $75 \text{ m}^3$  ou  $20 \text{ m}^3$ , en fonction de la période. 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 (variation des débits) et donc de réaliser des bilans de masses, ou de confronter les résultats à des sorties de modèles.



**Figure 5 :** Illustration de la séparation effectuée par le filtre permettant d'estimer en temps réel les volumes de crues. La séparation permet de réaliser un bilan des écoulements souterrains lents (bas débits) et des écoulements de surface (crue, en bleu clair et seuil de crue, en rouge) à l'exutoire de la rivière Ravine pour la période juillet 2012 à juillet 2013.

### 4.3 Les échantillons d'eau

Les échantillons prélevés en crues ont été récupérés dans la station de prélèvement à une fréquence hebdomadaire par un opérateur Cirad. Au total, sur la période du 03 juillet 2012 au 30 juillet 2013, 17 échantillons hebdomadaires de crues ont été analysés. Les analyses des pesticides dans les échantillons ont été effectuées par le LDA 26 (Drôme) en partenariat avec le laboratoire LDA 972 (Martinique). Les méthodes d'analyse multi-résidus<sup>1</sup> mobilisées sont principalement la chromatographie en phase gazeuse CPG et la chromatographie en phase liquide HPLC (Mottes, 2013). Quarante vingt molécules ont été sélectionnées pour analyse parmi les matières actives des produits phytosanitaires enquêtés et appliqués, ou historiquement appliqués, sur le sous bassin versant de la Capot (Annexe2).

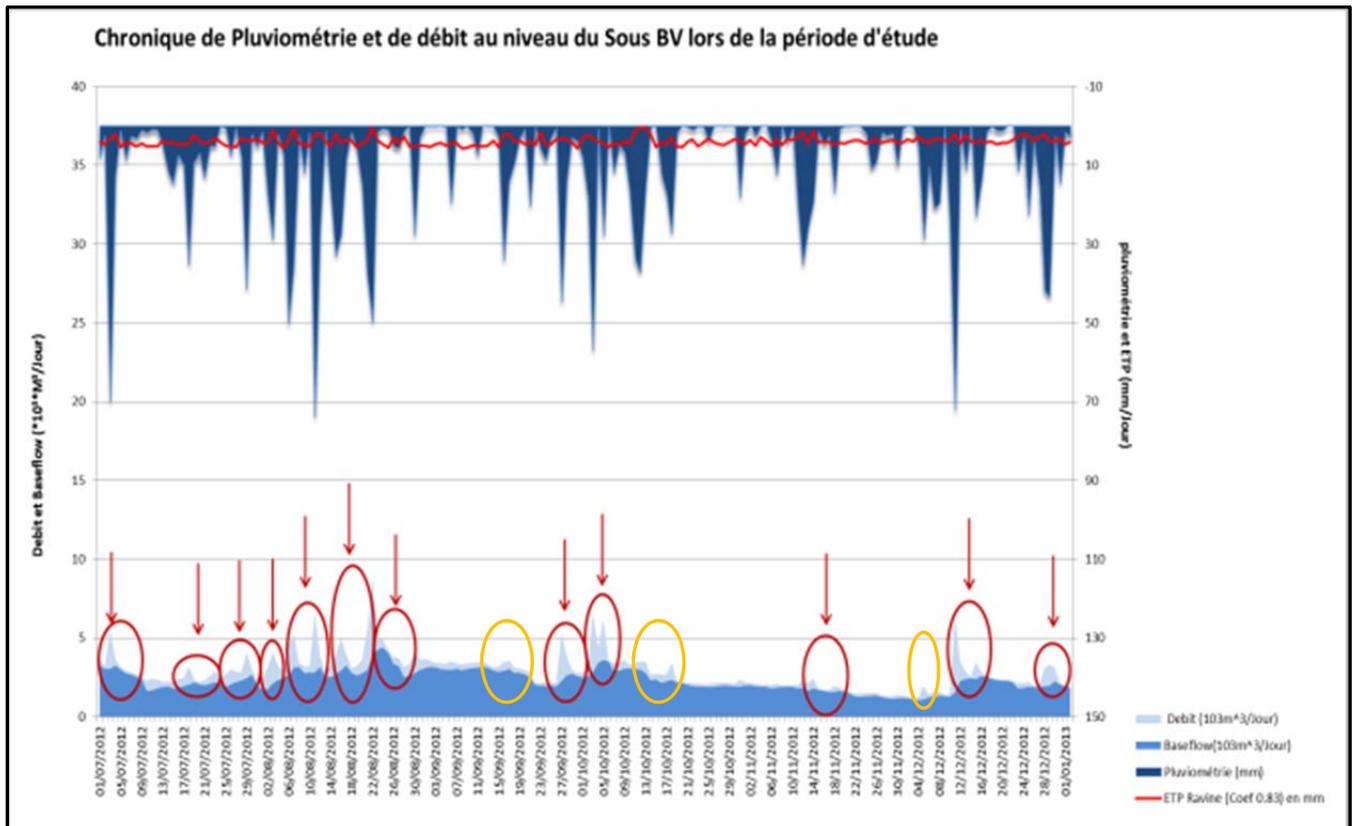
Chaque échantillon est repéré par le code : **CHM jj/mm/aaaa RAV CRUE** renseignant sur la semaine de prélèvement (jj/mm/aaaa), le lieu (RAV pour rivière Ravine) et l'épisode pluviométrique (CRUE). Les échantillons sont transportés dans une glacière rafraîchie par des pains de glaces entre le lieu de prélèvement et le laboratoire d'analyse.

(<sup>1</sup>)

[http://www.martinique.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Dosage\\_des\\_Pesticides\\_au\\_Laboratoire\\_Departemental\\_de\\_Martinique\\_cle8d4131.pdf](http://www.martinique.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Dosage_des_Pesticides_au_Laboratoire_Departemental_de_Martinique_cle8d4131.pdf)

## 5. Analyse des crues sur le sous bassin versant de la Capot

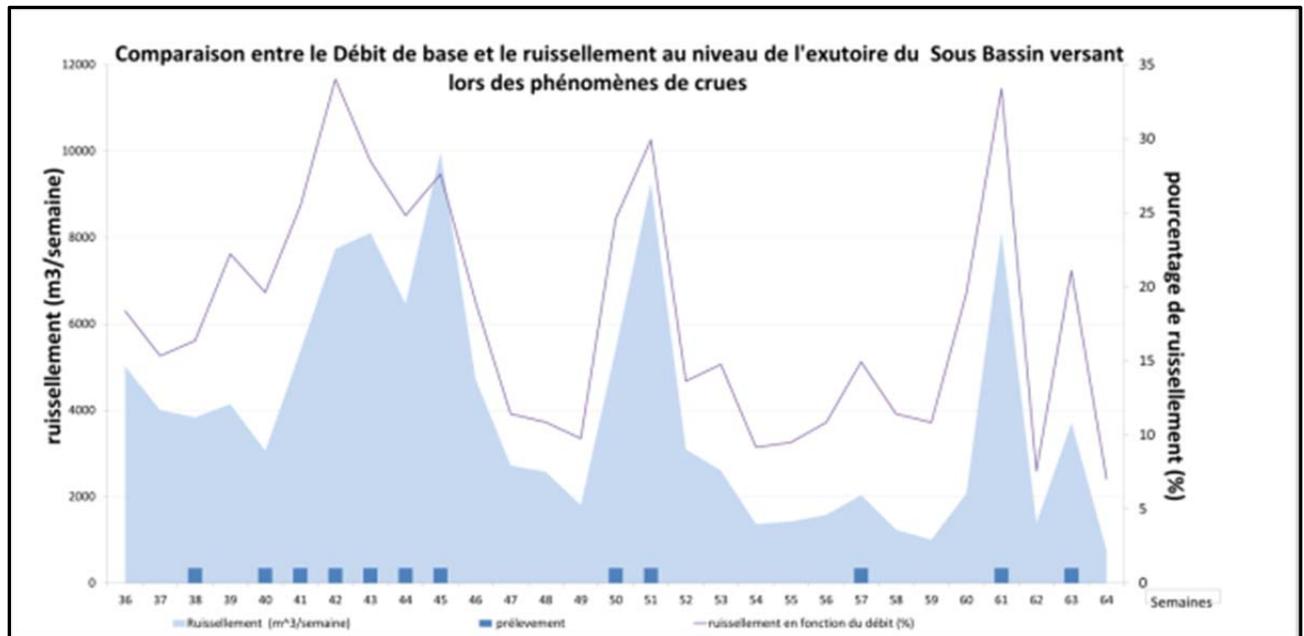
Les analyses de crues présentées dans ce rapport portent sur les 12 premiers événements (période du 03/07/2012 au 02/01/2013) sur les 17 réalisés au total. Les 5 derniers prélèvements ne sont pas présentés car ils ont été réalisés par un protocole différent (asservissement au temps après dépassement d'une hauteur d'eau seuil) suite à la modification du profil de rivière lors de l'épisode pluvieux exceptionnel du 18 avril 2013 qui a détruit le seuil de la station et modifié l'interprétation des données de débit. Ainsi, la chronique de débits n'est plus disponible après cette date et les appareils de mesures ont été reprogrammés sans être asservis au débit.



**Figure 6 :** Chronique de pluviométrie et de débit sur le bassin versant de la rivière Ravine avec les épisodes de crues. Les **flèches rouges** et **cercles rouges** représentent les événements de crues échantillonnées, les **cercles oranges** correspondent à des crues qui n'ont pas été échantillonnées (prélèvements insuffisants ou problèmes matériels).

La littérature indique que la réponse des petits bassins versants aux précipitations dépend du volume des pluies, de la durée de l'averse, de son intensité, de l'historique des pluies précédentes et des caractéristiques des milieux cultivés (Charlier, 2007). Sur le bassin de la Ravine, chaque pic de pluviométrie dépassant 30mm/jour génère un pic de débit correspondant à des crues (Figure 6). Ainsi, les crues se traduisent par des pics de débits, au-delà du débit de base, impliquant un phénomène de ruissellement (Figure 6, **cercle rouge**), mais aussi potentiellement des transferts souterrains très rapides. Le ruissellement est fonction de l'intensité pluviométrique: lors des phénomènes de fortes averses ou des cumuls importants des pluies des semaines précédentes, le débit de ruissellement est maximal (pic de débit, Figure 6 et Figure 7). Dans ce contexte, le ruissellement participe de manière plus importante au débit de la rivière Ravine. La contribution du ruissellement est supérieure à 15% du débit lorsque les prélèvements de crue sont déclenchés

(Figure 7). Il représente 30% du débit en moyenne lors d'un épisode de crue, soit une contribution trois fois supérieure à la contribution moyenne au débit estimée à 9% sur l'année<sup>2</sup>. Pour la période considérée (6 mois), le ruissellement moyen de l'ensemble des crues est de 0.013 m<sup>3</sup>/s alors qu'il est de 0.009 m<sup>3</sup>/s pour l'ensemble des crues de la période 2011-2013 (22 mois).



**Figure 7:** Bilan du ruissellement hebdomadaire sur le bassin versant de la rivière Ravine pour les périodes de crue. Les carrés bleus indiquent les semaines de prélèvement pour les échantillonnages de crue.

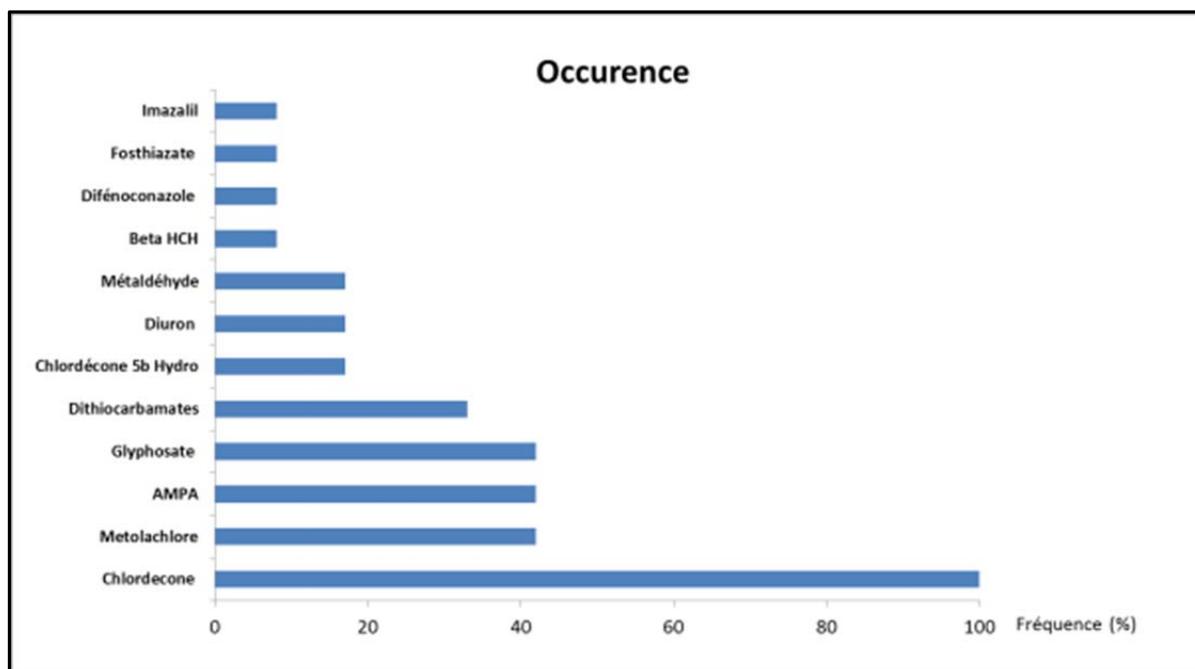
**Remarques :** L'histogramme à exutoire indique de petites crues qui n'ont pas fait l'objet de prélèvements à l'exutoire (Figure 6, cercles oranges). Pour ces plus petites crues, les quantités prélevées étaient insuffisantes pour des analyses en laboratoire (minimum 2 litres) ou n'ont pas pu être prélevées suite à des dysfonctionnements du préleveur dédié aux prélèvements en crues (exemple de la semaine du 04/12/2012 au 10/12/2012).

## 6. Analyse des prélèvements des eaux de rivière en crue

### 6.1 Analyse globale de la contamination de l'eau de la rivière Ravine lors des crues

Sur les 12 prélèvements hebdomadaires réalisés en crues, 12 matières actives ont été détectées, soit moitié moins que pour les prélèvements hebdomadaires classiques de la première campagne. Parmi les matières actives détectées, 42% sont interdites en France et résultent d'usages anciens (Figure 8 et Figure 10).

<sup>(2)</sup> Carles C., 2013.



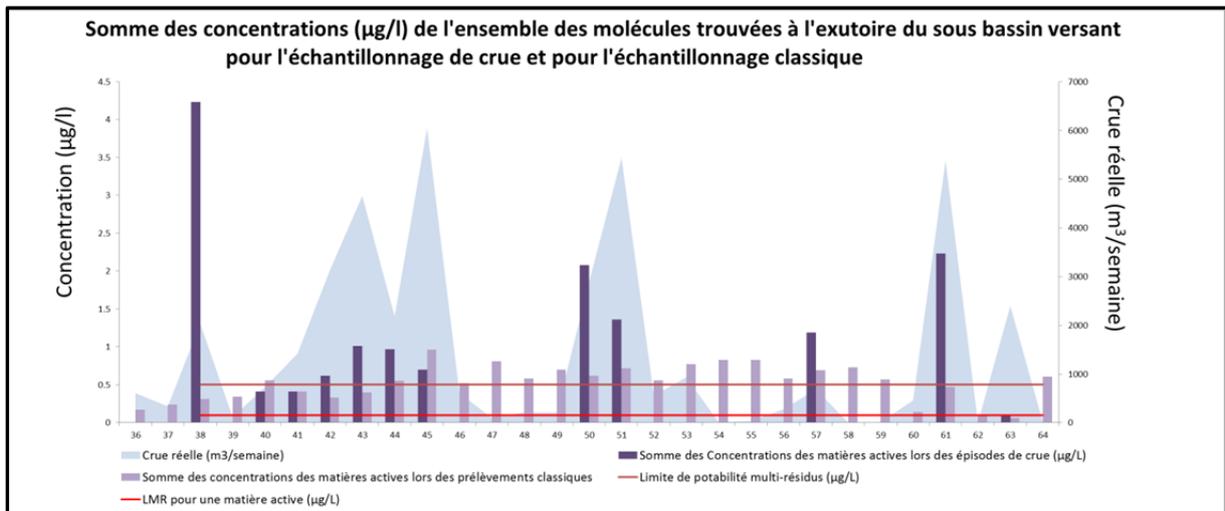
**Figure 8:** Fréquence de détection des matières actives à l'exutoire en période de crue (12 épisodes considérés)

Afin de comparer les concentrations en crue et de suivi hebdomadaire, nous avons réalisé des tests de Wilcoxon appariés sur les semaines de crues et les suivis hebdomadaires de la première campagne. Pour réaliser ces tests, la concentration des molécules non détectées a été fixée à  $0 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le tableau 1. Seules les molécules pour lesquelles le set de données était suffisamment fourni en quantification ont été sélectionnées pour les comparaisons statistiques de moyennes. En raison du faible nombre de semaines comparées (12), nous considérons qu'une p-value inférieure à 0.10 atteste d'une différence significative entre les moyennes de concentrations en crues et en suivi hebdomadaire intégratif de la première campagne.

| Molécules            | p-value (test de Wilcoxon) |
|----------------------|----------------------------|
| Chlordécone          | 0.563                      |
| Chlordécone 5b hydro | 1                          |
| Diuron               | 0.047                      |
| Metolachlore         | 0.172                      |
| Glyphosate           | 0.059                      |
| AMPA                 | 0.059                      |
| Dithiocarbamates     | 0.20                       |

**Tableau 1:** Comparaisons appariées (test de Wilcoxon) des concentrations dans les échantillons de crues avec les concentrations dans les échantillons hebdomadaires intégratifs de la première campagne.

Sur les prélèvements de crue, la limite de potabilité de l'ensemble des molécules ( $0.5\mu\text{g.L}^{-1}$ ) est dépassée dans 75% des cas (Figure 9). De plus, les crues sont polluées par plusieurs pesticides dans la majorité des cas. Les premières crues qui apparaissent après une période de faible ruissellement sont caractérisées par des concentrations de matières actives élevées (semaines 38, 50, 57 et 61 sur la Figure 9).



**Figure 9 :** Sommes des concentrations hebdomadaires moyennes de l'ensemble des molécules à l'exutoire du sous bassin versant de la rivière Ravine pour les 2 campagnes de mesure (cru en violet foncé, moyenne hebdomadaire en parme).

| Caractéristiques des matières actives |                                   |                     |      |            |         |             |       |      | Prélèvement en crue        |         |            |         |               | prélèvement hebdomadaire   |         |            |         |          |
|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|------|------------|---------|-------------|-------|------|----------------------------|---------|------------|---------|---------------|----------------------------|---------|------------|---------|----------|
| Nom_FR                                | Type de pesticide                 | Usage en France* ** | DT50 | solubilité | Koc     | Code SANDRE | GUS   | Lq   | fréquence de detection (%) | moyenne | écart type | minimum | maximum       | fréquence de detection (%) | moyenne | écart type | minimum | maximum  |
| Diuron                                | Herbicide                         | Retiré depuis 2007  | 89   | 36         | 1067    | 1           | 1.89  | 0.02 | 17                         | 0.03    | 0          | <Lq     | 0.03          | 82                         | 0.03    | 0.01       | <Ld     | 0.09     |
| Metolachlore                          | Herbicide                         | Retiré depuis 2003  | 21   | 450        | 134     | 1           | 2.48  | 0.02 | 42                         | 0.05    | 0.03       | <Lq     | 0.12          | 88                         | 0.04    | 0.05       | <Ld     | 0.40     |
| Chlordecone                           | Insecticide                       | Retiré depuis 1993  | 300  | 3          | 2500    | 1           | 1.49  | 0.01 | 100                        | 0.64    | 1.08       | 0.08    | 4.05          | 100                        | 0.30    | 0.13       | 0.05    | 0.77     |
| Chlordécone 5b Hydro                  | Insecticide                       | Retiré depuis 1993  | 300  | 3          | 2500    | 7           | 1.49  | 0.01 | 17                         | 0.02    | 0.01       | <Lq     | 0.02          | 18                         | 0.02    | 0.02       | <Ld     | 0.10     |
| Beta HCH                              | Insecticide                       | Retiré depuis 1998  | 121  | 9          | 1100    | 7           | 2.00  | 0.01 | 8                          | 0.02    | 0          | <Lq     | 0.02          | 2                          | 0.01    | 0.00       | <Ld     | 0.01     |
| Bitertanol                            | Fongicide                         | Retiré depuis 2011  | 23   | 3.8        | 2461    | 1           | 0.83  | 0.04 | Non détectées              |         |            | <Ld     | Non détectées | 1.5                        | 0.23    | 0.00       | <Lq     | 0.23     |
| Paraquat                              | Herbicide                         | Retiré depuis 2007  | 2800 | 620000     | 1000000 | 1           | -6.89 | 0.05 |                            |         |            | <Ld     |               | 1.5                        | 0.24    | 0.00       | <Lq     | 0.24     |
| Atrazine                              | Herbicide                         | Retiré depuis 2002  | 29   | 35         | 100     | 7           | 2.92  | 0.02 |                            |         |            | <Ld     |               | 10.6                       | 0.01    | 0.00       | <Lq     | 0.01     |
| Hydroxyatrazine 2                     | Herbicide                         | Retiré depuis 2002  | 75   | 35         | 100     | 7           | 3.75  | 0.04 |                            |         |            | <Ld     |               | 6.1                        | 0.01    | 0.00       | <Lq     | 0.01     |
| Fipronil                              | Insecticide                       | Retiré depuis 2013  | 65   | 3.78       | 577     | 1           | 2.25  | 0.01 |                            |         |            | <Ld     |               | 1.5                        | 0.12    | 0.00       | <Ld     | 0.12     |
| Difénoconazole                        | Fongicide                         | Actuel              | 85   | 15         | 3495    | 1           | 0.88  | 0.05 | 8                          | 0.13    | 0.00       | <Lq     | 0.13          | 8                          | 0.08    | 0.00       | <Ld     | 0.16     |
| Dithiocarbamates                      | Fongicide. Insecticide            | Actuel              | 18   | 3500       | 300     | 1           | 1.91  | 0.10 | 33                         | 0.55    | 0.42       | <Lq     | 1.10          | 23                         | 0.30    | 0.08       | <Ld     | 0.40     |
| Propiconazole                         | Fongicide                         | Actuel              | 214  | 150        | 1080    | 1           | 2.25  | 0.05 | Non détectée               |         |            | <Ld     | Non détectée  | 7.6                        | 0.08    | 0.07       | <Lq     | 0.16     |
| Imazalil                              | Fongicide                         | Actuel              | 50   | 184        | 4753    | 0           | 0.55  | 0.02 | 8                          | 0.03    | 0.00       | <Lq     | 0.03          | Non détectée               |         |            | <Ld     | Non déte |
| Glyphosate                            | Herbicide                         | Actuel              | 12   | 10500      | 21699   | 1           | -0.36 | 0.10 | 42                         | 0.33    | 0.21       | <Lq     | 0.64          | 5                          | 0.17    | 0.07       | <Ld     | 0.25     |
| AMPA                                  | Herbicide                         | Actuel              | 150  | 10500      | 2500    | 1           | 1.31  | 0.10 | 42                         | 0.59    | 0.72       | <Lq     | 1.87          | 15                         | 0.16    | 0.08       | <Ld     | 0.35     |
| Diquat                                | Herbicide                         | Actuel              | 5500 | 718000     | 2184750 | 1           | -8.75 | 0.05 | Non détectées              |         |            | <Ld     | Non détectées | 1.5                        | 0.1     | 0          | <Lq     | 0.1      |
| Métribuzine                           | Herbicide                         | Actuel              | 19   | 1165       | 38      | 7           | 3.09  | 0.05 |                            |         |            | <Ld     |               | 3                          | 0.01    | 0          | <Lq     | 0.01     |
| 2,4-d                                 | Régulateur de croissance végétale | Actuel              | 10   | 23180      | 56      | 7           | 2.25  | 0.02 |                            |         |            | <Ld     |               | 1.5                        | 0.01    | 0          | <Lq     | 0.01     |
| Diazinon                              | Insecticide, Acaricide            | Actuel              | 18.4 | 60         | 643     | 1           | 1.51  | 0.04 | Non détectée               |         |            | <Ld     | Non détectée  | 3                          | 0.07    | 0.04       | <Lq     | 0.1      |
| Fosthiazate                           | Insecticide, Nematicide           | Actuel              | 13   | 9000       | 59      | 1           | 2.48  | 0.02 | 8                          | 0.03    | 0.00       | <Lq     | 0.03          | 9                          | 0.08    | 0.12       | <Ld     | 0.33     |
| Métaldéhyde                           | Molluscicide                      | Actuel              | 5    | 188        | 77      | 7           | 1.50  | 0.05 | 17                         | 0.10    | 0.03       | <Lq     | 0.12          | 2                          | 0.05    | 0.00       | <Ld     | 0.05     |
| Pipéronyl Butoxyde                    | Produit autre                     | Actuel              | 14   | 14.3       | 800     | 1           | 1.26  | 0    | Non détectée               |         |            | <Ld     | Non détectée  | 1.5                        | 0.1     | 0          | <Lq     | 0.1      |

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 12 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 (µg/l) de chaque matière active. Le minimum et maximum sont en µg/l.

Lq = limite de quantification en µg/L – Ld = limite de détection en µg/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 ; Ld< x <Lq) ou détectée et mesurée (=1 ; >= 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.

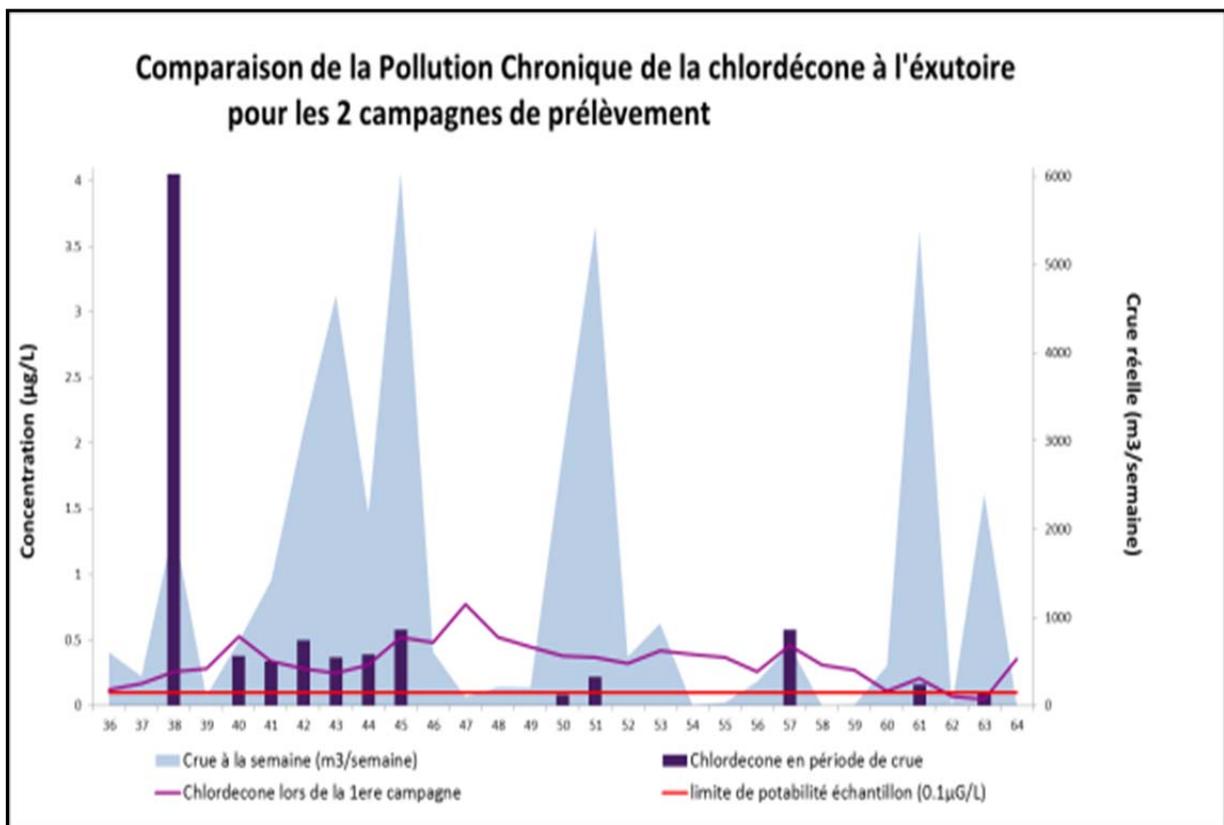
\*\*La date limite d'utilisation est généralement postérieure au retrait du produit sur le marché

**Figure 10:** Matières actives analysées à l'exutoire de la rivière Ravine lors des crues et lors des prélèvements hebdomadaires, de leur usage, de la réglementation, des fréquences et des valeurs de détection. Pour chaque matière active, les propriétés et les indicateurs de leur comportement dans l'environnement sont renseignés. Source PPDB (Pesticide Properties Database, 2009, The Agriculture and Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, FOOTPRINT project).

## 6.2 Molécules d'usage historique

### a. La chlordécone :

La Figure 11 présente les concentrations de chlordécone dans les prélèvements de crue à l'exutoire du bassin versant. Comme l'usage de cette molécule est interdit depuis 20 ans (1993), ce sont les résidus de pesticides contenus dans le sol et les aquifères qui sont à l'origine de cette pollution. Sur la rivière Ravine, l'ensemble des crues échantillonnées sont contaminées par la chlordécone et la limite de potabilité pour cette molécule (NQE=0.1µg/L) dans la quasi-totalité des prélèvements.



**Figure 11:** Concentration de la Chlordécone pour les 2 campagnes de prélèvement : moyenne hebdomadaire (en rose) et crues (en violet). Les débits de crue de la rivière sont en bleu.

La **chlordécone** est, à l'instar de la première campagne de prélèvement, détectée et quantifiée systématiquement pour chaque crue. La concentration moyenne en crues est deux fois plus élevée que lors de la première campagne (0.64 µg/l) mais cette moyenne est principalement due à un point très au dessus des autres. D'ailleurs le test de Wilcoxon n'a pas montré de différence de concentrations significatives entre les deux campagnes (Tableau 1). Ainsi, dans la majorité des cas lors du suivi, les eaux de crues sont contaminées au même niveau que les eaux des échantillons hebdomadaires (Figure 11): cas des semaines 40 à 45, 57, 61 et 63. En semaine 38, la concentration en crue est 10 fois supérieure à la concentration hebdomadaire moyenne (teneur de 4.05µg/L) tandis que les crues des semaines 50 et 51 présentent des concentrations inférieures à la concentration hebdomadaire moyenne. Une observation plus fine des concentrations en chlordécone montre une forte variabilité selon les crues considérées (de 0.08 à 4.05 µg/l). La valeur extrême de 4.05 µg/L est très différente des autres valeurs observées. Elle pourrait être liée à un changement d'état du milieu pour des parcelles polluées, dans le cas d'un travail du sol par exemple, réalisé juste avant un épisode de fortes pluies. De plus, le travail du sol a pu modifier la structure du sol, la répartition des

pesticides dans le profil et dégrader la matière organique du sol. Ces trois facteurs sont connus pour leurs effets sur la rétention et le transfert de pesticides (Mottes 2013). Ainsi, des pluies après labour peuvent favoriser les transferts de pesticides à la fois par écoulements de surface et par voies souterraines.

Le fait que les concentrations en crues ne soient pas différentes des concentrations moyennes hebdomadaires indique que le ruissellement de surface transporte en concentration de la chlordécone dans la gamme des eaux des aquifères qui alimentent la rivière. Une autre explication serait que le ruissellement de surface est trop faible sur le bassin versant pour diluer de manière significative la concentration de la contribution des aquifères. Une dernière hypothèse consisterait à dire qu'il n'y a pas de ruissellement de surface et que l'ensemble des flux de chlordécone passe par les voies souterraines.

La première crue montre une concentration dix fois supérieure à la gamme observée par ailleurs sur la période. Il est possible que des travaux du sol sur des parcelles contaminées aient remobilisé en surface un stock plus important de chlordécone du profil. Cela expliquerait le pic de concentration observé après la première crue mais aussi l'augmentation lente de la concentration moyenne hebdomadaire jusqu'à la semaine 47 résultant de la remobilisation et de l'infiltration de la chlordécone après les travaux du sol. Cette observation serait contraire à l'hypothèse selon laquelle il n'y aurait pas de ruissellement de surface.

La chlordécone 5b hydro apparaît rarement et à des concentrations très inférieures à la norme de qualité environnementale à l'exutoire du sous bassin versant. Il n'y a pas d'effet de fort ruissellement sur la concentration de cette molécule dans les eaux de rivière. La **chlordécone 5b hydro** ne présente pas de différence de concentration significative entre les deux campagnes de prélèvement et un comportement assez proche de la chlordécone.

b. Les autres matières actives interdites

Les concentrations des matières actives interdites dans les échantillons de crues sont présentées dans la figure 12.

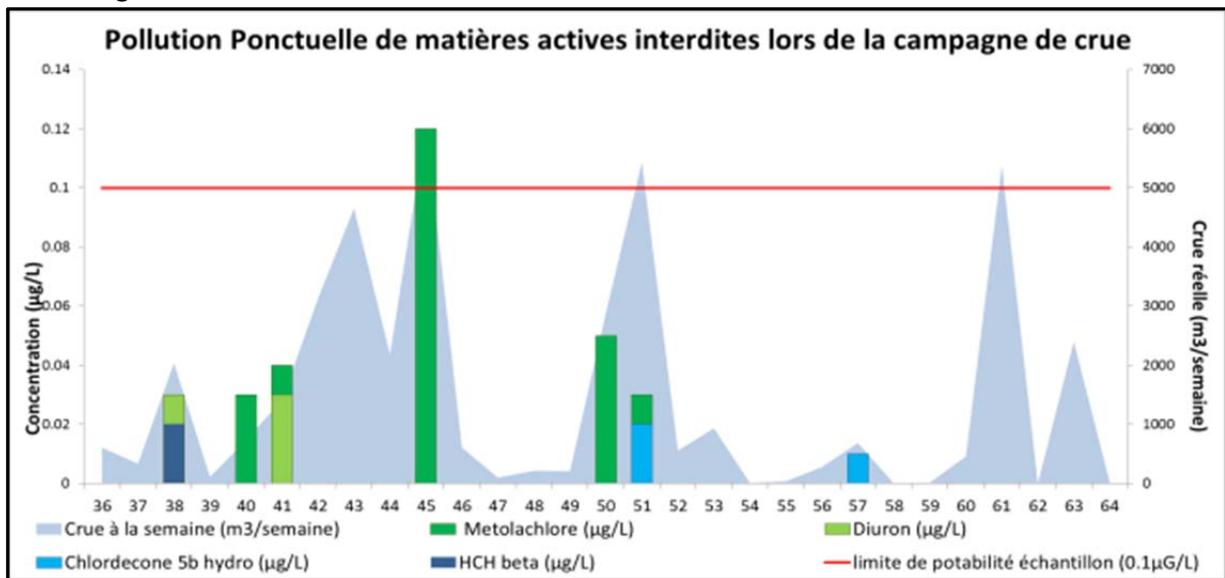


Figure 12 : Pollution ponctuelle par 4 matières actives interdites d'utilisation lors de la campagne de crue, à l'exutoire du sous bassin versant de la rivière Ravine.

Le **metolachlore** présente le même type de comportement que la chlordécone. C'est-à-dire qu'il n'y a pas de différence de concentration significative entre les prélèvements de crues et les échantillons hebdomadaires intégratifs de la première campagne ( $p$ -value = 0.17). Pour cette molécule, les hypothèses de la chlordécone sont valables. A l'exception du fait que cette molécule est encore autorisée une fois par an sur la culture d'ananas.

A l'inverse de la chlordécone et du métolachlore, le **diuron** présente un comportement significativement différent entre les échantillons de crue et les suivis hebdomadaires intégratifs ( $p$ -value < 0.05). Cette différence atteste d'un comportement dans le bassin différent des deux polluants historiques présentés précédemment. En effet, ce pesticide voit sa concentration diminuer lors des épisodes de crues. L'explication la plus plausible serait que le **diuron** aurait déjà migré suffisamment profondément et ne serait pas accessible au ruissellement de surface, tandis que la chlordécone et le metolochlore seraient encore présents en surface (ou remontés par des travaux du sol exposant ces pesticides à des transferts par ruissellement de surface). Cela semble être justifié par le fait que le **diuron** était principalement appliqué sur les bananeraies et que ces sols n'ont pas été travaillés durant la période de mesures.

Le **paraquat** n'a été détecté qu'une seule fois lors de la première campagne et n'apparaît pas dans la crue de la semaine correspondante. Ce comportement pourrait s'expliquer, soit par une arrivée retardée de la molécule suite à l'épisode pluvieux (emprunt des voies souterraines), soit par une pollution de type ponctuelle (nettoyage d'un pulvérisateur par exemple), ou par une erreur analytique de laboratoire.

Les matières actives interdites d'application dont la dégradation est très lente, comme le métolachlore, Le diuron et le  $\beta$ -HCH, présentent une solubilité plus importante que la chlordécone (Figure 9), et leur présence à l'exutoire du sous bassin versant est moins importante : la présence du

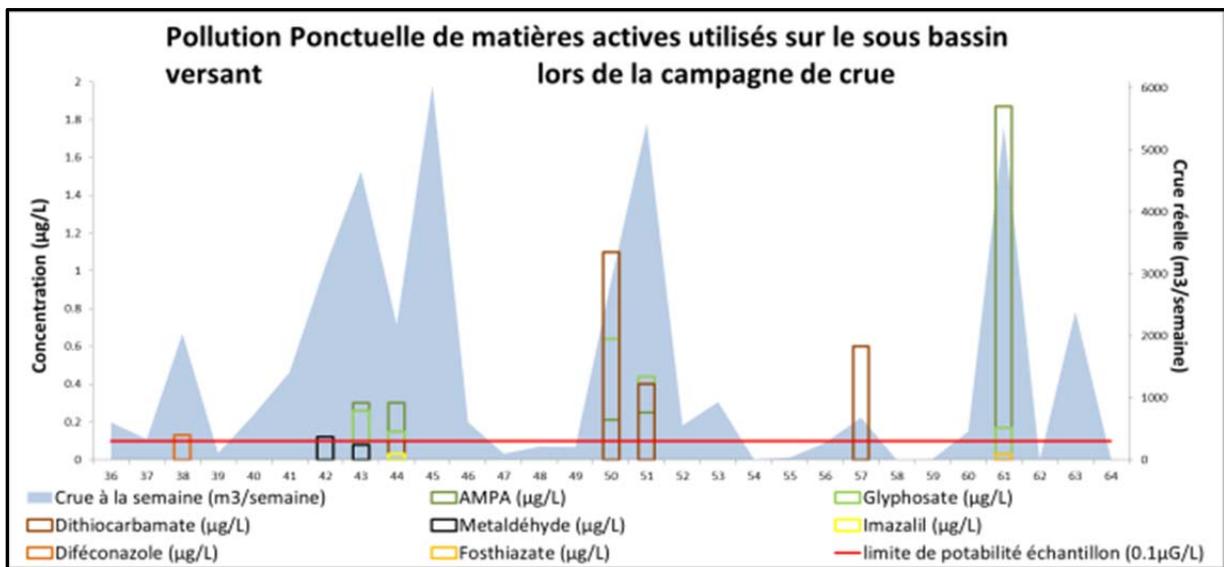
métolachlore et du diuron n'est pas chronique pour les crues et la limite de potabilité n'est pas atteinte pour la majorité de ces molécules (Figure 12). Les pics de concentration de ces 3 molécules correspondent aux pics de crue. Cependant, il n'y a pas de corrélation entre le volume des crues et l'augmentation des concentrations de pesticides dans les eaux. Les molécules apparaissent après les périodes de faible ruissellement, lors des premières crues. Une exception pour le métolachlore, molécule plus soluble et dont le transfert est plus important après un cumul de crues. La concentration du métolachlore dépasse la NQE, lors de la plus forte crue de la campagne et après une succession de plusieurs crues.

Lors de forts ruissellements, la concentration dans l'eau de rivière en diuron et en  $\beta$ -HCH (figure 17) n'augmente pas. Il n'y a pas de différence significative avec les valeurs hebdomadaires moyennes, leur présence dans les eaux à l'exutoire est donc essentiellement due à l'écoulement souterrain. Pour le métolachlore, des pics de pollution ont lieu lors d'épisodes de fort ruissellement, cette matière active étant plus soluble, elle est transférée majoritairement sous forme dissoute vers les cours d'eau en crue (exemple des crues de 3000 m<sup>3</sup>/semaine et de 6000 m<sup>3</sup>/semaine), mais de manière épisodique, faisant référence à sa disponibilité dans le sol (remobilisation de la molécule suite à un travail du sol) ou alors à un usage non autorisé sur les parcelles du bassin versant (car une seule contamination au-delà de la NQE est observée après une forte crue de plus de 5000 m<sup>3</sup>/semaine sur toute la campagne de crue). Il existe une différence de concentration entre les 2 campagnes pour le métolachlore (p-value<0.05). En période de crue et lors de fortes pluies, la concentration dans les crues est moindre car la matière active est fortement diluée, avec une contribution des nappes qui reste majoritaire, par rapport au ruissellement.

L'absence de détection des autres molécules d'usage interdit lors des crues, peut être expliquée par les caractéristiques des molécules qui transitent vers les cours d'eau prioritairement par infiltration (transport via les écoulements souterrains). De plus, leur niveau de détection était déjà faible lors de la première campagne (exemple du bitertanol, du paraquat et du fipronil, Figure 10).

### 6.3 Molécules dont l'usage est autorisé :

La figure 13 présente les concentrations dans les échantillons de crues des matières actives dont les applications sont autorisées sur le bassin versant.



**Figure 13** : Concentrations par des matières actives autorisées dans les prélèvements de crues (en bleu), à l'exutoire du bassin versant de la rivière Ravine. En rouge, la limite de potabilité.

Deux molécules montrent des concentrations significativement différentes entre les crues et le suivi hebdomadaire (Tableau 1) : le **glyphosate** ( $0.33\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et l'**AMPA** ( $0.69\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), son principal métabolite. Le **glyphosate** est un herbicide dont les concentrations dépassent les normes de qualité environnementales, qui correspondent également à la limite de quantification. Aussi, ces deux molécules sont plus fréquemment détectées en crues qu'en échantillon hebdomadaire. Dans la période analysée, à chaque échantillon hebdomadaire positif correspond une crue positive. Cela indique que les épisodes de crues engendrent des transferts rapides de ces molécules vers l'exutoire. Etant donné la fixation importante du **glyphosate** sur le sol ( $K_{oc} = 21699 \text{ L/kg}$ ), on peut assez aisément supposer un transfert très majoritaire par ruissellement de surface. Ce dernier étant dilué dans les échantillons hebdomadaires intégratifs par les écoulements hors crues de la semaine. Pour ces deux molécules, l'échantillonnage hebdomadaire tamponne les niveaux des concentrations plus élevées qui peuvent être atteintes en crues.

Le glyphosate est la matière active la plus utilisée sur le sous bassin versant car cet herbicide est homologué sur toutes les cultures. Son application est généralisée et régulière, on estime que les exploitants l'applique entre 3 à 6 fois par an sur chacune de leurs parcelles. En dépit de sa faible demi-vie, cette molécule et son métabolite sont retrouvés dans la rivière. Dans ce cas, ce sont bien les applications généralisées et régulières qui entraînent une quantité importante de cette molécule sur les parcelles, molécule qui peut être exportée par ruissellement vers la rivière.

Le **difénoconazole** et le **fosthiazate** ont tous les deux été détectés une fois lors d'épisode de crue, sans l'être sur l'échantillon hebdomadaire intégratif. Si le **difénoconazole** semble présenter le même type de comportement que le **glyphosate**, il nous est impossible de nous prononcer sur le **fosthiazate** étant donné que sa quantification n'a eu lieu qu'une seule fois dans les crues à une très faible concentration ( $0.03\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Le **métaldéhyde** est présent à l'exutoire, avec une concentration proche de 0.1 µg/L. Le **métaldéhyde** présente un comportement particulier. En effet, lorsqu'il est quantifié dans les crues (semaines 42, 43), il ne l'est pas dans l'échantillon hebdomadaire tandis qu'il l'est dans un échantillon hebdomadaire mais pas dans la crue (semaine 45). L'analyse de l'hydrogramme (fig. 6) permet de proposer une explication pour ce phénomène. Nous pensons que les épisodes de crues ont généré des pics très fugaces de métaldéhyde dans la rivière. Lors de ces épisodes, une partie du pesticide a également été infiltrée, et emprunté les voies de transfert souterrain puis a réintégré la rivière à des concentrations diluées deux semaines plus tard (effet tampon de la nappe). Notre hypothèse est appuyée par le fait que cette période correspond à un pic du débit de base (baseflow) (fig. 6 & 7), qui, durant la période, ne présente pas de pollution en métaldéhyde. Cette molécule est intéressante car elle illustre bien les deux voies de transferts qui apparaissent, une dont le transfert est rapide vers la rivière, l'autre dont le transfert est retardé avec un effet tampon de la nappe.

A noter la détection de l'**imazalil**, un fongicide post-récolte, sur un échantillon, alors qu'il n'est pas détecté lors de la campagne de suivi hebdomadaire.

Les **dithiocarbamates** ne présentent pas des concentrations significativement différentes en crues et en échantillons hebdomadaires. Néanmoins, deux éléments sont remarquables pour la pollution liée à cette molécule. Le premier est sa détection régulière dans les échantillons hebdomadaires intégratifs même en absence de crue la même semaine. Ce comportement indique une contribution des aquifères à la pollution à l'exutoire. La seconde est, qu'en dépit de sa présence dans les analyses hebdomadaires intégratives, sa présence n'est pas systématique dans les crues. Ainsi, la crue peut être à l'origine de deux types de comportements : i) le premier événement ruisselant génère une augmentation de la concentration si une application récente a eu lieu ; ii) ce même épisode pluvieux entraîne aussi l'infiltration du pesticide vers les aquifères générant ensuite une pollution de l'exutoire hors période de crue. Les épisodes pluvieux suivants diluent la pollution, diminuant ainsi les concentrations par rapport aux échantillons hebdomadaires intégratifs voire rendant ces molécules indétectables à l'échelle hebdomadaire dans le cas de crues consécutives.

## 7. Synthèse et perspectives pour les analyses de la contamination de l'eau de la rivière Ravine lors des crues

Les analyses comparées des concentrations de pesticides dans les eaux de crues et dans les échantillons hebdomadaires intégratifs suggèrent différentes conclusions et hypothèses :

- Lors des épisodes pluvieux, certaines crues (généralement des crues de moyenne amplitude) génèrent d'importants pics de concentrations dans l'eau de la rivière de manière ponctuelle. Ces pics peuvent être liés au premier pic de ruissellement après une période sans pluie, transportant la quasi-totalité des molécules remobilisées par des travaux du sol durant cette période « sèche » de manière rapide vers l'exutoire (glyphosate, AMPA, difénoconazole, métaldéhyde, dithiocarbamates, chlordécone, métolachlore).
- Dans certains cas, des concentrations non négligeables de pesticides existent hors période de crues (Chlordécone, métolachlore, diuron, métaldéhyde, AMPA, dithiocarbamates). Ceci atteste d'une forte contribution des aquifères à la contamination du cours d'eau. Ce

phénomène est vérifié par une dilution de ces concentrations observées lors de fortes crues et en absence d'application de pesticides.

- Ces deux points montrent que les concentrations de crues sont maximales durant les premières pluies après les applications de pesticides ou un remaniement du sol (labour) remobilisant des pesticides vers l'horizon de surface du profil de sol. Cependant l'évènement entraîne aussi la lixiviation de ces pesticides, dont certains contaminent les aquifères à des concentrations proches de celles observées lors des crues. Cette hypothèse est confirmée par l'observation de dilution des concentrations de pesticides par les crues lorsque l'on s'éloigne dans le temps des pratiques d'application ou de travaux du sol sur des parcelles contaminées.
- Les analyses moyennes hebdomadaires de la première campagne tamponnent les premiers pics de concentrations dans la majorité des cas. En effet, la dilution des concentrations des pesticides est plus importante lors du suivi hebdomadaire. Nous pouvons donc conclure que le suivi hebdomadaire intégratif ne rend pas compte des niveaux de concentrations qui peuvent être atteints de manière fugace lors des crues qui se produisent juste après une application de pesticides ou un remaniement du sol.
- Certaines crues présentent de très importantes concentrations de pesticides. Pour étayer nos conclusions nous avons fait l'hypothèse que ces concentrations correspondent au transfert par ruissellement de surface de pesticides situés à la surface du sol (chlordécone sur sol remanié), ou sur les plantes juste après application (métolachlore, métaldéhyde, glyphosate et dithiocarbamates).
- Les molécules interdites et stockées dans le sol, sont transportées vers les eaux de rivière essentiellement par la voie des écoulements souterrains (chlordécone, diuron,  $\beta$  HCH et métolachlore). La contribution du ruissellement peut néanmoins être significative dans le cas de travaux du sol sur des parcelles polluées.
- L'AMPA n'est pas encore très fréquemment détecté hors période de crue. En raison de l'importance de l'utilisation du glyphosate et de l'analyse comparée du comportement de la molécule, nous pensons que sur le moyen terme un risque de pollution des aquifères existe. Cela pourrait se traduire par une contamination des aquifères générant des pollutions quasi permanentes de l'exutoire, difficilement maîtrisables et telles que celles observées pour les dithiocarbamates ou la chlordécone mais sur un pas de temps plus long.

Les épisodes pluvieux entraînent des particules de sol dans les crues. Dans les analyses présentées, les résidus de pesticides n'ont pas été mesurés sur la fraction de matière en suspension ni la fraction de colloïdes. Ce type de mesure permettrait de mieux évaluer les hypothèses de transfert de pesticides élaborées lors de l'analyse des résultats issus des épisodes de crues. En effet, pour certains pesticides (fort Koc), la littérature s'accorde en indiquant un mode de transfert préférentiel par les matières en suspension.

## 8. Conclusion

La rivière Capot représente un enjeu majeur en ce qui concerne la qualité de ses eaux, dédiées à la consommation des Martiniquais. Sur le sous bassin versant de la rivière Ravine, l'agriculture est la principale voie de contamination des eaux par les pesticides. Le premier volet de cette étude a fait l'objet d'un précédent rapport publié en Mars 2013 : « 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. Le deuxième volet traité dans ce rapport concerne les pollutions observées lors des épisodes de crue et les hypothèses de transfert des molécules selon leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier la contribution du ruissellement à la pollution des eaux de rivière.

Lors de la période d'échantillonnage, entre juillet 2012 et juillet 2013, 17 crues ont été enregistrées et 12 crues ont pu être analysées. Les prélèvements de crue ont mis en évidence des pollutions ponctuelles complémentaires à celles du suivi hebdomadaire, pour certaines molécules qui n'ont pas été détectées sur les analyses appariées de la première campagne (fosthiazate, difenoconazole, imazalil). Nous avons également montré qu'en période de crue, les eaux de rivière peuvent être polluées par les pesticides au-delà du seuil de potabilité (concentrations > 0,5 µg/L pour la somme des molécules).

## 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](http://www.martinique.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/FICHE_6_cle0a4db3.pdf).
- Anonyme, Archive de documentation de la FAO, Département de l'agriculture  
<http://www.fao.org/docrep/005/x2570f/x2570f08.htm>.
- Anonyme, 2010, Conseil Général, [http://www.infeau.cg972.fr/IMG/PDF/Capot\\_Expo\\_2011-10-07.pdf](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.
- Carles C., Jannoyer M., Mottes C., 2013, 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, CIRAD, 54p.
- Guene M., 2013, Influence des facteurs agronomiques et climatiques sur le transfert des pesticides vers l'exutoire d'un sous bassin versant de la Martinique, Mémoire d'Ingénieur de l'école supérieurs d'agriculture d'Angers, Etude réalisée au Pôle de Recherche Agro environnemental de la Martinique, CIRAD, 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.
- 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.
- Mottes C., Lesueur-Jannoyer M., Bail M., Malézieux E., 2014, Pesticide transfer models in crop and watershed systems: a review, Agronomy for Sustainable Development, 34:229-250. DOI : 10.1007/s13593-013-0176-3.
- Mottes C., Lesueur-Jannoyer M., Carles C., Charlier J.B., Guéné M., Le Bail M., Malézieux E., 2013, Success in hydrological and pollutant transfers modeling in a tropical volcanic catchment with the WATPPASS model, 11p.
- Nivet A.C., Arimone A., Gresser J., Edmond S., Marie P., Pinte K., Rocle N., De La Foye F.X., Devault D., 2007-2009, Caractérisation du transport solide en ravine et cours d'eau permanent, site atelier de la baie du Robert, Unité de recherche « agriculture et espace insulaire », Pôle de recherche agro-environnementale de la Martinique (PRAM), Cemagref, 99p.

# *Annexes*



## Annexe2

### 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/<br>PROPLENT/PROXANIL |
| Propiconazole             | Fongicide   | Triazole                 | AGROTECH/ BANANA/TILT 250              |
| Pyriméthanil              | Fongicide   | Anilinopyrimidine        | PAPYRUS/SCALA                          |
| Thiabendazole             | Fongicide   | Benzimidazole            | FUMICOT/PHAGOFUMYL/<br>TECTO/XEDAZOLE  |
| Carbendazime              | Fongicide, Metabolite                                       | Benzimidazole            |  |
| Bénomyl                   | Fongicide, Miticide   | Benzimidazole            |  |
| Imazalil                  | Fongicide, Traitement vétérinaire                           | Imidazole                | FUNGAFLOR/IMAZATOP/NEOZIL              |
| Cuivre                    | Fongicide. Bactericide                                      | composé inorganique      |  |
| Méthyl-<br>isothiocyanate | Fongicide, Nématicide, Insecticide<br>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<br>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/STRATEGIE                        |
| 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<br>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              | STEWARD/TONEL                          |
| Lambda cyhalothrine        | Insecticide  | Pyrethroid              | KARATE                                 |
| Pymétrozine                | Insecticide  | Pyridine                | PLENUM                                 |
| Spinosad                   | Insecticide  | Biopesticide            | SUCCESS 4                              |
| Tebufénozide               | Insecticide  | Diaacylhydrazine        | MIMIC LV                               |
| Thiamethoxam               | Insecticide  | Neonicotinoïd           | CRUISER/TARA                           |
| Acrinathrine               | Insecticide, Acaricide   | Pyrethroid              | ORYTIS/JOKARI                          |
| Chlorpyriphos méthyl       | Insecticide, Acaricide   | Organophosphate         | CRESUS                                 |
| Chlorpyriphos-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    |

# Annexe3

## Hydrogramme de la rivière Ravine

