



This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID: 2524

To cite this document: Taghavi, Lobat and Merlina, Georges and Durbe, Gaël and Probst, Jean-Luc and Probst, Anne and Pinelli, Eric (2009) *Dynamique de transfert des pesticides en périodes de crue sur le bassin versant de la Save (Sud-Ouest de la France)*. In: 31ème congrès du Groupe Français des Pesticides, 13-15 Mai 2009, Toulouse, France. (Unpublished)

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@inp-toulouse.fr

Dynamique de transfert des pesticides en périodes de crue sur le bassin versant de la Save (Sud-Ouest de la France)

TAGHAVI Lobat^{ab}, MERLINA Georges^{ab}, DURBE Gael^{ab}, PROBST Anne^{ab}, PINELLI Eric^{ab}
et PROBST Jean Luc^{ab*}

^aUniversité de Toulouse; INPT, UPS ; Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab) ;
ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan Cedex

^bCNRS; Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab) ;
ENSAT, 31326 Castanet Tolosan Cedex

Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer le rôle des périodes de crue dans l'exportation des pesticides sur un bassin versant agricole de taille moyenne grâce à un suivi à pas de temps réduit des variations de débits et de concentrations des pesticides dans les fractions dissoute et particulaire. Les résultats montrent que les molécules présentent des teneurs supérieures à celles observées par les réseaux institutionnels. Ces teneurs sont en général corrélées positivement aux débits. Certaines molécules montrent des concentrations supérieures à 0,1 µg.L⁻¹, voire même à 1 µg.L⁻¹ pour aclonifen, isopruturon, linuron, métolachlore. Les relations débit-concentration mettent en évidence des hystérésis (teneurs différentes entre la montée et la descente de crue) dextres ou senestres suivant les molécules, dues à des contributions variables des différents écoulements (ruissellements de surface et hypodermique, écoulement de nappe) à l'exportation totale des pesticides par la rivière. Les teneurs en pesticides sont également corrélées aux MES ou au COD suivant les caractéristiques des molécules.

Mots-clés : herbicides, fongicides, crue, COD, MES, hystérésis

1. Introduction

La contamination des rivières par les pesticides est un problème environnemental majeur. Le transfert des pesticides des sols vers les eaux de surface se produit principalement pendant les périodes de crue. En Gascogne, ces périodes sont en général de courte durée mais relativement intenses. Il est important de connaître les variations de concentration en pesticides pendant ces périodes d'une part, pour mieux comprendre les mécanismes de transfert sols-eaux des pesticides et d'autre part, pour obtenir une meilleure estimation des flux exportés à l'exutoire du bassin versant. Les résultats présentés ici concernent 2 épisodes de crue parmi les 4 qui ont été échantillonnés en 2008 (1 crue complexe en avril avec $Q_{\max} = 30 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une succession de crue en mai-juin avec $Q_{\max} = 45 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sur le bassin versant de la Save, affluent rive gauche de la Garonne, à la station de Larra (débit moyen interannuel de 6,3 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les principaux objectifs de cette étude sont de déterminer les variations des concentrations en pesticides dans les différentes fractions (dissoute et particulaire) et de déterminer les relations entre ces variations et les fluctuations de débit. Il s'agit aussi d'évaluer le rôle des principaux facteurs de contrôle, Matières En Suspension (MES) et Carbone Organique Dissous (COD), sur ces variations.

2. Matériel et méthode

Cette étude est réalisée en Gascogne (Sud-Ouest de la France), sur le bassin versant de la Save (1150 km²), un des principaux affluents rive gauche de la Garonne. Ce bassin versant est principalement dédié aux activités agricoles, avec plus de 75 % de terres arables. Dans cette région, les principales

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : jean-luc.probst@ensat.fr

cultures (maïs, blé et tournesol) nécessitent l'utilisation de grandes quantités d'herbicides de pré-émergence.

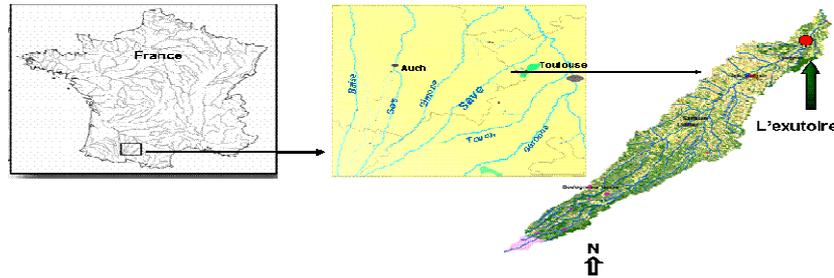


Figure 1. Situation du bassin versant de la Save en Gascogne

Les analyses de pesticides ont porté sur les eaux brutes (non filtrées) et sur les eaux filtrées (filtration sur membrane Millipore de porosité 0,45µm). Les échantillons ont été recueillis dans des bouteilles en verre, transportés au laboratoire rapidement et préservés en chambre froide. Les échantillons d'eau brute ont été conservés par ajout sur le terrain de dichlorométhane. L'extraction a été réalisée dans un ballon à l'aide de dichlorométhane. Une vingtaine de molécules (herbicides et fongicides) ont été analysées sur les échantillons d'eau filtrée et non filtrée par GC-MS (Thermo Finnigan Trace DSQ) en utilisant une technique multi-résidus (Devault et al. 2007). La limite de détection est de 0,01 µg/L⁻¹.

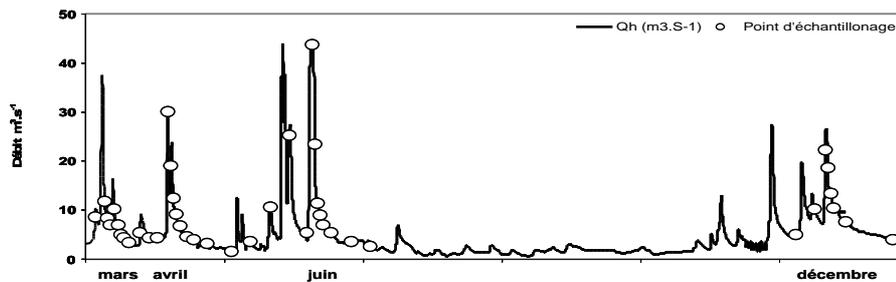


Figure 2. Variations des débits horaires de la Save à Larra au cours de la période d'étude (mars à décembre 2008)

3. Résultats et discussion

3.1 Évolution des concentrations durant les crues d'avril et de juin

Les résultats obtenus au cours des épisodes de crue d'avril et juin 2008 montrent que certaines molécules ont des concentrations supérieures à 0.1µg.L⁻¹ voire même à 1 µg.L⁻¹ pour aclonifen, isopruturon, linuron, métolachlore. Pour illustrer les variations des teneurs en pesticides, nous avons choisi de présenter ici sur la figure 3, à titre d'exemple, les variations de concentrations dans l'eau brute et l'eau filtrée pour une molécule très soluble, le métolachlore (S = 488 mg.L⁻¹ et Kow = 2,9) et pour une molécule peu soluble, l'acлонifen (S = 1,4 mg.L⁻¹ et Kow = 4,37). Les concentrations augmentent lors des forts débits comme l'ont déjà observé Phillips et Bode (2004).

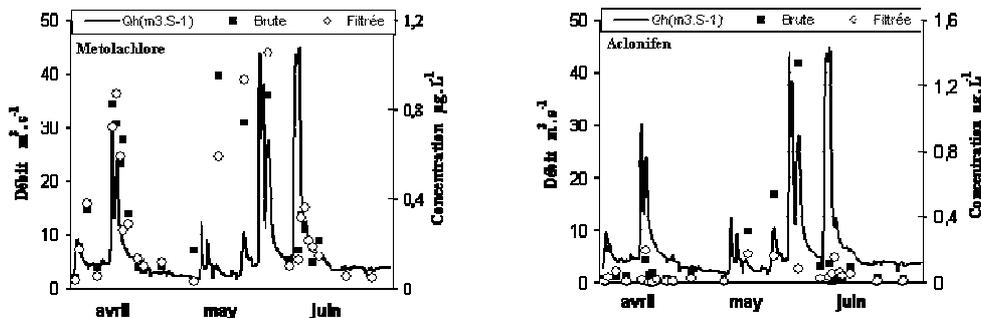


Figure 3. Variations des débits et des teneurs en métolachlore (à gauche) et Aclonifen (à droite) dans l'eau brute (carré noir) et l'eau filtrée (rond blanc) au cours des crues d'avril et de juin 2008 sur la Save à Larra

La différence de concentration entre l'eau brute et l'eau filtrée permet d'estimer la teneur des différentes molécules dans les MES. Cette différence est faible pour les molécules solubles comme le métolachlore et élevée pour les molécules peu solubles comme l'acлонifen. Ainsi, le pourcentage moyen de chaque molécule (métolachlore et acлонifen) dans la fraction particulaire (MES) par rapport à la concentration totale mesurée dans l'eau brute (fractions dissoute et particulaire) varie de 19 % (métolachlore) à 64 % (acлонifen) pour la crue d'avril, et de 16 % (métolachlore) à 47 % (acлонifen) pour la crue de juin.

3.2 Relations débit-concentration

Comme on peut le voir sur les relations entre les concentrations et les débits (figure 4), les teneurs sont plus élevées en descente qu'en montée de crue pour le métolachlore (hystérésis senestre) alors que c'est le contraire (hystérésis dextre) pour l'acлонifen. L'hystérésis senestre observée pour le métolachlore est comparable à celle que l'on peut observer sur les bassins versants agricoles pour les nitrates (Probst, 1985), montrant que les transferts de métolachlore (molécule soluble) sont principalement contrôlés par les écoulements hypodermiques dont la contribution est maximale en descente de crue (ressuyage des sols). A l'inverse, l'hystérésis dextre montre que c'est le ruissellement de surface (dont la contribution est maximale en montée de crue) qui contrôle les transferts d'acлонifen (molécule peu soluble) qui est fortement associé aux MES.

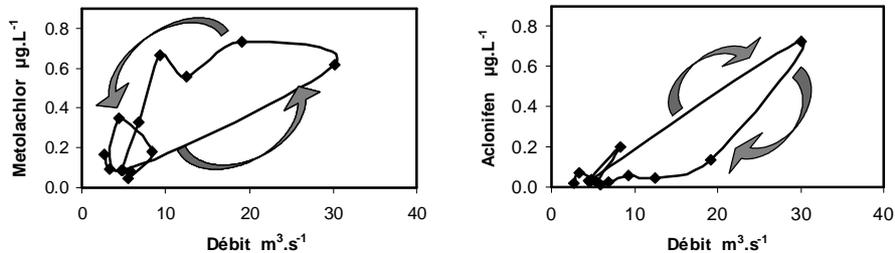


Figure 4. Relations entre les concentrations en métolachlore (à gauche) ou acлонifen (à droite) et les débits au cours de la crue d'avril 2008 sur la Save à Larra. Phénomènes hystérésis entre montée et descente de crue

3.3 Rôle des facteurs de contrôle (COD, MES)

Le transfert des pesticides et leur transport dans les eaux sont également contrôlés par les MES et le COD auxquels ils sont associés par des phénomènes d'adsorption et de complexation (Tanimoto et Hoshika 1997; Gao et al. 1998; Worrall et al. 1999 ; Wu et al. 2004 Taghavi et al. 2008 et 2009).

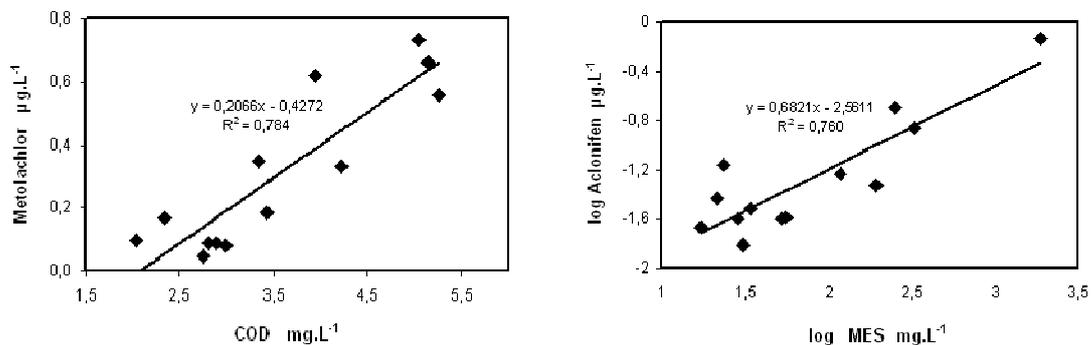


Figure 5. Relations entre les teneurs en métolachlore et en COD (à gauche) et entre les teneurs en acлонifen et MES (à droite) au cours de la crue d'avril 2008 sur la Save à Larra

En fonction des caractéristiques physico-chimiques des molécules (solubilité et coefficients de partage octanol/eau (Kow) et carbone organique/eau (Koc)), on peut observer des relations significatives entre les

teneurs en pesticides et les teneurs en MES ou COD. Ainsi pour la crue d'avril 2008 (figure 5), le métolachlore (très soluble) est corrélé positivement aux teneurs en COD ($R^2 = 0,784$, $p < 0,05$) alors que l'aclonifen (peu soluble) présente une corrélation positive avec les teneurs en MES ($R^2 = 0,760$, $p < 0,05$).

4. Conclusion

Cette étude montre l'importance d'un suivi à pas de temps réduit de l'évolution des teneurs en pesticides dans les différentes fractions (dissoute et particulaire) au cours des périodes de crue pour une meilleure compréhension des processus de transferts des pesticides des sols vers les eaux de surface. Ces suivis permettent d'évaluer le rôle des différents processus (ruissellement de surface/érosion mécanique des sols et ruissellement hypodermique/lessivage des sols) dans l'exportation totale des pesticides par les cours d'eau. Ces suivis permettront aussi d'estimer avec précision les flux des différentes molécules exportés à l'exutoire du bassin versant de la Save comme nous avons pu le faire pour celui d'Auradé (cf Taghavi et al. 2009). Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont les suivants :

- augmentation des teneurs de toutes les molécules au cours de la crue
- relations positives entre teneurs et débits, mettant en évidence des phénomènes d'hystérésis dextre (molécules peu solubles) ou senestre (molécules solubles)
- contribution élevée des fractions particulaires pour les molécules peu solubles, montrant que le dosage de ces molécules uniquement dans l'eau filtrée sous-estime largement les teneurs totales
- contrôle des teneurs des molécules solubles par COD et des molécules peu solubles par MES

Références

- Devault, D., Merlina, G., Lim, P., Probst, J.L., Pinelli, E. 2007. Multi-residues analysis of pre-emergence herbicides in fluvial sediments: application to the mid-Garonne River. *Environmental Monitoring* 9: 1009-1017.
- Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A. 1998. Sorption of pesticide in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany): I. Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Research* 32: 1662-1672.
- Phillips, P.J., Bode, R.W. 2004. Pesticides in surface water runoff in south – eastern new YourState, USA: seasonal and stormflow effects on concentrations. *pest management science* 60: 531-543.
- Probst, J.L. 1985. Nitrogen and phosphorus exportation in the Garonne basin (France). *Hydrology* 76: 281-305.
- Taghavi, L., Marchand, A.L., Merlina, G., Durbe, G., Probst, A. and J.L Probst. 2008. Pesticide transfers in a small agricultural catchment (Auradé, south west of France) during flood flows: partitioning into dissolved and particulate fractions. *Proc. 5th European Conf. Pesticides and related organic micropollutants in the environment*, Marseille, France, 439-444.
- Taghavi, L., Probst, J.L., Merlina, G., Marchand, A.L., Durbe, G. and A Probst. 2008. Flood event impact on pesticide transfer in a small agricultural catchment, *Environ. Anal. Chemistry* sous presse.
- Tanimoto, T., Hoshika, A. 1997. Transport of Total Suspended Matter, Particulate Organic Carbon, Organic Nitrogen and Phosphorus in the Inner Part of Osaka Bay *Oceanography* 53: 365-371.
- Worrall, F., Parker, A., Rae, J.E. 1999. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *Environmental Quality* 28: 595-604.
- Wu, Q., Riise, G., Lundekvam, H. 2004. Mulder, J., Haugen, L.E., *Environmental Geochemistry and Health* 26: 295.

Remerciements

Cette étude a été initiée et financée en partie par le CPER Midi-Pyrénées et le FEDER dans le cadre du programme IMAQUE (IMpact des Activités agricoles sur QUalité des Eaux, des sols, des sédiments et des milieux aquatiques) et du Groupement ECOBAG. Nous remercions l'Association des Agriculteurs d'Auradé (AAA), GPN-TOTAL et le CESBIO (CNRS-Université Toulouse III-CNES) pour leur collaboration. Lobat Taghavi bénéficie d'une bourse de la Compagnie Karoon Khozestan (Iran).