

Rétention des produits phytosanitaires dans les fossés de connexion parcelle-cours d'eau

Retention of pesticides by farm ditches

C. MARGOUM*, V. GOUY, B. LAILLET, G. DRAMAIS

Reçu le 8 janvier 2001, accepté le 11 juillet 2003**.

SUMMARY

The use of pesticide may lead to the contamination of surface and groundwaters. Agricultural nonpoint source pollution originates from land areas which intermittently contribute to the compound transfer to water. Several studies report on the occurrence of pesticides in surface water resources, with concentrations over the limit set by the 80/778 EEC directive for drinking water (0.1 µg/L for each substance and 0.5 µg/L for all pesticides). Numerous herbicides of different chemical families are detected in surface waters, especially triazines and ureas. Their concentrations vary with time and space partly in relation with application patterns and pluviometry. Maximum concentrations are linked to runoff, originating from agricultural fields and primarily occur right after the application periods.

Many methods and levels of actions can be used to reduce water pollution. First, better agricultural practices can be set up, such as choosing the best dose and application period, controlling toxic substance impacts, combining with non-chemical practices. However, pesticide losses from fields can't be totally cancelled because of the complexity of the involved parameters (agricultural practices, climatic conditions, soil physical, chemical and biological properties...). In fact drift during application, runoff or drainage systems may still occur and have an effect on water quality. It may be then pertinent to evaluate to which extent the non treated areas between the fields and the surface water bodies can dissipate pesticide concentrations before they reach them. Pesticides leaving a plot in surface runoff may pass through various landscape components before reaching rivers; including another field, a ditch, a small brook, a vegetative buffer zone. Besides, pesticide leaving the plot through drainage straightly moves agricultural ditches or streams. However, the contribution of each of these elements in pesticide dissipation is not well known, except for buffer zones (grassed or forest strips) (PATTY (1997). Cemagref (a French research institute), CEH Wallingford and ITCF (Institut Technique des Cereales et des Fourrages) attempt to extend their study to the other elements as agricultural ditches.

Cemagref, Unité de Recherche Qualité des Eaux et Prévention des Pollutions, 3, bis Quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09, France, tél. : 33 (0) 4 72 20 87 11, fax : 33 (0) 4 78 47 78 75.

* Correspondance. E-mail : christelle.margoum@cemagref.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 juin 2004.

This paper deals with the role of farm ditches and small streams in the transport and retention of pesticides from fields to the main river network. Their presence seems to play a significant role in the transfer of nonpoint source pollution (especially in the West of France). Indeed they can either accelerate pesticide transport or reduce it, according to their characteristics (length, flow, bottom sediment or soil characteristics, plants and organic matter contents, etc.). Since 1998, Cemagref has been investigating the retention of pesticides by several natural ditches with varied flows and substratum. A water solution containing three herbicides with different physico chemical properties (diflufenican, diuron and isoproturon) and potassium chloride, a tracer, is introduced with a pump in each ditch for about five minutes with a constant concentration. Water samples are collected in the ditches every two or five minutes at two distances from the injection point. The samples are stored in amber polyethylene terephthalate bottles and frozen. Laboratory analysis is performed by liquid-liquid extraction with dichloromethane and then liquid or gas chromatography depending on the compounds.

The analysis of the water samples highlights a reduction of the maximum concentration and of the accumulative mass of each pesticide with distance compared to the tracer. Indeed, even if all the chloride ions used as tracers are not recovered at each sampling point (due to infiltration or lateral losses), we notice more significant losses for all the studied herbicides. The reduction can reach 70% of the applied mass for diflufenican compared to the tracer. The retention of pesticides is also linked to their own physical and chemical properties. Thus, diflufenican, which has the highest sorption coefficient value, K_{oc}, is also the most retained pesticide, whereas the total injected mass of isoproturon is recovered in most cases. Diuron has an intermediate behaviour.

In brief, this field experiment proves that the surface and time of contact between pollutants and substratum are likely to play a major role in pesticide retention. An estimated adsorption capacity of each ditch has been assessed, which is based on laboratory sorption experiments on different natural substratum. Despite the few data, a relationship between diflufenican retention in ditches and the estimated adsorption capacity of each ditch has been underscored.

This study also highlighted major limits of field experiments. For example, accurate flow measurements are really difficult to carry out with simple methods for low values. The conventional techniques can't be used with small water height or in ditch where the bottom is filled with plants or grass. Chloride ion was chosen in this study because it is easy to analyze, but the results showed an initial presence of chloride ion in the natural ditch water which incites to replace it by another tracer such as bromide which is not found in the environment in future field experiments.

For all these reasons, some pilot experiments with a physical model (an artificial ditch of 8 m long and 0.4 m wide) are now designed. This equipment allows to adjust and control hydrodynamic parameters such as water flow, water height, and the nature and structure of the substratum. Then, it is possible to quantify both the role played by the substratum, mainly the organic matter content, and the role of the contact time. These parameters could then be taken into account in order to optimize further experiments on adsorption. The primary tests without substratum already give references for hydrodynamic measurements, as the stability of the water flow and the homogeneity of the initial solution concentration.

Key-words : *herbicides, diflufenican, isoproturon, diuron, ditch, retention, substratum.*

RÉSUMÉ

Pour lutter contre les pollutions diffuses en milieu rural, de nombreux programmes d'action se mettent en place. Le développement de recherches sur les connexions parcelle – cours d'eau devrait permettre de mieux comprendre le transfert et la dissipation des polluants dans ce milieu. En particulier, les fossés, structures relativement fréquentes dans les territoires cultivés, peuvent, a priori, avoir une fonction de court-circuit et donc faciliter le transfert des produits phytosanitaires, ou au contraire constituer des éléments de pondération de la pollution. Afin d'éclaircir ce point, une première série d'expérimentations a été menée par le Cemagref (Institut français de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement) dans des fossés de drainage agricole. Une solution aqueuse contenant trois herbicides aux caractéristiques physico-chimiques différentes (isoproturon, diuron et diflufenicanil), et un traceur (chlorures) a été injectée pendant quelques minutes dans quatre fossés. Des échantillons d'eau ont été prélevés à pas de temps fins à deux emplacements en aval du point d'injection. Après dosage par chromatographie au laboratoire, les résultats indiquent une diminution du flux et de la concentration maximale du pic de polluants comparativement à un traceur. En outre, la variation observée est corrélée aux propriétés physico-chimiques des produits, en particulier au coefficient de partage Koc. L'étude présentée montre que la surface de contact (liée à la nature du substrat) et le temps de contact (dépendant essentiellement des conditions d'écoulement) entre les polluants et le substrat sont les paramètres qui influent majoritairement sur la dissipation des produits phytosanitaires.

Mots clés : herbicides, diflufenicanil, isoproturon, diuron, fossé, rétention, substrats.

1 – INTRODUCTION

L'intensification de l'agriculture a engendré, dès la fin de la deuxième guerre mondiale, une utilisation croissante des fertilisants et des produits phytosanitaires, dans le but d'améliorer les rendements et de limiter la prolifération des parasites et des espèces concurrentes (mauvaises herbes, insectes, rongeurs, champignons, acariens, ...). L'application de ces produits peut entraîner la contamination des eaux de surface et des aquifères. Ce type de pollution peut avoir une origine directe lors de rejets accidentels, ou diffuse, par ruissellement des produits épandus sur les cultures, par écoulement des eaux de drainage ou par infiltration dans le cas des eaux souterraines. De nombreuses études (GARMOUMA *et al.* (1997) ; GILLET *et al.* (1984) ; IFEN (1997) ; KREUGER (1998) ; LOUCHARD *et al.* (2001)) soulignent en effet la présence de produits indésirables dans les eaux à des teneurs supérieures aux normes en vigueur : la directive européenne n° 80/778 fixe la concentration maximale admissible dans les eaux potables à 0,1 µg/L par substance individualisée et à 0,5 µg/L pour la somme des produits phytosanitaires. L'IFEN (1997) a réalisé un bilan de la contamination des eaux souterraines et superficielles par les produits phytosanitaires sur l'ensemble du territoire français. Dans ces dernières, il est fréquemment relevé des teneurs non négligeables en herbicides (triazines, urées substituées). Le transfert diffus de polluants agricoles, très dépendant du régime des pluies, est

fortement événementiel. De nombreuses observations confirment que les plus fortes concentrations dans les eaux de surface sont observées à la suite de pluies conséquentes (en durée et intensité), survenant peu après la période de traitement (GARMOUMA *et al.* (1997) ; GOUY *et al.* (1997) ; GRIL *et al.* (1992) ; VOLTZ *et al.* (1997)). La contamination des eaux provenant de bassins viticoles a été mise en évidence par différents auteurs (LENNARTZ *et al.* (1997) ; LOU-CHARD *et al.* (2001) ; MUNOZ (1992)). Sur un bassin versant viticole méditerranéen, LENNARTZ *et al.* (1997) ont mesuré des concentrations maximales en simazine et en diuron dépassant respectivement 40 µg/L et 200 µg/L !

Pour lutter contre les pollutions diffuses en milieu rural, de nombreux programmes d'action se mettent en place. Ils portent essentiellement sur l'amélioration des pratiques culturales, telles que la limitation des doses appliquées ou le travail du sol. Certains s'appuient aussi sur l'aménagement du territoire, par l'implantation de zones tampon (PATTY (1997)), ou le raisonnement de l'emplacement et de l'entretien des haies et des fossés. Il est toutefois nécessaire de réaliser un diagnostic préalable de la situation en identifiant l'origine et les voies de circulation des polluants. Ceci est indispensable pour, d'une part, localiser les zones à risque et d'autre part, repérer les aménagements possibles et optimiser leur mise en œuvre.

Le développement des recherches sur les connexions parcelle-cours d'eau permet de mieux comprendre et d'évaluer, au niveau d'un bassin de production agricole, les potentialités de transfert et de dissipation des produits dans les voies de circulation. Les fossés peuvent a priori avoir une fonction de courts-circuits (fonction hydraulique d'évacuation de l'eau) (NEDELEC *et al.* (1998)), ou au contraire constituer des éléments de pondération de la pollution. En effet, on peut considérer que, dans des conditions à identifier et optimiser, les constituants (sédiments, végétation) peuvent favoriser la rétention des polluants organiques, leur dégradation éventuelle, et ainsi limiter la contamination des ressources en eau.

Quelques études ont été menées aux États-Unis (SEBETTICH *et al.* (1984) ; TRISKA *et al.* (1989)) afin d'évaluer le rôle des fossés dans la rétention des nitrates et des phosphates. Ces études ont démontré la contribution positive des fossés dans la rétention des nutriments. Un programme de recherche finlandais a porté sur l'influence du curage des fossés sur différents paramètres physico-chimiques de l'eau. MANNINEN (1998) a observé une forte élévation du taux de matières en suspension juste après le curage, ainsi qu'une augmentation de la teneur en fer, cuivre et nutriments. Ceci conforte l'idée que le mode d'entretien des fossés peut également être un facteur déterminant dans le transfert des produits. WILLIAMS *et al.* (1999) ont étudié l'évolution des concentrations en propyzamide dans un fossé naturel. Des prélèvements d'eau effectués tout au long du fossé montrent une diminution notable de la concentration en herbicide, jusqu'à 50 % juste après l'application et sur une distance de 400 m.

L'étude entreprise depuis 1998 par le Cemagref a pour but de définir le rôle des fossés agricoles, et plus particulièrement de la nature des substrats présents dans ceux-ci et des conditions dynamiques, dans le transfert et la dissipation des produits phytosanitaires. Des expérimentations préliminaires réalisées en conditions naturelles d'écoulement ont donné des résultats encourageants sur la fonction épuratoire d'un fossé très végétalisé vis-à-vis de

molécules herbicides aux caractéristiques physico-chimiques différentes (CHARNAY (1998) ; GARON-BOUCHER (1998)). Les travaux complémentaires de 1999 présentés dans cet article ont permis de confirmer et d'élargir ces expérimentations à d'autres types de fossés (débit et encombrement différents).

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Sites expérimentaux et choix des produits

Les expérimentations de terrain se sont déroulées sur le site de La Jaillièrre (Ouest de la France). Cette station expérimentale, créée en 1979 par l'Institut Technique des Céréales et des Fourrages (ITCF), est située en Loire-Atlantique, à 38 km à l'ouest d'Angers. Les sols sont essentiellement constitués de limons superficiels développés sur des schistes. Les conditions climatiques sont sous influence océanique. La pluviométrie moyenne annuelle (1982-95) est d'environ 730 mm, le climat est caractérisé par un hiver et un printemps humides, ainsi qu'un été sec. Ce site comprend un réseau dense de fossés le long des parcelles cultivées en céréales (blé, maïs, orge) et des voies de circulation ; ceci est en partie dû à la forte proportion de parcelles drainées. Les quatre fossés de l'étude présentent une gamme étendue de débits (de 0,5 L/s pour ERINE jusqu'à environ 40 L/s pour CHARME) et une végétation hétérogène tant du point de vue densité que nature (végétaux vivants ou feuilles mortes). De plus, ces fossés sont choisis de manière à ce qu'ils ne collectent pas directement d'eaux de drainage sur la portion étudiée. Deux campagnes de mesures ont été menées en hiver et en été pour estimer le rôle des végétaux. Toutefois, il s'avère que la végétation de cette région n'est pas significativement différente entre les saisons étudiées. Les principales caractéristiques des fossés étudiés sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 Principales caractéristiques des fossés étudiés.

Table 1 Main characteristics of natural ditches.

FOSSE (saison)	Encombrement : matières minérales et organiques	Débits moyen et extrêmes ⁽¹⁾	Vitesse (m/s)	Pente (%)	Largeur (cm)	Hauteur d'eau ⁽¹⁻²⁾ (cm)
CHARM (hiver)	Très peu herbacé Sédiments grossiers (sable)	44 (de 42 à 45)	1,5	1	70 à 130	12 à 35
CORAUX (hiver)	Alternance végétation et sédiments fins (limons)	2,5 (de 2 à 4,6)	0,1	3 à 4	30 à 65	3 à 10
ERINE (hiver)	Végétaux Sédiments grossiers	1 (0,5 à 1,4)	0,03	2	30 à 50	4 à 6
FROUST (été)	Végétaux Feuilles mortes sur 250 à 300 m	10 (4 à 16)	0,1	< 0,5	130 à 260	20 à 35

(1) mesurés lors des campagnes.

(2) la hauteur d'eau est mesurée au centre et correspond au plus profond.

Les produits étudiés sont tous des herbicides : Isoproturon (IPU), Diflufénicanil (DFF) et Diuron (DIU) (figure 1). IPU et DFF sont appliqués en hiver sur les cultures de blé du site de la Jaillière. Nous avons toutefois veillé à ce que les fossés étudiés ne reçoivent pas les eaux de ruissellement et de drainage provenant des parcelles traitées avec ces produits. La teneur en produits est par ailleurs contrôlée avant chaque expérimentation par le prélèvement d'un échantillon « blanc eau ». Bien que n'étant pas utilisé sur le site, le diuron est ajouté aux expérimentations car il présente des caractéristiques physico-chimiques intermédiaires, en terme de solubilité et de capacité d'adsorption. Ces propriétés physico-chimiques distinctes, laissent supposer des comportements différents dans l'environnement (tableau 2).

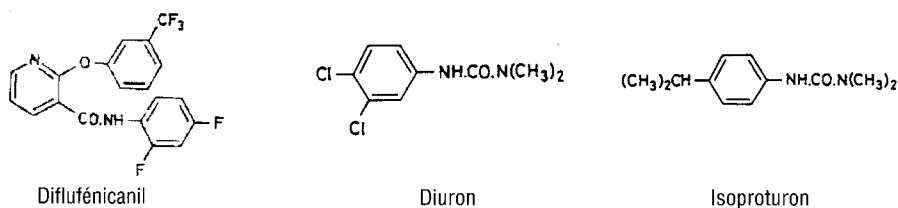


Figure 1 Herbicides étudiés.
Studied herbicides.

Tableau 2 Caractéristiques physico-chimiques des herbicides (DABENE (1995) ; TOMLIN (1997)).

Table 2 *Herbicide physico-chemical properties.*

Caractéristiques	Diflufénicanil (DFF)	Diuron (DIU)	Isoproturon (IPU)
Nomenclature IUPAC	2',4'-difluoro-2-(α , α -trifluoro-m-tolyloxy) nicotinanilide	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-diméthylurée	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée
Famille chimique	Phénoxy nicotinanilide	Urée substituée	Urée substituée
Solubilité dans l'eau (mg/L)	0,05 (à 25 °C)	36,4 (à 25 °C)	65 (à 22 °C)
log Kow	4,9	2,85 (à 25 °C)	2,5 (à 20 °C)
Koc (mL/g)	1990	480	120
Demi-vie au champ : DT ₅₀ (jours)	105 - 210	90 - 180	6 - 28
Écotoxicité : LC ₅₀ truite arc-en-ciel (96 h) (mg/L)	56 à 100	5,6	37
Mode d'action	Herbicide sélectif de contact	Herbicide systémique xylémien	Herbicide systémique xylémien

2.2 Protocole expérimental

Pour chaque expérimentation, une solution aqueuse contenant les trois herbicides et un traceur est injectée dans le fossé pendant un temps défini. Des prélèvements d'échantillons d'eau sont réalisés à pas de temps fins en aval du point d'injection (au moins deux distances différentes pour chaque fossé).

La solution concentrée en phytosanitaires est obtenue à partir de spécialités commerciales fournies par Aventis CropScience : Séduron L50 à 500 g/L de Diuron, et Zodiac TX à 100 g/L de Diflufenicanil et 500 g/L d'Isoproturon.

Pour chaque fossé, la solution d'injection est préparée par dilution de doses unitaires de solution concentrée et de chlorure de potassium (KCl), dans une cuve contenant le volume approprié d'eau naturelle prélevée sur le site. Cette solution est dosée ultérieurement au laboratoire pour déterminer la concentration réelle de chaque produit ; le dosage étant effectué en double pour vérifier l'homogénéité de la solution (prélèvement en début et en fin d'injection). Les concentrations injectées sont relativement élevées de manière à facilement détecter la présence de produits à des distances importantes (dilution progressive par l'eau du fossé et dispersion du flot de polluants) (tableau 3). Le volume injecté dans chaque fossé dépend du débit de celui-ci. Pour CHARME, le rapport entre les débits est nettement inférieur aux autres, car le matériel de pompage utilisé pour la solution d'injection ne nous permet pas d'obtenir des débits importants et stables. Les ions chlorures sont utilisés comme traceur. En effet, ceux-ci ne s'adsorbent pas sur les matrices environnementales, toute perte doit être due à un écoulement latéral ou une infiltration.

Après homogénéisation, la solution contenue dans la cuve est injectée dans le fossé à débit constant, à l'aide d'une pompe, pendant 5 à 10 min. Pour chaque fossé, un conductimètre est placé aux deux points de prélèvements (trois pour FROUST). La mesure de la conductivité permet de repérer l'arrivée du flot d'ions chlorures. Dès que la variation de la conductivité devient significative, des prélèvements d'un litre d'eau sont réalisés dans des flacons ambrés en polyéthylène téréphtalate, et ceci à pas de temps fin et régulier (de 0,5 min pour CHARME à 5 min pour FROUST). Une deuxième série d'échantillons (environ 100 mL) est prélevée parallèlement pour l'analyse des chlorures. Les prélèvements sont ensuite espacés lorsque la conductivité revient à sa valeur initiale.

Tableau 3 Conditions d'injection et de prélèvements dans les fossés.

Table 3 *Experimental conditions for injection and sampling.*

	Charme	Coraux	Érine	Froust
Durée d'injection (min)	8	7	5	5
Débit d'injection (L/s)	0,5	0,5	0,06	0,4
Concentrations dans la cuve (avant injection)				
- DFF (µg/L)	470	170	700	400
- IPU (µg/L)	4 350	3 150	5 000	2 100
- DIU (µg/L)	5 000	3 400	5 300	2 250
- Chlorures (mg/L)	2 000	1 440	1 700	3 800
Débit injection / débit fossé	1/80	1/6	1/10	1/25
Distances de prélèvement (m)	50 et 100	50 et 100	25 et 50	100, 200 et 300

Le débit de chaque fossé est mesuré par différentes techniques. En effet, aucune méthode disponible n'est réellement efficace pour mesurer d'aussi faibles débits en conditions naturelles. Les débits sont donc estimés, suivant les cas, grâce à des méthodes par capacité, par exploration des champs de vitesses, des mesures à l'aide de déversoirs appropriés, des méthodes de dilution avec les traceurs chlorures et colorant Rhodamine WT (CEMAGREF (1990)).

2.3 Méthodes analytiques

Les ions chlorures sont dosés par potentiométrie (précipitation par le nitrate d'argent) selon la norme AFNOR NF ISO 9297 (2000). Les produits phytosanitaires sont analysés selon une méthode développée et validée par PATTY (1997) pour les échantillons d'eau non filtrés. Le taux de matières en suspension est contrôlé et reste inférieur à 10 mg/L. Après extraction liquide-liquide au dichlorométhane, les extraits sont dosés soit par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons pour le DFF, soit par chromatographie en phase liquide avec détecteur ultraviolet / barrettes de diodes pour l'IPU et le DIU. Pour chaque série, un dopage de contrôle est effectué, au niveau de concentration des échantillons analysés (environ 20 µg/L pour le DFF et 100 µg/L pour IPU et DIU). En outre, des blancs réactifs qui consistent à réaliser tout le protocole analytique sans échantillon d'eau sont régulièrement effectués pour évaluer le niveau de contamination de la verrerie et des lots de solvants utilisés. Les rendements d'extraction des méthodes analytiques et les limites de quantification sont regroupés dans le tableau 4. Les résultats présentés par la suite ne sont pas corrigés du rendement.

Tableau 4 Caractéristiques des méthodes d'analyses.

Table 4 Characteristics of the analytical methods.

Produits	Rendement d'extraction (%)	Limites de détection (µg/L)	Limites de quantification (µg/L)
DFF	94 ± 2 % (n = 10)	0,01	0,02
IPU	96 ± 2 % (n = 10)	0,05	0,1
DIU	96 ± 3 % (n = 10)	0,05	0,1

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Capacité des fossés à écrieter les pics de concentration

La figure 2 montre, pour le fossé CORAUX, l'évolution des concentrations en fonction du temps. Quel que soit le fossé, le profil des courbes est identique pour tous les produits, mais varie en fonction de la distance et du débit. Pour une injection en créneau de faible durée, on note que les pics ont une forme plus ou moins gaussienne et s'affinent lorsque le débit diminue. Étant donné le faible temps de transfert, de l'ordre de quelques minutes, aucun retard n'est observé pour les polluants par rapport au pic de traceur.

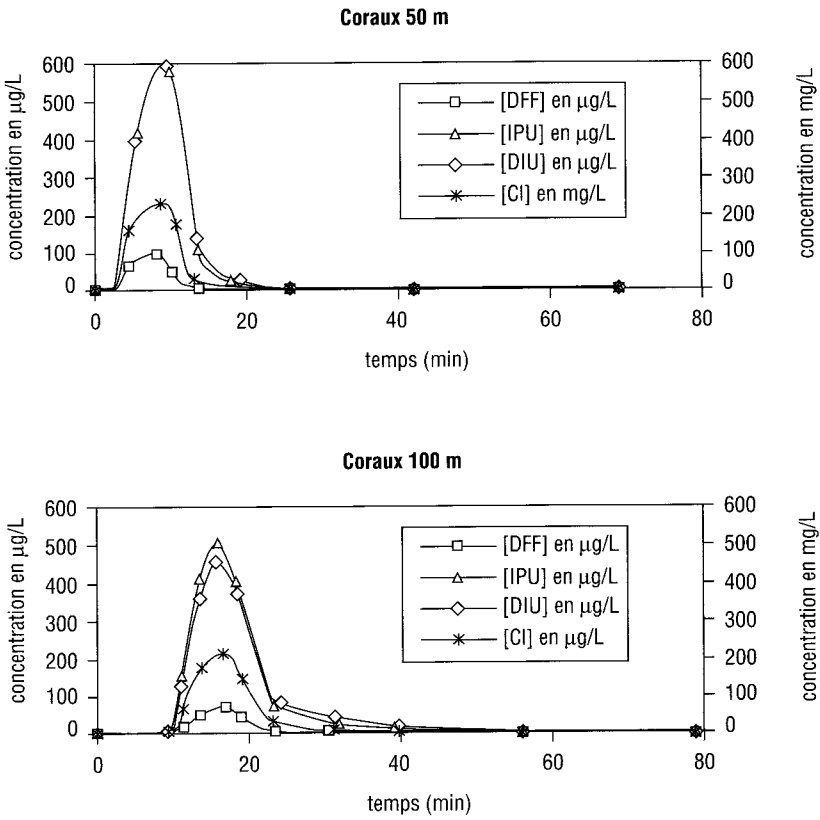


Figure 2 Évolution des concentrations dans le fossé CORAUX (50 et 100 m).
Herbicide concentrations in ditch CORAUX (50 and 100 m).

Pour tous les fossés, nous constatons une diminution de la concentration maximum du pic lorsque la distance augmente, en partie en raison de la dilution progressive des produits. Le tableau 5 récapitule, pour chaque produit, la diminution des concentrations maximales au sommet de chaque pic entre les différents points de prélèvements des fossés.

Tableau 5 Diminution de la concentration maximale entre deux distances de prélèvement.

Table 5 *Maximum concentration decreasing between two sampling points.*

Fossé	Coraux		Érine	Froust	
	100 m / 50 m	100 m / 50 m		200 m / 100 m	300 m / 200 m
DFF	16 %	27 %	58 %	33 %	58 %
DIU	3 %	24 %	64 %	35 %	48 %
IPU	9 %	16 %	56 %	32 %	40 %
Chlorures	0	11 %	54 %	20 %	33 %

Les variations de concentrations sont très hétérogènes suivant les produits et les fossés. Pour chaque fossé, nous pouvons néanmoins comparer les valeurs obtenues pour chaque produit phytosanitaire et pour les chlorures. Les chlorures sont considérés comme des traceurs parfaits, si l'on suppose qu'il n'existe pas d'interférences avec le bruit de fond du fossé. Ces ions servent donc de repères pour les phénomènes hydrodynamiques liés à l'écoulement tels que la dilution et la dispersion. Dans le cas de CHARME, la variation de la concentration maximum en chlorures entre 50 et 100 m est nulle. Ceci est attribué à l'écoulement très rapide (vitesse de l'ordre de 1,5 m/s). En revanche, pour les autres fossés, on note une différence significative (entre 10 et 50 %), qui ne se répercute cependant pas de la même façon sur les autres produits. Ainsi, puisque pour les produits phytosanitaires la différence entre les concentrations est généralement plus importante, la dispersion seule ne peut pas expliquer les variations observées. Pour le fossé ÉRINE, à débit nettement plus lent, la différence entre produits phytosanitaires et chlorures est faible.

Comme les variations sur les concentrations ne sont pas toujours très marquées, il semble plus intéressant d'examiner les potentialités des fossés à limiter la quantité totale de polluants transférés. En d'autres termes, même si la concentration doit être prise en compte lorsqu'on s'intéresse aux effets toxicologiques à l'échelle des fossés anthropiques à fonction agricole, il semble plus judicieux de traiter des flux de polluants transférés vers l'aval.

3.2 Pouvoir épurateur des fossés

Comme nous l'avons déjà souligné, les chlorures sont utilisés comme traceurs, car ils sont supposés ne pas s'adsorber sur les constituants minéraux et organiques des fossés (DAVIS *et al.* (1980)). Ainsi, la quantité totale injectée devrait être retrouvée à chaque point de prélèvement. Pour déterminer la quantité de produit transférée à chaque distance, il suffit d'intégrer l'aire sous la courbe d'évolution des concentrations en fonction du temps, et de multiplier par le débit du fossé. Pour ce faire, la valeur moyenne des mesures de chaque débit est prise en considération. Les chlorures détectés à chaque distance sont comparés à la quantité injectée. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 Taux de chlorures retrouvés à chaque point de prélèvement

Table 6 Rate of chloride found at each sampling point

Fossé	Charme		Coraux		Érine			Froust	
	50 m	100 m	50 m	100 m	25 m	50 m	100 m	200 m	300 m
Chlorures retrouvés	120 %	115 %	120 %	135 %	65 %	55 %	135 %	115 %	185 %

Il convient de noter que la différence de niveau de concentration entre les chlorures présents naturellement dans l'eau du fossé et ceux apportés par l'injection n'est pas suffisamment importante, notamment dans le cas de FROUST (environ 10 mg/L seulement). Ceci induit donc des erreurs importantes si la traînée de pic est intégrée ou non. Ainsi, les fortes variations obtenues sur FROUST sont en partie dues au fait que la fin du pic est prise en compte. Si nous supprimons cette partie pour FROUST 300 m, le pourcentage de

chlorures retrouvés passe de 185 % à 140 %. Pour CHARME et CORAUX, les quantités de chlorures dépassent légèrement la dose injectée, mais restent du même ordre de grandeur. La variation observée, de l'ordre de 20 %, peut être attribuée à l'incertitude sur les débits (environ 10 – 20 %) et au bruit de fond des chlorures dans les eaux des fossés (jusqu'à 40 mg/L). En revanche, dans le cas de ÉRINE, il y a une très forte perte d'ions traceurs. Ceci peut être dû à des pertes latérales ou par infiltration, pertes favorisées par une vitesse d'écoulement très faible (0,03 m/s) et une végétation dense. Sur ce fossé, seule une mesure de débit continue en amont de l'injection a été réalisée. Aussi, nous n'avons pas d'indication sur une évolution du débit tout au long du fossé.

Si nous considérons que tous les produits sont transférés de façon similaire (même dilution et fuites latérales), nous pouvons calculer, pour chaque fossé, le taux de produit phytosanitaire qui est retenu par le fossé jusqu'au point de prélèvement considéré. À ce stade de l'étude, nous définissons la rétention des produits dans chaque portion de fossé comparativement au traceur, sans émettre d'hypothèse sur les processus mis en jeu et le devenir de ces polluants. Les formules (1), (2) et (3) ont été utilisées pour chaque produit à chaque point de prélèvement, et les coefficients de rétention des produits phytosanitaires sont regroupés dans le tableau 7.

$$\text{rétention (\%)} = \frac{\text{quantité injectée} - \text{quantité retrouvée}}{\text{quantité injectée}} \times \frac{100}{\% \text{ chlorures retrouvés}} \quad (1)$$

avec :

$$\text{quantité injectée (\mu g)} = Q_{inj} \times t_{inj} \times C_{ing} \quad (2)$$

$$\text{quantité retrouvée (\mu g)} = Q \times \sum_{i=fin}^{i=0} C_i \times t_i \quad (3)$$

- où : Q_{inj} : débit d'injection dans chaque fossé (L/s)
- t_{inj} : durée d'injection (s)
- C_{inj} : concentration de la solution d'injection dans la cuve (μg/L)
- Q : débit du fossé (L/s)
- C_i : concentration moyenne entre deux prélèvements consécutifs (μg/L)
- t_i : pas de temps entre deux prélèvements consécutifs (s)

Tableau 7 Rétention de chaque herbicide.

Table 7 Retention of each herbicide.

Fossé	Débit	Distance	DFF	DIU	IPU
Charme	44 L/s	50 m	-	-	-
		100 m	-	-	-
Coraux	2,5 L/s	50 m	-	-	-
		100 m	17 %	6 %	< 1 %
Érine	1 L/s	25 m	8 %	-	-
		50 m	23 %	-	-
Froust	10 L/s	100 m	28 %	-	-
		200 m	30 %	3 %	-
		300 m	70 %	39 %	34 %

(-) : aucune variation observée comparativement aux chlorures.

Ces chiffres doivent être pris comme des ordres de grandeur, en raison des incertitudes expérimentales liées essentiellement à la mesure de débit. Toutefois, pour un même fossé, nous pouvons comparer le comportement des produits, car cela revient à s'affranchir de la mesure du débit. Ainsi, nous observons que les variations observées sont corrélées aux propriétés physico-chimiques : le DFF, dont le coefficient d'adsorption (K_{oc}) est le plus élevé est le produit le plus retenu. Toutefois, aucune différence ne peut être observée pour ce produit dans le fossé CHARME car la vitesse de transfert est trop élevée. Quant à l'IPU, ayant la valeur de K_{oc} la plus faible, la quantité injectée est retrouvée entièrement dans la plupart des cas. La seule valeur significative est observée pour FROUST 300 m. Pour ce produit, seule une longueur de fossé importante, et comportant une forte proportion de matières organiques en décomposition, telles que les feuilles mortes, pourrait avoir un effet sur la dissipation. Le DIU a un comportement intermédiaire.

Ainsi, d'après les résultats du tableau 7, nous pouvons supposer que les facteurs influençant les phénomènes observés sont la surface d'échange, qui dépend principalement de la nature du substrat, et le temps de contact.

3.3 Influence de divers paramètres : nature du substrat, temps de contact

Les fossés naturels étudiés présentent des substrats très hétérogènes (tableau 1). Nous évaluons le pouvoir adsorbant théorique pour chaque portion de fossé au moyen d'un coefficient noté A par la suite. Ce coefficient tient compte de la nature du substratum (sédiments, végétaux sur pieds, végétaux morts) et de la proportion relative de chacun.

Pour estimer le facteur tenant compte de l'influence de la nature du substratum, nous nous sommes basés sur des résultats d'études d'adsorption menées en laboratoire. Il ressort que les coefficients d'adsorption mesurés pour chaque produit sont entre deux et quatre fois plus élevés pour les végétaux morts que pour les sédiments étudiés (MARGOUM *et al.* (2001)). D'autre part, des études en microcosmes réalisées par CRUM *et al.* (1994) ont montré qu'environ 40 % de l'insecticide chlorpyrifos appliqué est adsorbé par les macrophytes. Lorsque le microcosme ne contient que des sédiments, ceux-ci ne retiennent que 25 % du produit appliqué. En tenant compte de ces observations, nous donnons à chaque constituant le coefficient suivant, en estimation de son pouvoir adsorbant : 0,5 pour les sédiments ; 1 pour les végétaux sur pieds ou macrophytes ; 2 pour les végétaux morts.

Le coefficient A est alors calculé comme suit : $A = 0,5 \times S + VV + 2 \times VM$; où S, VV et VM représentent respectivement les taux (en % de la surface) de sédiments, de végétaux verts et de végétaux morts dans chaque portion de fossé (tableau 8).

Tableau 8 Estimation du pouvoir adsorbant.

Table 8 Adsorption capacity assessment.

Fossé	Charme		Coraux		Érine		Froust		
	0 à 50	50 à 100	0 à 50	50 à 100	0 à 25	25 à 50	0 à 100	100 à 200	200 à 300
sédiments	70 %	60 %	50 %	40 %	0	0	10 %	20 %	10 %
végét. verts	30 %	30 %	25 %	30 %	100 %	50 %	70 %	60 %	20 %
végét. morts	0 %	10 %	25 %	30 %	0	50 %	20 %	20 %	70 %
Coefficient A	0,65	0,8	1	1,1	1	1,5	1,15	1,1	1,65

Comme les portions de fossés sur lesquelles est estimé le coefficient de rétention de chaque composé varient de 25 à 100 m, nous ramenons chaque valeur du tableau 7 à une distance unitaire de 1 m (équation 4).

$$\text{rétention pour 1 m} = \frac{\text{rétention sur la portion (i)}}{\text{longueur de la portion (i)}} \tag{4}$$

avec : rétention sur la portion (i) en %, issue du tableau 6
 longueur de la portion (i) en m

Dans la suite, seuls les résultats relatifs au DFF sont exposés, car c'est pour ce produit que nous obtenons le maximum de valeurs significatives. La figure 3 représente l'évolution de la rétention unitaire du DFF, calculée selon l'équation (4), en fonction du coefficient A.

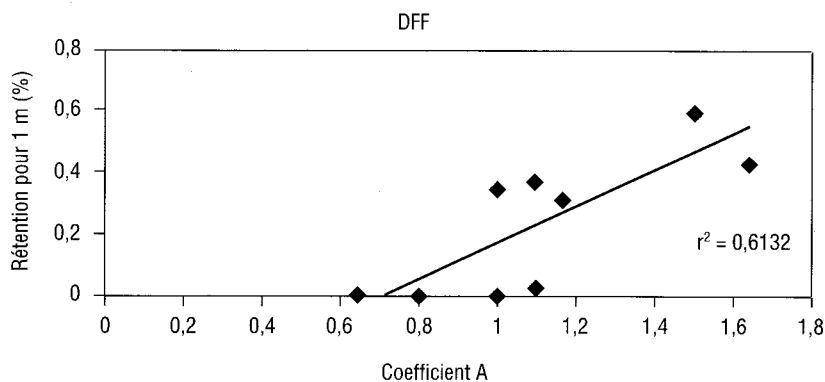


Figure 3 Relation entre la rétention du DFF et le coefficient A.
 Relationship between DFF retention and A.

Malgré le faible nombre de valeurs, inhérent aux expérimentations de terrain, nous observons une tendance croissante entre la rétention unitaire et la valeur du coefficient A. Ce dernier étant, de par sa définition, représentatif du pouvoir adsorbant intrinsèque du substrat, il est mis en évidence que la nature du substrat influence particulièrement le transfert des produits phytosanitaires.

Le temps de contact entre deux points d'échantillonnage peut être estimé par la durée qui sépare, au cours d'une même expérience, le sommet d'un pic de concentration entre deux distances. En fait il s'agit plutôt d'un temps de transfert moyen, et ce paramètre ne peut tenir compte de l'hétérogénéité des vitesses sur la section du fossé puisqu'un seul prélèvement au milieu du cours d'eau a été réalisé. Toutefois, comme les fossés ne sont ni très larges, ni profonds (de quelques centimètres à 30 cm environ), nous pouvons considérer que le volume prélevé est représentatif du flux qui passe au point de prélèvement en un instant donné.

Rappelons ici que le tableau 7 présente des valeurs de rétention globale du point d'injection jusqu'au point de prélèvement considéré. Le tableau 9, quant à lui, précise les valeurs de rétention entre deux distances de prélèvements. Pour exemple, la variation de rétention du DFF sur ÉRINE entre 25 et 50 m est la différence entre la fixation observée à 50 m (23 %) et celle à 25 m (8 %).

Tableau 9 Évolution de la rétention, comparativement au traceur, en fonction du temps de contact.

Table 9 *Change of retention with contact time.*

Fossé	Charme	Coraux	Érine	Froust	
distances	50 à 100 m	50 à 100 m	25 à 50 m	100 à 200 m	200 à 300 m
temps	2,5 min	8 min	11,5 min	60 min	67 min
Variation de la rétention entre deux distances					
DFF	–	17 %	15 %	2 %	40 %
DIU	–	6 %	–	3 %	36 %
IPU	–	< 1 %	–	–	34 %

Si nous ne considérons plus le substrat sous l'angle de sa capacité d'adsorption, mais plutôt sous celui de la rugosité, nous pouvons alors étudier la relation entre la densité d'occupation du fossé et le temps de contact. Le coefficient A pourrait alors aider à approcher cette densité d'occupation, dans la mesure où chaque type de substrat induit un ralentissement plus ou moins prononcé de l'écoulement dans les fossés. La figure 4 met en relation ce coefficient avec le temps de contact unitaire, c'est-à-dire ramené à une longueur de 1 m de manière à homogénéiser les valeurs relatives à des portions de fossés différentes.

Il apparaît une tendance cohérente entre le coefficient A et le temps de contact unitaire. En effet, plus la matrice est « rugueuse » (c'est le cas des végétaux comparativement aux sédiments), plus le temps de contact est élevé, ce qui devrait faciliter la rétention des produits.

Les coefficients de corrélation obtenus sur les tendances des figures 3 et 4 sont de l'ordre de 0,6 seulement. Ceci pourrait expliquer le fait que l'on ne peut mettre en évidence une relation linéaire entre le comportement du DFF et le temps de contact. Pourtant, il serait logique que la rétention augmente quand le temps de contact s'allonge. On peut éventuellement supposer que, pour le DFF, la rétention est très rapide et plus ou moins indépendante du temps de contact. Cette hypothèse a par ailleurs été confirmée par des cinétiques d'adsorption en laboratoire ; l'équilibre étant atteint dès la première mesure après cinq minutes de contact (MARGOUM *et al.* (2001)).

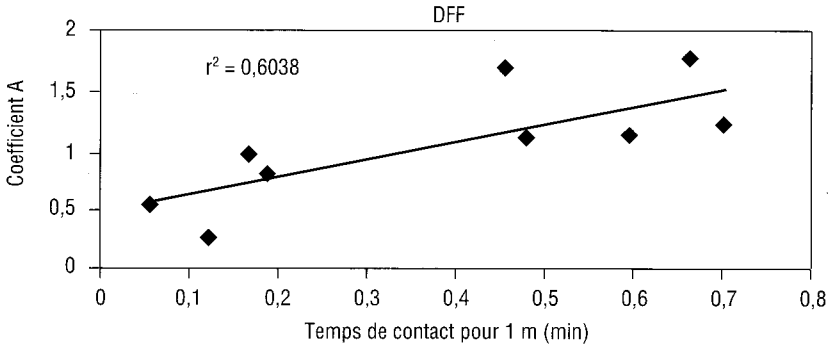


Figure 4 Relation entre le coefficient A et le temps de contact pour le DFF.
Relationship between A and time contact for DFF.

4 - CONCLUSION

Les expérimentations présentées ont consisté en l’injection de trois produits phytosanitaires et d’un traceur dans des fossés agricoles naturels. Les résultats obtenus sur quatre sites différents (du point de vue du débit et des substrats) ont permis de définir le temps de contact et la nature du substrat comme les paramètres qui influencent majoritairement la dissipation des produits phytosanitaires lors de leur transfert dans les fossés de connexions parcelles-cours d’eau. Toutefois, ces expérimentations ont montré leurs limites, dans la mesure où les conditions hydrodynamiques n’ont pas pu être correctement maîtrisées. En effet, la mesure des débits est extrêmement difficile pour d’aussi faibles valeurs. Des variations de l’ordre de 50 % peuvent être obtenues avec deux techniques différentes. De plus, il n’est pas possible de contrôler les pertes ou apports latéraux. Par ailleurs, lors de futures expérimentations sur le terrain, les ions chlorures utilisés comme traceurs seront remplacés par les bromures, très faiblement présents dans les eaux naturelles.

Pour affiner la compréhension des phénomènes, d’un point de vue qualitatif au moins, des expérimentations en conditions dynamiques mieux contrôlées (débit stabilisé, nature et quantité de substrat bien identifiées) sont planifiées. Pour ce faire, nous avons conçu un canal expérimental de 8 m de long et 0,4 m de large. L’utilisation d’un tel équipement devrait permettre de confirmer les hypothèses émises quant au rôle des différents paramètres. Nous supposons que la nature du substrat (richesse en matière organique et surface de contact) joue un rôle essentiel, qu’il conviendra de quantifier. Le temps de contact, issu d’un croisement entre le débit et la porosité du substrat, est un facteur à considérer pour optimiser les conditions de l’adsorption. La relation, si elle existe, entre débit et temps de contact réel au sein du substrat ne peut être mise en évidence que grâce à des essais successifs en conditions contrôlées et reproductibles.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR NF ISO 9297, 2000. Dosage des ions chlorures.
- CEMAGREF, 1990. Guide pratique d'hydro-métrie. Application de l'article « L 232-5 » du Code Rural. Ministère de l'Environnement, 116 p.
- CHARNAY L., 1998. Étude de la capacité de rétention des produits phytosanitaires par les fossés – rôle des sédiments. Rapport de DEA. Univ. Claude Bernard – Lyon I, 54 p.
- CRUM S.J.H., Brock T.C.M., 1994. Fate of chlorpyrifos in indoor microcosms and outdoor experimental ditches. In « *Freshwater fields tests for hazard assessment of chemicals* », CRC Press [Ed.], pp. 315-322.
- DABENE E., MARIE F., SMITH, C., 1995. Substances actives phytosanitaires : guide de lecture et recueil de fiches synthétiques. Caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques substances actives dans l'environnement. Ministère de l'Agriculture, 173 p.
- DAVIS S.N., THOMPSON G.M., BENTLEY H.W., STILES G., 1980. Ground-water tracers – A short review. *Ground Water*, 18, 1, 14-23.
- GARMOUMA M., BLANCHARD M., CHESTERIKOFF A., ANSART P., CHEVREUIL M., 1997. Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin : Mélarçhèz (France). *Water Res.*, 31, 6, 1489-1503.
- GARON-BOUCHER C., 1998. Rétention des produits phytosanitaires par les végétaux des fossés : mises au point analytiques et expérimentations de terrain. Rapport de DEA. Univ. Claude Bernard – Lyon I, 43 p.
- GILLET H., DABENE E., 1994. Contamination des eaux superficielles par les produits phytosanitaires. *Bulletin Technique d'Information*, 17-18-19, 34-50.
- GOUY V., ARLOT M.P., KAO C., REAL B., 1997. Groupe de Travail Sites Tests : site de la Jaillière – Partenaires ISMAP Français. *Rapport final*. 77 p.
- GRIL J.J., MAILLOUX-JASKULKE E., FAUCHON N., 1992. Ruissellement et transfert dans les bassins versants. *Colloque Phyt'eau : eau-produits phytosanitaires usages agricoles et connexes*. Versailles, 21-22 octobre 1992, 95-121.
- IFEN (Institut Français de l'Environnement), 1997. Les pesticides dans les eaux. *Bilan 1997-1998*.
- KREUGER J., 1998. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996. *The Science of the Total Environment*, 216, 227-251.
- LENNARTZ B., LOUCHARD X., VOLTZ M., ANDRIEUX P., 1997. Diuron and simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards. *J. Environ. Qual.*, 26, 1493-1502.
- LOUCHARD X., VOLTZ M., ANDRIEUX P., MOUSSA R., 2001. Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a mediterranean vineyard area. *J. Environ. Qual.*, 30, 982-991.
- MANNINEN P., 1998. Effects of forestry ditch cleaning and supplementary ditching on water quality. *Boreal Environment Research*, Helsinki, 7 July, vol. 3, 23-32.
- MARGOUM C., GOUY V., MADRIGAL I., BENOIT P., SMITH J., JOHNSON A., WILLIAMS R.J., 2001. Sorption properties of isoproturon and diflufenican on ditch bed sediments and organic matter rich materials from ditches, grassed strips and forest soils. *The 2001 Brighton Conference Symposium Proceedings n° 78. Pesticide Behaviour in soils and water*, 183-188.
- MUNOZ J.F., 1992. Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires. Étude d'un bassin versant viticole : L'Ardières (Beaujolais). Mise au point de méthodes analytiques de pesticides. Th. Doct. Univ. Claude Bernard - Lyon I, 175 p.
- NEDELEC Y., ZIMMER D., CHAUMONT C., PORCHERON M.D., 1998. Case study of dynamic flood control along arterial drainage networks. *1st Inter-Regional Conference on Environment-Water : Innovative Issues in Irrigation and Drainage*, Lisbonne.

- PATTY L., 1997. Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides (isoproturon et diflufenicanil) – Méthodologie analytique et étude de l'efficacité de bandes enherbées. Th. Doct. Univ. Joseph Fourier – Grenoble I, 217 p.
- SEBETTICH M.J., KENNEDY V.C., ZAND S.M., AVANZINO R.J., ZELLWEGER G.W., 1984. Dynamics of added nitrate and phosphate compared in a northern California woodlands stream. *Water Resources Bull.*, 20, 1, 99-101.
- TOMLIN C.D.S., 1997. The Pesticide Manual. 11^e édition ; British Crop Protection Council.
- TRISKA F.J., KENNEDY V.C., AVANZINO R.J., ZELLWEGER G.W., BENCALA K.E., 1989. Retention and transport of nutrients in a third-order stream : channel processes. *Ecology*, 70, 6, 1877-1892.
- VOLTZ M., LENMARTZ B., ANDRIEUX P., LOUCHARX X., ROGER L., LUTTRINGER M., 1997. Transfert de produits phytosanitaires dans un bassin versant cultivé méditerranéen : analyse expérimentale et implications pour la modélisation. *Actes du Séminaire national Hydrosystèmes / Groupe Français des Pesticides*, Cemagref Éditions, Nancy, 22-23 Mai 199, 116-126.
- WILLIAMS R.J., WHITE C., DREYMAN S., GOUY V., GARON-BOUCHER C., SOUILLER C., 1999. Fate and behaviour of pesticides in farm ditches. *The 1999 Brighton Conference - Weeds*, 675-680.