



**HAL**  
open science

## Analyse comparée de différentes méthodes d'échantillonnage actif pour le suivi de la contamination en produits phytosanitaires dans les eaux de surface

L. Liger, N. Carluer, Marina Coquery, V. Gouy, C. Guillemain, C. Margoum

### ► To cite this version:

L. Liger, N. Carluer, Marina Coquery, V. Gouy, C. Guillemain, et al.. Analyse comparée de différentes méthodes d'échantillonnage actif pour le suivi de la contamination en produits phytosanitaires dans les eaux de surface. 42e congrès du Groupe Français des Pesticides, May 2012, Poitiers, France. 7 p. hal-00773555

**HAL Id: hal-00773555**

**<https://hal.science/hal-00773555v1>**

Submitted on 14 Jan 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Analyse comparée de différentes méthodes d'échantillonnage actif pour le suivi de la contamination en produits phytosanitaires dans les eaux de surface

Liger Lucie, Carluier Nadia, Coquery Marina, Gouy Véronique, Guillemain Céline,  
Margoum Christelle

*Irstea, UR MALY, 3 bis quai Chauveau CP220 69336 Lyon Cedex 09 – lucie.liger@irstea.fr*

## 1 - Introduction

L'application de la Directive cadre sur l'eau (DCE, 2000/60/CE) exige d'atteindre « le bon état » chimique et écologique des masses d'eau à l'horizon 2015. Afin d'évaluer l'état chimique du milieu, d'identifier les causes de dégradation et de mettre en place des actions correctives, la surveillance de la qualité des cours d'eau est une étape essentielle. Elle peut être effectuée de différentes façons en fonction de l'objectif visé. Dans le cas des réseaux de surveillance mis en place pour évaluer le respect du « bon état » de la DCE, le suivi est réalisé via un échantillonnage ponctuel, 4 fois par an, au moins une fois durant la durée d'un cycle de suivi, soit tous les trois ans (Gauroy, et al. 2012). Il s'agit de la méthode la moins coûteuse et la plus simple à mettre en place, mais la caractérisation qu'elle permet de l'état du milieu n'est que partielle. D'autres méthodes d'échantillonnage peuvent être mises en place, notamment en passant par l'utilisation de préleveurs automatisés qui permettent un échantillonnage plus fin du milieu.

Sur le bassin versant de la Morcille, dans le Beaujolais viticole (69), plusieurs équipes d'Irstea (ex-Cemagref) collaborent pour étudier la chaîne pression-exposition-impact liée à l'utilisation des pesticides dans la viticulture. Dans ce cadre, différents types d'échantillonnage sont utilisés pour caractériser l'état du milieu et analyser les liens avec l'état observé des organismes aquatiques. L'objectif de cette étude est de mieux caractériser ces différentes méthodes d'échantillonnage les unes par rapport aux autres.

## Glossaire

Echantillon ponctuel : échantillon unique prélevé manuellement, à un instant t.  
Echantillon unitaire : quantité d'eau prélevée par un préleveur automatisé, à un instant t.  
Echantillon moyenné : mélange de plusieurs échantillons unitaires sur un temps donné (où échantillon composite).  
Echantillons fractionnés : plusieurs échantillons unitaires prélevés sur le même site, sur un temps limité.  
Echantillonnage asservi au temps : échantillonnage à intervalles de temps fixe.  
Echantillonnage asservi au volume passé (ou au débit) : échantillonnage à intervalles qui varient en fonction du volume d'eau transitant dans le cours d'eau.  
Concentration moyenne d'exposition : concentration moyenne pondérée par le temps.  
Concentration moyenne de flux : concentration moyenne pondérée par le temps et le débit.

## 2 - Matériel et Méthodes

### 2.1 - Le bassin versant expérimental

Le bassin versant de la Morcille est situé dans le Nord Beaujolais (Rhône), la Morcille est un affluent de l'Ardières, elle-même affluent de la Saône. Ce site expérimental est instrumenté et suivi par Irstea depuis 1987 ; c'est un site atelier de la Zone atelier du bassin du Rhône (ZABR). De nombreux projets de recherche ont été et sont menés sur ce site viticole, notamment dans le but de mieux comprendre les transferts de produits phytosanitaires de la parcelle au cours d'eau (Rabiet et al, 2010). Ainsi un suivi quantitatif et qualitatif du cours d'eau est effectué sur ce bassin versant depuis plusieurs années.

Le bassin versant est caractérisé par de fortes pentes, des sols sableux sensibles à l'érosion, des pluies printanières et estivales orageuses et des versants courts, qui entraînent un temps de réponse du bassin de quelques heures et des variations de débits importantes, le débit pouvant rapidement passer de 50 L/s à 500 L/s. Ces caractéristiques rendent la qualité de l'eau particulièrement difficile à appréhender du fait de la dynamique temporelle marquée des concentrations de contaminants, qui va de pair avec la forte variabilité des débits.

### 2.2 – Instrumentation et méthodes d'échantillonnage

Trois stations de suivis sont réparties sur la Morcille d'amont en aval. La station principale se situe au site intermédiaire des Versauds et draine un sous bassin d'une superficie de 4.8 km<sup>2</sup>. Cette station est localisée au niveau d'un pont sous lequel un seuil bétonné en V a été aménagé. Un capteur de pression (Druck - PDCR 1830) permet la mesure de la hauteur d'eau au niveau du seuil. Deux préleveurs automatiques (Hach-Lange - Bühler 4010) permettent de réaliser des échantillons soit moyennés, soit fractionnés. Ces préleveurs peuvent être asservis au temps ou au volume passé (volume écoulé dans le cours d'eau calculé à partir de la mesure du débit). Une centrale d'acquisition programmée (Campbell – CR10X) permet de transformer les données de hauteur d'eau en débit, puis en volume passé, et de commander ainsi les préleveurs. Le bassin versant comporte également un pluviographe, dont les données sont utilisées notamment pour vérifier la cohérence des chroniques de débit.

Trois méthodes d'échantillonnage sont confrontées au niveau du site intermédiaire des Versauds (Figure 1) : (a) échantillonnage moyenné hebdomadaire asservi au temps ou au volume passé - un échantillon composite est réalisé à partir de 10 à 100 échantillons unitaires de 100 mL, (b) échantillonnage ponctuel hebdomadaire ou bimensuel, -prélèvement manuel d'échantillons de 1 à 2 L, (c) échantillonnage fractionné asservi au volume passé, -séries de 5 à 48 échantillons unitaires de 1 L-.

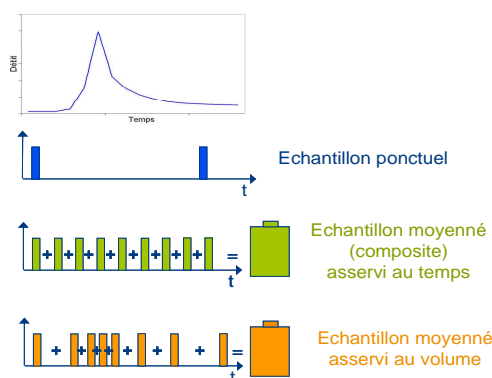


Figure 1: Les trois méthodes d'échantillonnage étudiées

### 2.3 – Les données

Les données utilisées pour cette étude sont issues des analyses des échantillons d'eau de surface collectés dans la Morcille et effectuées par le Laboratoire de chimie des milieux aquatiques (Irstea, Lyon). Les deux molécules étudiées (Diuron et Diméthomorphe) ont été sélectionnées parmi les molécules actives de produits phytosanitaires analysées (extraction de la phase dissoute par SPE et dosage par LC-MSMS) dans le cadre de différents projets de recherche entre 2006 et 2011.

### 2.4 Méthodes d'interprétation des concentrations

Ce travail de comparaison s'est focalisé sur les périodes de crues, pendant lesquelles les 3 types d'échantillonnages conduisent à des résultats significativement différents. En effet, nous avons observé que lorsque le débit du cours d'eau est constant, l'échantillonnage est équivalent quelle que soit la méthode utilisée (Figure 1). D'autre part les concentrations et flux de contaminants étant plus importants pendant les épisodes de crues il est intéressant d'analyser plus finement ce qui s'y passe. (Domange 2004; Louchart, Voltz et al. 2004; Rabiet, Margoum et al. 2010)

Dans un premier temps, nous avons analysé la représentativité des 2 types d'échantillonnage moyennés hebdomadaires (au temps et au volume passé) et de l'échantillonnage ponctuel, en fonction de la variation de débit dans le cours d'eau (Figure 2). Chaque échantillon unitaire prélevé par les préleveurs automatisés est horodaté car il est important de vérifier quand l'échantillon a été prélevé, surtout en période de crue. On pourra si nécessaire expliquer une valeur de concentration très élevée ou étrangement faible par rapport aux évènements hydrologiques. Cette démarche a été réalisée pendant plusieurs mois, donc sur plusieurs suivis hebdomadaires, à différentes saisons et pour différentes amplitudes d'évènement.

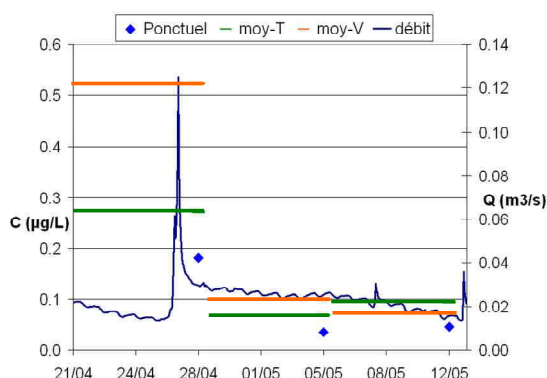


Figure 2: Concentration en Diuron des échantillons moyennés hebdomadaires au temps, au volume ou ponctuel sur une période de 3 semaines en 2009 ainsi que la courbe des débits sur la même période.

Dans un second temps, nous avons analysé les données d'échantillonnage fractionné pendant des suivis de crues (Figure 3). Les prélèvements de ces échantillons unitaires sont déclenchés à partir du dépassement d'un seuil de débit, puis prélevés pendant toute la durée de la crue à intervalles de temps variables dépendant du volume passé. La chronique de concentration obtenue à partir de ces prélèvements est supposée rendre compte de la réalité et est prise comme référence. En choisissant un horodatage de prélèvement, pendant la crue échantillonnée, on remonte facilement sur la courbe des concentrations de référence à la concentration de l'échantillon qui aurait pu être prélevé à ce moment là (Figure 3). On peut ainsi connaître les valeurs des échantillons unitaires que l'on aurait prélevés soit en fonction du temps, soit en fonction du volume passé (en passant par la courbe de débit). On peut ainsi faire un ré-échantillonnage fictif asservi au temps ou au volume passé, connaître la concentration

de chaque échantillon unitaire et calculer la valeur de concentration moyenne pour la durée de l'événement.

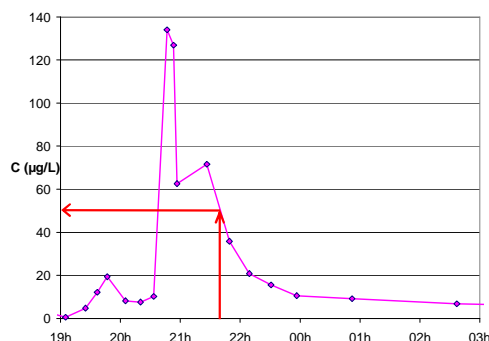


Figure 3: Échantillonnage fractionné : concentrations en Diuron de chaque échantillon unitaire pendant la durée de la crue (1<sup>er</sup> juillet 2007).

L'analyse des différentes données calculées permet de mettre en évidence les usages de chaque type d'échantillonnage en fonction des objectifs visés ainsi que leurs avantages et inconvénients.

**La concentration moyenne d'exposition (Ct) est obtenue par l'équation 1:** 
$$Ct = \frac{\sum (c_i \cdot t_i)}{\sum t_i}$$

Où  $c_i$  représente la concentration de l'échantillon unitaire et  $t_i$  l'intervalle de temps correspondant à l'échantillon prélevé au temps  $n$  :  $t_i = \frac{t_{(n+1)} - t_{(n-1)}}{2}$  (avec  $n+1$  et  $n-1$  : les horodatages du prélèvement précédent et suivant)

**La concentration moyenne de flux (Cv) est donnée par l'équation 2:** 
$$Cv = \frac{\sum (c_i \cdot V_i)}{\sum (V_i)} = \frac{\sum (c_i \cdot t_i \cdot q_i)}{\sum (t_i \cdot q_i)}$$

Où  $V_i$  représente le volume passé pendant l'intervalle  $t_i$  et  $q_i$  le débit.

### 3 - Résultats et discussion

#### 3.1 – Comparaison des trois méthodes d'échantillonnage

L'échantillonnage ponctuel donne des résultats incertains car ce mode d'échantillonnage peut tout aussi bien surévaluer ou sous évaluer la concentration ou le flux sur la période de suivi, selon le moment exact du prélèvement (avant, après ou pendant la crue). Par exemple, lors de la crue du 16 juin 2009 (Figure 4b) : le prélèvement a été effectué au début de la décrue, alors que les concentrations sont encore élevées dans le cours d'eau. Dans ce cas l'échantillon ponctuel surévalue la concentration moyenne sur la semaine.

Les deux types d'échantillonnage moyenné au volume ou au temps permettent d'obtenir respectivement une bonne représentativité de la concentration moyenne de flux (par l'échantillonnage plus fin des crues), ou de la concentration moyenne d'exposition. Ces concentrations ne sont toutefois pas comparables lorsque le débit est variable, car elles n'ont pas vocation à mettre en évidence les mêmes grandeurs. Ainsi, les concentrations d'exposition en pesticides dans le milieu permettent de faire le lien avec le niveau d'exposition et l'impact sur les organismes. Les flux nous renseignent sur les quantités de contaminants qui ont transité et permettent de remonter à l'utilisation de ces produits et ainsi prévoir des plans d'actions.

La concentration de l'échantillon moyenné au volume passé est souvent plus élevée que l'échantillon moyenné au temps (Figure 4a). On l'explique par le nombre plus importants d'échantillons unitaires, de concentrations plus élevées car prélevés pendant la crue. Sur les 4 crues échantillonnées (Figure 4b) la concentration de l'échantillon moyenné au volume passé est systématiquement supérieure au moyenné au temps.

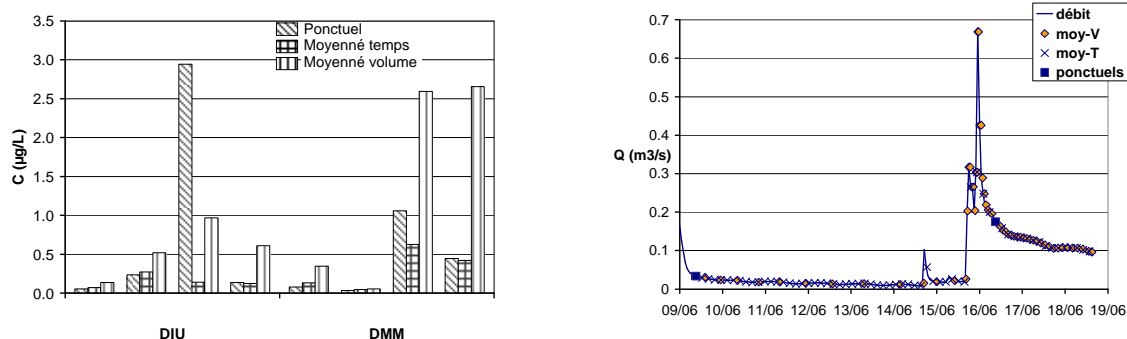


Figure 4: (a) Concentrations en diuron (DIU) et dimétoprophe (DMM) des échantillons sur 4 semaines différentes et (b) visualisation des points de prélèvements sur la courbe de débit pour la semaine n°3.

### 3.2 – Comparaison des 2 méthodes d'échantillonnage moyennés par rapport aux données de référence

La fréquence d'échantillonnage doit être adaptée à la dynamique du cours d'eau, qu'il s'agisse d'un asservissement au temps ou au volume écoulé. Elle a en effet un impact direct sur la représentativité des valeurs de concentrations moyennes obtenues pour les événements étudiés. Plus la fréquence sera élevée, plus la probabilité de prélever des échantillons pendant les événements rapides sera élevée. La fréquence sera en revanche limitée par le nombre de flacons du préleveur ou par le volume du flaconnage. Pour l'échantillonnage au temps, la concentration moyenne peut-être surestimée si un prélèvement est effectué pendant le pic de concentration, ou sous-estimée si les prélèvements sont effectués avant et après le pic. Ainsi par exemple, lors de la crue du 1<sup>er</sup> juillet 2007 (Figure 5), l'échantillonnage au pas de temps à fréquence élevée (3h30) a surestimé la concentration moyenne par rapport à la référence (196% de la valeur de référence) alors que la fréquence plus faible (6h) la sous-estimait (Tableau 1)

On note que pour l'échantillonnage au volume passé la différence entre les sous-échantillonnages et la référence est plus faible (entre 99% et 116% de la valeur de référence) que pour l'échantillonnage au temps (entre 61% et 196% de la valeur de référence)

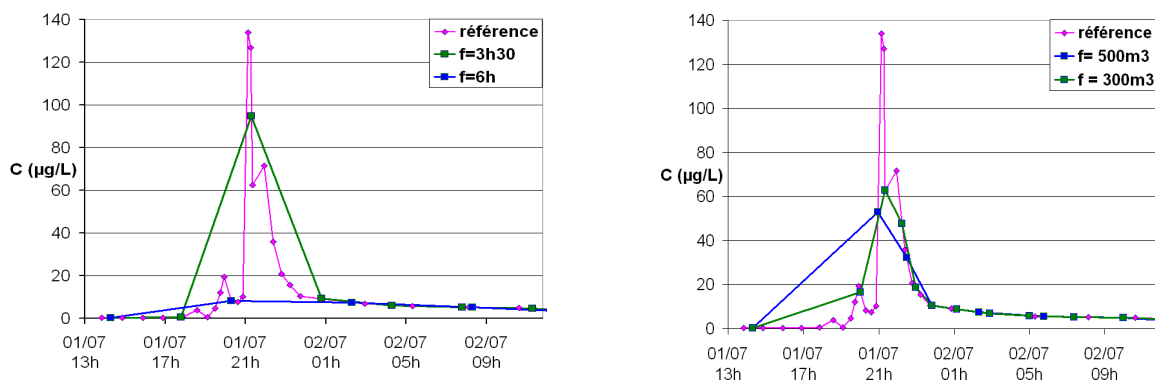


Figure 5: concentrations en diuron des échantillons ré-échantillonnés à deux fréquences différentes pour un asservissement au temps et au volume passé.

	Crue juillet: Qmax: 0,120 m <sup>3</sup> /s, durée: 12h				Crue aout: Qmax: 0,233 m <sup>3</sup> /s, durée: 7h			
	référence	f = 3h30	f = 6h		référence	f = 3h30	f = 6h	
Concentration moyenne au temps	% de la référence	7.90 µg/L	196%	61%	% de la référence	1.56 µg/L	101%	112%
	nb prélèvements	14	9	6	nb prélèvements	32	6	4
	référence	f = 300m <sup>3</sup>	f = 500 m <sup>3</sup>		référence	f = 300m <sup>3</sup>	f = 500 m <sup>3</sup>	
Concentration moyenne de flux	% de la référence	14.37 µg/L	104%	115%	% de la référence	2.62 µg/L	99%	116%
	nb prélèvements	14	14	8	nb prélèvements	32	14	9

Tableau 1: Concentrations moyennes en diuron des échantillonnages « fictif » asservis au temps et au volume passé à 2 fréquences différentes en pourcentage par rapport aux valeurs de références (pour 2 crues).

#### 4 - Conclusion et Perspectives

Cette étude nous a permis de mieux appréhender ce que représentent les concentrations associées à chaque méthode d'échantillonnage. Nous mettons en avant la nécessité de replacer les données de concentrations, qu'elles proviennent d'échantillonnages ponctuels ou moyennés, dans le contexte hydrologique. Nous rappelons également l'importance de définir les objectifs de la surveillance pour pouvoir choisir une méthode d'échantillonnage adaptée ainsi qu'une fréquence d'échantillonnage adaptée aux variations hydrologiques du cours d'eau.

Enfin, le tableau récapitulatif ci-dessous permet de synthétiser les avantages et inconvénients des 3 méthodes.

Type d'échantillonnage	Avantages	Inconvénients
Ponctuel	Facile à mettre en œuvre	Interprétation hasardeuse des résultats
Moyenné asservi au temps	Évaluation de l'exposition Facile à mettre en œuvre	Pas d'évaluation des flux Les crues rapides peuvent ne pas être échantillonnées du tout
Moyenné asservi au volume	Évaluation des flux Bonne représentativité des événements hydrologiques	Pas d'évaluation de l'exposition Connaitre le débit sur le site Fixer le pas de prélèvement le plus finement possible (volume passé)

Pour compléter ce travail nous envisageons de poursuivre l'étude fine des données de concentrations que nous acquérons sur ce bassin versant mais également de faire le même type de suivi en changeant d'échelle, avec le bassin versant de l'Ardières, où la dynamique du bassin est différente. Par ailleurs nous menons également des recherches sur différents types d'échantillonneurs passifs afin d'améliorer la mesure d'exposition dans le cours d'eau.

*Mots-clés : échantillonnage, pesticides, concentration, flux, prélèvement, cours d'eau, crues*

## Remerciements

Les auteurs remercient l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (ONEMA) pour son soutien financier, la direction scientifique d'Irstea pour le financement du projet interne Pestexpo ainsi que Bernard Motte et Olivier Garcia (UR MALY, Irstea) pour leur participation aux prélèvements de terrain.

## Bibliographie

- Domange, N. (2004). Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant agricole (Rouffach, Haut Rhin). Sciences de la Terre et de l'Univers, Université Louis Pasteur. Strasbourg I: 328.
- Gauroy, C; Gouy, V; Carluer, N. (2012. Accepté). "Interprétation des données de surveillance de la contamination des eaux de surface par les pesticides par hydro-écorégion." Sciences Eaux & Territoires.
- Louchart, X; Voltz M; Coulouma, G; Andrieux, P. (2004). "Oryzalin fate and transport in runoff water in mediterranean vineyards." Chemosphere **57**(8): 921-930.
- Rabiet, M; Margoum, C; Gouy, V; Carluer, N; Coquery, M. (2010). "Assessing pesticide concentrations and concentration dynamics and fluxes in the stream of a small vineyard watershedcatchment - Effect of sampling strategy frequency." Environmental pollution **158**(3): 737-747.