

Evaluation des méthodes d'estimation de flux événementiels des nitrates et d'atrazine sur un bassin agricole

ADILSON PINHEIRO¹, FLAVIE CERNESSON² & JEAN FRANÇOIS DUBERNET³

¹ Universidade Regional de Blumenau, rua São Paulo, 3250 CP 1507, 89030-350 Blumenau, SC, Brésil

pinheiro@furb.br

² UMR TETIS Cemagref-AgroParisTech ENGREF-CIRAD, Maison de la Télédétection, 500 rue JF Breton, F-34093 Montpellier Cedex 5, France

³ CEMAGREF, Groupement de Bordeaux – UR Réseau Epuration Qualité des Eaux, 50 Avenue de Verdun, F-33612 Cestas Cedex, France

Resumé L'estimation des flux de polluants sur un bassin versant est un problème récurrent pour les gestionnaires des ressources en eau. La littérature présente différentes méthodes d'estimation de ces flux. Ce travail a pour objectif l'évaluation de l'utilisation de quatre méthodes pour l'estimation de flux de nitrate et d'atrazine lors d'évènements pluvieux générateurs de crues. On évalue ensuite la précision des estimations de ces flux pour différents pas d'échantillonnage. Le flux calculé avec les données horaires est pris comme référence. Deux critères d'évaluation sont utilisés: la différence entre le flux estimé et le flux de référence, et le RMSE (racine carrée de la moyenne des erreurs carrées). On constate des différences significatives, qui augmentent avec le pas de temps d'échantillonnage. On démontre qu'il est intéressant de prendre en compte les incertitudes liées à la méthode adoptée pour l'estimation des flux.

Mots clefs incertitude; flux de polluants; nitrates; atrazine

Evaluation of estimation methods for nitrate and atrazine loads during rainfall events in agricultural catchments

Abstract To estimate pollutant loads on a catchment is a recurring problem for water resources managers. The literature presents many different methods for estimating these pollutant loads. The aim of this paper is to assess four methods used to estimate nitrate and atrazine loads during rain events. Then, the precision of these estimations for various sampling time steps is assessed. The reference load is calculated using hourly data. Two criteria of evaluation are used: the difference between the estimated and reference loads, and the RMSE (root mean squared error). Significant differences are observed and they increase with the length of the sampling time step. It is demonstrated that it is important to take into account uncertainties related to the method adopted to estimate pollutant load.

Key words uncertainty; pollutant loads; nitrate; atrazine

INTRODUCTION

L'estimation des flux de polluants sur un bassin versant est un problème récurrent pour le gestionnaire des ressources en eau. Les évènements pluvieux générateurs des crues, où l'écoulement superficiel est la composante plus importante de la formation de

l'hydrogramme de crue, ont des contributions significatives sur les flux annuels transportés à l'exutoire du bassin (Serrat *et al.*, 2001).

Pour une période donnée, le flux de masse en éléments chimiques est déterminé par l'intégration du produit du débit et de la concentration, mesurés sur des intervalles de temps durant lesquels ces variables ne varient pas significativement en situation idéale. Lorsque les débits et les concentrations ne sont pas mesurés en continu, des fonctions discrètes doivent être appliquées pour estimer les flux de polluants. Différentes méthodes sont proposées (Verhoff *et al.*, 1980; Rodda & Jones, 1983; Walling & Webb, 1985; Mukhopadhyay & Smith, 2000). Elles sont basées sur des séries de données disponibles ou sur des séries complétées par des concentration calculées à partir de régressions $C = f(Q)$ (Littlewood, 1995; Quilbé *et al.*, 2006).

Moatar & Meybeck (2005) ont évalué la performance de méthodes d'estimation des flux annuels de nutriments: nitrate, phosphore total et orthophosphate, sur un grand bassin versant. Ils disposaient de séries de données, acquises en moyenne tous les deux jours, sur une période de cinq ans. Les séries ont été augmentées par une méthode de re-échantillonnage statistique. Littlewood (1995) a évalué les méthodes d'estimation des flux annuels, pour des pas d'échantillonnage variant entre 1 et 30 jours, sur un petit bassin versant. Il a utilisé des séries synthétiques de concentrations journalières qui ont été générées par la méthode de régression entre les débits et les concentrations. Salles *et al.* (2006) ont estimé les flux des nutriments (différentes formes d'azote et de phosphore, solubles ou en suspension), pour différents événements pluvieux, sur un petit bassin versant. Deux crues ont été analysées et, 3000 séries ont été générées par la méthode de Monte Carlo, en faisant varier le nombre d'échantillons par jour.

Dans ce travail, on considère un grand nombre de crues qui ont été échantillonnées au pas de temps horaire, sur un bassin expérimental. Deux substances chimiques, le nitrate et l'atrazine, ayant des comportements différents dans l'environnement, sont analysées. Le nitrate, nutriment essentiel au développement des végétaux, est issu des processus de transformation du cycle biogéochimique de l'azote dans le sol. Le nitrate est très soluble et facilement transporté, en solution, par l'écoulement de l'eau. L'atrazine (2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine) est un herbicide, utilisé par le contrôle des mauvaises herbes dans les cultures du maïs et des vignes. Plusieurs mécanismes liant les interactions du système sol-eau- plante sont responsables du transfert de l'atrazine dans un bassin versant. Ils englobent l'entraînement par ruissellement (en solution et adsorbé sur les particules érodées), l'advection par l'écoulement hypodermique et par l'eau de percolation, la diffusion moléculaire, la dispersion, les phénomènes d'immobilisation et de dégradation des matières actives, l'absorption par les plantes, la volatilisation et les apports atmosphériques. L'atrazine est une molécule soluble mais elle peut être aussi sous forme particulaire.

SITE D'ETUDE

Le bassin versant du Ruiné est un bassin expérimental géré par le CEMAGREF – Groupement Bordeaux. Il est situé dans le sud-ouest de la France et représente une superficie de 5.47 km². La pente moyenne est de 1.9%. L'occupation des sols est

essentiellement rurale et les pratiques agricoles sont variées. La structure géologique du secteur est, pour l'essentiel, du Campanien. On trouve des alluvions et colluvions bordant le lit du Ruiné et des argiles à débris silicifiés.

L'exutoire du bassin versant du Ruiné est équipé d'une station de mesure de débit et de prélèvement d'échantillons d'eau. La hauteur d'eau est mesurée en continu par une sonde à ultra-sons immergée et les données enregistrées sont stockées dans une centrale d'acquisition. Le débit est calculé par conversion de la hauteur à l'aide d'une courbe de tarage. Une valeur de débit horaire est stockée dans la base de données.

Le protocole d'échantillonnage d'eau comprend des prélèvements manuels hebdomadaires et des prélèvements automatiques lors des crues. L'échantillonneur automatique (ISCO) est asservi à la mesure de la hauteur d'eau via la centrale d'acquisition et prélève six volumes identiques toutes les 10 minutes par flacon. Une concentration moyenne horaire est retenue.

METHODOLOGIE

La méthodologie comprend: (a) la sélection d'évènements pluvieux générateurs de crues et qui présentent des concentrations de nitrate et/ou d'atrazine; (b) la dés-agrégation des séries temporelles des débits et des concentrations de nitrate et d'atrazine à des pas d'échantillonnage plus élevés; (c) le calcul des flux de référence pour l'ensemble des événements au pas de temps horaire; (d) l'estimation des flux par différentes méthodes; et, finalement, (e) l'analyse statistique des erreurs entre le flux de référence et les flux estimés.

Sélection des événements

Il a été possible de sélectionner 35 événements de crues sur la période de suivi de la qualité des eaux sur le bassin du Ruiné, période comprise entre 1991 et 1999. Durant ces événements, des mesures de concentration de nitrate et/ou d'atrazine ont été réalisées. Les caractéristiques des hydrogrammes des événements retenus sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques des événements dans le bassin du Ruiné.

| Caractéristiques | Nitrate (35 événements) | | Atrazine (35 événements) | |
|-------------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | Débit (L/s) | Concentration (mg/L) | Débit (L/s) | Concentration (ng/L) |
| Valeur moyenne de l'événement | | | | |
| Minimum | 8 | 18 | 4 | 33 |
| Maximum | 307 | 50 | 327 | 26 376 |
| Moyenne | 110 | 30 | 99 | 1 298 |
| Valeur maximale instantanée | | | | |
| Maximum | 640 | 62 | 640 | 41 465 |
| Minimum | 14 | 27 | 6 | 80 |

Désagrégation des séries

Les séries sont composées des événements ainsi sélectionnés. Notons que ces événements peuvent être constitués d'un seul pic de crue ou de plusieurs pics successifs. La série complète est donc formée par les mesures de débits et concentrations, instantanées et simultanées au pas de temps horaire. Ces séries ont été désagrégées aux pas d'échantillonnage de 2, 4, 6 et 12 h, en partant de la première mesure de concentration.

Flux de nitrates et d'atrazine par la crue

Quatre méthodes pour estimer les flux de nitrate et d'atrazine lors d'un événement pluvieux, ont été adoptées. Elles sont exprimées comme Walling & Webb (1985) le mentionnent:

$$F = K \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{n} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{n} \quad (1)$$

$$F = K \sum_{i=1}^n \frac{C_i Q_i}{n} \quad (2)$$

$$F = K \bar{Q} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{n} \quad (3)$$

$$F = K \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \bar{Q} \quad (4)$$

où K est un facteur de conversion pour respecter les unités de mesure, C_i la concentration instantanée, Q_i le débit à l'instant i , \bar{Q} le débit moyen dans l'événement, et n le nombre d'échantillons.

Les flux de référence ont été calculés soit par l'intégration de la courbe de flux instantané, ou par les différentes méthodes appliquées sur les séries complètes (pas de temps horaire). On évalue la précision des estimations des méthodes par rapport aux flux de référence calculés et par rapport au flux estimé en utilisant la méthode sur la série complète. L'erreur d'estimation ε est déterminée par rapport à ce flux de référence, exprimé par:

$$\varepsilon = \left| \frac{F_r - F_i}{F_r} \right| \quad (5)$$

où F_r est le flux de référence et F_i le flux estimé avec la méthode considérée, à partir de la série complète ou des séries désagrégées au pas de temps de 2, 4, 6 et 12 h.

A partir des erreurs ainsi définies, on peut calculer pour chaque méthode et pour chaque pas d'échantillonnage, les valeurs moyenne, médiane, premier et troisième

quartiles ainsi que le *Root Mean Squared Error* (RMSE) déterminé par l'expression:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\bar{\varepsilon}^2 + s^2} \quad (6)$$

où $\bar{\varepsilon}$ est l'erreur moyenne et s l'écart type des erreurs.

La précision des méthodes d'estimation des flux transporté en nitrate et atrazine est évaluée en analysant ces statistiques et le RMSE.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les estimations de flux de nitrate et d'atrazine pour des événements pluvieux générateurs de crues aboutissent à des erreurs similaires. Les Figs 1 et 2 représentent la moyenne des erreurs des estimations respectivement des flux de nitrate et des flux d'atrazine pour chacune des méthodes appliquées sur les séries complètes, soit à partir des données enregistrées chaque heure: le flux de référence est alors déduit de l'intégration de la courbe de flux instantané. Les erreurs sont du même ordre de grandeur. La méthode M4 génère les erreurs plus petites: les moyennes des erreurs sont ainsi de 0.08 pour les flux de nitrate et de 0.10 pour les flux d'atrazine. La méthode M4 prend en compte une concentration moyenne pondérée par la valeur du débit. Littlewood (1985), en utilisant des séries synthétiques de concentrations, a trouvé de faibles erreurs avec cette méthode. De même, Moatar & Meybeck (2005), et Salles *et al.* (2006) ont montré qu'elle produit une bonne estimation des flux, que ce soit à l'année ou pour un événement.

La méthode M1 produit les moyennes des erreurs les plus élevées: 0.21 pour les flux de nitrate, 0.18 pour les flux d'atrazine. Des valeurs similaires ont résulté de la méthode M2. Il est à remarquer que, dans tous les cas, la moyenne de erreurs a été supérieure à la médiane. Ceci démontre l'existence d'erreurs maximales très élevées, pour certains événements pluvieux.

Le comportement des substances dans le sol, apparemment, ne joue pas sur les erreurs des estimations de flux de polluants agricoles par rapport la valeur de flux de référence. Néanmoins, lorsqu'on analyse les estimations pour différents pas d'échantillonnage, les déviations sont plus importantes pour l'atrazine que pour le nitrate. Les Figs 3 et 4 présentent les RMSE pour les pas d'échantillonnage de 2, 4, 6 et 12 h, respectivement, pour le nitrate et pour l'atrazine; le flux de référence est alors calculé pour chaque méthode à partir des données au pas de temps horaire. Les erreurs des estimations des flux sont croissants avec le pas d'échantillonnage. Pour le pas de 2 h, les RMSE varient, selon la méthode d'estimation de flux employée, entre 0.022 et 0.070, pour l'estimation des flux de nitrate et entre 0.109 et 0.129 pour les flux d'atrazine; les RMSE augmentent et varient entre 0.129 et 0.175 pour les flux de nitrate et entre 0.306 et 0.398 pour les flux d'atrazine pour le pas de 12 h.

Les concentrations d'atrazine sont très variables dans un événement et au cours de l'année (voir Tableau 1). Dans la période d'application de produits sur les cultures, les concentrations sont très élevées et relativement faibles à la fin de l'année agricole. La décroissance est due aux dégradations chimique et biochimique. Les concentrations de nitrate varient beaucoup moins. De plus, les difficultés de mesurer des éléments traces comme l'atrazine se traduit par des valeurs qui sont parfois sujettes à caution,

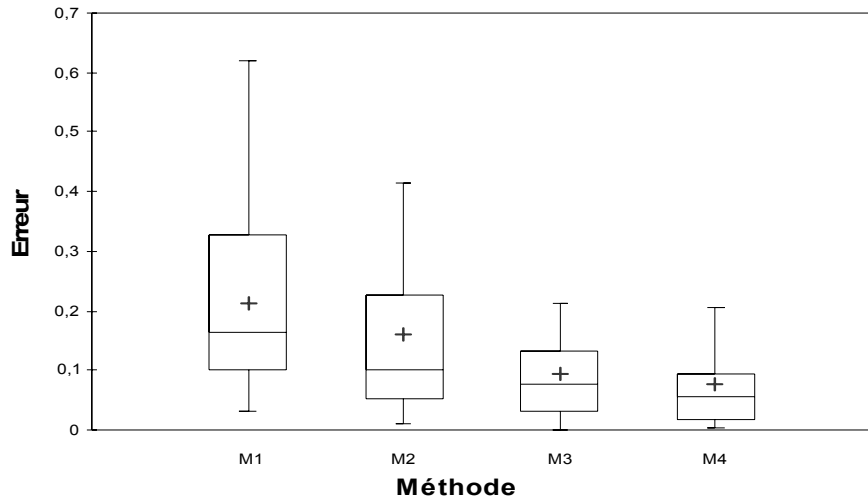


Fig. 1 Erreurs moyennes des estimations des flux de nitrate (pas de temps: 1 h).

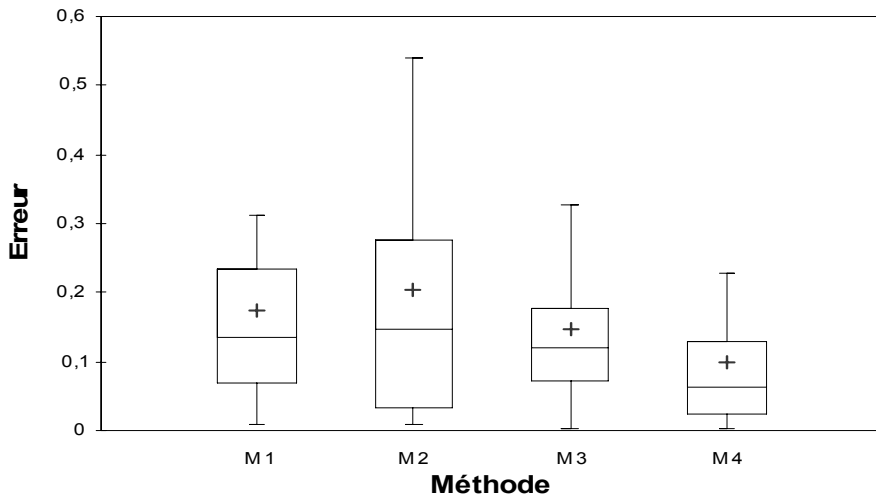


Fig. 2 Erreurs moyennes des estimations des flux d'atrazine (pas de temps: 1 h).

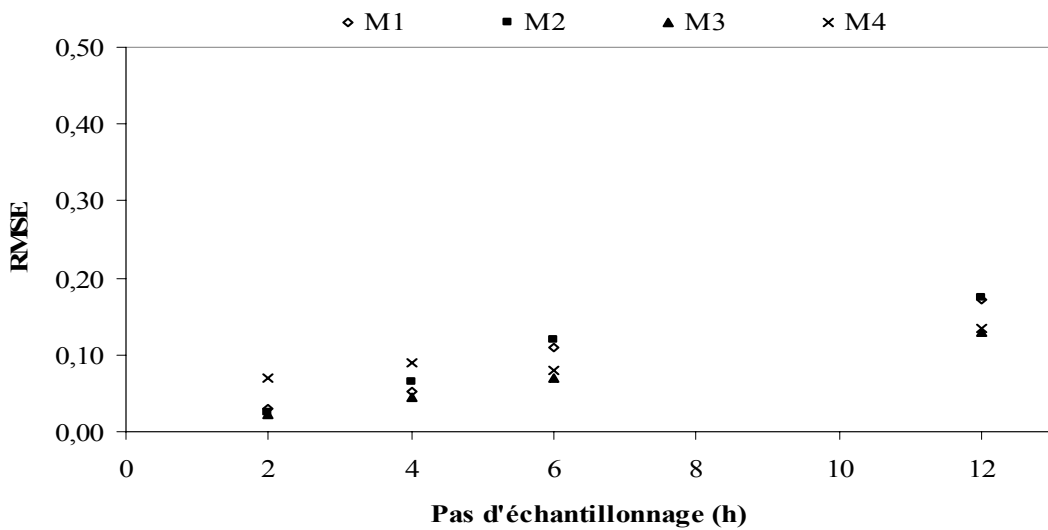


Fig. 3 RMSE des estimations des flux de nitrate.

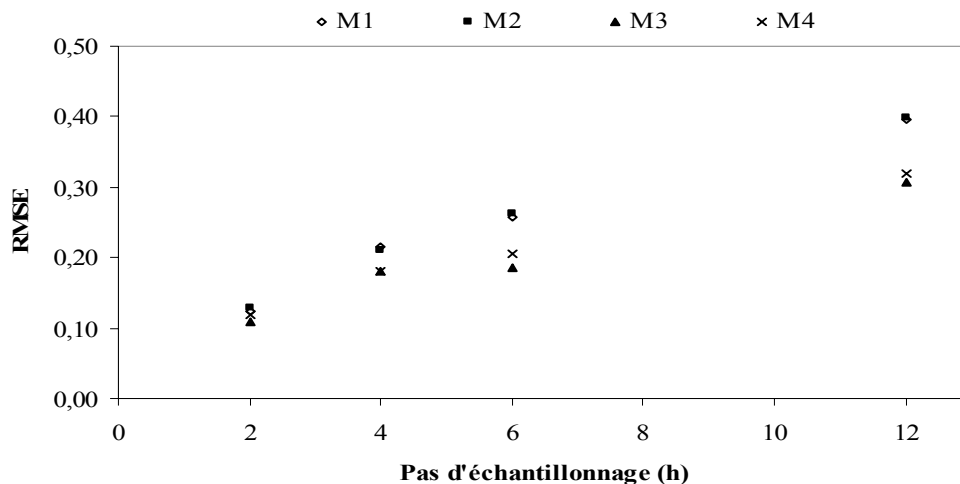


Fig. 4 RMSE des estimations des flux pour l'atrazine.

comme des concentrations nulles mesurées pendant un événement de crue. Les erreurs de ce type sont moins fréquentes pour le nitrate, qui est présent en plus grande quantité. Ces différences peuvent expliquer les erreurs d'estimation de flux plus élevées pour l'atrazine que pour le nitrate, pour les différents pas d'échantillonnage et, surtout pour le pas de 12 h.

Les incertitudes dues au choix du pas d'échantillonnage doivent donc être ajoutées aux erreurs liées au choix de la méthode. Ainsi, le choix de la méthode d'estimation de flux de polluants d'origine agricole et le pas d'échantillonnage, dans un programme de surveillance de la qualité des eaux superficielles, peuvent entraîner des influences significatives sur la précision des estimations des flux sortant à l'exutoire du bassin.

CONCLUSION

Les différentes méthodes testées avec un pas d'échantillonnage horaire, permettent d'estimer des flux de nitrate et d'atrazine relativement voisins des flux de référence, puisque les erreurs varient, en moyenne, entre 8% et 21% selon la méthode employée. Lorsque le pas d'échantillonnage augmente, les différences sont croissantes et significatives. Ces différences sont plus importantes pour l'atrazine que pour les nitrates. Ainsi, les RMSE présentent des variations comprises entre 0.02 et 0.18 pour les nitrates et entre 0.11 et 0.40 pour l'atrazine, pour les flux estimés à partir d'un pas d'échantillonnage de 2 à 12 h. Le pas d'échantillonnage horaire semble adapté pour rendre compte de la dynamique des nitrates, et de l'atrazine sur un bassin de quelques kilomètres carrés. On démontre que le choix d'une méthode d'estimation est une étape préalable importante pour le gestionnaire, et qu'il est intéressant de prendre en compte les incertitudes liées à la méthode d'estimation ainsi adoptée.

Remerciements Nous voulons remercier le Projet CAPES-COFECUB 474/04 pour le financement et le CEMAGREF qui a permis l'usage de leur bases de données.

REFERENCES

- Littlewood, I. G. (1995) Hydrological regimes, sampling strategies, and assessment of errors in mass load estimates for United Kingdom rivers. *Environ. Int.* **2**(2), 211–220.
- Moatar, F. & Meybeck, M. (2005) Compared performances of different algorithms for estimating annual nutrient loads discharged by the eutrophic River Loire. *Hydrol. Processes* **19**, 429–444.
- Mukhopadhyay, B. & Smith, E. H. (2000) Comparison of statistical methods for estimation of nutrient load to surface reservoirs for sparse data set: application with a modified model for phosphorus availability. *Water Res.* **34**(12), 3258–3268.
- Quilbé, R., Rousseau, A. L., Duckemin, M., Pouli, A., Gangbazo, G. & Villeneuve, J. P. (2006) Selecting a calculation method to estimate sediment and nutrient loads in streams: Application to the Beaurivage River (Québec, Canada). *J. Hydrol.* **326**(1-4), 295–310.
- Rodda, J. C. & Jones, G. N. (1983) Preliminary estimates of loads carried by rivers to estuaries and coastal waters around Great Britain derived from the Harmonized Monitoring Scheme. *J. Inst. Water Engng Sci.* **37**, 529–539.
- Salles, C., Tournoud, M. G. & Chu, Y. (2006) Estimating nutrient and sediment flood loads in a small Mediterranean river. *Hydrol. Processes* (in press).
- Serrat, P., Ludwig, W., Navarro, B. & Blazi, J.-L. (2001) Variabilité spatio-temporelle des flux de matières en suspension d'un fleuve côtier méditerranéen : la Têt (France). *C.R. Acad. Sci. Paris, série IIa*, **333**, 389–397.
- Verhoff, F. H., Yaksich, S. M. & Melfi, D. A. (1980) River nutrient and chemical transport estimates. *J. Environ. Engng Div. ASCE* **10**, 591–608.
- Walling, D. E. & Webb, B. W. (1985) Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Marine Poll. Bull.* **16**(12), 488–492.