

Produits phytosanitaires  
processus de transfert et modélisation  
dans les bassins versants



Actes du séminaire national  
Nancy, 22 - 23 mai 1996

*HydrOsystemes*

*Cemagref*  
EDITIONS



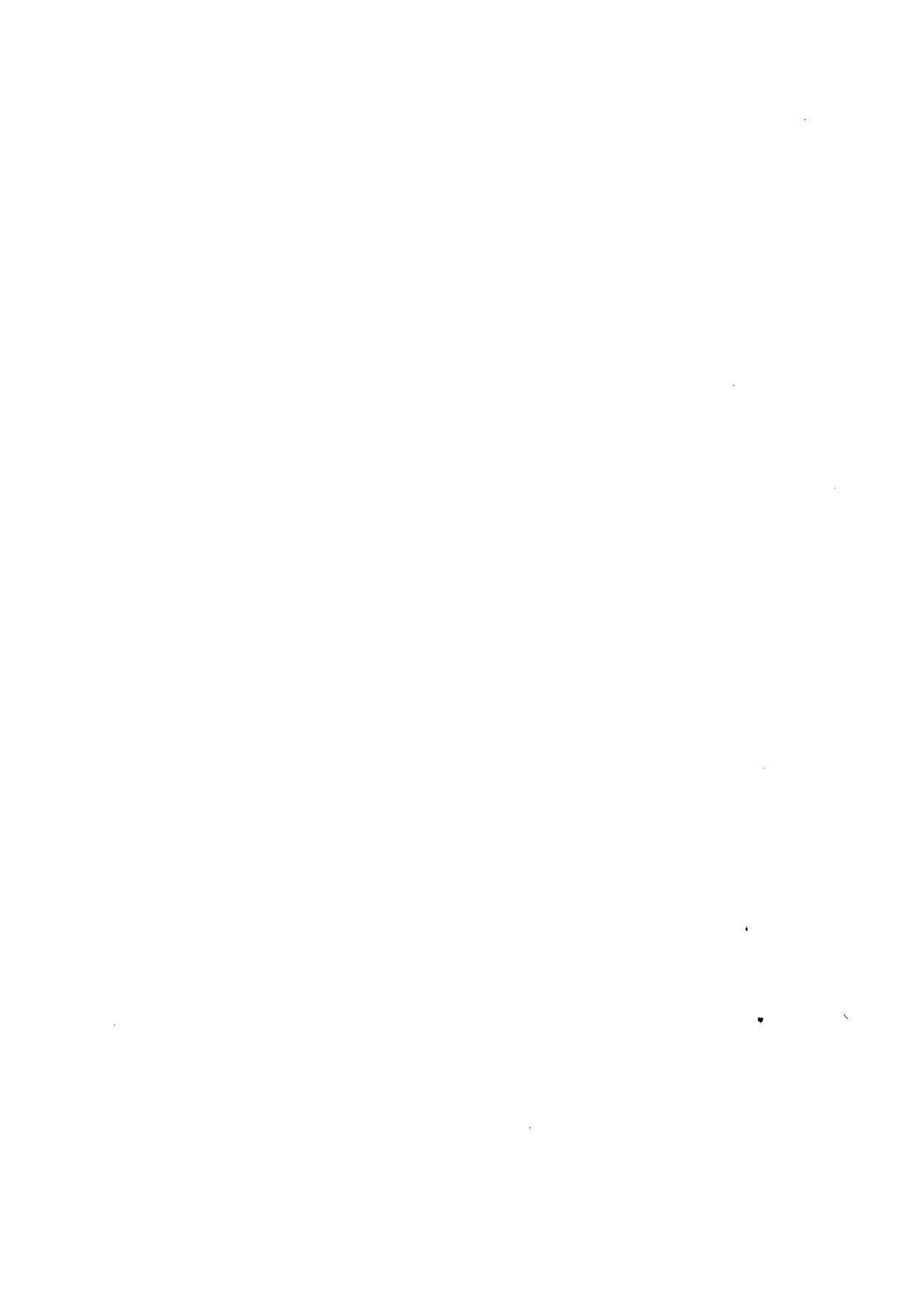
**Produits phytosanitaires  
processus de transfert  
et modélisation  
dans les bassins versants**

**Actes du Séminaire national *HydrOsystemes*. Nancy 22-23 mai 1996 - Coordination scientifique : R. Belamie, V. Gouy, J.L. Verrel. © Cemagref 1997, 1<sup>ère</sup> édition, ISBN 2-85362-473-0- Dépôt légal 2<sup>ème</sup> trimestre 1997 - Coordination de l'édition : V. Gouy - Photographie de couverture : Cemagref / R. Belamie. Impression et façonnage : Ateliers Cemagref-DICOVA, B.P. 22 - 92162 Antony Cedex, France - Vente par correspondance : PUBLI-TRANS, BP 22, 91167 Longjumeau cedex - Diffusion aux libraires : TEC et DOC, 14, rue de Provigny, 94236 Cachan cedex, tél. : 01 47 40 67 00. Prix : 185 F TTC.**

Séminaire national  
*HydrOsystemes*  
*Groupe Français des Pesticides*

**Produits phytosanitaires  
processus de transfert et modélisation dans  
les bassins versants**

Coordination scientifique  
René Belamie  
Véronique Gouy  
Jean-Louis Verrel



Le GIP HydrOsystèmes a été créé par six organismes français de recherche (BRGM - Cemagref - CNRS - IFREMER - INRA - ORSTOM) auxquels s'est associé l'OIEau. L'objectif est de promouvoir une approche intégrée des hydrosystèmes et de mobiliser la communauté scientifique sur cet objectif.

## **Cinq principales missions**

■ **faciliter les actions communes des membres fondateurs.** Le GIP fournit aux acteurs un cadre formel pour organiser l'échange d'informations, préparer et négocier des actions de recherche entre eux et avec des tiers, assurer la mise en place de moyens expérimentaux.

■ **dialoguer avec les utilisateurs : faciliter et améliorer le transfert de connaissances** entre les structures nationales impliquées dans la gestion des hydrosystèmes et la communauté scientifique.

■ **valoriser les résultats de la recherche** en organisant des séminaires nationaux et internationaux, et en coordonnant la rédaction de synthèses et de manuels. Faciliter l'accès à l'information.

■ **renforcer les relations** entre instituts de recherche et structures de formation, en particulier les grandes écoles et les universités.

■ **représenter la Communauté scientifique française** au niveau national et international.

## **Des thèmes de recherche prioritaires**

■ les transferts d'eau et de substances dissoutes ou en suspension.

■ les systèmes biologiques.

■ les sociétés et les hydrosystèmes.

L'approche intégrée du fonctionnement et de la gestion des hydrosystèmes nécessite également une recherche sur les méthodes et les outils, de la modélisation à l'élaboration de bases de connaissance.

Le GIP assure également la promotion de sites ateliers où les différentes disciplines peuvent réaliser des recherches complémentaires sur le long terme.



## **Comité scientifique :**

J.-L. Verrel	GIP HydrOsystèmes
M. Schiavon	Groupe Français des Pesticides
C. Perrin-Ganier	INPL-ENSAIA
R. Belamie	Cemagref
V. Gouy	Cemagref
I. Perret	Ministère de l'Agriculture (DERF)
R. Mestres	Ministère de l'Agriculture (DGAL)
N. Chartier-Touze	Ministère de l'Environnement
A. Hubert	Ministère de l'Environnement, SRAE
M. Babut	Agences de l'Eau
P. Chassin	INRA
R. Calvet	INA-PG
P. Scribe	Université Pierre et Marie Curie
G. Thévenet	ITCF
C. Guyot	UIPP - RPA
M. Bruchet	CIRSEE

## **Comité d'organisation :**

S. Boivin	GIP HydrOsystèmes
R. Belamie	Cemagref
J. Clément	Cemagref - DICOVA
V. Gouy	Cemagref
M. Schiavon	Groupe Français des Pesticides
C. Perrin-Ganier	INPL-ENSAIA
N. Jolain	INPL-ENSAIA
B. Colin	INPL-ENSAIA
A. Bernard	INPL-ENSAIA
G. Grébil	INPL-ENSAIA
F. Malterre	INPL-ENSAIA
C. Schambill	INPL-ENSAIA



**Parrainage :**

Ministère de l'Agriculture et de la Pêche

Ministère de l'Environnement

GIP HydrOsystemes

Groupe Français des Pesticides

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et  
des Industries Alimentaires de Nancy

Cemagref

INRA

Rhône Poulenc

Région Lorraine

Communauté Urbaine du Grand Nancy

Mairie de Villers-lès-Nancy

OSI



# **Avant-propos**

La contamination des eaux par les produits phytosanitaires, récemment mise en évidence dans de nombreuses régions de France, met en cause, à côté des pollutions accidentelles, le rôle non négligeable des pollutions diffuses d'origine agricole.

L'importance du traitement au niveau national qui place la France au premier rang des pays consommateurs en Europe, ainsi que le renforcement de la réglementation de l'Union Européenne, rendent nécessaire une connaissance plus approfondie du devenir des produits et de l'appréciation des risques pour l'homme et l'environnement pour conduire à une meilleure maîtrise de la contamination.

Face à cette situation, des recherches ont été initiées ces dernières années afin de mieux comprendre les processus de transfert vers les eaux superficielles et souterraines et de développer des modèles de compréhension et de gestion. Par ailleurs, l'Union Européenne à travers ses groupes de travail entreprend une réflexion de fond sur l'utilisation des modèles pour l'homologation des substances. La nouveauté de la démarche, la complexité du sujet et les intérêts en jeu rendent nécessaires une « harmonisation de la position française » qui devrait s'appuyer sur la communauté scientifique.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent séminaire avec pour objectif principal de faire le point sur les acquis scientifiques et techniques en matière d'analyse, de connaissance des processus et de modélisation. Cette étape paraît en effet nécessaire pour permettre finalement de dégager de nouvelles orientations dans la maîtrise des transferts de produits phytosanitaires dans les bassins versants. Enfin, une réflexion sur l'utilisation possible des modèles à des fins réglementaires semblait tout aussi nécessaire et urgente.

Rappelons que ce séminaire a été organisé conjointement par le GIP Hydrosystèmes et le Groupe Français des Pesticides, à l'occasion de son XXVI<sup>e</sup> congrès et s'est déroulé les 22 et 23 mai 1996 dans les locaux de l'INPL-ENSAIA à Vandoeuvre-les-Nancy.

La restitution des différentes interventions est réalisée à travers deux recueils : celui-ci et les actes du XXVI<sup>e</sup> congrès du GFP.

Enfin, nous tenons à souligner que ce séminaire n'aurait pu avoir lieu sans le soutien de nombreux organismes cités plus haut, le concours actif des membres du comité d'organisation et du comité scientifique, ni la participation de tous les intervenants. Que soient donc ici remerciés tous ceux qui ont contribué à sa réussite et tout particulièrement l'équipe du Professeur Michel Schiavon pour son accueil chaleureux et son aide efficace.

**Les coordinateurs scientifiques**



# Sommaire

## Atelier 1 : analyse de résidus dans les eaux

- Sample storage and preservation of polar pesticides in water samples **19**  
D. Barceló
- Les techniques de séparation des colloïdes par ultrafiltration et les interactions matière organique - pesticides : limites et développement **32**  
*Ultrafiltration and pesticide - colloïd interactions*  
S. Irace et al.
- Extraction multirésidus de substances actives phytosanitaires : problèmes rencontrés, solutions et application à l'analyse des composés des listes nationales en vue de la surveillance de la qualité des eaux **46**  
*Multiresidue extraction of plant protection products : problems, solutions and application to the trace analysis of compounds included in the national lists for monitoring water quality*  
V. Pichon et al.
- La qualité dans les laboratoires - Présentation des essais inter-laboratoire d'AGLAE **63**  
*Quality assurance in laboratories*  
F. De Buchy

## Atelier 2 : étude des processus et modélisation

- Methodologies to study the processes at different scales **75**  
*Méthodologie d'étude des processus aux différentes échelles*  
I. Scheunert
- Etude du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants et modélisation **89**  
*Study of pesticide transfer in watersheds and modelisation*  
V. Gouy et al.
- Distribution des molécules pesticides entre les phases solides et liquides du sol. Signification du coefficient de distribution **104**  
*Distribution of pesticide molecules between the soil solid and liquid phases. Meaning of the distribution coefficient*  
R. Calvet et al.

- Transfert de produits phytosanitaires dans un bassin versant cultivé méditerranéen : analyse expérimentale et implications pour la modélisation 116  
*Pesticide transport in a wine-growing mediterranean catchment : experimental analysis and modelling implications*  
M. Voltz et al.
  
- La parcelle drainée : un outil pour l'évaluation du risque de pollution des eaux par les produits phytosanitaires 127  
*Drained plots : a way of evaluating the risk of water pollution from pesticides*  
M. Babut et al.
  
- La problématique du transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines 141  
*Various approaches to the study of transport of pesticides to ground waters*  
C. Mouvet
  
- Importance de l'évaluation globale des effets dans l'évaluation des risques en écotoxicologie aquatique, proposition d'un indice d'écotoxicité des substances chimiques 150  
J.M. Jouany

### **Atelier 3 : outils possibles pour l'évaluation et la maîtrise des risques**

- Application de la modélisation et des SIG à l'évaluation de la vulnérabilité et à la gestion des risques 167  
*Application of models and GIS for the evaluation of groundwater vulnerability and risk management*  
O. Banton et al.
  
- Mise au point d'outil d'aide à la gestion de la pollution par les produits phytosanitaires : exemple du Modèle POLA 186  
*An assistance-tool for the management of pollution by pesticides: example of the POLA model*  
A. Pinheiro et al.
  
- ISMAP : Des outils pour la gestion des pollutions diffuses d'origine agricole 196  
*ISMAP : Tools for the management of agricultural pollution*  
M.A. Tisseau et al.

• Coupling models and Geographic Information Systems for environmental risk evaluation J. Hollis et al.	203
• Outils possibles pour l'évaluation et la maîtrise des risques - Approche agronomique : relation itinéraires culturaux et qualité de l'eau <i>Crop management sequence and water quality</i> L. Heydel et al.	214
• Evaluation in situ de l'influence des pratiques culturales sur la persistance et l'exportation d'herbicides <i>In situ evaluation of the effect of agricultural practices on the persistence and the exportation of herbicides</i> P. Lafrance	227
 <b>Atelier 4 : aspects réglementaires</b>	
• Protection des cultures et qualité de l'eau, Aspects réglementaires et non réglementaires C. Guyot	239
 <b>Conclusions générales</b> J. Sébillotte	 263
 <b>Liste des participants</b>	 269



## **Atelier 1 : analyse de résidus dans les eaux**



# Sample storage and preservation of polar pesticides in water samples

## *Stockage et stabilisation des produits phytosanitaires polaires contenus dans des échantillons d'eau*

**D. Barceló**

*CID-CSIC, Department of Environmental Chemistry*

Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona, Spain

Tel. 34-3-4006118- Fax 34-3-204-59-04

**Abstract** - The stability and preservation of samples of trace pesticides in water is presented. Stabilization and storage of samples are discussed together with methods of extraction and preconcentration.

*Key words* - Stabilization, trace pesticides, preservation, extraction, preconcentration.

**Résumé** - La stabilité des produits phytosanitaires à l'état de traces dans des échantillons d'eau est présentée. Leur stabilisation et leur stockage sont discutés ainsi que les méthodes d'extraction et de préconcentration associées.

**Mots clés** - Stabilisation, pesticides traces, conservation, extraction, préconcentration.

## **Introduction**

In the past much effort has been wasted on the analysis of a variety of samples of doubtful integrity and it has been frequently observed that valid analysis depends upon reliable sampling and storage.

Methods for collection and preservation are particularly important in the analysis of traces of pesticides in environmental samples. Maskareinec et. al. showed that acidification with HCl effectively prevented degradation of volatile compounds and allowed sample storage for 112 days (Maskareinec that all monitored pesticides included in their programs should be stable in water for at least 14 days, after being inhibited biologically at pH<3 and stored at 4°C (Barceló, 1993). Organophosphorus (OP) pesticides have exhibited many stability problems and many of them have been eliminated from the NPS list because of this. The US EPA has withdrawn parathion-ethyl and methyl, azinphos-methyl, fenitrothion, demeton, fenthion and malathion et al., 1990). The National Pesticide Survey (NPS) and the US EPA state from their list because of instability (Barceló et al., 1994).

In some instances the degradation products of pesticides are more stable than the parent compounds so analysis should be aimed at the breakdown products (Lacorte et al., 1995). In general the half-lives of pesticides at low concentrations are, as one might expect, very much dependent on storage conditions (pH, exposure to light, and temperature). Biological degradation and adsorption on particulate matter are also important factors. For some compounds, degradation can be rapid; studies on the degradation of carbamate pesticides in water have shown that loss can take about 20 days for methiocarb sulfone, methiocarb sulfoxide and 3-ketocarbofuran (Chiron et al., 1993) whereas for carbaryl losses can approach 90 % in one day (de Bertrand and Barceló, 1991). In general, samples should be analyzed as soon as possible after collection.

In summary, losses of pesticides in water can be due mainly to hydrolysis, biodegradation, photolysis and evaporation. Each one of these mechanisms will depend upon the physicochemical properties of the pesticide and the water matrix. Volatilization from the water is also important, and this is related to the water solubility (WS) and vapor pressure (VP) of the pesticide. When this mechanism is predominant, storage in the original water matrix using tightly stoppered bottles in the dark at 4 ° C might be the preferred method.

In this presentation various methods of sample storage and preservation are discussed. These include : standard methods such as the addition of acids, the use of SPE disks and cartridges and disposable SPE precolumns.

## **Standard Methods of Storage**

The main factors affecting the stability of analytes in water were discussed in a recent review article (Jeannot, 1994). These factors include the character of the sample, the nature of the sample-container, and the conditions of storage (temperature, darkness, use of preservatives, time interval between sampling and analysis). A summary of the recommended standard preservation techniques is presented in Table I . Amber glass containers are generally preferred for collection when dealing with pesticides and organic compounds in general. The composition of the container caps in contact with the sample or with the extraction solvent can be a problem, and for this reason aluminum foil is used frequently to prevent contamination. Compounds such as phthalates or polydimethylsiloxanes usually cause problems because they are found in rubber inserts or septa used in preservation methods.

Suggestions were reported in a recent article (Barceló, 1996, in preparation) on the storage of water samples that : (i) after routine sampling, sample containers

should be exposed to negligible illumination; (ii) the time between sampling and analysis can be divided in two periods, the first immediately after sampling when the temperatures of samples are not controlled. The second period is

**Table I.** Container, preservation techniques and holding time for pesticides in water given by different agencies such as EPA and ISO. Storage temperature is usually at 4° C.

Pesticides	Container	Preservation	Maximum holding time
Organochlorine	Glass	1 ml of 10 mg mL <sup>-1</sup> Hg Cl <sub>2</sub> or 1 g L <sup>-1</sup> ascorbic acid or adding extracting solvent	7 days 40 days after extraction
Organophosphorus	Glass	1 ml of 10 mg mL <sup>-1</sup> Hg Cl <sub>2</sub> or adding extracting solvent	14 days 28 days after extraction
Chlorinated herbicides	Glass	Refrigeration, sealed, HCl to pH<2  Sodium thiosulfate,  1 ml of 10 mg mL <sup>-1</sup> HgCl <sub>2</sub>	14 days  7 days 28-40 days after extraction  7 days
Phenolic compounds	Glass	Refrigerate, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH< 2	28 days
Polar pesticides (method 4 NPS)	Glass	1 ml of 10 mg mL <sup>-1</sup> HgCl <sub>2</sub>	28 days
ETU (ethylene thiourea)		1 ml of 10 mg mL <sup>-1</sup> HgCl <sub>2</sub>	14 days

General rules: Sampling of 1 L of water, do not prerinse bottles with sample before collection. Seal bottles and shake vigorously during 1 min. Refrigerate samples until extracted. Protect from light.

when samples are placed in a refrigerator and the storage conditions are controlled; (iii) it should be assumed that instability of samples increases with increasing temperature (iv) the type of agitation envisaged can have some significance in the results and stability tests should try to reproduce the stability of samples after collection.

Studies comparing various standard preservation methods were performed and a few examples are reported below. Sixteen organophosphorus pesticides were preserved in distilled and creek water by using four preservation methods: chloroform, refrigeration and pH 4 or 7 (Bourne, 1978). Chloroform was the most effective preservation agent by extracting the compounds and killing the organisms in the water. Chloroacetanilide herbicides such as alachlor, metolachlor and propanil and two phenoxy acid herbicides, 2,4-D and dichlorprop showed stability when spiked in natural groundwater at 15 and 22 °C. Losses were important for propanil only after eight months whereas the remaining four herbicides exhibited little or no degradation at 1 mg L<sup>-1</sup> even after twelve months. Since the addition of preservatives into the water may damage some of the compounds during storage, an interesting comparison was made between the use of HgCl<sub>2</sub> (as recommended by US EPA) and keeping the bottles of water in the refrigerator during 21 days as opposed to the same bottles without any preservative. The use of HgCl<sub>2</sub> had negative effects on compounds like methyl azinphos, chlorpyrifos, dimethoate, disulfoton, fenitrothion, fenthion, malathion, metamidon, parathion, phoxim, pirimiphos, propyzamide and vamidothion (Crescenzi et al., 1995). Some of these controversial results can be compared to those of the US EPA (see also Table I) and it can be concluded that HgCl<sub>2</sub> should be limited as a preservation agent to those cases where previous investigation showed that there was no damage to real samples.

Finally, we should also consider, as a standard method of storage, the storage of analytes as sample extracts (Jones, 1992) . If immediate analysis is not possible, it appears that addition of the extraction solvent and storage at 4 °C may be a solution (Jeannot, 1994). In this line a study was conducted by US EPA (Jones, 1992) about the long-term chemical stability of organophosphorus compounds (OP). Fifteen OP were stored in four commonly used organic solvents : methanol, acetonitrile, dichloromethane and acetone-dichloromethane and at two concentration levels 10 and 100 mg mL<sup>-1</sup>. These solutions were stored in the dark between -15 and - 20 °C in screw-capped vials specially designed to minimize solvent evaporation. During this study various analytical

problems were detected e.g., on-column degradation of trichlorfon and Naled to dichlorvos and no conclusion could be drawn about their stability. As a general approach it was observed that extracts are much more stable than water samples, e.g., for organochlorine pesticides extracts can be stored up to 40 days whereas water samples can only be stored for 7 days (see Table I). In general, stability problems in water were detected for organophosphorus and carbamate pesticides, whereas chloroanilides, triazines and phenoxy acids are quite stable.

## **SPE Disks**

The use of solid-phase-extraction (SPE) is an alternative to storage of the original matrix. Early studies showed that fenitrothion was preconcentrated on an XAD-2 column and the samples remained stable for 5 weeks at room temperature (Berkane et al., 1977). Recent stability studies have been carried out using Empore disks (Martinez and Barceló, 1996; Senseman et al., 1995). Results indicate that pesticides have equivalent or greater stability on SPE disks compared to their storage in water at 4°C. The stability of several pesticide groups was studied using this method as for instance the stability of DDE, DDT, dieldrin, endrin, aldrin, isodrin,  $\alpha$ -chlordane and  $\gamma$ -chlordane in the disks over four weeks. Johnson et al. (1994) obtained good stability data for pesticides like 2,4-D, triclopyr, molinate, carbofuran and thiobencarb for 180 days at -20°C. After 180 days of storage, alachlor, methyl parathion, metolachlor, pendimethalin, norfluorazon and profenofos showed recoveries of 79-93 %, whereas trifluralin exhibited 60 % recovery after preconcentrating waters containing 20 mg L<sup>-1</sup> each. Captan and carbofuran was the least stable of the pesticides evaluated with losses ranging from 13 to 100 % depending on the length of storage. One of the reasons reported for such degradation was attributed to hydrolysis in the disk due to the remaining water not removed by vacuum filtration.

From the examples reported above, it seems clear that the use of Empore disk material is more suitable than storing water samples under conventional conditions. In order to improve the stability of pesticides on Empore disks a comparative study was undertaken on different desiccation methods applied to pesticide enriched on SPE disks prior to storage (Senseman et al., 1995). After enrichment, the disks were treated by freeze-drying, vacuum desiccation with CaSO<sub>4</sub>, storage in direct contact with CaSO<sub>4</sub> or not desiccated. Disks were stored for 3, 10 or 30 days at either ambient or frozen temperatures. Desiccation methods were equally effective at removing water from the disks, however it was postulated that freeze-drying removed water faster than the other methods

due to the vacuum conditions and gave higher recoveries of analytes susceptible of hydrolysis, such as propanil and methyl parathion. It was reported that simazine, atrazine, alachlor and metolachlor were not affected by desiccation, duration of storage or storage temperature.

In general, it can be concluded that stabilization in Empore disks is feasible and recommended. Various treatments can be performed, such as e.g, freeze-drying, to remove water faster and stabilize analytes like propanil and methyl parathion that can easily hydrolyze. Trifluralin could not be stabilized probably because of its relatively high vapor pressure (VP) compared to other analytes. For other compounds like carbofuran and captan, hydrolysis was the main reason of degradation observed on the disk surface.

## **SPE Cartridges**

Very few papers have been published in the literature as regards the use of SPE cartridges for storage of organic pollutants preconcentrated from water samples. Fenitrothion was stabilized on XAD-2 column for 5 weeks at room temperature (Berkane et al., 1977). Other papers (Molina et al., 1996; Di Corcia and Marchetti, 1991) showed a variety of results on the stability of priority pesticides on different kinds of cartridges such as polymers, C<sub>18</sub> and carbon.

Pesticides such as fenamiphos, phenmediphan and ethofumesate were stable on polymeric styrene-divinylbenzene cartridges, after preconcentration and storage at -20 °C, 4°C and RT (Room Temperature) for 80 days (Molina et al., 1996). Figure 1 shows the percentage of recovery for the three priority pesticides stored on the SPE cartridge at 4 ° and -20 °C. Firstly, it is apparent that phenmediphan and ethofumesate are stable during the whole storage period, which might be expected from their physicochemical properties. The results were a notable improvement on the losses of phenmediphan in water at pH 8 during one week at 4 °C. The compound fenamiphos suffered from hydrolysis and photochemical degradation. Even at -20°C it is unstable (after 80 days only 50 % of the compound is recovered), whereas at 4 °C only 30 % of the parent compound remains after the same storage period. The formation of the metabolite, fenamiphos sulfoxide, was confirmed by using liquid chromatography-high flow pneumatically assisted electrospray mass spectrometry.

Two papers on the use of graphitised carbon black (GCB) for stabilizing phenylurea herbicides and 34 selected pesticides (Di Corcia and Marchetti, 1991; Crescenzi et al., 1995) have been published. The herbicides were stable upon

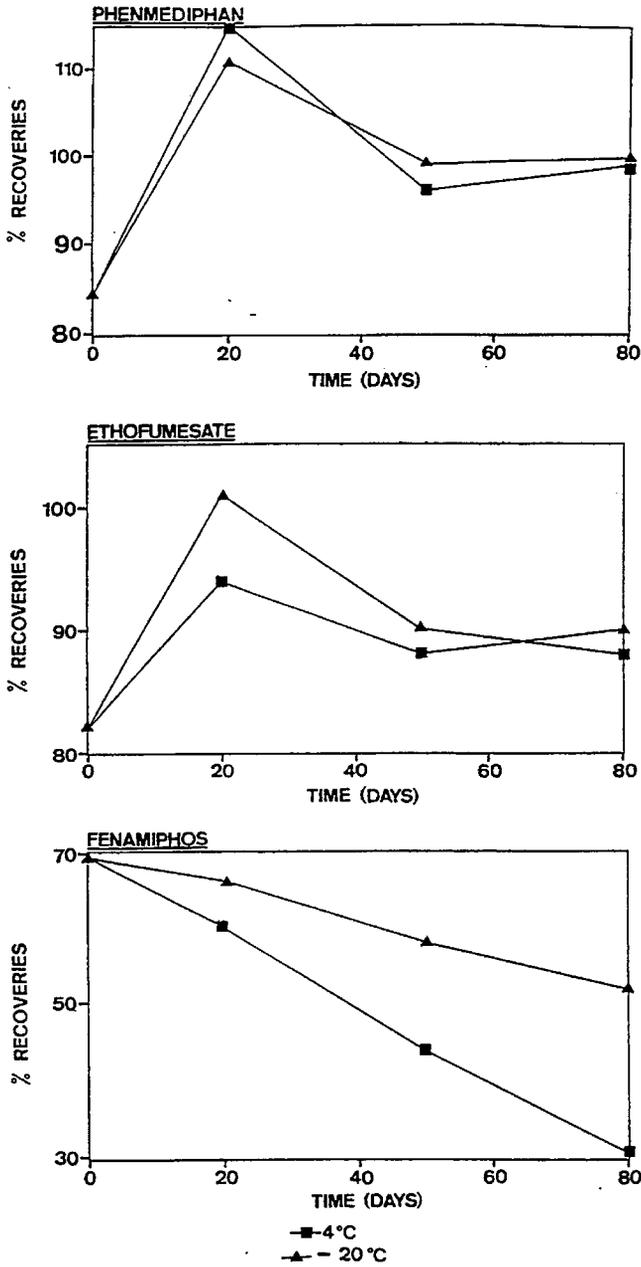


Figure 1. Mean recovery (three replicates) of phemediphan, ethoufesmate and fenamiphos from SPE columns stored at 4° C and - 20° C up to a period of 80 days.

storage on this adsorbent at room temperature . In the second study, it was shown that the best results were obtained by first minimizing the water content on the GCB extraction cartridges by a suitable methanol wash and then freezing the cartridges. Under these conditions and over a storage period of 3 weeks, the stability of pesticides extracted from four river water samples onto the GCB surface was assessed. Twelve pesticides (carbaryl, dimethoate, disulfoton, ethiofencarb, fenitrothion, fenthion, malathion, metamidon, metribuzin, phoxim, primiphos and propyzamide) of the 34 pesticides were to a lesser or larger extent degraded upon storage at RT on the GCB . Many of the twelve pesticides, basically organophosphorus and carbamate, were partly degraded by storing them in water and the rate of degradation increased by storing them on GCB cartridges. This increase might be due to some hydrolysis reactions that can be catalysed upon adsorption on the graphitised carbon black surface. For metamidon, metribuzin and dimethoate a considerable loss of the analyte was noticed. In this case it was postulated that particular adsorbates migrate slowly on the sorbent surface toward oxygenated sites contaminating the GCB surface, where chemisorption takes place. In summary, for the storage of pesticides on GCB it was concluded that three mechanisms of degradation occur: (i) non-catalyzed hydrolysis by residual water , (ii) hydrolysis catalyzed by the GCB surface as a whole or by its surface chemical heterogeneity, and (iii) chemisorption caused by the same surface active sites. In any case, storage at - 20 °C permitted to stabilize all the pesticides studied without any appreciable loss. Certainly more research is needed in this respect and the use of different cartridge materials and desiccation processes will be of help for carrying out such type of studies.

## **Disposable SPE Precolumns**

Table II shows the percentage recovery of each compound after storing the precolumns at 4 °C for up to 6 weeks and for 8 months at -20 °C. The trend followed by the majority of the pesticides was to maintain a concentration around between 70 and 130% (with a deviation below 10%) over the whole time, indicating that degradation did not occur. Higher recoveries were found for temephos and chlorpyrifos, due to interferences in the chromatogram (Lacorte et al., 1995). The stable compounds have a water solubility below 145 mg L<sup>-1</sup>, a low vapor pressure and K<sub>OC</sub> above 236. At -20 °C out of 19 compounds analyzed, 3 compounds underwent degradation (mevinphos, dichlorvos, and phosmet) while two compounds, fenamiphos and fonofos totally de-

graded on the precolumns. The high solubility of mevinphos and dichlorvos accounts

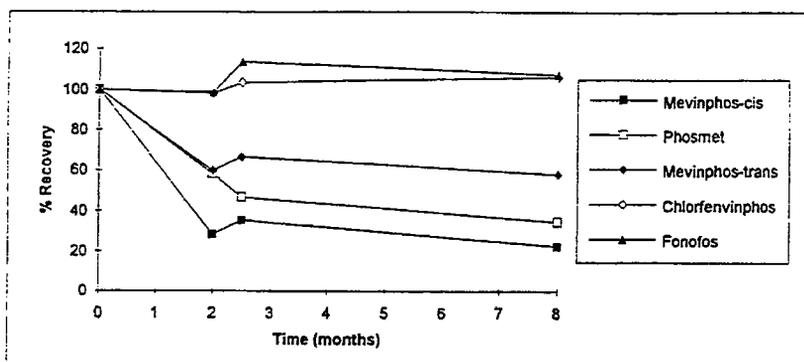
**Table II.** % Mean recovery and relative standard deviation (n=3) of pesticides in ground water using on-line SPE-LC-DAD and mean % recovery (n=3) of pesticides stored at 4°C for 1.5 months and during 8 months at -20°C. Volume of water preconcentrated = 26 ml, spiked at 10 ngmL<sup>-1</sup>

Compound	ID.No.	Lambda	% Mean Recovery ±STD	Months stored	
				AT 4°C	- 20 °C
				1.5	8
Mevinphos-cis	1	220	106±0.8	32	22
Mevinphos-trans	2	220	102±1.0	45	58
Dichlorvos	3	220	106±1.4	117	55
Fensulfothion	4	254	104±1.1	101	89
Azinphos-methyl	5	220	98±0.15	115	111
Fenamiphos	6	254	101±2.4	n.f	101
Phosmet	7	220	98±0.23	86	34
Pyridafenthion	8	254	101±0.6	106	100
Parathion-methyl	9	280	98±1.44	127	105
Malathion	10	220	101±1.5	88	124
Fenitrothion	11	254	99±2.08	110	108
Azinphos-ethyl	12	254	99±2.00	110	108
Chlorfenvinphos	13	254	100±1.6	110	106
Fenthion	14	254	101±1.6	93	103
Parathion-ethyl	15	280	100±0.7	114	109
Coumaphos	16	280	101±1.3	118	113
Fonofos	17	254	101±1.8	n.f	107
EPN	18	220	108±3.7	128	83
Chlorpyrifos	19	220	114±4.4	132	133
Temephos	20	254	111±9.2	148	130

n.f = not found

for possible hydrolytic processes on the C<sub>18</sub> precolumns. Moreover, mevinphos has a K<sub>OC</sub> of 44, which indicates a higher partitioning into the water phase than onto the C<sub>18</sub> material. The very high VP for dichlorvos and relatively high VP for mevinphos and phosmet are also important for the degradation observed. Figure 2 represents the mean recovery (3 replicates) of mevinphos, phosmet, chlorfenvinphos and fonofos from precolumns stored at -20 °C after 2, 2.5 and 8 months storage. The disappearance of fonofos was unexpected since it is a quite apolar compound with a half life of 40 days. However, it has a vapor pressure of 28 mPa, much higher than other pesticides, and it is lost by evaporation.

It can be concluded, similar to freeze-drying or using other SPE materials, that storage at -20°C provides the highest recoveries since hydrolysis or evaporation are diminished.



**Figure 2.** Mean recovery (3 replicates) of mevinphos cis and trans, phosmet, chlorfenvinphos and fonofos precolumns stored for 2, 2.5 and 8 months at -20°C.

## Conclusions

The use of SPE materials seems to be a good alternative for storage of pesticides preconcentrated from water samples and it will be further developed in the near future, with many more applications. As a rule, storage should be accomplished at -20 °C, immediately after preconcentration of the pesticides from

water. A great advantage of using SPE for stabilizing pesticides in water samples is the reduction in the storage space required compared to 1L bottles of water. The easy shipping of the SPE materials containing pesticides to the central laboratory for the final analysis is another advantage, since it is not necessary to perform the analysis immediately after sampling.

Problems may occur for certain pesticides stored at 4°C and for many of them at room temperature, especially for some organophosphorus and carbamate pesticides. The losses observed during the storage period are related to the physicochemical properties of the pesticides, e.g., high vapor pressure or high water solubility, which will favor either losses by volatilization or hydrolysis. The type of SPE material is another factor to take into consideration. Problems arise from either the silanol groups present in the C<sub>18</sub> material- (favoring hydrolysis due to the water left after incomplete drying)- or the chemical composition of the surface- as on GCB (catalyzing reactions or chemisorption).

Storage of pesticides on disposable SPE precolumns followed by on-line SPE and LC-DAD for trace enrichment and stability of pesticides in water is a good alternative. Disposable SPE precolumns are very handy for carrying out monitoring studies since they save time as compared to off-line SPE procedures, either using cartridges or disks. On-line SPE systems, e.g, SAMOS are being used currently for monitoring pesticides in the Rhine basin program. Pesticides which were withdrawn from the NPS-EPA list, e.g, fenitrothion, fenthion, parathion-methyl among others, were recovered when stored upon C<sub>18</sub> precolumns. For these reasons, the SPE techniques are very useful to stabilize pesticides and can be used for monitoring "hot spots" or accidental spills. That will be the case with organophosphorus pesticides that are often sprayed in estuarine areas and many times there is a need to know the concentration of the analytes immediately after manual or aerial spraying. The immediate preconcentration of the analytes in SPE cartridges or disks is a good approach for rapid assessment of a spill.

From all the considerations indicated in this overview, it is clear that research is still needed in this field and that the approaches reported in this paper can be used for other pesticide families and other groups of pollutants that are usually preconcentrated with SPE materials from water matrices. Several points need to be considered: (i) more research is needed in the use of other sorbent materials, such as Lichrolut from Merck in order to avoid the problems encountered with the more unstable pesticides (fonofos, dichlorvos,...), (ii) comparative studies with and without pretreatment of the water samples, e.g. acidification to

improve stability, are required (iii) water that remains in the cartridge material, even after drying, is still a problem. This is even more a problem in the case of disposable SPE materials, since even the use of a freeze-drying step cannot ensure complete water removal (iv) stability studies for environmental work should be undertaken with the same water matrix currently being used in the on-going monitoring program, (ground, drinking and/or river water, etc) (v) there is no guideline to follow for the stability of the analytes. Some analytes are known to be stable on SPE materials, e.g., triazines, and for many other analytes a stability study should be undertaken. As a rule of thumb, scientists working in this field would be happy to observe a stability at -20 °C for three months, at 4 °C for 1 month and at RT for one week. Knowing these basic time periods allows analysis of samples during a certain period to be accomplished. The one week period at room temperature usually permits shipping of samples by mail without any special requirement.

Certainly for any new pesticides this study is needed. With the physicochemical properties of each pesticide some guidelines for a stabilization protocol can be envisaged in advance.

## **Acknowledgments**

This work was supported by the Environment R & D Program 1991-1994 (Commission of the European Communities) Contract EV5V-CT94-0524) and from CICYT (AMB95-1230-CE).

## **References**

- Barceló, D.; *J. Chromatogr.* 643, 117,(1993).
- Barceló, D.; S. Chiron, S.Lacorte, E. Martinez, J.S. Salau, M.C. Hennion, *Trends Anal. Chem.* 13, 352 (1994).
- Barceló, D. in preparation (1996).
- Bayne, Ch.K.; R.A. Jenkins, *Environ. Sci. Technol.* 24, 1665(1990).
- Berkane, K.; G.E. Caissie, V.N.Mallet, *J. Chromatogr.*, 139, 386 (1977).
- Bourne, S.; *J. Environ. Sci. Health*, B 13, 75 (1978).
- Chiron, S.; A. Fernandez-Alba and D. Barceló, *Environ. Sci Technol.*, 27, 2352 (1993).
- Crescenzi, C.; A. Di Corcia, M. Diab Madbouly, R. Samperi, *Environ. Sci.*

- Technol.*, 29, 2185 (1995).
- De Bertrand, N.; D. Barceló, *Anal. Chim. Acta*, 254, 235, (1991).
- Di Corcia, A.; M. Marchetti, *J. Chromatogr.*, 541, 365 (1991).
- Jeannot, R.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 57, 231(1994).
- Johnson, W.G.; T.L. Lavy, S.A. Senseman, *J. Environ. Qual.* 23, 1027 (1994).
- Jones. T.L.; Organophosphorus Pesticide Standards: Stability Study. EPA 600/X-92/040, Office of Research and Development, US EPA, Las Vegas, NE, April (1992).
- Lacorte, S.; S.B. Lartigues, Ph. Garrigues, D. Barceló, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 431 (1995).
- Lacorte, S.; N. Ehresmann, D. Barceló, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2834 (1995).
- Martinez, E.; D. Barceló, *Chromatographia* 42 , 72 (1995).
- Maskareinec, M.P., L.H. Johnson, S.K. Holladay, R.L. Moody, and R.A. Ch.K.Jenkins, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1665 (1990).
- Molina, C.; P. Grasso, E. Benfenati, D. Barceló , *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*(in press).
- Senseman, S.A.; T.L. Lavy, J.D. Mattice, B.M. Myers B.W. Skulman. *Environ. Sci. Technol.* 27, 516 (1993).
- Sensesman, S.A.; T.L. Lavy, J.D. Mattice, *Anal. Chem.*, 67, 3064 (1995).

# LES TECHNIQUES DE SÉPARATION DES COLLOÏDES PAR ULTRAFILTRATION ET LES INTERACTIONS MATIÈRE ORGANIQUE - PESTICIDES: LIMITES ET DÉVELOPPEMENT.

## *Ultrafiltration and pesticide-colloid interactions*

**Sandrine Irace, Marie-France Dignac, Joël Antoszewski, Pierre Scribe**

*Laboratoire de Physique et Chimie Marines,*

couloir 24-25, 5ème étage, case 134, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

**François Gadel**

*Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie Marines*

Université de Perpignan, 52 avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan

**Résumé** - Les quantités d'atrazine, de simazine, de terbutylazine et de prométryne adsorbées par les fractions colloïdales d'eau de Seine sont corrélées positivement au logarithme du coefficient de partage octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) de ces herbicides. En revanche, les phénylurées possédant un cycle benzénique chloré telles que le diuron, le linuron et le néburon présentent des coefficients d'enrichissement relatifs dans le rétentat enrichi en colloïdes 2 à 10 fois plus élevés que les triazines. L'analyse conjointe de la matière organique sur ces échantillons par pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse montre un net enrichissement du rétentat en sucres et du perméat en matière protéinique. Ces premiers résultats suggèrent que plusieurs types d'interactions physiques et chimiques (liaisons  $\pi$ , liaisons "hydrogène", etc....) sont susceptibles d'intervenir entre la matrice organique et certaines fonctions et structures chimiques des pesticides. Par ailleurs, pour des solutions dopées à 100 ppb, 50 % des pesticides restent adsorbés sur la membrane de polysulfone (10 KD) ce qui rend la technique de filtration tangentielle impropre à l'analyse des traces.

**Mots clés** : *Triazines, phénylurées, matière organique, colloïdes, ultrafiltration*

**Abstract** - *The quantities of atrazine, simazine, terbutylazine and prométryne adsorbed on colloids from Seine river water are positively correlated to their octanol-water coefficient ( $\log K_{ow}$ ). However, chlorophenylureas such as the linuron, diuron and chlortoluron show relative enrichment factor (retentat/permeat) 2-10 times higher than triazines. Pyrolysis-GC-MS analyses of permeat and retentat indicates a clear enrichment of the retentat with sugars and permeat with proteinaceous material. This preliminary data suggest several types of pesticide-organic matters interaction ( $\pi$  and hydrogen bonds). Nevertheless, systematic investigations have to be done to evaluate the influence of ultrafiltration membranes and/or the residual organic matter on pesticide sorption processes.*

**Mots-clés** - *Triazines, phenylureas, organic matter, colloids, ultrafiltration*

## **Introduction**

La contamination des eaux de surface par les pesticides présente un caractère spécifique dû dans leur grande majorité à une solubilité dans l'eau élevée ainsi qu' à une vitesse de dégradation relativement rapide par rapport aux autres micropolluants organiques (hydrocarbures, HAP, PCB). En raison d'une faible adsorption sur les particules, les processus de transport de ces composés dans le chevelu fluvial sont liés essentiellement au régime hydrodynamique et leur concentration dans les eaux suit de larges variations en fonction de leur période d'épandage et de la pluviométrie (Peirera et Rostad 1990; Thurman et al 1991; Peirera et Hostettler F. 1993; Dupas et al. 1995).

C'est du moins ce que l'on sait de la dizaine d'herbicides détectés de façon régulière dans les eaux de surface alors que l'on dénombre jusqu'à une centaine de substances actives utilisées dans les régions de polycultures représentant environ 80% des utilisations des quelques cinq cents composés organiques disponibles commercialement en France (Dabene 1994).

Les processus physiques et chimiques qui interviennent au cours du transfert fluvial des pesticides sont nombreux et difficiles à prendre en compte dans les tentatives de modélisation, même limitées aux petits bassins versants du  $m^2$  au  $km^2$  (Gouy et Bélamie 1993). Parmi les processus qui ne sont pas ou mal pris en compte par les modèles, on trouve selon la nature et les structures chimiques de ces composés de synthèse les phénomènes de sorption, d'ionisation, d'oxydo-réduction et de dégradation chimique, photochimique et micro-biologique sans doute dominante en milieu fluvial.

En d'autres termes, le devenir de ces composés dans les eaux fluviales est mal connu, en particulier, leur mode de transport et leur temps de résidence dans les eaux est difficile à évaluer.

Notre objectif est de préciser le rôle des colloïdes dans le transport des pesticides en milieu fluvial. Nous présentons dans le présent article la sélectivité d'adsorption des pesticides sur une fraction enrichie en colloïdes d'un échantillon d'eau de Seine prélevé à l'aval d'Achères et les limites de l'utilisation des membranes de polysulfone en ultrafiltration.

## **Matériel et méthodes**

Le travail a consisté pour l'essentiel à isoler la fraction colloïdale comprise entre  $0,2\mu m$  et 10 KD par ultrafiltration tangentielle d'échantillons d'eau

immédiatement après leur prélèvement et à étudier la distribution d'une liste de triazines et de phénylurées après dopage d'aliquotes de l'ultrafiltrat enrichies en colloïdes. La méthode analytique consiste en une extraction liquide-solide suivie d'une analyse en ligne par chromatographie liquide et d'une détection UV à barrette de diodes. L'analyse de la matière organique dissoute (<10 KD) et colloïdale a été réalisée par pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse et l'analyse moléculaire des marqueurs biogéochimiques : acides aminés et sucres.

### Présentation du site

Le site de prélèvement se trouve sur la rive gauche de la Seine en aval de l'agglomération parisienne et de la station d'épuration d'Achères en amont de la confluence de l'Oise (6 mars 1995). Le site est donc fortement anthropisé, très marqué par les rejets de cette station mais suffisamment distant de l'émissaire pour que les eaux de la station soient mélangées à l'eau de la Seine.

### Methodologie utilisée pour les pesticides

#### *Séparation granulométrique*

L'échantillon de 100 litres environ est dégrillé sur des grilles de 300 et de 63  $\mu\text{m}$  afin d'éliminer les grosses particules et les débris grossiers. Puis, les échantillons d'eau de surface sont ensuite filtrés frontalement sur des filtres de fibre de verre de porosité 0.7  $\mu\text{m}$  et empoisonnés au chlorure mercurique ( $\text{HgCl}_2$  à 1 mg/l), pour éviter toute croissance bactérienne qui modifierait la nature des colloïdes. Ces échantillons subissent deux filtrations tangentielles avec le dispositif *Sartocon Mini system* de Sartorius. La séquence microfiltration et ultrafiltration en cascade a pour but d'effectuer une séparation granulométrique de la matière organique et d'isoler un rétentat enrichie en colloïdes. Les deux seuils de coupure sont respectivement 0,2  $\mu\text{m}$  pour la membrane de polyoléfine et de 10 000 daltons (10 KD) soit 2 à 3 nm pour la membrane de polysulfone. Le débit de la filtration est d'environ 1,5 l / min. L'ultrafiltration est arrêtée lorsque les volumes d'ultrafiltrat (contenant la partie dissoute) et de rétentat (contenant les colloïdes de taille comprise entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 10KD) sont dans les proportions désirées. On obtient ainsi une solution plus ou moins concentrée en colloïdes.

#### *Analyse multirésidus des pesticides ESL/CL/DAD*

L'analyse multirésidus des pesticides est réalisée par une extraction liquide solide (ESL) couplée en ligne à la chromatographie en phase liquide (CL) équipée elle même d'un détecteur à barrette de diodes (DAD). Néanmoins,

cette méthode ne paraît pas utilisable sans modification pour l'analyse des pesticides dans les fractions enrichies en colloïdes en raison du colmatage très rapide de la précolonne. L'extraction liquide-solide en différé à l'aide de cartouches C18 Supelclean a permis en revanche l'analyse de cette série de pesticides avec des rendements d'extraction voisins de 50 %.

#### *Extraction liquide solide et analyse en ligne*

Les eaux filtrées à 0,7  $\mu\text{m}$ , 0,2  $\mu\text{m}$  et celles ultrafiltrées inférieures à 10 000 daltons peuvent être alors directement analysées par le système ESL/CL/DAD. Un volume de 200 ml d'eau à analyser est percolé sur une cartouche PRP-1 15-25  $\mu\text{m}$ , 10 x 2 mm de copolymère styrène divinylbenzène. La vanne qui se trouvait en position *purge* ou conditionnement lors de la préconcentration de l'échantillon, va passer en position *elute* et l'élution de la cartouche correspond au début de l'analyse. La phase mobile vient éluer la cartouche PRP-1 à contre courant (back flush); c'est le gradient d'analyse composé d'un mélange eau/acétonitrile qui va permettre de séparer les produits sur la colonne analytique de type C18, ODS-2 Sphérisorb; 5  $\mu\text{m}$ , 250 x 4.6 mm.

*Le gradient d'analyse est le suivant : mélange tampon phosphate à 0.005 M, (pH 7) et acétonitrile. 20 % d'acétonitrile à 0 min, 80 % à 35 min, 100 % à 50 min jusqu' à 60 min avec un débit de 1 ml/min.*

#### *Détection*

La détection des produits et la quantification sont réalisées respectivement par les logiciels polyview MCA de la barrette de diodes. Les calibrations sont effectuées en préconcentrant des eaux Milli-Q ou des eaux naturelles dopées avec des produits standards à des concentrations connues.

#### *Distribution des pesticides entre les phases colloïdale et dissoute*

L'eau ultrafiltrée (<10KD) est divisée en aliquots d'un litre et dopée avec un mélange de pesticides à différentes concentrations. Une fraction du rétentat enrichi en colloïdes est ajoutée au mélange et agitée à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 18 heures. La solution est de nouveau ultrafiltrée sur la membrane de 10KD et l'ultrafiltrat analysé pour ses teneurs en carbone et en pesticides.

#### Analyse de la matière organique

##### *Pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse*

Ces analyses ont été effectuées (Institut Quimic de Sarra -Barcelone) sur des lyophilisats des fractions particulières (> 0,2 $\mu\text{m}$ ), colloïdales (0,2 $\mu\text{m}$ -10KD) et

ultrafiltrées (<10KD) selon une technique décrite (Puigbo et Gadel 1989). Les pyrogrammes révèlent plus d'une centaine de fragments pouvant pour la plupart être reliés à un ou plusieurs polymères-sources. L'étude des variations dans la distribution de ces fragments permet de décrire les variations de composition de la matière organique. Plusieurs approches peuvent être choisies pour mettre en évidence les différences entre les échantillons. La méthode choisie ici consiste en un regroupement de 23 fragments attribués à six familles de polymères-sources : sucres, composés azotés, hydrocarbures aromatiques, phénols, aminosucres et lipides (acides gras ou hydrocarbures linéaires qui ne sont pas pris en compte ici) selon la méthode mise au point par Malleval et Bruchet au CIRSEE (Bruchet et al.1990).

## Résultats et Discussion

### Bilan du carbone organique

Pour contrôler les bilans du carbone organique lors des différentes filtrations et pour vérifier que le passage de l'échantillon sur les membranes de filtration tangentielle n'entraîne ni perte ni gain en carbone organique dans le rétentat et l'ultrafiltrat, on détermine à chaque étape la teneur en carbone organique dans l'échantillon. Les résultats de ces dosages sont regroupés dans le Tableau 1.

Fractions	Concentra. (mg/l)	Volume (litres)	Quantité (mg)
COT < 300 µm	11,07 ± 0,48	122	1350 ± 59
COT < 63 µm	6,09 ± 0,10	122	743 ± 12
COD < 0,7 µm	3,34 ± 0,07	122	407 ± 8
COD < 0,2 µm	3,28 ± 0,03	120	394 ± 3,5
10 KD < RE < 0,2 µm	9,02 ± 0,21	12	108 ± 2,5
UF < 10 KD	2,71 ± 0,04	108	293 ± 4

Tableau 1: Bilan du carbone organique lors de la filtration des échantillons d'Achères

*COT* : carbone organique total, *COD* : carbone organique dissous, *RE*: rétentat, *UF* : ultrafiltrat, *KD* : 10<sup>3</sup> daltons.

Les membranes ont été rincées abondamment à l'eau ultrapure avant la filtration des échantillons. Les mesures de carbone organique sur les différentes fractions sont rassemblées dans le Tableau 1. Le dégrillage à 63 µm élimine 45 % du carbone organique total présent au départ dans l'échantillon dégrillé à

300  $\mu\text{m}$ . La filtration frontale à 0,7  $\mu\text{m}$  élimine à nouveau 45 % du carbone organique de l'échantillon précédent. Au total, 30 % du carbone organique de l'échantillon dégrillé à 300  $\mu\text{m}$  se retrouve donc dans la fraction dissoute (< 0,7  $\mu\text{m}$ ). Le carbone organique particulaire (> 0,7  $\mu\text{m}$ ) représente 70 % du carbone organique total. La filtration tangentielle sur membrane de coupure 0,2  $\mu\text{m}$  permet de concentrer environ 3,2 % du carbone organique (< 0,7  $\mu\text{m}$ ) compris entre 0,2 et 0,7  $\mu\text{m}$ .

Lors du passage de l'échantillon sur la membrane à 10 KD, on peut vérifier qu'il n'y a pas eu de perte ni de gain en carbone organique. On peut écrire le bilan du carbone organique avant et après l'ultrafiltration. La quantité de carbone présente dans l'échantillon avant ultrafiltration est :

$$C * V = (394 \pm 3,5) \text{ mg de COD}$$

où C = Concentration en mg/l ; V = Volume en litres

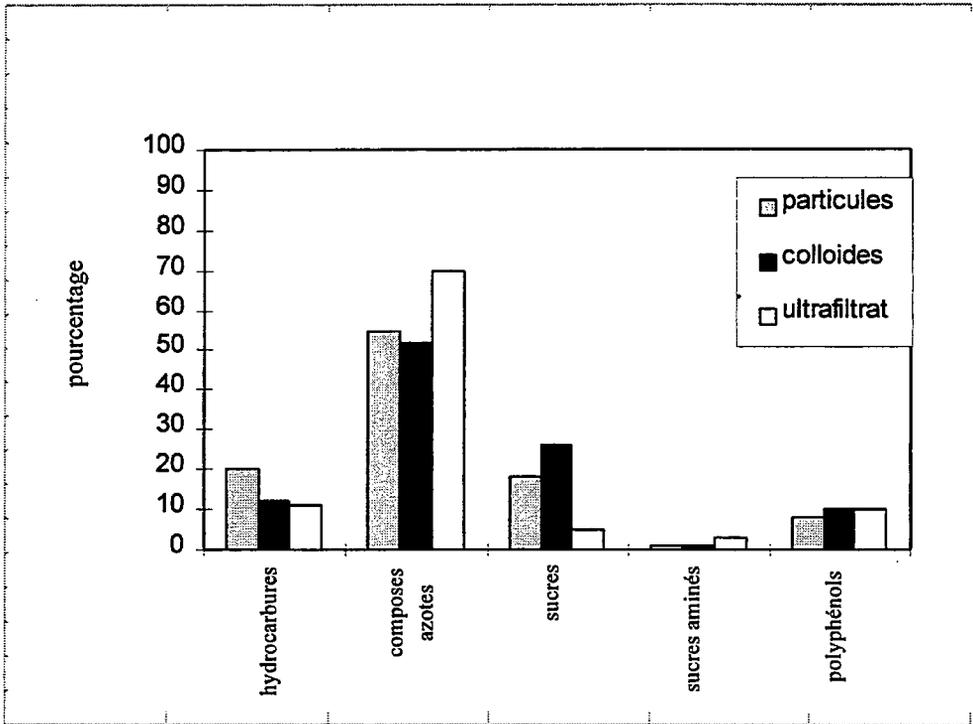
La somme des quantités de carbone organique contenue dans les deux fractions finales (UF pour ultrafiltrat, RT pour le rétentat) est :

$$CUF * VUF + CRT * VRT = (401 \pm 4) \text{ mg de COD}$$

La différence entre la quantité de carbone organique présente dans la fraction inférieure à 0,2  $\mu\text{m}$  et la somme des quantités présentes dans l'ultrafiltrat et dans la fraction colloïdale n'est pas significative si l'on tient compte des incertitudes expérimentales. Il y a bien conservation du carbone organique lors de la séparation de la fraction colloïdale et de la fraction dissoute. Les pertes en carbone organique dissous dans ce second bilan sont très faibles, puisque la différence entre les deux valeurs calculées n'est pas significative (1,8%).

#### *Pyrolyse-chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse*

L'examen des pyrogrammes correspondant aux trois fractions particulaire, colloïdale et dissoute (<10KD) de l'échantillon d'Achères permet, après quantification et regroupement des fragments caractéristiques en pourcentages relatifs (hydrocarbures aromatiques, composés azotés, sucres, sucres aminés et phénols) par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse, de construire l'histogramme de la Figure 1.



**Fig 1** : Histogramme des pourcentages hydrocarbures aromatiques, de composés azotés, de sucres, de sucres aminés et des composés phénoliques dans les fractions particulaire, dissoute et colloïdale de l'eau d'Achères.

On constate un net enrichissement en sucres de la fraction colloïdale qui s'accompagne d'un enrichissement en matière azotée de l'ultrafiltrat. La composition chimique de la matière organique des eaux fluviales, même si un certain nombre de généralités sont bien connues, est encore mal comprise quant au détail de la répartition de ses fonctions chimiques et de ses variations saisonnières. Ces résultats suggèrent néanmoins que les membranes de polysulfones (<10KD) laissent passer un certain nombre d'espèces protéiniques, en partie hydrolysées, d'où l'abondance d'acides aminés, mono- et polypeptides dans l'ultrafiltrat. Cette hypothèse se trouve confirmée par l'analyse moléculaire des acides aminés libres et liés. Le rétentat en revanche se trouve enrichi en composés de haut poids moléculaire : polysaccharides et hétérosides (constitué de saccharides et de divers substances non glucidiques organiques (protéines, lignines, lipides) ou minérales (silicates...)). Cette investigation est bien sûr de première importance pour interpréter les liaisons éventuelles matière organique-pesticides.

### Mise en évidence des interactions pesticides-matière-organique

Les études sur la répartition des substances xénobiotiques entre l'eau et un support solide (le sol, les sédiments, les particules) consistent en général à calculer le coefficient de partage  $K_d$  de ces substances entre l'eau et le solide. Pour cela, on trace l'isotherme d'adsorption du composé, c'est-à-dire la quantité adsorbée sur le support solide ( $C_s$  en mg/g d'adsorbant) en fonction de la concentration restante en solution à l'équilibre ( $C_w$  en mg/l). Cet isotherme est régi par l'équation de Freundlich :

$$C_s = K_d \cdot C_w^{1/n}$$

$K_d$  et  $n$  sont les deux coefficients de Freundlich qui, pour une substance donnée, dépendent de la capacité d'adsorption de l'adsorbant étudié.

Pour des solutions diluées, l'isotherme est linéaire, ( $n = 1$  pour les solutions diluées) et  $K_d$  correspond à la pente de la droite obtenue :

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

On exprime en général ce coefficient par rapport à la quantité de carbone organique:

$$K_{oc} = (K_d * 100) / \% \text{ carbone organique}$$

Sa valeur est caractéristique de l'adsorption du composé sur la matière organique de la fraction granulométrique considérée.

Il s'avère en réalité que les valeurs de  $K_{oc}$  calculées pour une même substance peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur sans doute, à cause de la grande variabilité de composition de la matière organique et de sa complexité.

Pour les colloïdes organiques considérés comme adsorbants, la méthode consiste à tracer les isothermes d'adsorption d'un mélange de pesticides après dopage de parties aliquotes d'un ultrafiltrat contenant des quantités croissantes de colloïdes. Suit alors, une nouvelle séparation par ultrafiltration et un dosage des pesticides dans les fractions ultrafiltrées et colloïdales permet d'établir l'isotherme de Freundlich (Means et al 1989).

Nous avons choisi dans le présent travail de comparer l'adsorption sur les colloïdes d'une série de pesticides que nous avons sélectionnés parmi la liste prioritaire (groupe pesticides:CORPEN) en fonction de leur coefficient de

partage octanol-eau présentant des valeurs intermédiaires ( $1 < \log K_{ow} < 4$ ). Les composés choisis comprennent des produits très polaires et solubles dans l'eau de types "sels d'amines" jusqu'aux composés hydrophobes de types "hydrocarbures".

Cette liste comprend pour ce premier essai, huit composés: déisopropylatrazine, déséthylatrazine, simazine, atrazine, terbuthylazine, prometryne, isoproturon et diuron.

Le tableau 2 rassemble les résultats obtenus sur les fractions aliquotes dopées à 1, 5, 10, 50 et 100 ppb de pesticides. Les concentrations en pesticides des ultrafiltrats et des réténats sont mesurées par la méthode ESL/CL/DAD.

Dopage initiale		Dia	Dea	Sim	Atra	Iso	Diu	Ter	Pro
1 ppb	RT	*	*	ndi	1,0	ndi	ndi	1,2	1
	UF	0,5	ndi	0,5	0,4	0,3	*	0,8	0,9
5 ppb	RT	ndi	ndi	17,5	12,5	6,6	ndi	11,7	*
	UF	2,5	*	2,2	2,5	1,5	*	1,3	1,4
10 ppb	RT	6,2	9	3,9	1,5	ndi	ndi	ndi	ndi
	UF	5,2	ndi	4,2	3,2	1,8	0,4	1,8	1,9
50 ppb	RT	33,5	37,8	41,9	32,3	30,8	17,5	33,0	15,5
	UF	20,6	35,4	25,4	18,7	13,8	3,9	8,7	7,8
100ppb	RT	62,9	68,4	67,5	50,7	73,8	113	57,6	76,3
	UF	35,4	46,8	50,8	35,6	22,9	7,6	15,4	11,9

**Tableau 2 :** Concentrations (mg/l) des pesticides (mesurés dans l'ultrafiltrat et le réténat après correction en fonction des rendements d'extraction) et valeurs de UF/RT : rapport des volumes de l'ultrafiltrat et du réténat.

*Dia : dé-isopropylatrazine, Dea : dé-éthylatrazine, Sim : simazine, Atraz : atrazine, Iso : isoproturon, Diu : diuron, Ter : terbuthylazine, Prom : prometryne, RT: réténat (fraction colloïdale enrichie). Valeurs corrigées à partir des rendements d'extraction de la fraction colloïdale (FC), UF : ultrafiltrat ), ndi : non déterminé en raison d'un interférent, \* : non détecté*

Deux remarques :

1°) L'eau brute filtrée à 0,7mm contient 0,5mg/l de DEA, 0,2mg/l d'atrazine et 0,2mg/l d'isoproturon dont il sera tenu compte dans le calcul des facteurs de dilution.

responsable du bilan déficitaire en pesticides. Une fraction adsorbée sur les tubulures et le flacon où est effectuée l'équilibration est toujours possible bien que limitée pour des composés de faible hydrophobicité et sur des matériaux comme le verre ou le Teflon. Des investigations systématiques à l'aide de pesticides marqués au  $^{14}\text{C}$  sont prévues.

Le tableau 3 confirme que pour les solutions dopées à 5,10 et 50 ppb, la majeure partie des pesticides reste adsorbée sur la membrane. Pour la solution dopée à 100 ppb, 40 à 65 % des pesticides restent fixés sur la membrane.

	DIA	DEA	SIM	ATRA	ISO	DIU	TER	PRO
UF	22,3	43,2	32,1	22,5	14,5	4,8	9,8	7,5
RT	22,6	16,8	24,3	18,2	26,5	40,7	20,7	27,4
ME	55,1	39,9	43,6	59,3	59,0	54,5	69,5	65,1

**Tableau 3:** Distribution en pourcentages (%) des pesticides dans l'ultrafiltrat (UF), dans le rétentat (RT) et sur la membrane (ME) de polysulfone de 10 KD (0,1m<sup>2</sup>)

*Dia* : dé-isopropylatrazine, *Dea* : dé-éthylatrazine, *Sim* : simazine, *Atraz* : atrazine, *Iso* : isoproturon, *Diu* : diuron, *Ter* : terbutylazine, *Prom* : prométryne, *RT*: rétentat; *UF* : ultrafiltrat; *ME* : membrane (polysulfone, 10KD).

Ces remarques préliminaires étant faites, on peut remarquer que si aucun phénomène d'adsorption sur les colloïdes n'intervenait, les concentrations dans la fraction colloïdale enrichie et dans l'ultrafiltrat seraient toutes deux égales à la concentration dans l'eau filtrée :

$$\text{CRT} = \text{CUF} = \text{CF}$$

- CF = concentration des pesticides dans l'eau filtrée (0,2mm)
- CUF = concentration des pesticides dans l'ultrafiltrat (<10 KD)
- CRT = concentration des pesticides dans le rétentat (0,2mm-10 KD)
- VRT = volume du rétentat
- VUF = volume de l'ultrafiltrat

La quantité de pesticides contenue dans la fraction colloïdale enrichie serait donc  $\text{CF} \cdot \text{VRT}$  et la quantité contenue dans l'ultrafiltrat serait  $\text{CF} \cdot \text{VUF}$ . S'il y a adsorption sur les colloïdes, les concentrations dans les deux fractions sont différentes et les quantités qu'elles contiennent sont égales à  $\text{CRT} \cdot \text{VRT}$  pour la fraction colloïdale enrichie et  $\text{CUF} \cdot \text{VUF}$  pour l'ultrafiltrat.

On peut donc définir:

- un coefficient d'enrichissement dû aux colloïdes de la fraction colloïdale enrichie, noté y;

- un coefficient équivalent pour l'ultrafiltrat, noté x; tels que

$$x = (C_{UF} * V_{UF}) / (C_F * V_{UF}) \text{ et } y = (C_{RT} * V_{RT}) / (C_F * V_{RT})$$

$$\text{soit: } x = C_{UF} / C_F \text{ et } y = C_{RT} / C_F$$

Aux erreurs expérimentales près, on devrait toujours avoir y plus grand que 1 (enrichissement de la fraction colloïdale par adsorption des pesticides) et x plus petit que 1. On considère le rapport y/x, (rapport des concentrations de la fraction colloïdale et de l'ultrafiltrat) plus souvent appelé: coefficient d'enrichissement relatif. En calculant un facteur d'enrichissement relatif pour chaque pesticide du mélange, il apparait clairement au Tableau 4, un enrichissement sélectif des pesticides en fonction de leurs propriétés hydrophobes.

	DIA	DEA	Sim	Atra	Iso	Diu	Ter	Pro
UF	35,4	68,4	50,8	35,6	22,9	7,6	15,4	11,9
RT	62,9	68,4	67,5	50,7	73,8	113	57,6	76,3
R	1,8	1,0	1,3	1,4	3,2	14,8	3,7	6,4

**Tableau 4:** Concentrations (mg/l) des pesticides mesurées dans l'ultrafiltrat (UF), dans le rétentat (RT) et coefficients d'enrichissement relatifs correspondants (R).

*Dia* : dé-isopropylatrazine, *Dea* : dé-éthylatrazine, *Sim* : simazine, *Atra* : atrazine, *Iso* : isoproturon, *Diu* : diuron, *Ter* : terbutylazine, *Prom* : prométryne.

Les facteurs d'enrichissement R paraissent corrélés au log Kow (Figure 2) pour les triazines telles que la simazine, l'atrazine la terbutylazine et la prométryne, en d'autres termes pour une même famille chimique et pour des valeurs du log de Kow comprises entre 2 et 4, puisque apparemment les métabolites de la simazine et de l'atrazine (DIA et DEA) se situent nettement en dehors de la droite pour des structures chimiques proches de leurs précurseurs, possédant en commun une fonction amine primaire.

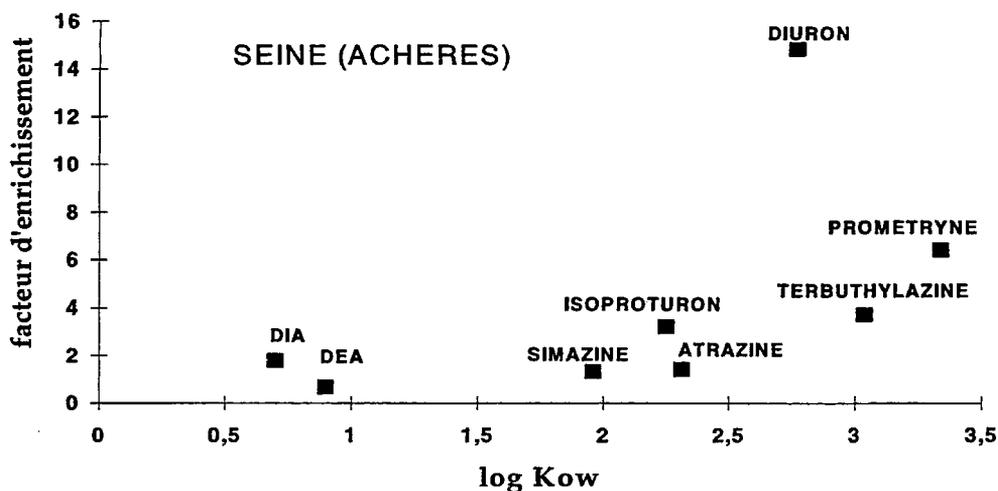


Fig 2 : Diagramme du facteur d'enrichissement relatif (R) en fonction du log Kow des pesticides étudiés.

En outre, le diuron se distingue nettement des triazines d'une part et de l'isoproturon d'autre part (Figure 2). Ce dernier résultat apparait très intéressant si l'on considère l'écart faible de leur log Kow (voisin de 3) et l'analogie de leur structure chimique. En effet, le diuron comporte, contrairement à l'isoproturon qui ne possède qu'un substituant isopropyl en position 4, une double substitution par des atomes de chlore en position 3 et 4 sur le cycle benzénique.

## Conclusion

L'adsorption des pesticides sur les colloïdes organiques semble bien être corrélée à leurs propriétés hydrophobes (coefficient de partage octanol-eau (log Kow)) pour la simazine, l'atrazine, la terbuthylazine et la prométryne dans une gamme de log Kow de 2 à 4 ce qui exclut les métabolites DEA et DIA. Le diuron pour une hydrophobicité comparable montre des adsorptions 5 à 6 fois plus élevées que l'atrazine. Les différences observées entre les phénylurées chlorées (diuron) et non chlorées (isoproturon) laissent penser que plusieurs types d'interactions physiques ou chimiques (liaisons p, liaisons "hydrogène" etc...) peuvent intervenir simultanément pour créer des associations entre certaines structures et fonctions chimiques et la matrice organique colloïdale. La différence de comportement des triazines et des phénylurées a maintes fois été signalée dans la littérature où la rémanence de l'atrazine, dont les teneurs oscillent entre une valeur minimale en "bruit de fond" et des "pics" aux

périodes d'épandages, s'oppose à la présence éphémère des phénylurées. Sans être la seule explication, la fixation des phénylurées sur la matrice organique colloïdale pourrait participer à la différenciation des comportements géochimiques dans les eaux de surface de ces deux familles d'herbicides majeurs dont les tonnages vendus rivalisent en France.

L'étude de la matière organique particulière, colloïdale et dissoute par pyrolyse-CG-SM a montré un très net enrichissement de la fraction colloïdale en sucres, alors que la fraction <10KD est enrichie en matière azotée. L'analyse moléculaire des acides aminés et des sucres confirme cette tendance qui peut-être à l'origine ou du moins l'une des causes principales des propriétés adsorbantes de la matrice organique colloïdale.

## Références

- Bruchet A., Rousseau C. et Malleval J. (1990). Pyrolysis-GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics. *J.AWWA*, 82:66-74.
- Dabene E. et Marie F. (1993). Caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques matières actives dans l'environnement. Document du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Direction de l'Espace Rural et de la Forêt.
- Dupas S., Scribe P., Etcheber H. and Saliot A. (1995). Phenylurea and triazine herbicides in the Garonne river (France) during high flood and low water periods. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 58:397-409.
- Germain C. (1989) Les sucres marqueurs de transferts de matière: Application d'une nouvelle méthode chromatographique à l'étude de la marge nord-occidentale méditerranéenne. Thèse de Doctorat -spécialité Océanologie.230 p.Université de Perpignan ( soutenue le 9 décembre 1989).
- Gouy V. et Bélamie R. (1993) Using the creams pesticides transfer sub-model at a rainfall simulation scale. *Wat. Sci. Tech.*, 28:679-683.
- Means J.C., Wijayratne R.(1982) Role of Natural Colloids in the Transport of Hydrophobic. *Science*, vol 215 : 968-970.
- Pereira W.E. and Rostad C.E. (1990) Occurrence distribution and transport of herbicides and their degradation products in the Lower Mississippi River and its tributaries. *Environ. Sci. Technol.*, 24:1400-1406.

Pereira W.E. and Rostad C.E. (1990) Occurrence distribution and transport of herbicides and their degradation products in the Lower Mississippi River and its tributaries. *Environ. Sci. Technol.*, 24:1400-1406.

Pereira W.E. and Hostettler F. (1993) Non point source contamination of the Mississippi River and its tributaries by herbicides. *Environ Sc.Technolo.*,27:1542-1552.

Puigbo A. and Gadel F. Py-GC-MS analysis of organic matter in suspended material and deposits of the submarine delta of the Rhône river (France). *The science of Total Environment* ,81/82:71-80.

Thurmann E.M. Goolsby D.A., Meyer M.T. and Kolpin D.W. (1991) Herbicides in surface waters in the Midwestern United States: The effect of Spring flush. *Environ. Sci. Technol.*, 25:1794-1796.

Gadel F. et Bruchet A. (1987) Application of Pyrolysis-gas chromatography-Mass spectrometry to the characterization of humic substances resulting from decay of aquatic plants in sediment and waters, *Wat. RRes.*, 10: 1195-1206.

# **Extraction multirésidus de substances actives phytosanitaires: problèmes rencontrés, solutions et application à l'analyse des composés des listes nationales en vue de la surveillance de la qualité des eaux**

*Multiresidue extraction of plant protection products : problems, solutions and application to the trace analysis of compounds included in the national lists for monitoring water quality*

**Valérie Pichon et Marie-Claire Hennion**

*Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, Laboratoire de Chimie Analytique, URA CNRS 437*

10, rue Vauquelin - 75231 Paris Cedex 05

Tél : 01 40 79 46 51 - Fax : 01 40 79 44 25

**Résumé** - Les listes nationales contiennent plusieurs composés appartenant à différents groupes chimiques, avec des propriétés physico-chimiques très variables, et ne sont pas figées. Une extraction multirésidus a été mise en oeuvre par extraction liquide-solide sur cartouche jetable remplie de polymère apolaire de styrène-divinylbenzène. Les diverses étapes de l'extraction, qui peuvent être la cause de pertes en rendement, sont discutées en fonction de la polarité et de la solubilité des composés. Il est nécessaire de couper la liste en deux parties avec deux protocoles différents: l'un pour les solutés les plus polaires et moyennement polaires, l'autre pour les solutés des composés les plus apolaires et les moins solubles dans l'eau. En effet, pour ces derniers, il est nécessaire d'ajouter dans l'échantillon 10% de méthanol pour éviter leur adsorption sur les tubes et cartouches. L'analyse des extraits par chromatographie en phase liquide avec détecteur UV à barrette de diodes permet d'analyser presque tous les composés avec des limites de détection comprises entre 0.02 et 0.07 µg/l dans des échantillons d'eau potable.

**Abstract** - The national lists contain many compounds with a wide range of chemico-physical properties and are not fixed, because other compounds can be added depending on the region and agriculture types. A multiresidue extraction is presented, using disposable cartridges packed with styrene-divinylbenzene copolymer. The various steps which can be the cause of loss in recoveries are discussed according to the solute polarity and water-solubility. It is required to split the list with two different procedures for the extraction, one for more polar and moderately polar compounds and another one for apolar ones. For apolar analytes, it is necessary to add 10% methanol in samples in order to avoid adsorption on the tubes and connexions. The extract analysis performed by liquid chromatography with UV diode array detection allows to determine most of the compounds with detection limits in the range of 0,02-0,07 µg/l in real samples.

## Introduction

La contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par les substances phytosanitaires à usage agricole et industriel est de plus en plus démontrée dans les pays d'Amérique du Nord et d'Europe (Fielding et al., 1992; Hennion et al. 1994; Gruessner et al., 1995 ; Dupas et al., 1996 ; Kolpin et al., 1996). Ceci a eu pour conséquence l'établissement de listes de surveillance contenant de plus en plus de substances à rechercher à des niveaux de détection de plus en plus faibles (Barcelo, 1994). Aux USA, la liste NPS (National Pesticide Survey) comporte 143 substances et produits de transformation. En Europe, aucune substance phytosanitaire ne doit être présente dans les eaux de consommation à une teneur supérieure à 0,1 µg/l.

L'analyse de toutes les substances est difficile à réaliser. D'une part, pour certaines, aucune méthode n'a été décrite et d'autre part, l'utilisation des substances phytosanitaires dépend fortement des types de cultures et de sols. En France, le comité de liaison "eau-produits antiparasitaires", instauré par les Ministères chargés de l'Agriculture, de l'Environnement et de la Santé, a défini des listes nationales de substances actives phytosanitaires pour orienter la surveillance de la qualité des eaux à l'échelle nationale, selon des critères de migration, de toxicité, de quantités employées en agriculture et du type d'eau. Ces listes ne sont pas figées. Trois listes ont été présentées, la première comprenant 15 substances à surveiller prioritairement dans les eaux souterraines destinées à la consommation (liste ESO Tox), la seconde comprenant 19 substances à surveiller dans les eaux destinées à la consommation provenant des eaux de surface après traitement (liste ESU tox). La troisième est relative à l'écotoxicité pour les organismes aquatiques et comprend 17 substances à surveiller dans les eaux de surface.

Les chimistes chargés des analyses de ces composés se retrouvent face à des listes (non figées) qui contiennent des composés ayant des propriétés variées en fonctionnalité chimique et en propriétés physico-chimiques (polarité, solubilité dans l'eau, constante d'acidité). Dans ces listes se retrouvent des composés non analysables directement (c'est-à-dire sans formation de dérivés) par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et/ou thermodégradables, ce qui impose d'utiliser la chromatographie en phase liquide (CPL). Dans les deux cas, une étape d'extraction est obligatoire.

Afin de diminuer le coût des analyses et de pouvoir inclure à tout instant des composés nouveaux dans les programmes de surveillance, il est intéressant de mettre en oeuvre des méthodes d'analyse multirésidus,

comprenant une extraction du plus grand nombre de substances possibles et le minimum d'analyses par CPG et CPL. La CPL est particulièrement bien adaptée à l'analyse multirésidus, car elle permet d'analyser ensemble et directement des composés polaires et/ou de fonctionnalité différente, outre les composés thermodégradables.

	M <sub>w</sub>	Solubilité (mg/l)	Log K <sub>ow</sub>	pKa
Alachlore	269,8	242 (25°C)	2,8*	
Aldicarbe	190,3	4930 (20°C)	1,15*	
Aminotriazole	84,1	280 000	-0,8*	
Atrazine	215,7	33 (20°C)	2,5	1,7
Chlorpyrifos	350,6	1,4 (25°C)	4,7	
Dinoterbe	240,2	4,5 (25 °C)		5,0
Diuron	233,1	42 (25°C)	2.85	
Endosulfan α	406,9	0,32(22°C)	4,74	
Endosulfan β		0,33(22°C)	4,79	
Fenpropimorphe	303,5	4,3 (pH 7 et 20°C)	4,1(pH 7)	7.0
Fluzilazole	315,4	45(pH 7,8)	3,7 (pH7)	
Ioxynil	370,9	50 (25°C)	?	4,0
Isoproturon	206,3	65 (22°C)	2,5	
Lindane	290,8	7,3 (25°C)	3,8	
Linuron	249,1	81 (25°C)	3,0	
Oxydemeton-méthyl	246,3	très grande	0,18	
Simazine	201,7	6,2 (20°C)	2,1	1,7
Terbuthylazine	229,7	8,5 20°C)	3,05	2,0
Trifluraline	335,3	0,2 (20°C)	5,3	7,0
Triallate	304,7	4 (25°C)	?	

**Tableau 1.** - Caractéristiques des substances phytosanitaires communes aux listes ESO Tox et ESU Tox (d'après le Pesticide Manual, 10ème édition ; les constantes log K<sub>ow</sub>\* sont d'après Noble, 1994)

L'extraction multirésidus est réalisée par extraction liquide-solide (ELS). L'extraction liquide-liquide (ELL) est à éviter en raison de la réduction de l'emploi de la consommation de solvants organiques, fortement recommandée actuellement. L'US EPA a introduit l'ELS dans la plupart de ses méthodes ou alors préconise la micro ELL avec quelques millilitres de solvant organique, ce qui est possible car les concentrations limites aux USA sont parfois très supérieures à 0,1 µg/l.

Nous décrivons dans ce travail la mise en oeuvre de l'extraction multirésidus en fonction des caractéristiques des composés. Nous avons pris comme application les composés de la liste ESO Tox et ESU Tox car ces composés sont très représentatifs d'un large éventail de solubilité, polarité et propriétés acido-basiques. Nous ne présenterons pas la séparation par CPG, car c'est la plus connue et la plus facile à mettre en oeuvre, mais nous nous limiterons à montrer les performances de l'analyse et de la quantification par CPL et détection UV à barrette de diodes.

### **Caractéristiques des substances phytosanitaires**

Dans le tableau 1, nous avons rassemblé les composés de la liste ESO Tox et ESU Tox, ainsi que leur masse moléculaire, leur solubilité dans l'eau, leur constante de partage eau-octanol et leur constante d'acidité. Cette liste comprend à la fois des composés très solubles et très polaires comme l'aminotriazole et l'oxydemeton-méthyl et des composés très apolaires et de solubilité dans l'eau inférieure au mg/l, comme l'endosulfan ou la trifluraline. Certains composés ont un caractère basique alors que d'autres ont des propriétés acides et sont ionisés dans les eaux à pH 7-8. Cette large gamme de polarité et de solubilité rend cette liste tout à fait représentative d'un mélange modèle multirésidus.

### **Séparations analytiques par chromatographie en phase liquide**

Seul le lindane n'est pas analysable par CPL associée à un détecteur UV et n'a pas été pris en compte. L'aminotriazole et l'oxydemeton-méthyl, très solubles et très polaires ne peuvent être extraits par les techniques actuelles (Hennion et Pichon, 1994; Dugay et Hennion, 1995). Hormis ces trois composés, il est possible de séparer et de détecter par UV tous les autres composés de la liste du tableau 1.

Pour des raisons d'extraction, que nous expliquons dans la suite, nous avons été amenés à mettre en oeuvre deux gradients, l'un permettant la séparation des solutés polaires et moyennement polaires (Fig. 1) et l'autre la séparation des solutés les plus apolaires (Fig. 2). Les figures montrent que tous les composés peuvent être détectés à 220 nm; néanmoins certains composés absorbent plus à d'autres longueurs d'onde et il est judicieux de considérer les chromatogrammes à 200 nm (diuron, linuron, fluzilazole, alachlore, endosulfan, fenpropimorphe et triallate), 234 nm (isoproturon, dinoterbe, ioxynil, chlorpyrifos et trifluraline). Etant donné que les composés sont

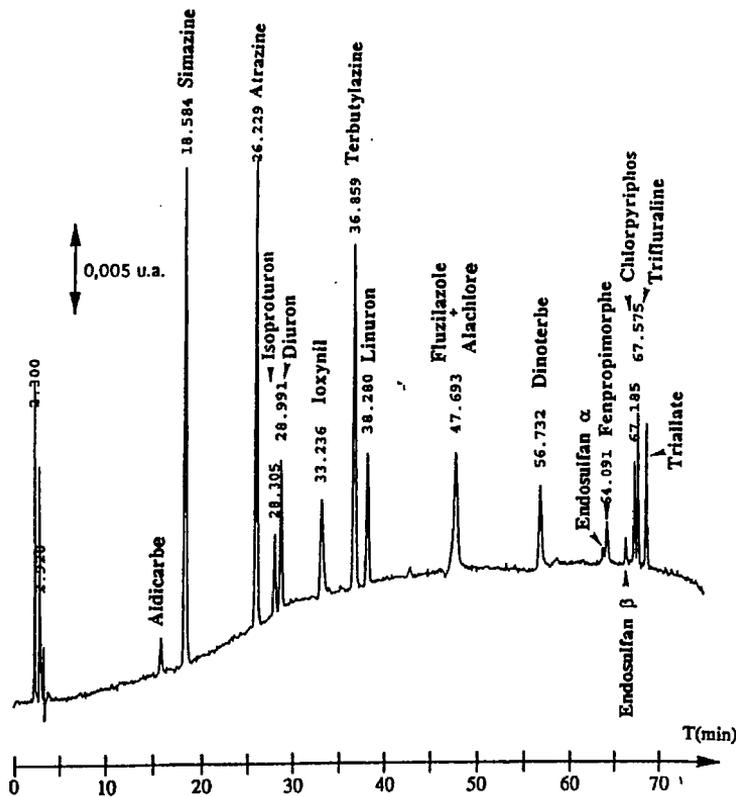


Figure 1 : Séparation des solutés polaires et moyennement polaires sur colonne de silice greffée C18  
 (Colonne C18 Bakerbond, 25cm x 4,6 mm i.d., 5  $\mu$ m; Phase mobile : gradient acétonitrile tampon phosphate  $5 \cdot 10^{-3}$  M ajusté à pH 3 par l'acide perchlorique, 20 à 43 % d'acétonitrile de 0 à 30 min, 55 % d'acétonitrile à 52 min, 65 % à 80 min et 100 % à 75 min, Détection UV à barrette de diodes, chromatogramme présenté à 220 nm)

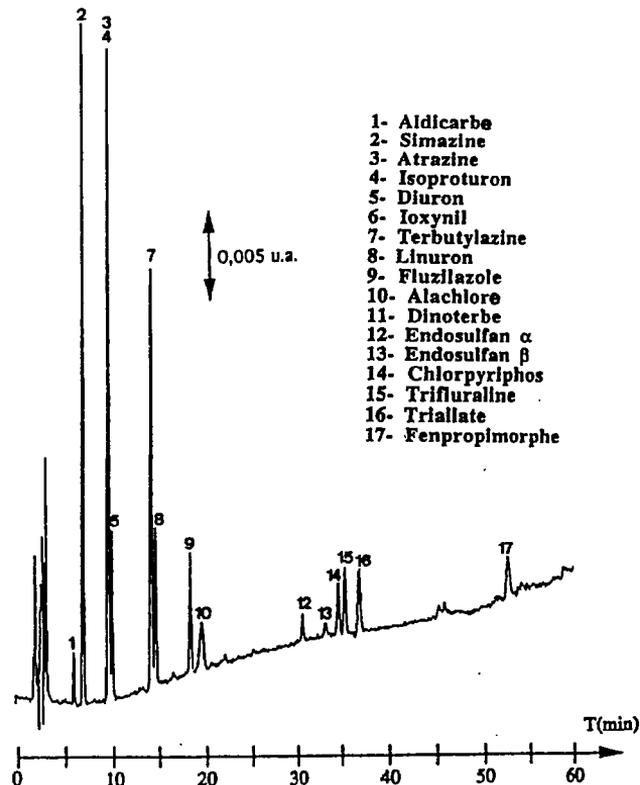
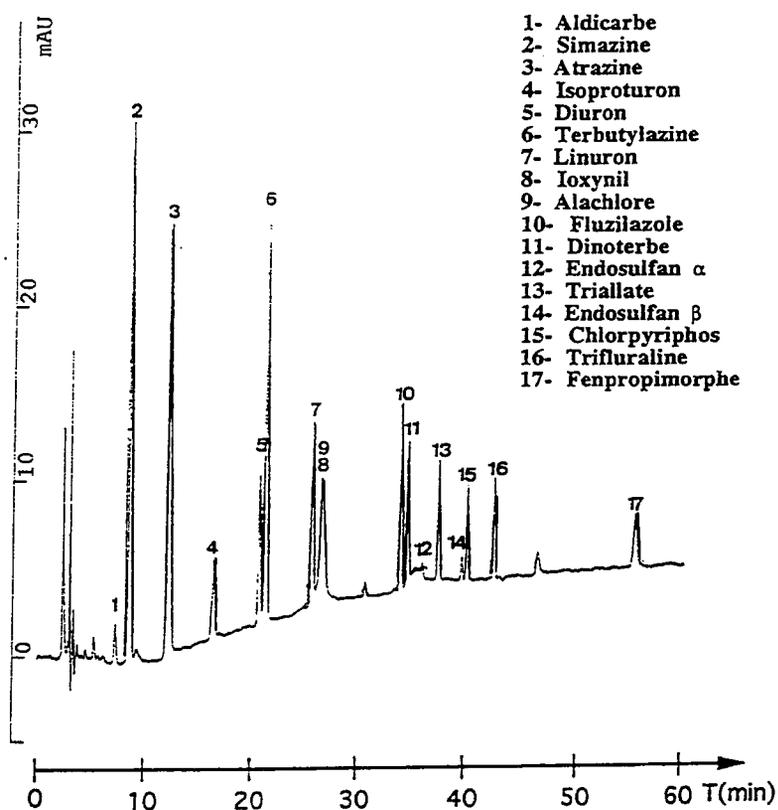


Figure 2 : Séparation des solutés apolaires sur colonne de silice greffée C18  
 (même colonne que Fig. 1 ; phase mobile : gradient acétonitrile-tampon phosphate  $5 \cdot 10^{-3}$  M à pH 7, 40 % d'acétonitrile à  $t=0$ , 70 % à 30 min, 75 % à 45 min et 100 % à 60 min ; détection à 220 nm)



**Figure 3 : Séparation des composés sur colonne de silice greffée CN pour confirmation**  
 (colonne de silice greffée CN Bakerbond, 25 cm x 0,46 cm i.d., 5  $\mu$ m ; phase mobile : gradient acétonitrile/tampon phosphate  $5.10^{-3}M$  acidifié à pH 3 par  $HClO_4$  : 12 % acétonitrile de 0 à 7 min, 12 % à 80 % de 7 à 65 min, 80 % de 65 à 80 min ; débit : 1 ml/min. Détection à 244 nm)

identifiés par leur temps de rétention et la coïncidence entre le spectre UV de la bibliothèque et celui du pic inconnu, il est nécessaire d'obtenir des temps de rétention reproductibles. En injectant un volume de 50 µl par boucle d'une solution étalon à 1 ppm en chaque composé, réalisée dans la phase mobile initiale du gradient de la figure 1, nous avons obtenu des temps de rétention reproductibles pour trois injections directes avec un écart-type relatif de 0,1 à 0,3 % pour tous les composés. Nous avons également pris trois colonnes différentes du même fabricant et avons obtenu une bonne reproductibilité des temps de rétention, avec un écart-type relatif compris entre 0,2 et 1,8 %.

La figure 3 représente la séparation de tous les composés sur une colonne de silice greffée CN, utilisée ici en tant que colonne de confirmation.

Pour la quantification, il faut également s'assurer de la répétabilité de la mesure des aires des pics ou des hauteurs. Les résultats obtenus par trois injections directes ont montré une bonne répétabilité des aires et des hauteurs des pics avec des écart-types relatifs compris entre 1 et 7 % (aires) et 0,8 et 5,1 % (hauteurs).

Pour toutes ces injections directes, les quantités analysées sont faibles (50 mg injectés) et correspondent à l'ordre de grandeur des quantités étudiées dans le cadre de la préconcentration des échantillons réels d'eau.

## **Extraction liquide-solide**

Nous avons choisi l'extraction liquide-solide sur cartouches jetables, mais il est facile de transposer les conditions expérimentales en utilisant des disques d'extraction (Barcelo et al., 1994). Une séquence d'extraction comporte plusieurs étapes : (1) conditionnement de la cartouche, (2) percolation de l'échantillon aqueux, (3) rinçage à l'eau pure, (4) désorption à l'aide d'un petit volume de solvant organique, (5) évaporation, (6) reconstitution dans un volume connu le plus petit possible.

Les divers paramètres à optimiser sont le choix de la nature de l'adsorbant dans la cartouche, la connaissance du volume percolable avec un rendement si possible de 100 % pour tous les composés ainsi que la composition et le volume la solution de désorption (Hennion et Scribe, 1994 ; Pichon et al., 1995).

Les limites de détection obtenues en injection directe, ainsi que les exemples de la littérature, nous indiquent qu'un volume de 500 ml est nécessaire pour obtenir des limites de détection, exprimées en concentration,

inférieures à 0,1 µg/l afin de pouvoir quantifier à ce niveau de concentration (Font et al., 1993 ; Pichon et al., 1996).

Le choix de la phase solide et de sa quantité est très important puisqu'il dicte la rétention des composés. Pour avoir un bon rendement pour les solutés polaires avec un volume suffisant de l'ordre de 500 ml, on ne peut pas utiliser les silices greffées octadécyle (Pichon et al., 1995). Les phases stationnaires qui retiennent plus les composés polaires sont les polymères à base de styrène-divinylbenzène (SDB) et les carbones graphités (Pichon et al., 1995 ; Hennion et Pichon, 1994 ; Guenu et Hennion, 1996).

Des polymères SDB caractérisés par des surfaces spécifiques élevées, de 800 à 1200 m<sup>2</sup>/g, ont été commercialisés par plusieurs fabricants lors de ces deux dernières années. Ils se sont montrés bien adaptés à l'extraction des pesticides polaires (Junker-Buchleit et Witzenbacher, 1996 ; Guenu et Hennion, 1996 ; Pichon et al., 1996). La rétention de certains composés acides est très élevée même sous leur forme ionisée, si bien qu'il peuvent être employés avec des eaux à pH 7 pour l'extraction des pesticides acides, neutres et basiques avec l'avantage de supprimer les interférences dues aux acides fulviques et humiques (Pichon et al., 1996).

#### **a) Protocole d'extraction des solutés polaires**

Notre choix s'est donc fixé sur des cartouches de 200 mg d'un de ces nouveaux polymères. Le volume d'échantillon percolé est de 500 ml. Le protocole suivant a été réalisé :

- (1) - Conditionnement de la cartouche avec 10 ml de méthanol, puis 10 ml d'eau pure à un débit d'environ 2 ml/min.
- (2)- Acidification de l'échantillon à pH 5,9-6, puis préconcentration de l'échantillon (500 ml) à 10 ml/min. Il est important de ne pas laisser sécher l'adsorbant entre les étapes de conditionnement et de percolation de l'échantillon
- (3) - Séchage de l'adsorbant par aspiration d'air pendant 30 secondes
- (4) - Désorption des composés par 4 ml d'un mélange acétonitrile/méthanol (1/1, v/v ; 1 à 2 ml/min) et récupération de cet éluat dans un tube en verre conique
- (5) - Ajout de 50 µl d'un mélange méthanol/ammoniaque (4/1, v/v) à l'éluat
- (6) - Evaporation de l'éluat sous flux d'azote pour obtenir un volume compris entre 40 et 80 µl (30-45 min)
- (7) - Compléter ce volume à 200 µl par un mélange acétonitrile/eau acidifié à pH 3 par de l'acide perchlorique (1/4, v/v)
- (8) - Injection de 50 µl de ce résidu

Si l'on prend en considération les différentes étapes de ce protocole, un rendement de 100 % implique : (i) aucune perte de composés lors de leur piégeage sur l'adsorbant au cours de la percolation, (ii) une désorption complète des solutés de l'adsorbant par le solvant organique sélectionné, (iii) aucune perte par volatilisation au cours de l'étape d'évaporation, (iv) pas de phénomène d'adsorption irréversible des solutés sur les parois du tube ou des flacons contenant l'échantillon (redissolution complète de celui-ci dans la fraction de 200  $\mu$ l avant injection).

Ces différents points sont discutés ci-après:

• *Perte par évaporation*

Afin de tester l'étape d'évaporation, 4 ml d'un mélange acétonitrile/méthanol ont été dopés par le mélange des composés les plus polaires et ont été évaporés à sec sous flux d'azote. L'extrait sec a ensuite été redissous dans 200  $\mu$ l d'un mélange acétonitrile/eau acidifié à pH (1/4, v/v). Cette méthode permet de s'affranchir de tout risque de pertes attribuables à l'étape d'extraction sur cartouche (perte de composés lors de leur piégeage sur l'adsorbant au cours de l'étape de percolation de l'échantillon, élution incomplète des solutés de l'adsorbant par le solvant organique sélectionné, adsorption sur le flacon d'échantillonnage). Cette étude a montré que l'évaporation à sec de l'extrait conduit à une perte partielle de l'aldicarbe par volatilisation qui ne se produit plus lorsque l'on évapore l'extrait jusqu'à un volume de 40 à 80  $\mu$ l. De plus, il est nécessaire d'ajouter de l'ammoniaque à l'éluat avant l'étape d'évaporation. Ces conditions opératoires permettent l'ionisation des composés acides (dinoterbe, ioxynil), évitant ainsi une perte partielle de ceux-ci au cours de l'évaporation, perte qui se produit lorsque ces composés sont sous forme moléculaire.

• *Rendement d'extraction*

Trois préconcentrations successives de 500 ml d'eau pure dopée à 0,4  $\mu$ g par le mélange de composés (polaires et apolaires) ont été réalisées. Les rendements d'extraction sont reportés dans le Tableau 2. Ces rendements ont été calculés par rapport aux résultats d'une injection directe de 50  $\mu$ l de la solution étalon à 1 mg/l.

Si les rendements obtenus sont satisfaisants pour les composés les plus polaires tout comme le sont les valeurs des écart-types relatifs, ce protocole ne peut être appliqué aux composés les plus apolaires. Certains composés apolaires ne sont pas détectés et d'autres sont extraits avec de faibles rendements.

Composés	Rendements %			R % moyen	Ec.-type relatif (%)
	Préc. 1	Préc.2	Préc.3		
Aldicarbe	83	92	97	91	8,1
Simazine	88	95	104	96	8,6
Atrazine	82	95	103	93	11,6
Isoproturon	96	91	105	97	7,4
Diuron	90	81	89	87	5,3
Ioxynil	84	72	96	84	14,2
Terbuthylazine	82	92	97	91	8,3
Linuron	71	80	81	77	7,3
Alachlore	93	101	103	99	5,1
Fluzilazole	78	82	75	18	4,5
Dinoterbe	84	80	69	78	10,1
Endosulfan $\beta$	41	63	58	54	21,4
Chlorpyriphos	0	0	0	0	-
Trifluraline	0	0	0	0	-
Triallate	41	55	56	51	17,1
Fenpropimorphe	52	67	33	51	34,4

**Tableau 2.** - Rendements d'extraction correspondant à la préconcentration de 500 ml d'eau pure dopée à 0,4  $\mu\text{g/l}$  par le mélange de composés sur cartouche de SDB

Ceci s'explique aisément :

- par un phénomène d'adsorption sur les parois des récipients utilisés pour doper les échantillons et sur les tubes de connexion avant et au cours de la percolation, certains des solutés apolaires étant très insolubles dans l'eau. Il est facile de supprimer ce phénomène d'adsorption en dopant l'échantillon avec un solvant organique mais cela diminuerait les rendements d'extraction des solutés les plus polaires, la rétention de ceux-ci diminuant quand on augmente la quantité de solvant organique;

- par une mauvaise redissolution de ces composés après extraction dans la phase mobile d'analyse constituée de 80 % d'eau et de 20 % d'acétonitrile. Une plus grande proportion de solvant organique est nécessaire mais, dans ce cas, l'injection de 50  $\mu\text{l}$  du résidu conduit, pour un gradient riche en phase aqueuse en début d'analyse (Fig. 1), à un élargissement de bande trop important particulièrement pour les composés les plus polaires.

L'adsorption sur les parois du tube conique a été mise en évidence en testant l'étape d'évaporation : 4 ml d'un mélange acétonitrile/méthanol ont été dopés par le mélange et ont été traités comme cela est décrit dans le protocole

précédent à partir de l'étape n° 4. Cette méthode permet de s'affranchir de tout risque de pertes attribuables à l'étape d'extraction sur cartouche. Les résultats de ces essais sont identiques à ceux obtenus en appliquant le protocole dans sa totalité. Cependant, en procédant à la même expérience mais en redissolvant le résidu dans un mélange méthanol/acétonitrile à la place du mélange constitué de 80 % d'eau et de 20 % d'acétonitrile, nous réussissons à solubiliser les composés adsorbés sur les parois du tube pendant l'étape d'évaporation.

Toutes ces raisons expliquent qu'on ne peut traiter en une seule étape un mélange multirésidus contenant à la fois des solutés polaires et des solutés apolaires, très insolubles dans l'eau. Nous avons donc décidé d'aborder cette étude de préconcentration en scindant la liste en deux parties et en analysant en une étape les solutés les plus polaires (aldicarbe, simazine, atrazine, isoproturon, diuron, ioxynil, terbutylazine, linuron, dinoterbe, alachlore, fluzilazole) et en une autre étape les solutés les plus apolaires (endosulfan, triallate, trifluraline, chlorpyrifos, fenpropimorphe). Concernant le fluzilazole et l'alachlore, composés de polarité intermédiaire, il est envisageable de les inclure dans la liste des composés les plus apolaires puisque le gradient mis au point pour ces composés permet une séparation parfaite de ces deux solutés (Figure 2).

#### **b) Protocole d'extraction des solutés apolaires**

La même cartouche (SDB, 200 mg) a été retenue et le protocole précédent modifié pour éviter l'adsorption des solutés apolaires en ajoutant du méthanol à l'échantillon et en augmentant la force éluante de la solution de désorption.

- (1) - Conditionnement de la cartouche avec 10 ml de méthanol, puis 10 ml d'eau pure à un débit d'environ 2 ml/min.
- (2)- Acidification de l'échantillon à pH 5,9-6, puis ajout de 50 ml de méthanol aux 500 d'échantillon, puis préconcentration de l'échantillon (550 ml) à 10 ml/min. Il est important de ne pas laisser sécher l'adsorbant entre les étapes de conditionnement et de percolation de l'échantillon
- (3) - Séchage de l'adsorbant par aspiration d'air pendant 30 secondes
- (4) - Désorption des composés par 4 ml d'un mélange dichlorométhane-méthanol (4/1, v/v ; 1 à 2 ml/min) et récupération de cet éluat dans un tube en verre conique
- (5) - Evaporation de l'éluat sous flux d'azote pour obtenir un volume compris entre 40 et 80  $\mu$ l (30-45 min)
- (6) - Compléter ce volume à 200  $\mu$ l par du méthanol
- (7) - Injection de 50  $\mu$ l de ce résidu

• *Rendements d'extraction*

Trois préconcentrations successives de 500 ml d'eau pure dopée à 1 µl/g par le mélange de composés ont été réalisées. Les rendements d'extraction sont reportés dans le Tableau 3. Ces rendements ont été calculés par rapport aux résultats d'une injection directe de 50 µl de la solution étalon à 1 mg/l.

Composés	Rendements %			R % moyen
	Préc. 1	Préc.2	Préc.3	
Fluzilazole	91	80	105	91±8
Alachlore	90	81	118	96±19
Endosulfan β	94	96	90	93±3
Chlorpyrifos	101	102	94	99±4
Trifluraline	72	75	67	71±4
Triallate	98	106	89	97±8
Fenpropimorphe	96	99	90	95±5

**Tableau 3** : Rendements d'extraction correspondant à la préconcentration de 500 ml d'eau pure dopée à 1 µg/l par le mélange de composés sur cartouche de SDB.

Les rendements obtenus sont satisfaisants. L'ajout de méthanol au résidu de l'évaporation permet une meilleure dissolution des composés apolaires que l'ajout du mélange acétonitrile/tampon phosphate. De même, l'ajout de 50 ml de méthanol à l'échantillon d'eau permet d'éviter l'adsorption des solutés les plus apolaires (et insolubles dans l'eau) sur les parois du flacon d'échantillonnage.

**c) Critères de sélection du protocole polaire-apolaire**

Les résultats précédents montrent qu'il y a avantage à traiter séparément l'extraction des composés en fonction de leur polarité et de leur solubilité. Au regard du tableau 1, il apparaît que les critères seuls de solubilité ou de polarité sont insuffisants car ils ne sont pas totalement liés, même si les solutés les plus apolaires ont tendance à être les moins solubles.

Les solutés polaires et moyennement polaires extraits par le protocole a) sont caractérisés par une solubilité supérieure à 5 mg/l, ou une constante log  $k_{OW}$  inférieure à 4.

Les solutés extraits par le protocole b) sont eux caractérisés par une solubilité inférieure à 5 mg/l et une constante log  $k_{OW}$  supérieure à 3,5.

## Applications à des eaux souterraines et eaux potables provenant d'eaux de surface

Les protocoles ont été appliqués à divers échantillons. Nous présentons ci-dessous l'analyse d'une eau potable dopée prélevée dans le 5<sup>ème</sup> arrondissement de Paris (eau potable provenant d'eaux souterraines). Les rendements d'extraction obtenus sont reportés dans le Tableau 4.

Composés	Rendements (%)		LDD ( $\mu\text{g/l}$ )
	0,1 $\mu\text{g/l}$	1 $\mu\text{g/l}$	
Aldicarbe	72	67	0,07
Simazine	111*	94	0,01
Atrazine	101*	99	0,01
Isoproturon	97	101	0,01
Diuron	91	97	0,01
Ioxynil	76	87	0,01
Terbuthylazine	100	90	0,01
Linuron	88	91	0,01
Alachlore	93	104	0,03
Fluzilazole	82	78	0,03
Dinoterbe	71	72	0,03

**Tableau 4** - Rendements d'extraction correspondant à la préconcentration de 500 ml d'eau potable dopée à 0,1  $\mu\text{g/l}$  et 1  $\mu\text{g/l}$  par le mélange de composés sur cartouche de SDB. LDD : limites de détection calculées pour une eau potable. (\*) pour l'atrazine et la simazine, présents dans l'eau non dopée, les rendements ont été calculés après soustraction de la quantité présente dans l'échantillon.

Ces résultats montrent que les rendements sont comparables à ceux obtenus dans l'eau pure pour tous les composés les plus polaires de la liste ESU Tox, les composés les plus apolaires faisant l'objet de l'étude présentée ci-après. Les chromatogrammes correspondant à cette étude sont donnés en figure 4.

Concernant l'atrazine et la simazine, les pics obtenus pour l'eau potable sont plus hauts que ceux obtenus pour l'eau pure. Cela s'explique par la présence de ces deux composés dans l'échantillon d'eau potable non dopée comme le montre le chromatogramme de la figure 5.

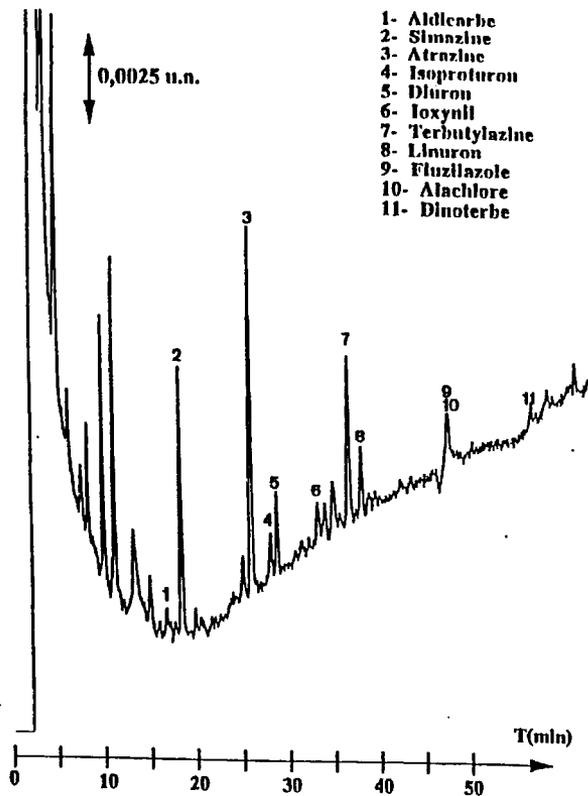


Figure 4 : Préconcentration de 500 ml d'eau potable dopée à 0,1  $\mu\text{g/l}$   
(Gradient 1, détection à 220 nm)

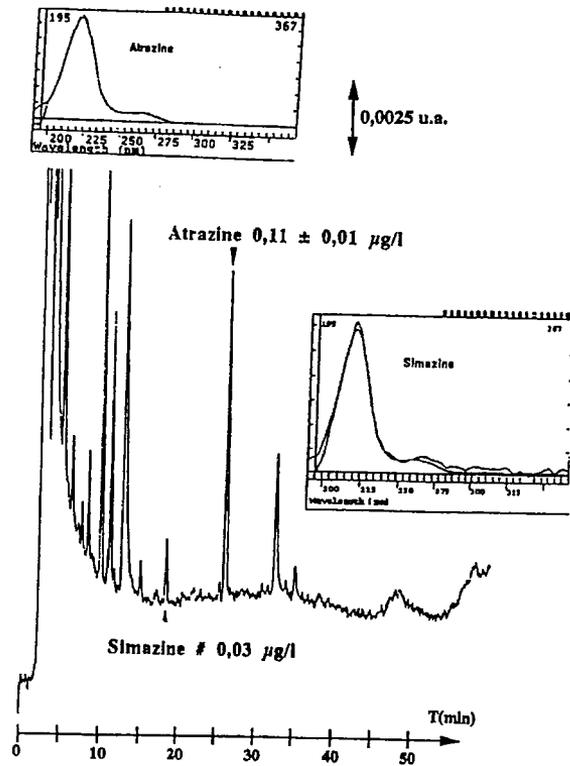


Figure 5 : Préconcentration de 500 ml d'eau potable non dopée.  
(Gradient 1, détection à 220 nm)

Les limites de détection sont comprises entre 0,01 et 0,03  $\mu\text{g/l}$  (sauf pour l'aldicarbe, 0,07  $\mu\text{g/l}$ ), ce qui permet une quantification aisée à 0,1  $\mu\text{g/l}$  pour des eaux destinées à la consommation.

L'étalonnage a été réalisé par préconcentration avec le même protocole de 500 ml d'eau pure dopée par le mélange à des concentrations en chacun des composés comprises entre 0,1 et 10  $\mu\text{g/l}$ . Cette étude a été réalisée en mesurant l'aire des pics aux longueurs d'onde adaptées à chaque composé. Le résultat de la préconcentration de l'eau dopée à 10  $\mu\text{g/l}$  n'a pu être exploité car la quantité préconcentrée correspond, pour certains composés, à une absorbance qui ne se situe plus dans la partie linéaire de la réponse du détecteur en fonction de la concentration. Les droites d'étalonnage sont linéaires entre 0,1 et 7  $\mu\text{g/l}$  pour tous les composés avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,995 et pourront être utilisées pour quantifier ces composés dans les eaux réelles.

## **Conclusion**

La préconcentration de composés de propriétés acido-basiques variées et appartenant à une large gamme de polarité ne peut être réalisée en une étape. Deux protocoles distincts ont donc été mis au point pour l'analyse des composés des listes ESU Tox et ESO Tox. Un premier protocole adapté à l'étude des composés polaires permet d'atteindre des limites de détection comprises entre 0,01 et 0,03  $\mu\text{g/l}$  dans l'eau potable pour chacun des composés (sauf pour l'aldicarbe, 0,07  $\mu\text{g/l}$ ) en traitant un échantillon de 500 ml.

L'analyse des composés apolaires a nécessité des conditions particulières (ajout de méthanol à l'échantillon pour éviter l'adsorption sur les flacons, conditions de désorption et de redissolution différentes). Ce second protocole a permis d'atteindre des limites de détection comprises entre 0,05 et 0,1  $\mu\text{g/l}$  pour chacun des composés en traitant 500 ml d'eau potable.

Ces limites de détection permettent une quantification de tous ces composés à 0,1  $\mu\text{g/l}$  dans les eaux destinées à la consommation provenant des eaux souterraines ou des eaux de surface après traitement.

Il est possible d'automatiser entièrement ces protocoles en couplant en ligne l'extraction et l'analyse par CPL (Barcelo et Hennion, 1995). Tout risque de contamination est supprimé et les mêmes résultats en limites de détection sont obtenus à partir d'un volume de 150 ml.

Il reste également à résoudre le problème de l'extraction des solutés les plus polaires comme l'aminotriazole et l'oxydemeton-méthyl. Une voie possible est la mise en oeuvre d'adsorbants spécifiques mettant en oeuvre des

interactions indépendantes de la polarité des molécules, telles que les interactions antigène-anticorps que nous étudions actuellement (Pichon et al., 1995).

## **Remerciements**

Cette étude a été financée par les Ministères Environnement Agriculture et Santé, dans le cadre du programme de recherche "Méthodologies d'analyse des pesticides et de leurs résidus dans les eaux".

## **Références bibliographiques**

Barcelo (D.) et al., 1994 - Solid phase sample preparation and stability of pesticides in water using Empore disks, *Trends Anal. Chem.*, 13, 352-361

Barcelo (D.) et Hennion (M.C), 1995 - On-line sample strategies for the trace-level determination of pesticides and their degradation products in environmental water : a review, *Analytica Chimica Acta*, 318, 1-41

Barcelo (D.), 1993 - Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water, *J. Chromatogr.*, 643, 117-144

Dugay (J.) et Hennion (M.C.), 1995 - Evaluation of the performance of analytical procedure for the trace-level determination of aminotriazole in drinking waters, *Trends Anal. Chem.*, 14, 407-414

Dupas (S.) et al., 1996 - Long-term monitoring of pesticides and polar transformation products in ground water using automated on-line trace enrichment and liquid chromatography with diode array detection, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, sous presse

Dupas (S.) et al., 1996 - On-line and off-line solid-liquid extraction and liquid chromatographic analysis at trace levels for monitoring of herbicides and their degradation products in river and fluvio-estuarine freshwater-seawater interfaces, *J. Chromatogr. A.*, 737, 117-126

Fielding (M.) et al., 1992 - Pesticides in grounds and drinking water (water pollution research Report, 27) Commission of the European Communities, Brussels, 1992, pp. 1-36

Font (G.) et al., 1993 - Solid-phase extraction in multiresidue pesticides analysis of water (review), *J. Chromatogr.*, 642, 135-164

Gruessner (B.) et Watzin (M.C), 1995 - Patterns of herbicide contamination in selected Vermont streams, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2806-2813

- Guenu (S.) et Hennion (M.C.), 1996 - Evaluation of new polymeric sorbents with high specific areas using an on-line solid-phase extraction-liquid chromatography system for the trace-level determination of polar pesticides, *J. Chromatogr. A.*, 737, 25-34
- Hennion (M.C.) et Scribe (P.) dans Barcelo (D.), editor, 1993,- *Environmental Analysis ; Techniques, Application and Quality Assurance*, Elsevier, pp. 23-77
- Hennion (M.C) et al., 1994 - Surface water analysis (trace-organic contaminants) and EC regulations, *Trends Anal. Chem.*, 13, 361-372
- Hennion (M.C.) et Pichon (V.), 1994 - Solid-phase extraction of polar organic pollutants from environmental waters, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 576A-583A
- Junker-Buchleit (A.) et Witzemberger (M.) 1996, Pesticide monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 737, 67-74
- Kolpin (D.) et al., 1996 - Occurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the Midwestern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 335-340
- Noble (A.), 1993 - Partition coefficients (*n*-octanol-water) for pesticides (review), *J. Chromatogr.*, 642, 3-14
- Pichon (V.) et al., 1995 - Comparison of sorbents for the solid-phase extraction of the highly polar degradation products of atrazine, *J. Chromatogr. A.*, 711, 257-267
- Pichon (V.) et al., 1995 - Analyse multirésidus des pesticides dans les eaux par extraction liquide-solide et chromatographie en phase liquide, *Spectra Analyse*, 185, 25-31
- Pichon (V.) et al., 1995 - Preparation and evaluation of the immunosorbents for selective trace-enrichment of phenylureas and triazine pesticides in environmental waters, *Anal. Chem.*, 67, 2451-2460
- Pichon (V.) et al., 1996 - Simple removal of humic and fulvic acid interferences using polymeric sorbents for the simultaneous solid-phase extraction of polar acidic neutral and basic pesticides, *J. Chromatogr. A.*, 737, 25-33
- Pichon (V.) et al., 1996 - Solid-phase extraction, clean-up and liquid chromatography for routine multiresidue analysis of neutral and acidic pesticides in environmental waters in one run, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, sous presse

# La qualité dans les laboratoires

## Présentation des essais interlaboratoires d'A.G.L.A.E.

*Quality assurance in laboratories  
a presentation of A.G.L.A.E.  
inter-laboratory tests*

**F. de Buchy**

*Directeur Laboratoire Vittel S.A.*

B.P. 43, 88805 Vittel Cédex

Tél. : 03 29 08 71 23 - Fax : 03 29 08 71 32

**Résumé :** Au sein d'un laboratoire, toutes les dispositions doivent être prises afin d'assurer la meilleure qualité possible de ses analyses. Le développement d'une politique d'assurance qualité et la mise en place d'essais interlaboratoires sont deux éléments à prendre en compte pour améliorer ses performances. C'est dans ce contexte qu'a été créée l'Association Générale des Laboratoires d'Analyses de l'Environnement, A.G.L.A.E. Un de ses objectifs est de permettre à des laboratoires volontaires d'évaluer leurs performances. Des exemples de résultats seront développés sur les microcontaminants organiques, thème de la journée.

**Mots clés :** *analyses - microcontaminants - interlaboratoires - qualité - A.G.L.A.E.*

**Abstract :** *Within the nerve center of a laboratory, every effort should be made to ensure the best quality it is possible to attain through analysis. The development of quality assurance policy and the setting up of inter-laboratory tests are two elements which must be taken into account to improve these results. So it was within these contexts that the General Association of Environmental Analysis Laboratories (the A.G.L.A.E.) was formed. One of these objectives is concerned with allowing voluntary laboratories to evaluate their achievements. The main theme of this meeting will be to discuss some examples of these results and these will be elaborated around the problems of micro-contamination.*

**Key-words :** *analysis - microcontaminants - interlaboratories - quality - A.G.L.A.E.*

## **Introduction**

De nombreux responsables et personnels de laboratoire parlent de la qualité et de la mise en place d'une politique d'assurance qualité comme d'une contrainte pour le laboratoire. Il ne faut pas sous-estimer la tâche à accomplir mais il faut voir aussi et surtout les progrès et avantages que cela représente pour un laboratoire.

Le laboratoire produit des résultats qui correspondent à des essais ou à des analyses des plus diverses, quelques dizaines voire centaines, des plus simples aux plus complexes. Le client qui demande une prestation d'analyse au laboratoire recevra, en échange du prix de l'analyse, un rapport d'essai. Il est impossible pour lui de détecter le vrai du faux, le bon résultat de l'erreur. Pour le client, les conséquences d'une erreur peuvent être graves et dans le domaine qui nous intéresse, l'environnement, dans le cas extrême, avoir des répercussions sur la santé du consommateur. Toutes les dispositions doivent donc être prises par le laboratoire afin d'assurer la meilleure qualité possible de ses analyses. ASSURANCE QUALITE et ESSAIS INTERLABORATOIRES sont des outils efficaces pour donner confiance, a priori, dans les prestations d'un laboratoire.

## **L'assurance Qualité**

Lorsqu'un laboratoire veut analyser un composé ou une série de composés le premier choix qu'il a à faire est celui de la méthode d'analyse. Dans tous les cas, il aura intérêt à utiliser une méthode normalisée, sa précision et éventuellement sa justesse ayant déjà été évaluées. Une méthode non normalisée peut être utilisée. Dans ce cas le laboratoire devra évaluer cette méthode alternative par rapport à la méthode de référence. La norme expérimentale T 90-210 T2 « Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence » pourra être utilisée.

Dans certains cas, comme les examens microbiologiques ou les indices globaux, l'expérience montre que les écarts, par rapport aux normes, sont sanctionnés par des valeurs différentes. Il n'est alors pas possible de sortir du principe de la norme.

En l'absence de méthode normalisée, l'analyste devra décrire la méthode utilisée et devra fournir tous les documents de mise au point et de vérification s'y rapportant. Dans le rapport d'essai le résultat sera toujours accompagné de la méthode utilisée.

Si le choix de la méthode et les contrôles internes qui s'y rapportent font partie intégrante du système qualité au même titre que les éléments se rapportant à la norme 45001, un moyen de connaître la performance du système mis en place sont les essais interlaboratoires.

## **Les essais d'intercomparaison**

( L'évaluation des performances analytiques)

De nombreux laboratoires participent à des analyses collaboratives dans le but, entre autres, d'obtenir ou de maintenir un agrément ministériel. Ce type de campagne présente un certain nombre d'inconvénients et notamment celui, non négligeable, d'être un moyen de reconnaissance devenant ainsi l'examen à réussir de n'importe quelle façon. L'essai d'intercomparaison est ici détourné de son objectif le plus intéressant.

Ces essais doivent permettre aux laboratoires de confronter leurs résultats à ceux obtenus par une population d'autres laboratoires travaillant dans le même domaine et sur les mêmes échantillons. Le laboratoire, qui banalise ces essais interlaboratoires jusqu'à les traiter comme tous les échantillons courants du laboratoire, si ses résultats sont satisfaisants, a toutes les chances d'obtenir de bons résultats en permanence. C'est dans ce contexte que se situe l'Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement : **A.G.L.A.E.**

### **A.G.L.A.E.**

C'est au nom du Conseil d'Administration et de son président, *Jean-Marie Delattre*, chef du Service Eaux-Environnement à l'Institut Pasteur de Lille, que je vous présente l'association.

A.G.L.A.E. a été fondée fin 1993 pour répondre à la demande d'essais d'intercomparaison dans le domaine de l'environnement, essais qui n'existaient pas en France alors qu'ils sont largement développés à l'étranger.

Les objectifs d'A.G.L.A.E. sont de permettre à des laboratoires volontaires d'évaluer leurs performances dans l'anonymat mais aussi, s'ils le veulent, de participer à visage découvert à des intercalibrations de méthode ou d'alimenter des dossiers d'évaluation de méthodes. Globalement d'aider les laboratoires à contrôler et à améliorer la qualité de leurs analyses.

A.G.L.A.E. est une association indépendante de laboratoires exclusivement. Chaque laboratoire, quelle que soit sa taille, possède une voix à l'Assemblée Générale. Des sièges de membres associés ont été offerts aux Ministères de la Santé et de l'Environnement, à l'AFNOR, au COFRAC et aux associations de laboratoires agréés.

Depuis sa création, A.G.L.A.E. a organisé des essais d'évaluation de performances des laboratoires associés.

en 1994 : 6 essais en microbiologie et chimie des eaux propres -  
Pour 20 adhérents au départ et 40 en fin d'année.

- en 1995 : 7 programmes et plus de diversification à la demande des adhérents -  
Essais sur eaux propres et résiduares : analyses microbiologiques type B2 + pathogènes,  
Chimie de base, métaux, microcontaminants organiques (pesticides), avec des programmes « panachés » pour permettre au plus grand nombre de participer.  
Coût d'un programme : 10 000 F H.T.  
Un programme = 6 envois (3 pour les contaminants organiques)  
21 envois - 70 participations - 4 laboratoires opérateurs.
- en 1996 : Encore plus d'ouverture vers l'environnement avec un programme d'analyses sur matrice solide - 8 programmes  
55 participants à fin avril 1996 - 5 laboratoires opérateurs -  
De plus A.G.L.A.E. a mis en place deux groupes de travail :  
- électrophorèse capillaire,  
- microcontaminants organiques,  
dans le but d'intercomparer des méthodes.

### **Les points forts d' A.G.L.A.E.**

- Les essais portent à la fois sur la chimie et la microbiologie de l'eau ultérieurement peut-être l'écotoxicité.
- Le domaine d'investigation va, au-delà de l'eau, à l'environnement.
- Pour les essais d'évaluation de performances l'anonymat total est assuré par l'entremise d'un huissier de justice. Personne ne sait qui a trouvé combien. Seul le laboratoire participant connaît son code.
- Les échantillons reçus sont prêts à l'analyse, pas de concentrés à diluer.
- Chaque envoi comporte deux flacons, ce qui permet de vérifier l'homogénéité du ou des lots en mesurant un éventuel « effet flacon ».

Sans trahir la confidentialité, voici quelques illustrations de l'utilité de tels essais.

### **Illustrations de l'exposé**

L'exemple est pris sur un des essais microcontaminants organiques faits en 1995 puisque les microcontaminants sont le sujet du jour.

Dans les essais interlaboratoires, la dispersion des mesures obtenues par les laboratoires est exprimée essentiellement par :

la moyenne générale de l'essai : moyenne des mesures non écartées de l'analyse de tous les laboratoires.

la répétabilité : différence maximale entre deux mesures effectuées successivement et indépendamment sur un matériau par un même laboratoire et dans les mêmes conditions.

la reproductibilité : différence maximale entre deux mesures effectuées indépendamment par deux laboratoires sur un matériau identique.

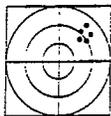
**Exactitude d'une mesure = Justesse et Fidélité**

- où :
  - o la justesse se réfère à l'écart à la valeur "vraie" (biais);
  - o la fidélité correspond à l'étalement de l'accord entre les résultats de mesures répétées.

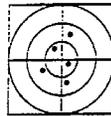
Plus visuellement, si l'on compare la mesure à un tir sur une cible:



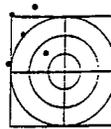
Exact (= juste et fidèle).



Fidèle, mais pas juste.



Juste mais peu fidèle.



Ni juste, ni fidèle.

Les notions de répétabilité et de reproductibilité constituent les bornes de la fidélité et s'expriment donc en termes de dispersion

Représentation théorique de la répartition d'un très grand nombre de mesures répétées:

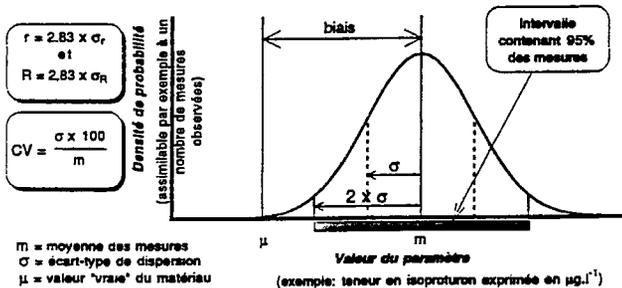
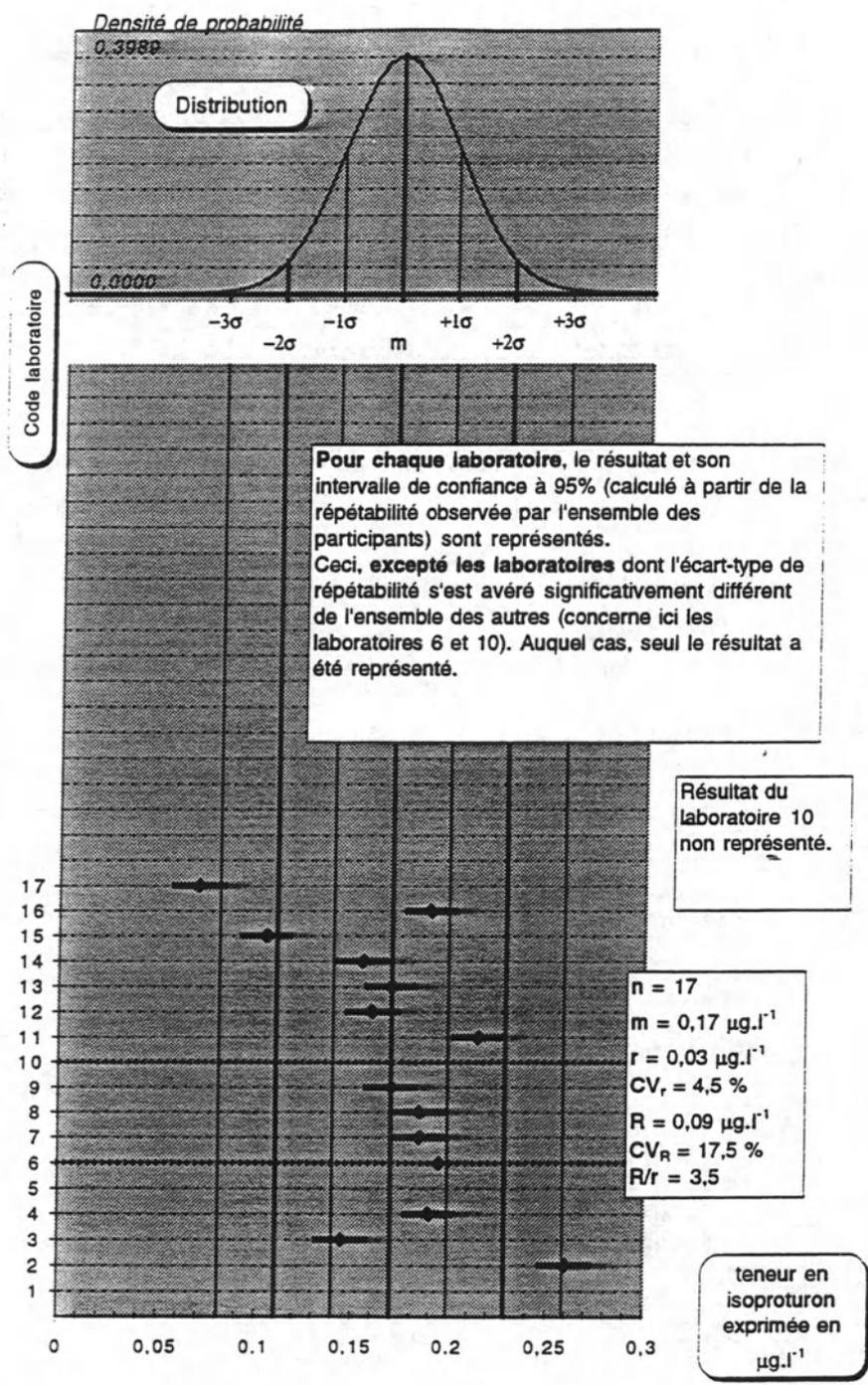


Planche 1 : Reproductibilité, signification et expression (source A.G.L.A.E.)



**Planche 2 :** Représentation de la dispersion de chacun des 17 participants à un essai d'évaluation des performances analytiques pour le dosage de l'isoprotruron (source A.G.L.A.E.)

	niveau m	CV <sub>r</sub> *	CV <sub>R</sub> *	
dosage de l'isoproturon	0,170 µg.l <sup>-1</sup>	4,5 %	17,5 %	R = 3,5 x r
	0,302 µg.l <sup>-1</sup>	3 %	6 %	R = 2 x r
	0,421 µg.l <sup>-1</sup>	2 %	5,5 %	R = 3 x r
dosage du diuron	0,145 µg.l <sup>-1</sup>	9 %	15,5 %	R = 1,5 x r
	0,300 µg.l <sup>-1</sup>	5,5 %	5,5 %	R = r
	0,593 µg.l <sup>-1</sup>	2 %	24,5 %	R = 11,5 x r
dosage de l'atrazine	0,138 µg.l <sup>-1</sup>	8,5 %	21,5 %	R = 2,5 x r
	0,145 µg.l <sup>-1</sup>	8 %	20,5 %	R = 2,5 x r
	0,302 µg.l <sup>-1</sup>	3,5 %	13 %	R = 4 x r
dosage de la simazine	0,139 µg.l <sup>-1</sup>	10 %	33 %	R = 3,5 x r
	0,145 µg.l <sup>-1</sup>	5,5 %	23 %	R = 4 x r
	0,663 µg.l <sup>-1</sup>	3,5 %	14 %	R = 4 x r
dosage de la dieldrine	0,0119 µg.l <sup>-1</sup>	9,5 %	23,5 %	R = 2,5 x r
	0,0169 µg.l <sup>-1</sup>	6 %	24,5 %	R = 4 x r
	0,0172 µg.l <sup>-1</sup>	8 %	26,5 %	R = 3,5 x r
dosage du lindane	0,0101 µg.l <sup>-1</sup>	8 %	17,5 %	R = 2 x r
	0,0173 µg.l <sup>-1</sup>	7,5 %	27,5 %	R = 3,5 x r
	0,0182 µg.l <sup>-1</sup>	11 %	29 %	R = 2,5 x r
dosage de l'Arochlor 1254	0,042 µg.l <sup>-1</sup>	17,5 %	41,5 %	R = 2,5 x r
	0,069 µg.l <sup>-1</sup>	7,5 %	39 %	R = 5 x r
	0,133 µg.l <sup>-1</sup>	5,5 %	37,5 %	R = 7 x r
dosage de l'Arochlor 1260	0,040 µg.l <sup>-1</sup>	9,5 %	43 %	R = 4,5 x r
	0,097 µg.l <sup>-1</sup>	5,5 %	23,5 %	R = 4 x r

\* :  $CV_{R_{our}} = (s_{R_{our}} / m) \times 100$   
*en italique* : à prendre avec réserves

Nombre de participants à ces essais : 16 ou 17

**Planche 3** : Fidélités observées au cours des trois essais « micropolluants organiques sur eaux propres » organisés par A.G.L.A.E. en 1995 (*source A.G.L.A.E.*)

La planche 4 montre pour un essai et pour l'ensemble des éléments analysés dans l'essai les Z-scores obtenus et la somme des carrés des Z-scores sachant que :

- si  $|Z| \leq 2$  le résultat est satisfaisant
- si  $2 \leq |Z| \leq 3$  le résultat est discutable
- si  $|Z| \geq 3$  le résultat est non satisfaisant

Ce tableau montre à quel point le besoin, d'améliorer les résultats, existe.

Code Laboratoire	Z-score pour le dosage de l'isoproturon	Z-score pour le dosage du diuron	Z-score pour le dosage de l'atrazine	Z-score pour le dosage de la simazine	Z-score pour le dosage de la dieldrine	Z-score pour le dosage du lindane	Z-score pour le dosage de l'Arochlor 1254	SSz	Nombre de paramètres ayant servi à calculer le SSz
1	-0,38	-2,17	-1,98	-2,98	+4,73	+0,17	-2,65	2,08	7
2	-1,07	-0,46	-0,96	-1,34	+0,63	+0,23	-0,56	4,84	7
3	-1,81	-1,32	-1,58	-1,81	+1,97	-0,05	-0,56	10,27	7
4	+1,23	+0,50	+0,34	+0,08	-0,10	+1,66	-1,26	6,24	7
5	+1,64	+0,77	-0,18	+0,19	+0,02	+0,23	-	3,42	6
6	+0,18	+0,46	+2,29	+2,37	-0,96	-1,20	+1,92	17,13	7
7	-0,23	-0,26	-0,83	-0,20	+0,14	-	< -0,66	1,11	6
8	-0,86	+0,19	-0,18	-0,25	+1,11	+0,52	+0,53	2,66	7
9	-1,28	-	-0,96	+0,30	-0,47	-0,91	+0,13	3,70	6
10	-1,30	-1,32	-0,31	+1,00	-0,10	+0,23	-0,17	10,11	7
11	-0,44	-0,81	-0,70	-0,69	+2,45	-	-	11,71	6
12	-	-	+2,55	-1,11	+12,12	< -0,05	-	10,77	3
13	-0,44	+0,22	+0,21	-0,80	-0,83	+1,09	-0,78	3,42	7
14	-1,20	+0,70	-1,12	+0,24	+0,14	-1,48	+1,32	23,11	7
15	+12,71	+1,90	-3,84	-1,85	-1,08	+0,07	-2,43	20,02	7
16	-7,13	-1,39	-0,57	-0,90	-0,96	-0,34	-0,56	11,20	7

Niveau de l'essai	0,421 µg.l <sup>-1</sup>	0,593 µg.l <sup>-1</sup>	0,302 µg.l <sup>-1</sup>	0,663 µg.l <sup>-1</sup>	0,0169 µg.l <sup>-1</sup>	0,0101 µg.l <sup>-1</sup>	0,133 µg.l <sup>-1</sup>
r	0,03 µg.l <sup>-1</sup>	0,04 µg.l <sup>-1</sup>	0,03 µg.l <sup>-1</sup>	0,07 µg.l <sup>-1</sup>	0,003 µg.l <sup>-1</sup>	0,003 µg.l <sup>-1</sup>	0,02 µg.l <sup>-1</sup>
R	0,07 µg.l <sup>-1</sup>	0,41 µg.l <sup>-1</sup>	0,11 µg.l <sup>-1</sup>	0,26 µg.l <sup>-1</sup>	0,012 µg.l <sup>-1</sup>	0,005 µg.l <sup>-1</sup>	0,14 µg.l <sup>-1</sup>

Planche 4 : Z-scores obtenus sur l'ensemble des paramètres analysés au cours d'essai comportant 16 participants (source A.G.L.A.E.)

- ☛ 2 essais "micropolluants organiques sur **eaux propres**" portant sur:
  - HAP (les 6 de l'OMS, à savoir fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[ghi]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène; **mais également, seront demandés** naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, et dibenzo[a,b]anthracène);
  - PCB (congénères 28/31, 52, 101, 118, 138, 153, 180).
- ☛ 1 essai "micropolluants organiques sur **eaux propres**" portant sur:
  - atrazine, déséthylatrazine, simazine, isoproturon, diuron, et trifluraline.
- ☛ 1 essai "micropolluants organiques sur **matrices solides**" portant sur:
  - HAP (les 6 de l'OMS, à savoir fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[ghi]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène; **mais également, seront demandés** naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, et dibenzo[a,b]anthracène).
- ☛ 1 essai "micropolluants organiques sur **matrices solides**" portant sur:
  - PCB (congénères 28/31, 52, 101, 118, 138, 153, 180).

Planche 5 : Campagne d'essais organisée par A.G.L.A.E. en 1996 en matière de micropolluants organiques (source A.G.L.A.E.)

## **Conclusion**

J'espère vous avoir convaincu que la qualité et les essais interlaboratoires sont une nécessité dans tous les laboratoires quels qu'ils soient .

Que c'est au prix de la mise en place de ces deux éléments que la production de résultats deviendra correcte et reproductible, la démarche est difficile mais nécessaire.



## **Atelier 2 : étude des processus et modélisation**



# Methodologies to Study the Processes at Different Scales

## *Méthodologie d'étude des processus aux différentes échelles*

**Irene Scheunert**

*GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH*

*Institut für Bodenökologie*

Neuherberg, D-85764 Oberschleißheim

Tel. \*\* 498931872774, FAX \*\* 498931873376

**Abstract** - Studies of the processes governing the fate of pesticides in soil and their transfer to aquatic systems and other environmental compartments have to be carried out on various scales. In small-scale laboratory studies, individual relevant processes are simulated separately under controlled conditions. By variation of soil factors and environmental conditions, the influence of each of these parameters is quantified. In larger scale experiments, the mass balance as the result of all contributing processes may be established. Outdoor lysimeter and field studies reflect real environmental conditions; the quantitative results, however, are valid and representative only for the special situation where they have been obtained.

**Mots clés** : *Echelles, étude au laboratoire, microcosme, lysimètre, étude au champ.*

**Résumé** - *Les études des processus qui gouvernent le devenir des pesticides dans le sol ainsi que leur transfert dans les bassins versants et dans d'autres compartiments de l'environnement sont entreprises aux différentes échelles. Des méthodes à petites dimensions dans le laboratoire permettent de simuler les processus individuels séparément, sous conditions contrôlées: en variant les sols et les conditions environnementales, l'influence de ces paramètres peut être quantifiée. Par les méthodes à dimensions majeures en utilisant des pesticides marqués au C-14, le bilan de la radioactivité, résultant de tous ces processus individuels, peut être établi. Les recherches en lysimètres et en plein champ comprennent des conditions naturelles; cependant, leurs résultats quantitatifs ne représentent que la situation spécifique où ils ont été obtenus.*

**Key words**: Scales, laboratory studies, microcosms, lysimeters, field studies

## **Introduction**

In order to assess the fate of a pesticide in the soil and its transfer to aquatic systems, studies at different scales are needed. As examples, small-scale laboratory studies, meso-scale studies, outdoor lysimeters and field studies are presented.

## **Small-scale Laboratory Studies**

In small-scale laboratory studies, individual relevant processes governing the fate of pesticides in soil and the environment are simulated separately under controlled conditions. By variation of the most important soil factors and environmental conditions, the influence of each of these parameters is quantified. The information obtained may be used as input for mathematical models.

The processes discussed in this chapter are adsorption-desorption processes, degradation and mineralization, and volatilization.

**A d s o r p t i o n - d e s o r p t i o n** are key processes in the mobility and transport of pesticides in the soil and in their transfer to other environmental compartments. In modeling the transport of pesticide residues from soil to groundwater, adsorption coefficients have been identified as the most sensitive input parameters responsible for leaching (Klein et al., 1990). Therefore, their quantification in a reproducible way is very important. This is possible only under equilibrium conditions.

Test guidelines to determine adsorption coefficients and isotherms in the laboratory, e.g. the OECD guideline (OECD Chemicals Testing Programme, 1981) or the EEC Directive (EEC, 1988) are based on the principle of achieving an equilibrium between dissolved and adsorbed phases within a time span during which no important decomposition of organic chemicals in soil occurs. In order to achieve this aim, the pesticide is added to a soil-water suspension and shaken until an equilibrium is reached. This in most cases occurs after a few hours. However, this advantage is paid by disregarding real environmental conditions. In order to make shaking possible, the ratio soil solids: liquid has to be much lower than in natural soil. It has been reported that the adsorption coefficient is dependent on the soil/water ratio (Kukowski and Brümmer, 1987) and that in natural soils pesticide concentrations in the soil liquid vary with soil moisture contents (Green and Obien, 1969). That means that adsorption coefficients obtained by the above guidelines do not quantitatively equal those in normal soils. Nevertheless, they are used as input

parameters in models due to their reproducibility and the lack of reliable other methods which are able to provide reproducible results under equilibrium and environmental conditions and to exclude the decomposition of the pesticide.

The correlation of adsorption coefficients with more simple physico-chemical properties of pesticides, such as water solubility (Kenaga and Goring, 1978; Felsot and Dahm, 1979; Chiou et al., 1979; Briggs, 1981) and n-octanol/water partition coefficients (Briggs, 1973; Kenaga and Goring, 1978; Felsot and Dahm, 1979; Briggs, 1981) or with chromatographic retention times (Mc Call et al., 1980) gives another possibility to estimate adsorption coefficients in an indirect way. However, in these cases the potential existence of outliers has to be considered, and thus far the predictability of pesticides fitting the correlation curves is poor.

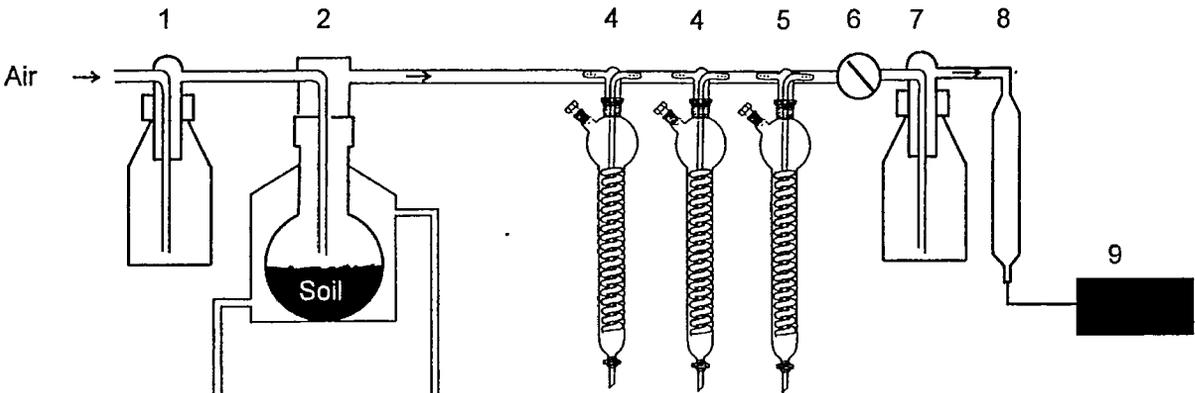
Degradation of pesticides in soil is the second, most important parameter in the transfer of pesticides from soil to groundwater. On the one hand, the degradation of the pesticide decreases its concentration in soil and, consequently, also that in water bodies; on the other hand, persistent metabolites can be formed, that may contaminate groundwater also.

Degradation may be determined by indirect and by direct methods. In indirect methods, the disappearance of the parent compound is determined by residue analysis of the remaining portion in the soil. These methods give correct data for degradation only if other pathways for the disappearance of parent pesticides from soil, such as volatilization or irreversible binding, can be excluded.

Direct methods for the determination of degradation of pesticides in soil include the determination of the degradation products, above all carbon dioxide resulting from total mineralization of the molecule. This is possible only when  $^{14}\text{C}$ -labelled pesticides are used, since only in this case can the  $^{14}\text{CO}_2$  originating from the pesticide be discriminated from  $\text{CO}_2$  originating from normal soil respiration. Simultaneously, the identification and quantification of metabolites as well as the quantification of non-extractable  $^{14}\text{C}$ -residues are possible.

In Fig. 1, a closed laboratory apparatus to determine mineralization of pesticides in soil is shown (Lehr et al., 1996). Once a day, air is drawn

over the soil containing the  $^{14}\text{C}$ -pesticide with the aid of a pump.  $^{14}\text{CO}_2$  is absorbed in a tube containing a scintillation liquid mixed with an organic base.



- 1 humidifier (distilled water)
- 2 50g soil with  $^{14}\text{C}$ -chemical
- 3 cryostat ( $22^\circ\text{C}$ )
- 4 trap for volatile organic substances
- 5 trap for  $^{14}\text{CO}_2$

- 6 gas flow meter
- 7 Woulfe's bottle
- 8 charcoal
- 9 pump

**Fig. 1.** Closed Laboratory System to Determine  $^{14}\text{CO}_2$  Formed by Mineralization of  $^{14}\text{C}$ -Labelled Pesticides in Soil (Lehr et al., 1996)

The tube is preceded by two other tubes absorbing non-mineralized  $^{14}\text{C}$ , in order to avoid misinterpretation of this radioactivity for mineralization products. Environmental parameters influencing mineralization, which may be varied, are soil properties including soil biomass, temperature, and soil moisture content.

As an example for the influence of environmental conditions that can be varied in this apparatus, the influence of agricultural conditions and of microbial biomass of the soil on the mineralization of the herbicide  $^{14}\text{C}$ -isoproturon will be presented (Fig. 2).

It can be seen that the soil called Bio. (15y), which had been sampled from a field under biological cropping (without pesticides and mineral fertilizer) for 15 years, has the greatest capacity to mineralize isoproturon. This soil also had the highest microbial biomass, as determined by microca It can be seen that the soil called Bio. (15y), which had been sampled from a field under biological lorimetry. On the other hand, the soil Conv. taken from a neighbouring field under conventional cropping had the lowest mineralization capacity for isoproturon, and its biomass was only half as high as that of the biological-cropped soil.

Although volatilization not directly affects the transfer of pesticides from soil to water, it does affect it indirectly in two ways. First, it has a negative influence on leaching since it decreases the concentration of the respective pesticide in soil. On the other hand, it contributes to the long-range transport of pesticides by the air and thus to the contamination of remote soil sites, which may include also the contamination of aquatic systems.

The complexity of the process volatilization needs a complex laboratory apparatus to determine it directly. The apparatus to quantify volatilization rates (Lembrich, 1996), which will not be described in detail, allows the variation of the following influencing parameters: soil type, soil temperature, soil humidity, air temperature, air humidity and wind velocity. Whereas soil organic matter is negatively correlated with volatilization rates, soil temperature and soil humidity exhibit a positive correlation. The same applies to air temperature. The negative correlation of air humidity with volatilization rates is not due to a direct influence of air humidity on the volatilization of the pesticide but to a positive influence on the evaporation of water from soil, which, in turn, contributes to the transport of water containing the pesticide from deeper soil layers to the surface by capillary forces (Spencer et al., 1988). The positive correlation of air velocity with volatilization rates is weak within the ranges which can be measured in a laboratory apparatus.

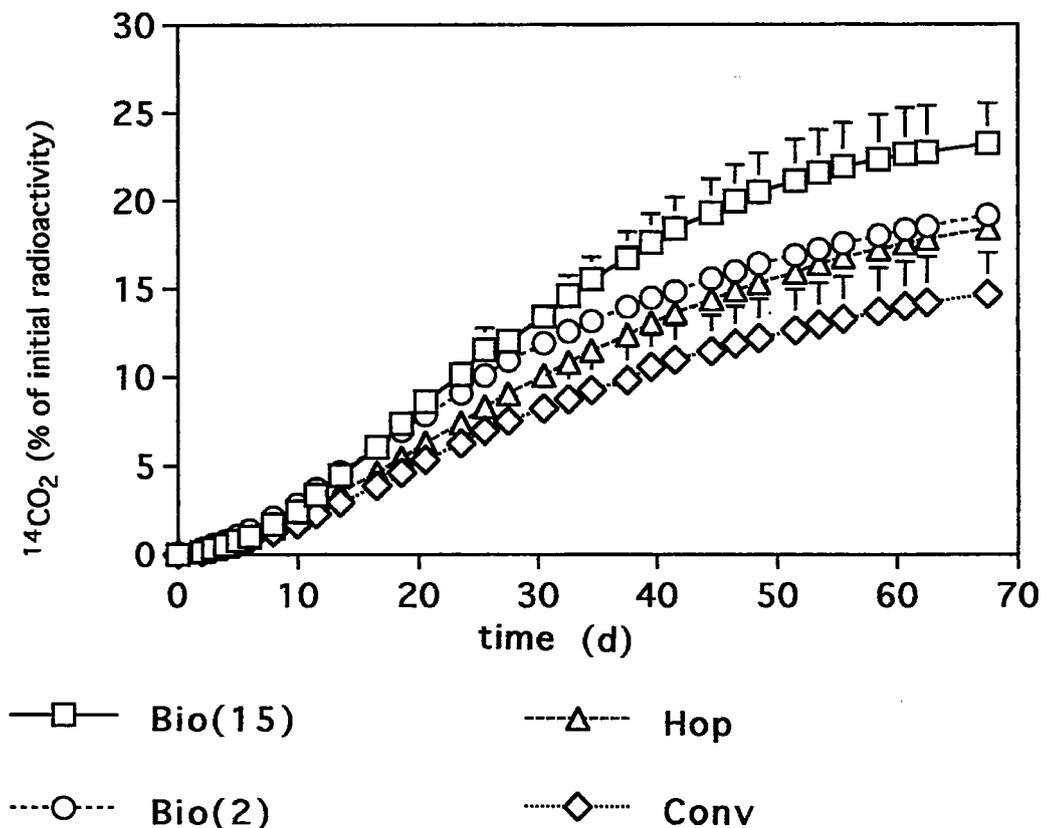


Fig. 2.  $^{14}\text{CO}_2$  Production from  $^{14}\text{C}$ -Isoproturon in four Soils from Different Cropping Systems during 67 Days (in cumulative % of initial  $^{14}\text{C}$ ) (Lehr et al., 1996)

## Meso-Scale Laboratory Studies

Meso-scale laboratory studies of the fate and transfer of pesticides in soil also allow the determination of individual relevant processes, still not in isolation but in interaction and mutual interdependence within the soil system. If  $^{14}\text{C}$ -labelled pesticides are used, the establishment of the complete mass balance of the pesticide is possible. The variation of relevant factors influencing the mass balance, such as soil type, temperature and soil humidity, is possible also.

As examples, so-called „microcosms“ are presented. Fig. 3 gives a diagram of the apparatus (Schroll et al., 1994).

The microcosm consists of a soil column, disturbed or undisturbed, in a steel cylinder fitted at the bottom with equipment for collecting the leachate and at the top with equipment for collecting the gas phase containing volatilized and/or mineralized  $^{14}\text{C}$  of  $^{14}\text{C}$ -labelled pesticides. These are applied on the soil surface. Rainfall is simulated by an irrigation system and may be varied according to different climatic scenarios. Wind speed and temperature are variable also, as well as soil type. After two months, the experiment is discontinued. The soil column is cut into 1-cm layers of various depths, which are analyzed for  $^{14}\text{C}$ -residues. As an example, Fig. 4 shows the distribution of  $^{14}\text{C}$  in various layers of soils from different countries after application of  $^{14}\text{C}$ -terbutylazine.

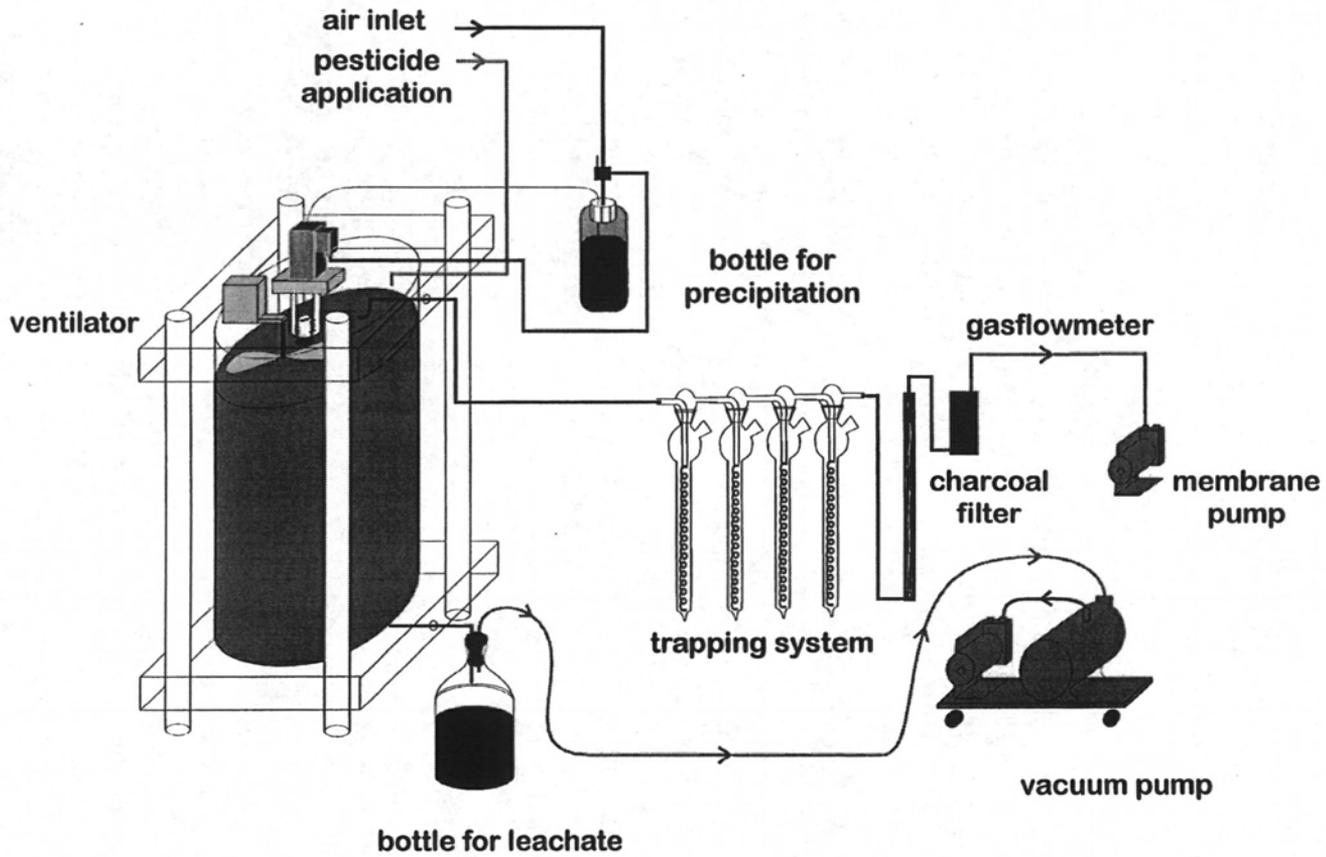
It can be seen that for all three soils the major part of radioactivity has remained in the upper 1-cm layer, whereas only low residues are in the deeper layers. However, the soils differ significantly in the distribution of  $^{14}\text{C}$  between the various depths: the soil from Brazil has the highest  $^{14}\text{C}$ -content in the upper layer and the lowest in the second layer, whereas the soil from Germany behaves opposite. The soil from China is in between. The reason for these differences probably are the higher content in organic carbon and clay of the Brazilian soil. Output of  $^{14}\text{C}$  by volatilization, mineralization and leaching is low for terbutylazine within this time period.

## **Lysimeters**

Lysimeters are large containers with soil - repacked or undisturbed - which are fitted at the bottom with equipment to collect leachate. They are preferably placed outdoors. Since a long time, they have been used in agricultural research for investigating water flow as well as water and nutrient balances. In the last decades, they have been used to an increasing extent for the investigation of the fate of pesticides in soil.

In contrast to laboratory studies, studies in lysimeters include real environmental conditions; if  $^{14}\text{C}$ -labelled pesticides are used, establishing a  $^{14}\text{C}$ -mass balance is possible. However, the variation of relevant influencing factors is not possible. Therefore, the results are quantitatively valid only for the one specific situation - spatial as well as temporal - in which they have been obtained. Furthermore, the sampling of soil for pesticide analysis in various depths is difficult while the experiment is running, since large disturbances in

Fig. 3. Microcosm (Schroll et al., 1994)



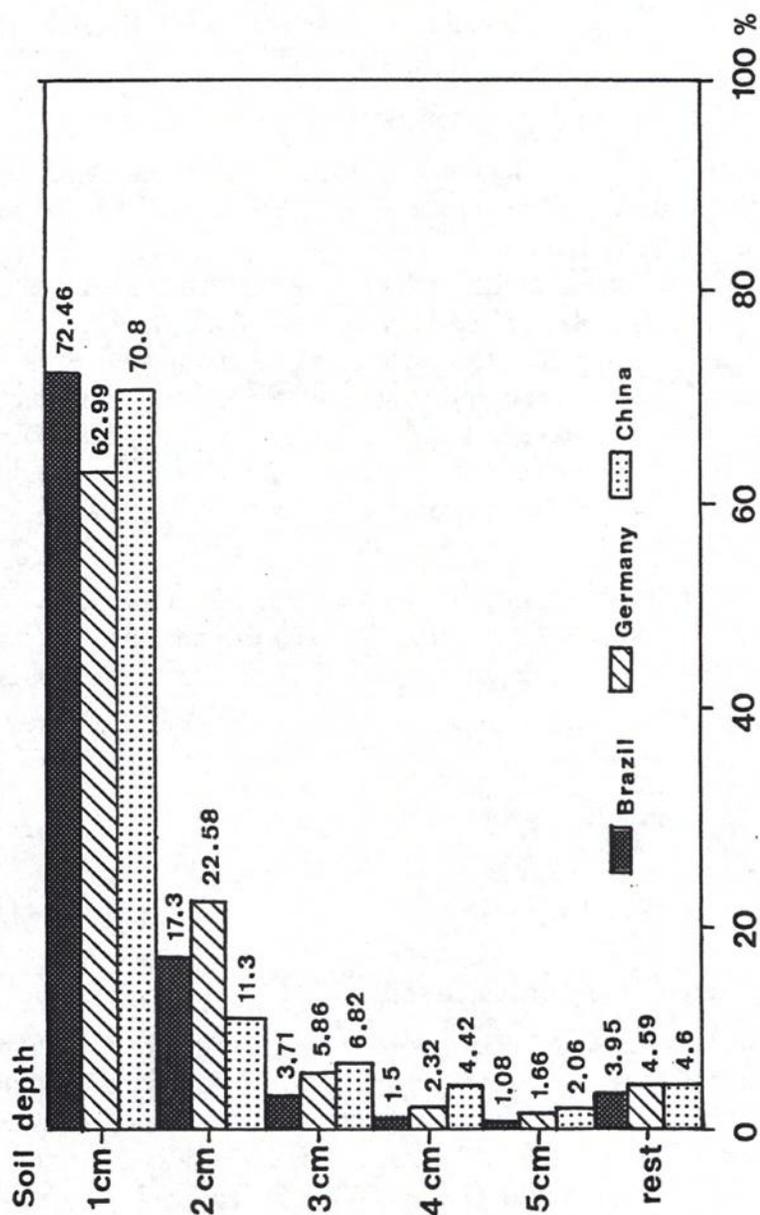


Fig. 4 Distribution of  $^{14}\text{C}$  in Soil Layers of Microcosms, 2 Months after Surface Application of  $^{14}\text{C}$ -Terbuthylazine (Schroll et al., 1994)

soil structure would be the consequence. Therefore, only the sampling of soil water with sucking candles should be done during the experiment, and the sampling of soil at various depths should be done only after the end of the experiment.

Figure 5 shows the side-view of a lysimeter (Schroll et al., 1992).

This lysimeter consists of a stainless steel cylinder in which various soil horizons are packed in their natural sequence, the natural soil density being restored by pressing. Undisturbed soil cores may be used also. Under the bottom, there is a tank to collect leachate which is removed from time to time with the aid of a pump.  $^{14}\text{C}$ -labelled pesticide is applied on the soil surface. Before plants are grown, equipment to measure  $^{14}\text{C}$  in the air above the soil surface may be placed on the soil (Schroll et al., 1992). Plants are cultivated as in agricultural practice. In the following years, rotation crops are grown. During the running experiment,  $^{14}\text{C}$  is determined in leachate, in plants and in the upper soil layer after the harvest, and in the gas phase if possible. The analysis of deeper soil layers is performed after the end of the experiment.

Table 1 presents, as an example, the  $^{14}\text{C}$  mass balance of  $^{14}\text{C}$ -terbutylazine after 67 days. This table shows the relation between the various interacting processes governing the fate of terbutylazine in soil (Scheunert et al., 1992).

**Table 1.**  $^{14}\text{C}$ -Mass Balance 67 Days after Application of  $^{14}\text{C}$ - Terbutylazine to a Sandy Agricultural Soil (mean of 3 lysimeters)

Volatilization into the atmosphere	0.49 %
Mineralization to $^{14}\text{CO}_2$	5.12 %
Uptake by 10 maize plants	0.22 %
Leaching into percolate water (1m depth)	0.04 %
Parent compound + conversion products in soil:	ca. 94 %

The table reveals that volatilization does not play an important role in the fate of terbutylazine in soil during the time period of 67 days. Mineralization to  $^{14}\text{CO}_2$  is about tenfold; this process, however, also does not contribute significantly to the disappearance of terbutylazine residues from soil. Moreover, both processes discontinue after a few weeks and re-begin only the next season when the soil is tilled again for the cultivation of rotation crops. The uptake of  $^{14}\text{C}$  residues by plants also is not significant for the mass balance of terbutylazine in soil; it is, of course, nevertheless important for the plant with respect to the accumulation of pesticide residues there. Similarly, leaching into percolate water is not important for the mass balance of terbutylazine in

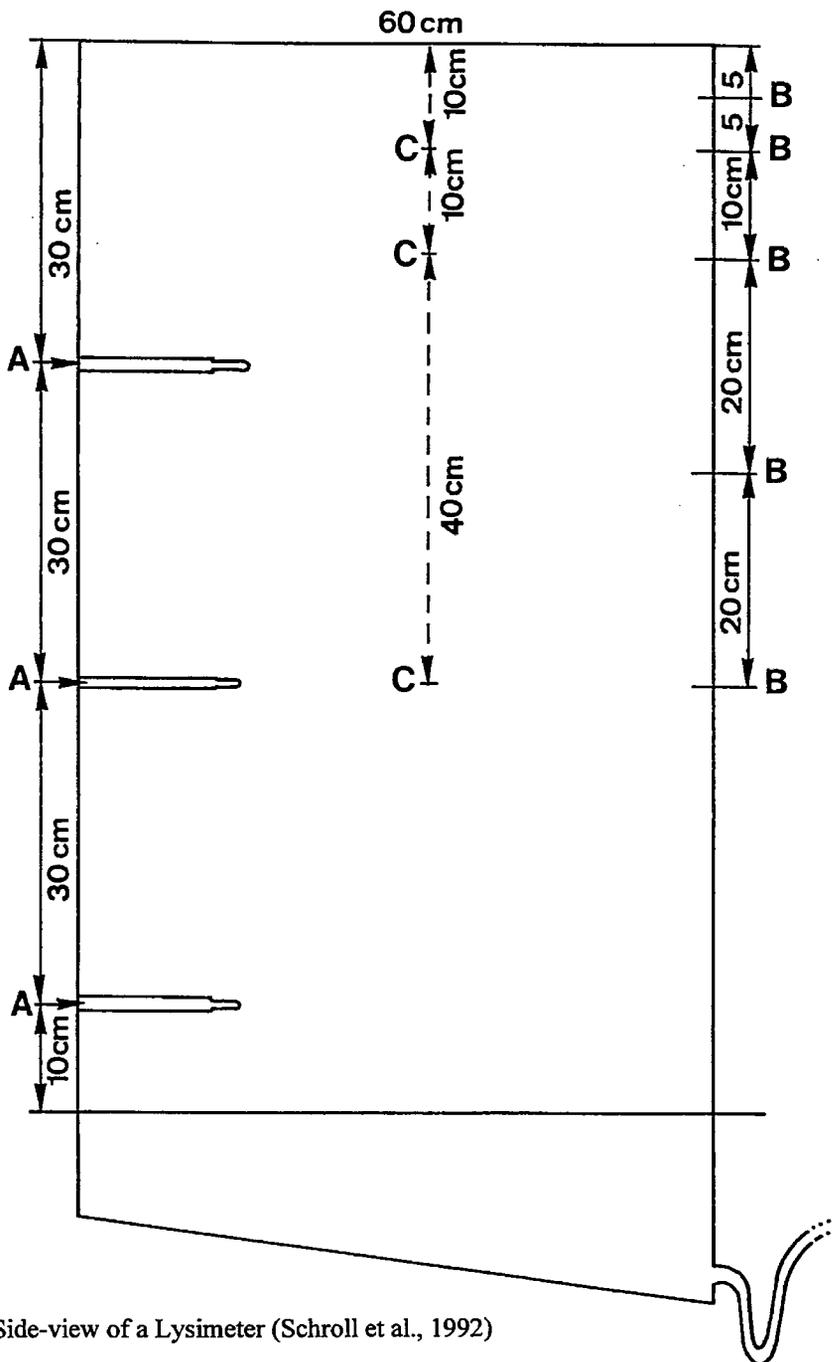


Fig. 5. Side-view of a Lysimeter (Schroll et al., 1992)

- A = suction candle
- B = thermometer
- C = tensiometer

the soil, but it is important for the problem of pesticide residues in groundwater. The leaching process, in contrast to volatilization and mineralization, proceeds continuously over years.

Thus, for the decrease of unchanged terbuthylazine in the soil, only those processes are important, that occur in the soil itself - for example, conversion reactions and irreversible binding processes.

## **Field Studies**

Studies of the fate and transfer of pesticides in the open field have, as compared to lysimeter studies, the same advantage of real environmental conditions. In addition, they offer the possibility to sample soil in various depths during the experiment.

The main limitation of field studies is the fact that a complete mass balance of the applied pesticide cannot be established, since the investigated site is not enclosed and since the use of radioactive labelled substances is not permitted. Again, as in case of lysimeters, the variation of relevant influencing factors is not possible and the results, therefore, are quantitatively valid only for the one specific location and the one specific season where they have been obtained.

## **Conclusion**

It may be concluded that studies on various scales provide different results which all contribute to the elucidation of the behaviour of pesticides in soil. In order to achieve an overall assessment of the fate and transfer of pesticides in soil, all of these results have to be evaluated in combination.

## **References**

Briggs (G.G.), 1973 - A simple relationship between soil adsorption of organic chemicals and octanol/water partition coefficients, in: *Proceedings of the 7th British Insecticide and Fungicide Conference*, Nottingham, England, pp. 83-86.

Briggs (G.G.), 1981 - Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor, *J. Agric. Food Chem.*, 29, pp. 1050-1059.

Chiou (C.T.), Peters (L.J.), Freed (V.H.), 1979 - A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds, *Science*, 206, pp. 831-832.

EEC, 1988 - Directive 79/831/EEC, Annex V: Adsorption-desorption of chemicals in soil, Brussels, 27p.

Felsot (A.), Dahm (P.A.), 1979 - Sorption of organophosphorous and carbamate insecticides by soil, *J. Agric. Food Chem.*, 27, pp. 557-563.

Green (R.E.), Obien (S.R.), 1969 - Herbicide equilibrium in soil in relation to soil water content, *Weed Science*, 17, pp. 514-519.

Kenaga (E.E.), Goring (C.A.I.), 1978 - Relationship between water solubility, soil-sorption, octanol-water partitioning, and bioconcentration of chemicals in biota, Paper given at *American Society for Testing and Materials, Third Aquatic Toxicology Symposium*, New Orleans.

Klein (M.), Kördel (W.), Klein (W.), Klein (A.W.), 1990 - Sensitivity of soil leaching simulation models for environmental variables, in: *Seventh International Congress of Pesticide Chemistry, Book of Abstracts*, Volume III (eds.: H. Frehse, E.I Kessler-Schmitz, S. Conway), Hamburg, IUPAC/GDCh, p. 421.

Kukowski (H.), Brümmer (G.), 1987 - Untersuchungen zur Ad- und Desorption von ausgewählten Chemikalien in Böden, Forschungsbericht 10602045/II, Berlin, Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

Lehr (S.), Scheunert (I.), Beese (F.), 1996 - Mineralization of free and cell-wall bound isoproturon in soils in relation to soil microbial parameters, *Soil Biol. Biochem.*, 28, pp. 1-8.

Lembrich (D.), 1996 - Charakterisierung von Boden- und Umweltparametern als Einflußgrößen auf die Volatilität von Pflanzenschutzmitteln aus Ackerböden anhand eines Labormodells, Dissertation, München, Technische Universität (in press).

Mc Call (P.J.), Swann (R.L.), Laskowski (D.A.), Unger (S.M.), Vrona (S.A.), Dishburger (H.J.), 1980 - Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24, pp. 190-195.

OECD Chemicals Testing Programme, 1981 - Guidelines for testing of chemicals, 106: Adsorption/desorption, revised version 1983, Paris, OECD, 23p.

Scheunert (I.), Schroll (R.), Dörfler (U.), 1992 - Fate of  $^{14}\text{C}$ -terbuthylazine in outdoor lysimeters, in: *Lysimeter studies of the fate of pesticides in the soil*, BCPC Monograph No. 53 (eds.: F. Führ and R.J. Hance), Farnham, England, The British Crop Protection Council, pp. 125-131.

Schroll (R.) , Cao (G.), Mora (A.), Langenbach (T.), Scheunert (I.), 1994 - „Microcosms“ - a test system to determine the fate of pesticides in undisturbed soil columns, in: *Proceedings of the 5th International Workshop Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects* (eds.: A. Copin, G. Houins, L. Pussemier, J.F. Salembier), Rixensart, Belgium, European Study Service, pp. 236-241.

Schroll (R.), Dörfler (U.), Schneider (P.), Scheunert (I.), 1992 - A lysimeter system to determine leaching and volatilization of  $^{14}\text{C}$ -labelled compounds, in: *Lysimeter studies of the fate of pesticides in the soil*, BCPC Monograph No. 53 (eds.: F. Führ and R.J. Hance), Farnham, England, The British Crop Protection Council, pp. 43-50.

Spencer (W.F.), Cliath (M.M.), Jury (W.A.), Zhang (L.-Z.), 1988 - Volatilization of organic chemicals from soil as related to their Henry's law constants, *J. Envi*

# Etude du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants et modélisation

*Study of pesticide transfer in watersheds and modelisation*

**V. Gouy, J.-J. Gril, B. Laillet, C. Garon-Boucher**

*Cemagref, division Qualité des Eaux*

3 bis, Quai Chauveau CP220, 69336 Lyon Cedex 09

Tél. 72 20 87 87 - Fax 78 47 78 75

**J.-F. Dubernet**

*Cemagref, division Qualité des Eaux*

50, avenue de Verdun, B.P. 3, 33612 Cestas Cedex

Tél. 57 89 08 00 - Fax 57 89 08 01

**C. Cann**

*Cemagref, division Déchets et Environnement*

17, avenue de Cucillé, 35044 Rennes Cedex

Tél. 99 28 15 15 - Fax 99 33 29 59

**Résumé** - Cet article réunit des observations du transfert des produits phytosanitaires sur trois bassins versants de 4, 6 et 12 km<sup>2</sup> en Charente, dans le Rhône et le Morbihan. Il apparaît que les concentrations maximales sont souvent liées aux premiers événements majeurs survenant après l'application et qu'elles sont très variables d'une année à l'autre. De plus, les pertes totales annuelles ne dépassent pas 1% du taux appliqué. Un essai de mise en oeuvre du modèle global GLEAMS montre qu'il n'est pas adapté à une démarche de prévision. Ce type de modèle doit plutôt être envisagé comme un outil de tri des produits selon leur mobilité relative dans le ruissellement, pour des scénarios donnés. Par ailleurs, l'utilisation de modèle implique de définir de façon précise les conditions dans lesquelles il est appliqué, notamment au niveau du choix des paramètres sensibles.

**Mots clé** : produit phytosanitaire, transfert, bassin versant, modélisation, GLEAMS.

**Abstract** - This article provides information on pesticide transfer in three watersheds of 4 to 12 km<sup>2</sup> in France. It shows maximum concentrations often occur during the first main event after application and can vary a lot each year. The quantity of pesticide measured at the outlet was less than 1% of the application. The GLEAMS model was applied to simulate pesticide mobility on small watersheds. The results show that kind of model can't predict accurate concentrations but could be used as a screening model to classify pesticide according to their mobility in runoff for different scenarios. A particular attention should be given to the selection of the sensitive parameters.

**Key words** : pesticide, transfer, watershed, modelisation, GLEAMS.

## Introduction

La pollution des cours d'eau par les produits phytosanitaires peut être gérée aux différentes échelles de la parcelle agricole et du bassin versant. Au niveau de la parcelle agricole ou de l'unité de production, un des enjeux réside dans l'optimisation du choix des produits et des itinéraires culturaux pour minimiser leurs potentialités de transfert, dans un contexte socio-économique donné. Au niveau du bassin versant les enjeux sont plutôt de l'ordre de la préservation des écosystèmes aquatiques et de la qualité de la ressource. Cette échelle d'étude est donc primordiale pour évaluer les possibilités d'exposition, les mettre en relation avec des effets écotoxicologiques ou toxicologiques, et enfin développer des outils de gestion minimisant les risques. Cet article concerne l'évaluation de l'exposition à l'exutoire des bassins versants et rassemble des résultats de suivi du transfert de produits phytosanitaires sur trois sites de 4 à 12 km<sup>2</sup>. Il met l'accent sur l'importance des différentes étapes qui aboutissent à l'obtention de données de qualité utilisables à des fins de compréhension des processus et de modélisation. Enfin, un modèle a été utilisé dans l'objectif d'accéder à un niveau d'exposition.

## Stratégies d'échantillonnage et de mesure

Les études ont été réalisées sur trois bassins caractérisés par des conditions agro-pédo-climatiques distinctes (tab. 1).

Tableau 1 : caractéristiques des sites étudiés

Bassin de la Morcille	Bassin du Ruiné	Bassin du Coët Dan
4 km <sup>2</sup>	5,7 km <sup>2</sup>	12 km <sup>2</sup>
Haut Beaujolais	Charente	Bretagne Centrale
Substrat cristallin altéré	Substrat calcaire	Substrat schisteux
Sol sablo-limoneux	Sol limoneux fin calcaire	Sol limoneux fin
Vignes	Céréales, vignes, tournesol	Maïs, céréales, légumes

Ces trois bassins sont équipés de dispositifs de suivi pluviométrique et d'une station à l'exutoire où sont mesurées les hauteurs d'eau et prélevés les échantillons d'eau à analyser. Pluviométrie et limnimétrie sont relevées au pas de temps de la minute. Afin de suivre au mieux les modalités de transfert des produits, des stratégies d'échantillonnage différentes pour le suivi chronique et le suivi en crue ont été mises en oeuvre. Dans un cas comme dans l'autre, les informations fournies peuvent être très différentes en fonction du type de prélèvement opéré sur chaque site.

➤ Dans le cas du suivi chronique, des échantillons ponctuels hebdomadaires sont effectués sur les bassins du Ruiné et du Coët Dan alors que sur la Morcille des échantillons moyens hebdomadaires sont constitués à partir de prélèvements horaires au moyen d'un préleveur automatique.

➤ De même, le type d'échantillonnage en crue varie d'un site à l'autre et peut conduire à des échantillons plus ou moins représentatifs de la crue. L'évaluation du pic de concentration est toujours un point délicat. Sur les trois sites étudiés, le prélèvement en crue est réalisé par préleveur automatique et est déclenché lorsque la variation de la hauteur d'eau sur la minute dépasse une valeur seuil. Dans le cas du Ruiné, des échantillons moyens horaires sont alors constitués par six prélèvements toutes les dix minutes. Dans le cas de la Morcille et du Coët Dan, les prélèvements sont effectués à pas de temps variable asservi à la hauteur d'eau pour constituer un échantillon moyen sur la crue pour la Morcille et des échantillons à pas de temps variable pour le Coët Dan.

Aux différents modes d'échantillonnage, se superposent les techniques de conservation, de séparation, d'extraction et d'analyse de l'échantillon qui peuvent aussi avoir une influence considérable sur la qualité des résultats.

Sur les sites étudiés, la recherche de la présence de produits phytosanitaires dans les eaux de surface a été précédée d'une étape préliminaire d'enquête sur les applications agricoles auprès de la totalité des exploitants ou d'un échantillon le plus représentatif possible. Puis, les listes souvent longues des produits répertoriés (ex. : 50 matières actives utilisées sur la Morcille) ont été simplifiées par l'application de méthodes de tri basées sur les caractéristiques physico-chimiques des molécules, leur taux d'application et leur toxicité. Une fois les matières à analyser choisies, dans les limites de l'enquête et de la sélection opérée, des méthodes d'analyse multirésidus ont été mises au point et validées. Cette étape a été réalisée de façon spécifique pour chaque site en fonction des produits retenus et des moyens analytiques disponibles.

Dans le cas du Ruiné et du Coët Dan les observations disponibles à l'exutoire concernent l'eau filtrée seulement alors que sur la Morcille les teneurs en produits phytosanitaires des matières en suspension (MES) ont aussi été mesurées lorsque les quantités de MES le permettaient. On a pu ainsi obtenir des informations sur la distribution des produits entre les fractions solide et liquide. Des résultats plus anciens de prélèvements ponctuels, effectués en période d'orage, dans d'autres affluents de l'Ardières (bassin versant de 180 km<sup>2</sup>) et dans la Mauvaise, tout deux affluents de la Saône, sont aussi présentés.

## Principaux résultats

Le suivi chronique montre qu'il existe un niveau de concentration de base qui varie pour l'atrazine entre moins de 0,05 µg/l et 1,5 µg/l sur le Ruiné et entre moins de 0,07 µg/l et 0,4 µg/l sur le Coët Dan (Cann, 1994). Sur la Morcille les échantillons cumulés hebdomadaires indiquent des niveaux de concentrations plus élevés mais ils englobent des prélèvements en crue ... (Munoz, 1991).

L'étude des crues sur les trois sites met en évidence que les valeurs les plus élevées sont majoritairement détectées pendant les périodes de traitement. Elles peuvent dépasser le niveau de base de plusieurs ordres de grandeur et diminuent ensuite assez rapidement au cours de l'année. Toutefois, sur le bassin de la Morcille, les concentrations détectées durant les crues de l'automne 1995 sont voisines de celles mesurées au printemps, en période d'application. Néanmoins, les quantités totales transférées sont nettement plus basses en raison du plus faible débit observé (fig. 1).

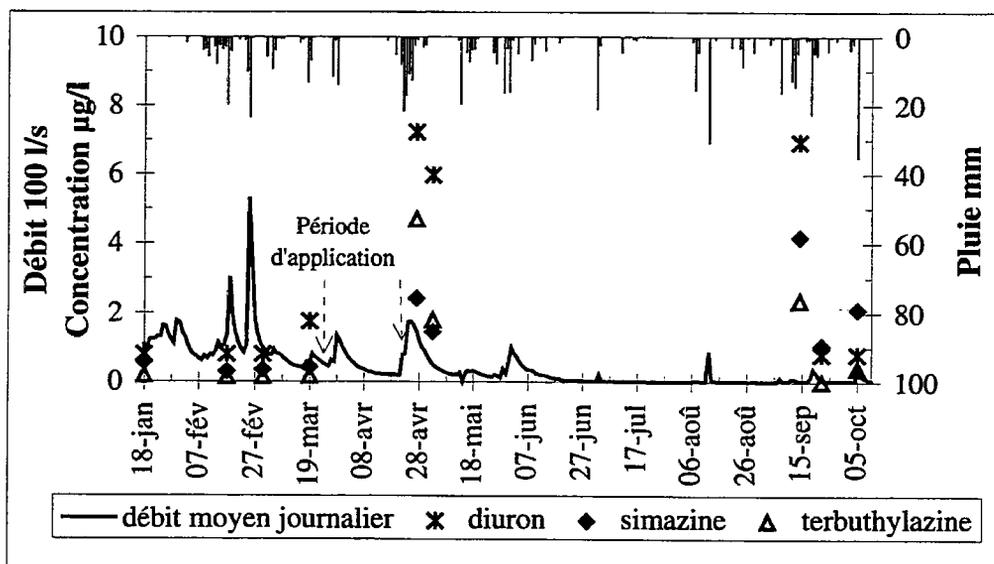


Figure 1 : Débits et concentrations en produits observés sur la Morcille en 1995

D'autre part, dans le cas du Ruiné, la diminution des pertes en atrazine au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la période d'application est accompagnée d'une augmentation des pertes en métabolites dont le niveau de concentration peut atteindre le microgramme par litre en automne.

On peut aussi noter que d'une année à l'autre, les concentrations maximales observées varient énormément en fonction des conditions hydrologiques et de la période écoulée entre l'application et le premier événement majeur (fig. 2). Il en est de même pour les pertes annuelles qui varient en général de l'ordre de 0,1% à 0,6% du taux appliqué, selon le produit et l'année.

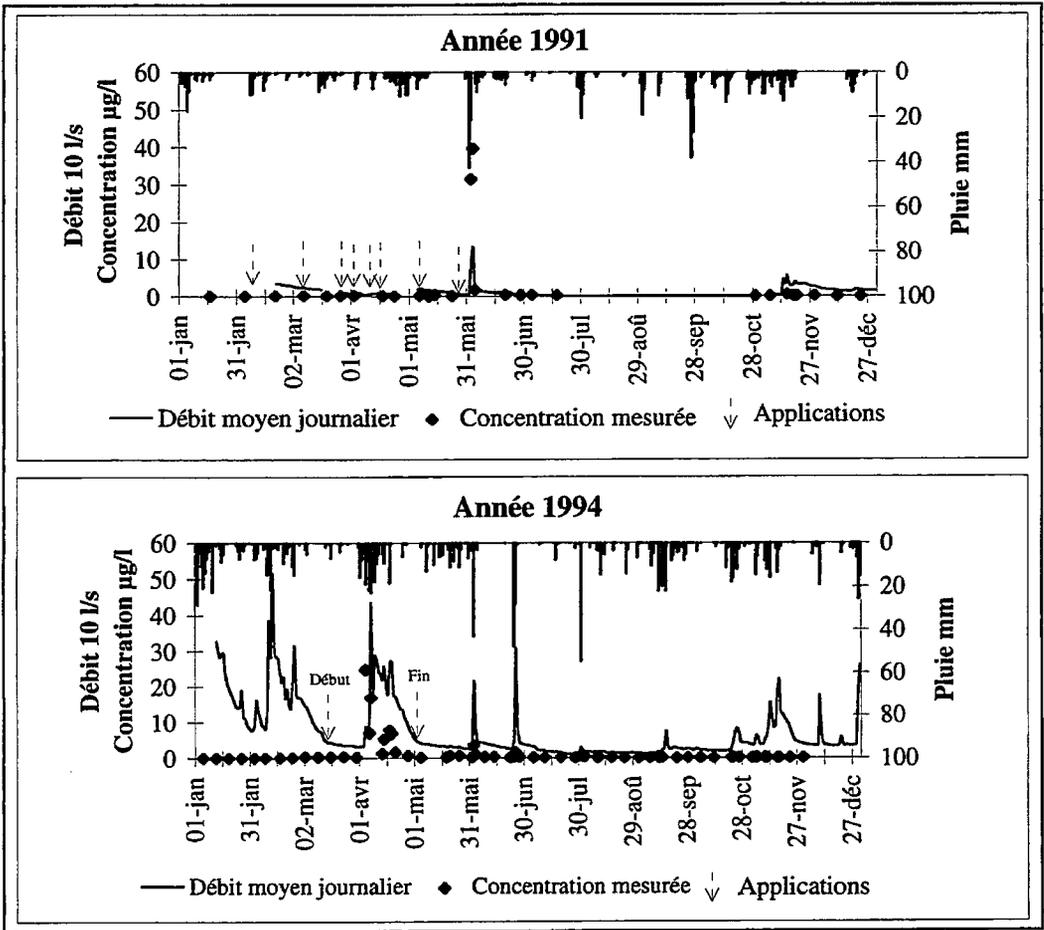
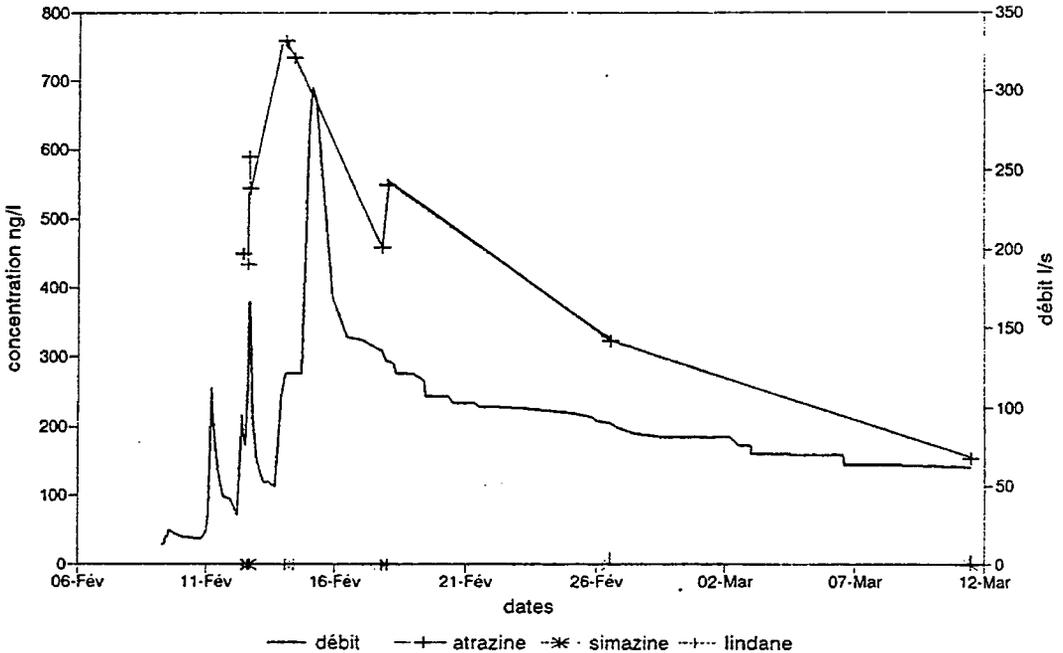


Figure 2 : Evolution des concentrations en simazine sur le bassin du Ruiné

Les résultats sur le bassin du Coët Dan permettent d'obtenir des profils de concentration au cours d'une crue en relation avec la hauteur d'eau. Ils montrent une augmentation rapide des concentrations pendant la crue puis une diminution plus lente jusqu'au niveau de base (fig. 3).

## CRUE DU 9 FEVRIER 1992

### Variation des concentrations en atrazine, simazine et lindane



**Figure 3** : Variation des concentrations en atrazine, simazine et lindane au cours d'une crue sur le Coët Dan (d'après Jonvel 1992)

De plus il n'est pas rare que le pic de débit et le pic de concentration ne soient pas simultanés, surtout au cours des crues d'automne. De ces observations on peut conclure que même dans ce dernier cas où l'échantillonnage est fractionné et asservi à la hauteur d'eau il n'est pas sûr que le pic de concentration soit piégé à chaque fois.

Les suivis sur le site de l'Ardières ont permis d'obtenir des informations sur la distribution des produits entre les fractions liquide et solide durant le transfert dans les cours d'eau. On observe que la plupart des produits analysés se répartissent à plus de 50% dans la fraction liquide.

Les cas où la fraction solide contient plus de 50% de produit correspondent à des substances très peu solubles (ex. : bromopropylate) et des teneurs en MES supérieures à 2 g/l.

Par contre, le calcul du coefficient de distribution conduit à des valeurs nettement au dessus des valeurs standards mesurées sur des suspensions de sol par la méthode en pots de l'OCDE.

Afin d'étudier cette distribution dans des situations mieux contrôlées et permettant d'approcher les conditions du ruissellement, un dispositif de simulation de pluie a été mis en oeuvre.

L'expérience consiste à générer une pluie artificielle au dessus d'une micro-parcelle contenant du sol rapporté sur lequel une quantité connue de produit a été au préalable appliquée. Le ruissellement est recueilli et le coefficient de distribution des produits dans l'eau et sur les MES est mesuré.

Les résultats montrent que dans ces conditions le coefficient de distribution est aussi très élevé et du même ordre de grandeur que celui observé dans le cours d'eau en période d'orage (tab. 2). Or, ce coefficient est un paramètre sensible des modèles de transfert existants et doit donc être évalué avec soin.

**Tableau 2** : Valeurs moyennes du coefficient d'adsorption de plusieurs produits évalués dans différentes conditions.

	Mesuré en pots (GOUY, 1993)	Simulation de laboratoire (GOUY, 1993)	Simulation de plein champ (MUNOZ, 1991)	Echantillons d'orages (MUNOZ, 1991)
Matière active	Coefficient Kd ml/g	Kd moyen sur les MES totales ml/g	Kd moyen sur les MES < 50 µm ml/g	Kd moyen sur les MES < 50 µm sur 5 rivières ml/g
Lindane	38,4	275	-	-
Méthidathion	3,3	133	159	187
Fénitrothion	13 (!)	-	1455	3214
Tétradifon	-	-	-	3318
Bromopropylate	24 (!)	-	687	676
Atrazine	2,9 (!)	100	-	-
Simazine	2,4 (!)	460	-	259
Diuron	5,4 (!)	-	721	380
Captafol	-	-	-	61

(!) lu dans la littérature

## Essai de modélisation

Il existe aujourd'hui un certain nombre de modèles relatifs au devenir des produits phytosanitaires dans l'environnement. Chacun a été conçu dans un objectif précis et correspond à une utilisation spécifique. On peut par exemple distinguer :

- des modèles de recherche, conçus dans l'objectif d'apporter une meilleure compréhension des processus et qui tentent une représentation relativement fine des phénomènes,
- des modèles de gestion, moins fins que les premiers, qui ont pour objectif d'apporter une aide à l'action en matière d'utilisation des produits et d'aménagement,
- des modèles de « *screening* » ou de tri, souvent fondés sur des fonctions simplifiées, qui ont pour but d'apporter des informations à un premier niveau de classement des substances ou de différents scénarios agro-pédo-climatiques.

La plupart des modèles existants ont été élaborés au niveau de la parcelle agricole. Toutefois, de par leur nature conceptuelle en réservoirs superposés, certains modèles ont vu étendre leur utilisation au petit bassin versant (GLEAMS, ANSWERS ...). Plus récemment, on peut aussi citer les travaux de couplage du modèle pluie-débit GR4 (Edijatno, 1991) avec une fonction de transfert de l'atrazine à l'exutoire du bassin du Grand Morin (757 km<sup>2</sup>) (Rogier, 1993). L'inconvénient de cette dernière approche est qu'elle est difficilement transposable à un autre site et à d'autres produits. En parallèle, des modèles plus sophistiqués proposent une représentation maillée de l'espace comme SHE et ses successeurs. Cependant, ces modèles sont souvent lourds à mettre en oeuvre et leur capacité à être utilisés comme outils de prévision ou d'aménagement de bassin n'est pas encore validée.

Dans le cadre de cette étude nous nous sommes orientés vers un modèle qui ne soit pas trop lourd à utiliser et qui prenne en compte l'influence des facteurs climat/sol/culture sur le transfert des produits vers les eaux de surface. C'est le cas du CREAMS ou de sa version modifiée GLEAMS (Leonard, 1985). Ce modèle est global et simule le transfert des produits dans le ruissellement, en solution et fixés sur les particules érodées. Il est constitué de trois composantes que l'on notera : « hydrologie », « érosion » et « chimie ». La composante « hydrologie » est fondée sur la méthode du Soil Conservation Service du Département de l'Agriculture des Etats-Unis, c'est à dire une fonction de production qui calcule les volumes journaliers ruisselés à partir des données de pluie et d'un paramètre de rétention de l'eau dans le sol appelé « curve

number ». Ce dernier est estimé grâce à des tableaux de référence élaborés à partir de séries de mesures réalisées aux Etats-Unis, pour différents types de sols, d'utilisation des terres et d'aménagement.

La composante « érosion » repose sur une forme modifiée de l'Equation Universelle de Perte des Sols (MUSLE) qui calcule l'érosion moyenne sur un événement en fonction de facteurs d'érosivité de la pluie, d'érodabilité du sol, de pente, de culture et d'aménagement. Cette formule a également été établie de façon empirique à partir de séries d'observations dans des conditions des Etats-Unis.

La composante « chimie » relative aux produits phytosanitaires considère que les produits sont entraînés par lavage foliaire, lessivage ou ruissellement. La fonction de lessivage est basée sur l'équation de conservation de la masse où le terme de diffusion/dispersion est négligé. Le devenir du produit repose sur la description de sa mobilité et de sa dégradation représentées respectivement par une fonction de distribution linéaire où apparaît le coefficient de distribution  $K_d$  et par une cinétique de dégradation globale d'ordre un. La volatilisation n'est pas considérée.

Comme le coefficient de distribution est un paramètre sensible et que nous avons vu précédemment sa grande variabilité en fonction des méthodes d'acquisition, la modélisation a été mise en oeuvre en utilisant la valeur de  $K_d$  donnée par les mesures en pots pour le calcul de l'infiltration des produits et la valeur de  $K_d$  observée sur les sites (par simulation de pluie ou mesures en période d'orage) pour le calcul des quantités ruisselées.

Le modèle a été mis en oeuvre sur les bassins du Ruiné (années 1991 à 1994) et de la Morcille (année 1995). Quelques résultats sont illustrés par les figures 3 à 8. Il est important de préciser que les débits et concentrations calculés ne sont pas directement comparables aux débits et concentrations observés à l'exutoire des bassins du fait que le modèle ne simule que la composante de ruissellement du transfert.

### **Résultats hydrologiques :**

Sur le Ruiné, les années 1991 à 1993 ont été relativement sèches et le cours d'eau s'est tari temporairement. Pour cette période, le modèle ne donne pas de résultats exploitables (Lonjaret, 1995). Pour 1994, on constate que les pics de ruissellement calculés par le modèle correspondent à des pointes de débit observées (fig. 4). Il en est de même sur la Morcille pour l'année 1995 (fig. 5). Toutefois, dans les deux cas, les débits calculés en été, et en automne pour la

Morcille, sont nettement sur-estimés. On note que ces périodes sont marquées par des étiages où le débit approche 9 l/s pour le Ruiné et de 0,2 à 2,5 l/s pour la Morcille. D'autre part, les pics de ruissellement donnés par le GLEAMS sont concentrés en tout début des crues observées, qui elles, au contraire, s'étalent au cours du temps. Ceci peut être relié au fait que le modèle ne prend pas en compte de fonction de transfert sur le bassin.

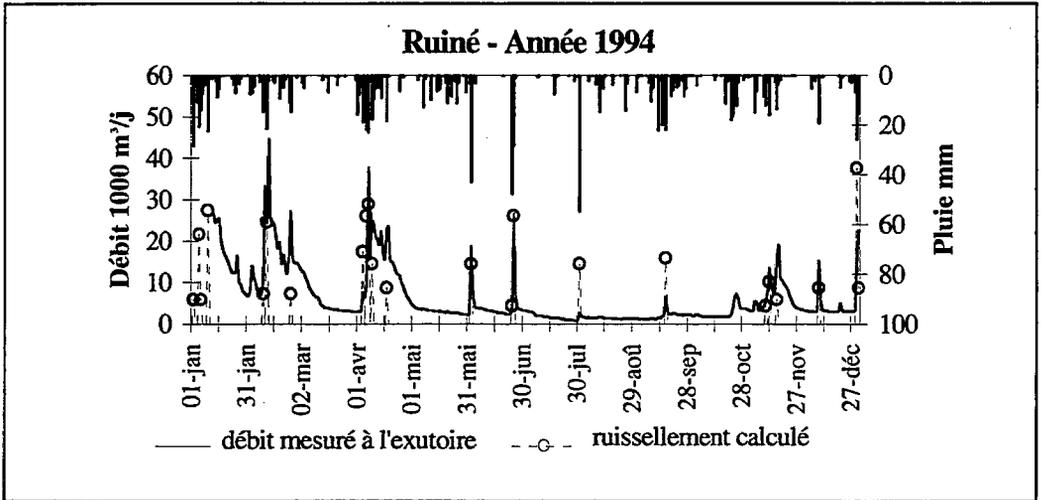


Figure 4 : Comparaison entre ruissellement calculé et débit mesuré à l'exutoire du bassin du Ruiné

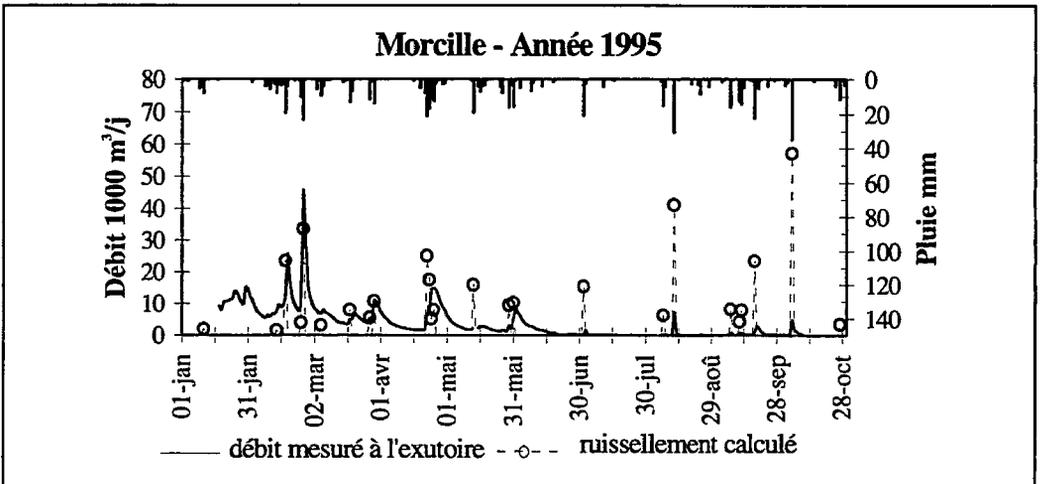


Figure 5 : Comparaison entre ruissellement calculé et débit mesuré à l'exutoire du bassin de la Morcille - Le 14 Mai 1995 les débits n'ont pu être relevés sur la Morcille.

### Résultats relatifs aux produits phytosanitaires :

Seuls les informations relatives aux produits les plus mobiles sur l'année considérée sont présentées. Il s'agit en l'occurrence de l'atrazine et la simazine pour le Ruiné et du diuron sur la Morcille (fig. 6 à 9).

En général, la chronique des pics de concentration est bien reproduite sur le bassin du Ruiné à l'exception d'un pic d'atrazine mi-Avril. Les écarts moyens en valeur absolue entre prévision et observation, pour les pics observés (concentration  $\geq 0,5 \mu\text{g/l}$ ), sont de 84% pour la simazine et 82% pour l'atrazine.

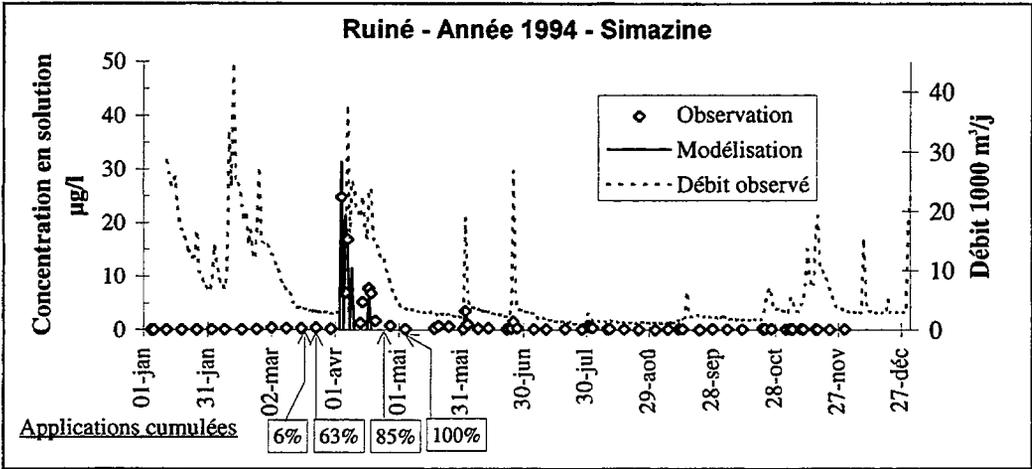


Figure 6 : Comparaison entre les concentrations en solution calculées et observées pour la simazine sur le Ruiné

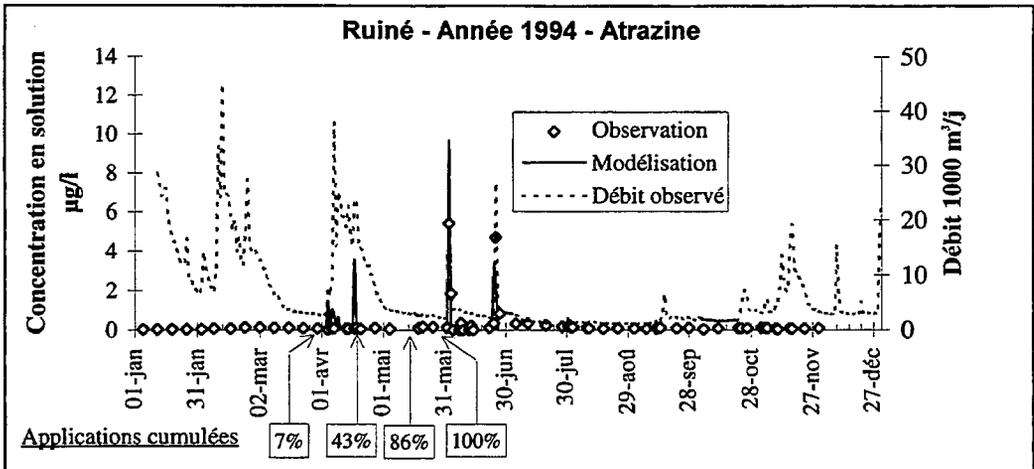


Figure 7 : Comparaison entre les concentrations en solution calculées et observées pour l'atrazine sur le Ruiné

Indépendamment d'autres sources d'erreur, il faut noter que le modèle ne prend pas en compte l'effet de dilution du produit dans le cours d'eau, ce facteur jouant plus ou moins en fonction du débit.

Dans le cas de la Morcille, on peut faire plusieurs autres remarques :

Tout d'abord, les dates et taux d'application ont été déduits d'une enquête relative à l'année 1993 (Demeillez, 1994), d'où une incertitude à ce niveau.

Lors de la crue qui commence le 22 Avril la quantité de produit calculée est concentrée sur deux pics en début de crue comme on l'a aussi remarqué pour le débit calculé (fig. 8). Le modèle simule donc une « décharge » de produit en tout début de crue alors que les observations montrent un décalage dans le temps. Pics observés et simulés ne coïncident donc pas.

La crue du 14 Mai n'a pas été piégée donc il n'y a pas d'observation correspondante.

On remarque aussi que le modèle ne reproduit pas du tout le pic observé mi-Septembre. On peut mettre en cause une mauvaise appréciation de la dégradation dans les conditions du milieu viticole concerné (sol appauvri en matière organique et agents dégradants ?). On peut aussi supposer que les produits se sont trouvés momentanément piégés dans le sol et ont été relargués au cours des crues d'automne. Mais ces hypothèses demandent à être vérifiées.

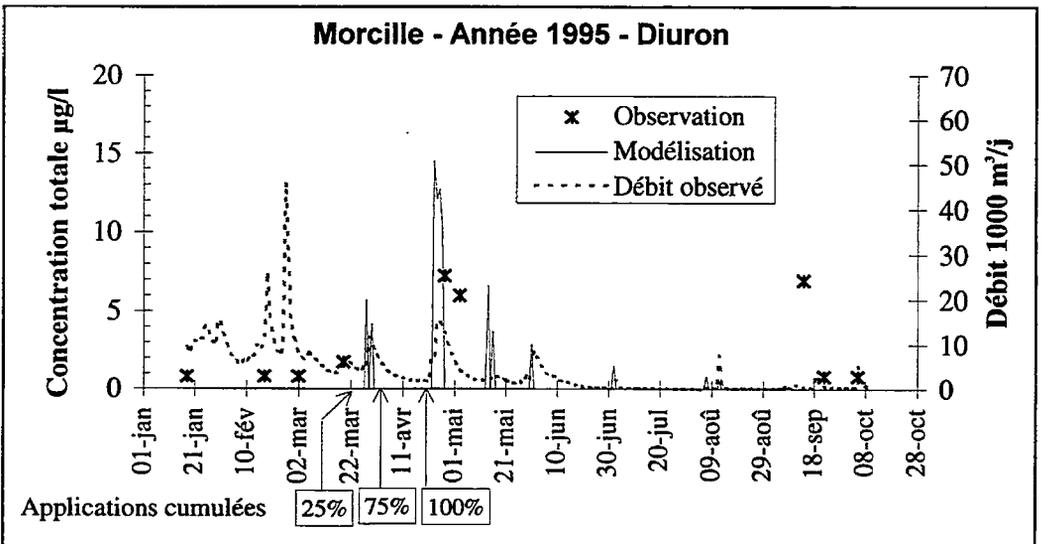
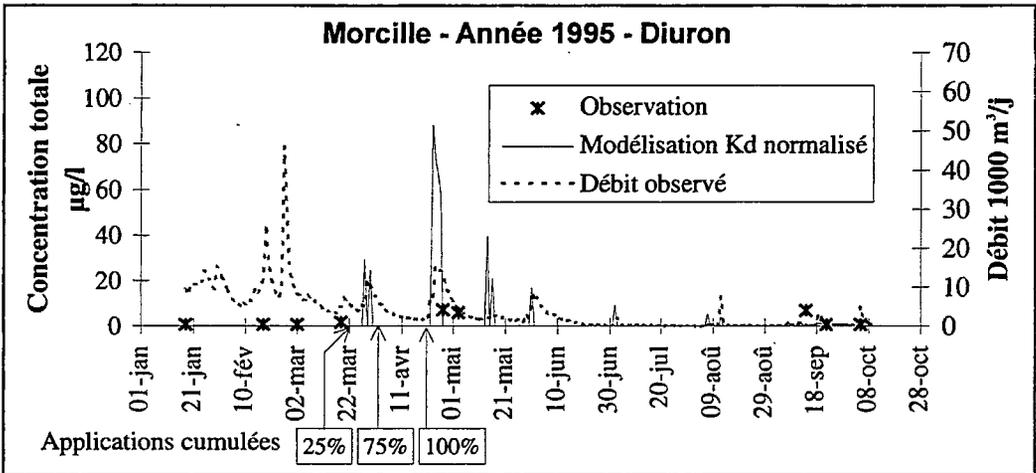


Figure 8 : Comparaison entre les concentrations totales en diuron calculées et observées sur la Morcille

Afin de montrer l'importance du choix des valeurs des paramètres sensibles, la même simulation a été réalisée en n'utilisant que la valeur du coefficient  $K_d$  donnée par les mesures en pots normalisées. La figure 9 indique alors les écarts obtenus entre valeurs calculées et valeurs observées.



**Figure 9 :** Comparaison entre les concentrations totales en diuron observées sur la Morcille et les concentrations calculées en utilisant seulement la valeur du  $K_d$  obtenue dans des conditions normalisées

Des résultats similaires ont été obtenus pour la simazine et la terbuthylazine sur la Morcille.

On constate donc que le modèle GLEAMS appliqué aux deux petits bassins versants du Ruiné et de la Morcille ne permet pas de reproduire l'ensemble des pics de concentration observés. Ceci peut être lié en partie à sa structure globale et au fait qu'il n'intègre pas des voies de transfert comme les écoulements sub-superficiels ou les remontées de nappes. D'autre part, on a observé qu'en période d'étiage il surestimait largement les volumes d'eau ruisselés. Enfin, il ne prend pas en compte la formation de résidus liés dont on connaît encore peu les mécanismes de relargage. On ne peut donc pas attendre d'un modèle de ce type d'accéder à des concentrations ou à des informations pour la prévision. Par contre, dans les exemples traités, il reproduit bien l'ordre de mobilité des produits et permet donc d'accéder à un classement qualitatif des molécules selon leur potentialité de transfert dans le ruissellement dans des conditions hydrologiques suffisamment pluvieuses. Il pourrait donc constituer un outil d'aide au diagnostic à partir de scénarios agro-pédo-climatiques représentatifs du site d'étude, pour la sélection de produits plus ou moins

mobiles dans le ruissellement et l'identification de zones à plus ou moins fort potentiel de ruissellement.

## **Conclusions**

Le suivi du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants montre que les quantités parvenant à la rivière sont en général très faibles (moins de 1% de l'application). Une bonne évaluation de l'exposition implique donc de déterminer au mieux des éléments traces dans un milieu complexe où les méthodes d'échantillonnage et de traitement de l'échantillon ont une influence considérable sur la représentativité et la qualité de la mesure finale. D'autre part, il faut garder à l'esprit que les méthodes d'analyse sont spécifiques des produits recherchés et peuvent en laisser d'autres inaperçus. Le suivi sur le bassin du Ruiné souligne l'importance du suivi des métabolites de l'atrazine, surtout en automne et en hiver. Par ailleurs, cette étude a permis de déterminer la distribution des produits entre les « phases » liquide et solide dans des conditions variables et a montré la très grande variabilité du coefficient de distribution. Ces différentes considérations ont une implication directe sur la modélisation des transferts. Tout d'abord, étant donné les faibles niveaux de concentration observés et leurs incertitudes, il semble illusoire de vouloir prévoir des concentrations exactes mais plutôt des ordres de grandeur. Les modèles actuels, souvent globaux et reposant sur des lois empiriques sont d'avantage à considérer comme des outils de classement de produits et de situations que comme des outils de prévision des concentrations. En outre, la validité du classement nécessite une estimation méticuleuse des valeurs et paramètres d'entrée sensibles, comme on l'a vu pour le coefficient de distribution. De plus, dans une évaluation de risque, il semble fondamental, pour donner un sens aux résultats (tout comme aux observations directes) de pouvoir relier les niveaux d'exposition estimés à des effets écotoxicologiques ou toxicologiques. Le type de modèle présenté est par contre difficilement utilisable dans un objectif d'aménagement de bassin. En effet, il ne prend pas en compte les chemins de circulation de l'eau (aussi bien superficiels que sub-superficiels) ni les obstacles (haie) ou aménagements (fossés, buttes, bandes filtrantes...). Il paraît donc indispensable de développer en parallèle des modèles distribués adaptés à la problématique spécifique du transfert d'éléments traces (Carlier et al., 1996).

## Références bibliographiques

- Cann (C.) 1994 - Atrazine transfer from a rural catchment to water, dans *Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects*, Actes du 5<sup>me</sup> Congrès du COST66, Bruxelles, 26-29 Mai 1994, ISBN 2-930119-03-9, pp. 313-317.
- Carluer (N.), Gouy (V.) et Gril (JJ.), 1996 - Contamination des eaux de surface par les produits phytosanitaires : apport de la modélisation, dans *Ingénieries - EAT* - n°6, Juin 1996.
- Demeillez (M.), 1994 - Enquête sur l'utilisation des produits phytosanitaires dans un bassin versant viticole du Beaujolais. Institut Supérieur Européen des Métiers de l'Environnement/CEMAGREF de Lyon, 35 p.
- Edijatno, 1991 - Mise au point d'un modèle élémentaire pluie-débit au pas de temps journalier. Thèse de doctorat Sciences et Techniques de l'Eau. Cemagref Antony.
- Gouy (V.), 1993 - Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur/ENITRITS, Strasbourg et CEMAGREF, Lyon, 350 p.
- Jonvel (S.), 1992 - Transferts de pesticides vers les eaux de surface en milieu rural (Etude menée sur le bassin versant expérimental du Coët-Dan dans le Morbihan) - Mémoire d'ingénieur ENITRITS - CEMAGREF - Déchets Solides - Rennes - 92 p. + annexes.
- Lonjaret (E.), 1995 - Pollution des eaux de surface par les produits phytosanitaires : évaluation comparée des performances d'un modèle global et d'un modèle distribué à l'échelle d'un petit bassin versant agricole. DEA National d'Hydrologie, filière Gestion et Valorisation de l'Eau, ENGREF - CEMAGREF, 1995, 130 p.
- Munoz (J.F.), 1991 - Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires : étude d'un bassin versant viticole : l'Ardières (Beaujolais). Mise au point de méthodes analytiques de pesticides. Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon I, Institut de chimie et biologie moléculaire, CEMAGREF, Lyon, 175 p.
- Rogier (P), 1993 - De la modélisation des produits phytosanitaires dans le Grand Morin. Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement. ENGREF, 44 p.

# **Distribution des molécules pesticides entre les phases solides et liquides du sol. Signification du coefficient de distribution**

*Distribution of pesticide molecules between the soil solid and liquid phases. Meaning of the distribution coefficient*

## **Raoul Calvet**

*INA-PG, Département Agronomie-Environnement  
Centre de Grignon, 78850 Thiverval-Grignon  
Tél. (1) 30 81 54 06 - Fax (1) 30 81 53 96*

## **Véronique Gouy**

*CEMAGREF, Division Qualité des Eaux  
3bis quai Chauveau, 69336 Lyon  
Tél. 72 20 87 87 - Fax 78 47 78 75*

## **Paul Gaillardon**

*INRA, Laboratoire de phytopharmacie  
Centre de Versailles, route de St. Cyr 78000 Versailles  
Tél. (1) 30 83 30 00 - Fax (1) 30 83 31 19*

## **René Belamie**

*CEMAGREF, Division Qualité des Eaux  
3bis quai Chauveau, 69336 Lyon  
Tél. 72 20 87 87 - Fax 78 47 78 75*

**Résumé** - L'exposé présente une brève description des phénomènes impliqués par la répartition des molécules pesticides entre une phase solide et une phase liquide. La signification du coefficient de distribution est discutée en fonction de la nature de l'approche expérimentale utilisée. Quatre exemples permettent d'illustrer cette discussion.

**Mots clés** : *Coefficient de distribution, coefficient d'adsorption, rétention, diffusion, produits phytosanitaires.*

**Abstract** - *A short description of phenomena involved in the distribution of pesticides between the soil solid and liquid phases is presented. The meaning of the distribution coefficient is discussed as a function of the experimental procedure used for its determination. Four examples are given to illustrate this discussion.*

**Key words** : *Distribution coefficient, adsorption coefficient, retention, diffusion, pesticide.*

## **Introduction**

La distribution des molécules pesticides entre les phases solides, liquides et gazeuses du sol a fait l'objet de très nombreux travaux qui ont donné lieu à beaucoup de publications depuis une trentaine d'années. Ce sujet peut donc paraître un peu éculé et on pourra peut-être s'étonner d'en faire le sujet d'un exposé de plus. Cependant, l'examen approfondi des résultats publiés et de leur interprétation montre que tout n'est pas connu et que des questions restent encore sans réponse ou n'en ont reçu que partiellement. C'est ainsi que tous les mécanismes moléculaires mis en jeu ne sont pas bien compris et décrits. Par ailleurs, le développement des travaux de modélisation de la dissipation et des transferts des pesticides dans le sol ont soulevé et soulèvent encore la question de la description appropriée de la distribution des molécules entre les phases du sol. Il en résulte que ce sujet connaît aujourd'hui un regain d'intérêt. C'est pourquoi il nous a paru utile de rappeler et à l'occasion de préciser les notions qui s'y rapportent tout en nous efforçant de dégager la signification des déterminations expérimentales correspondantes.

Toutefois, il ne s'agit pas, ici, de présenter une mise au point bibliographique sur les phénomènes d'adsorption et plus généralement de rétention qu'il est possible de trouver dans la littérature (par exemple : Mingelgrin ; Yaron et al, 1996). Soulignons aussi que nous nous limiterons aux systèmes liquide/solide. Notre exposé comprend deux parties. La première est une présentation schématique des phénomènes impliqués dans la distribution des molécules entre les phases liquides et solides et de leur approche expérimentale. La deuxième consiste en une discussion basée sur plusieurs exemples de résultats expérimentaux.

## **Phénomènes mis en jeu dans la distribution des molécules entre les phases liquides et solides du sol**

Un composé organique placé dans un milieu constitué par une phase liquide aqueuse et une phase solide se répartit plus ou moins rapidement entre ces deux phases. Cette répartition est le plus souvent constatée et quantifiée par la variation de concentration du composé étudié dans la phase liquide. Il est moins fréquent de l'approcher par la variation des quantités associées à la phase solide et, par conséquent, nous n'envisagerons pas les cas expérimentaux correspondants. Nous limitant donc aux variations de composition de la phase liquide, nous examinerons successivement les phénomènes qui entraînent une diminution puis ceux qui se traduisent par une augmentation de la concentration.

## **1- Phénomènes provoquant une diminution de la concentration de la phase liquide**

De nombreuses expériences sont conduites de manière à déterminer la concentration de la phase liquide et ses variations temporelles. Quand cette concentration diminue, la seule conclusion possible, banale peut-être, est qu'un certain nombre de molécules a disparu de la phase liquide. En revanche, ce qui est souvent difficile est l'identification des causes de cette disparition qui nécessite une analyse approfondie des phénomènes pouvant être impliqués.

La disparition d'une molécule initialement présente dans une solution au contact d'une phase solide peut être due à deux ensembles de phénomènes : des phénomènes de rétention et des phénomènes qui ne conduisent pas à la rétention.

### **1-1- Phénomènes de rétention**

La phase solide retient des molécules qui se trouvent ainsi soustraites de la solution. Les phénomènes mis en jeu sont soit de nature non biologique soit de nature biologique.

Les premiers sont responsables de la rétention physico-chimique. Dans ce cas, cette rétention par la phase solide peut être le résultat de la sorption et de réactions chimiques. La sorption est due à l'intervention simultanée ou successive de la diffusion moléculaire dans la phase solide (micro-poreuse ou non) et de l'adsorption. Des réactions chimiques, en particulier avec les constituants de la matière organique du sol sont également possible et on parle parfois à leur sujet de fixation chimique.

Les phénomènes biologiques sont à l'origine de la bio-rétention, résultat soit d'une bio-sorption, soit d'une absorption. L'identification et la description de ces phénomènes est assez récente (une bibliographie est donnée par Benoit, 1994). Que les molécules sorbées ou absorbées soient ultérieurement dégradées ou non, elles disparaissent de la solution. Elles sont ainsi associées à la phase solide qui les retient par une incorporation à la matière organique.

### **1-2- Autres phénomènes**

D'autres phénomènes sont aussi parfois à l'origine de la disparition des molécules de la phase liquide mais ne donnent pas lieu à une rétention. Il s'agit de la volatilisation, de la précipitation et de la dégradation en solution.

## **2- Phénomènes donnant lieu à une augmentation de la concentration de la phase liquide**

Quand la concentration de la solution au contact d'une phase solide diminue, la

rétenion sur cette phase solide cesse et une libération de molécules retenues peut alors se produire. Cette libération résulte soit de la désorption, soit de la diffusion moléculaire dans les micro-pores et le réseau tridimensionnel de la phase solide. Observons que la diffusion peut parfois être accélérée à la suite d'une altération plus ou moins grande des constituants minéraux ou organiques du sol. Dans les milieux très hétérogènes et dans les milieux structurés la libération peut tout à fait coexister avec la rétenion, chaque processus ayant lieu en des endroits où la concentration de la solution est différentes. Cela a été montré en particulier dans le cas des anions orthophosphates (Barrow, 1983).

## **Approche expérimentale de la distribution des molécules entre la phase solide et la phase liquide**

Quand les phénomènes de précipitation, de volatilisation et de dégradation en phase liquide sont inexistantes ou négligeables, les variations de concentration en phase liquide ne sont dues qu'aux phénomènes de rétenion et de libération. Un système constitué par une phase solide et une solution d'un composé organique peut à tout moment être caractérisé par un coefficient de distribution  $K_d$  défini par le rapport :

$$K_d = \frac{\text{quantité retenue / unité de masse de la phase solide}}{\text{concentration dans la solution}} = \frac{q_r}{C_e}$$

La signification du coefficient de distribution  $K_d$  dépend de la nature des phénomènes mis en jeu et des conditions expérimentales. Nous nous placerons tout d'abord dans le cas d'expériences réalisées au laboratoire, puis nous discuterons des observations effectuées sur des dispositifs de terrain.

Il y a lieu de distinguer les milieux dispersés des milieux structurés. Les premiers, c'est à dire les suspensions, représentent les situations expérimentales les plus fréquentes. Deux cas peuvent être rencontrés. Un premier cas concerne des phases solides où la diffusion intraparticulaire est nulle ou négligeable. Il s'agit de suspensions de particules non micro-poreuses dont la constitution chimique et la structure ne permet pas aux molécules organiques de diffuser à l'intérieur de la phase solide. C'est le cas, par exemple, des particules non agrégées d'oxydes et hydroxydes métalliques et des particules d'argile non gonflantes. Dans la mesure où le milieu est stérile ou ne contient qu'un nombre réduit de micro-organismes, on peut admettre que la rétenion est seulement de nature physico-chimique. Elle est due à l'adsorption sur les surfaces de la phase solide si des réactions chimiques entre les molécules de pesticide et la phase solide ne sont pas envisageables, ce qui est généralement le cas. Dans ces conditions, à l'équilibre qui est très rapidement atteint, la distribution des

molécules entre les deux phases liquide et solide caractérise l'adsorption sans ambiguïté et le coefficient de distribution est un coefficient d'adsorption. Inversement, quand on étudie un système où se produit une augmentation de la concentration de la solution, le coefficient de distribution est un coefficient de désorption.

L'interprétation des observations expérimentales est plus délicate lorsqu'il existe une diffusion moléculaire intraparticulaire. C'est la situation rencontrée avec des suspensions de micro-agrégats de terre, de particules d'argiles gonflantes, d'agréments organo-minéraux, de particules organiques constituées d'agréments moléculaires ou de fragments de tissus végétaux plus ou moins altérés. Avec ces phases solides, la disparition des molécules de la phase liquide peut être le résultat de trois phénomènes : l'adsorption, la diffusion moléculaire intraparticulaire et des réactions chimiques entre les molécules pesticides et les constituants organiques. L'existence de la diffusion moléculaire fait que l'équilibre thermodynamique n'est pas, en général, atteint rapidement ce qui rend les études cinétiques indispensables. Avec de tels systèmes, il y a lieu de distinguer trois cas pour donner une signification au coefficient de distribution :

① absence d'équilibre (diffusion très lente, rétention biologique) ; le coefficient de distribution déterminé à une date donnée ne constitue qu'une information instantanée et ne permet pas de caractériser la rétention et encore moins l'adsorption.

② l'équilibre thermodynamique est atteint

★ s'il n'y a pas eu de réactions chimiques (biologiques ou non biologiques) ou si elles peuvent être raisonnablement négligées, le coefficient de distribution est un coefficient d'adsorption. Dans ces conditions, d'ailleurs, toutes les molécules retenues peuvent être libérées par désorption et diffusion moléculaire en présence d'une solution aqueuse. Si l'équilibre de libération est atteint, on peut accéder à un coefficient de désorption.

★ si des réactions chimiques d'origine biologique ou non se sont produites, le coefficient de distribution ne traduit que la répartition des molécules entre les deux phases liquide et solide et n'est plus une caractéristique de l'adsorption. Dans ce cas, toutes les molécules retenues ne peuvent pas repasser en solution et on observe un phénomène bien connu d'hystérésis. Il faut alors attirer l'attention sur le fait que les molécules retenues peuvent être a priori réparties en plusieurs catégories :

- les molécules retenues à la suite d'une réaction chimique ; on peut considérer qu'elles ne peuvent plus être libérées dans la phase liquide ;

- les molécules retenues dans les micro-pores et les réseaux de la phase solide ; ces molécules peuvent être libérées par diffusion moléculaire ;

- les molécules retenues par adsorption sur les surfaces de la phase solide ; elles peuvent être libérées par désorption.

Ces trois catégories ne sont pas nécessairement présentes, leur existence dépendant de la nature des molécules pesticides et de la phase solide. Néanmoins, on voit que le qualificatif de molécules adsorbées ne convient qu'à la dernière catégorie de molécules. En conséquence, un coefficient de distribution, qui est une caractéristique globale, ne permet pas, dans ce cas, de décrire l'adsorption.

Il apparaît ainsi que la détermination du coefficient de distribution ne conduit pas toujours à une caractérisation de l'adsorption et de la désorption. Les travaux publiés montrent presque toujours l'existence d'un phénomène d'hystérésis, surtout avec les matériaux terreux et les constituants organiques. En conséquence, l'accès à des informations sur l'adsorption seule est difficile, voire parfois impossible. Quand la situation étudiée permet de considérer que le coefficient de distribution est une estimation acceptable du coefficient d'adsorption, il faut nécessairement le référer aux conditions expérimentales. On sait, en effet, que la concentration de la suspension, les traitements subis par les matériaux avant leur utilisation, la composition ionique de la solution sont des facteurs dont l'influence peut être importante à la fois sur les valeurs des coefficients de distribution et sur leur signification (Calvet, 1989 ; Yaron et al, 1996).

Les phénomènes précédemment invoqués interviennent également dans les milieux structurés. Toutefois, il faut souligner que la phase liquide analysée ne représente qu'une partie de la phase liquide totale présente dans le milieu. C'est la partie qui est mobile, c'est à dire, celle qui est susceptible de se déplacer ou d'être extraite par succion. Il existe principalement deux types de procédures expérimentales. L'une correspond à un dispositif classique : la colonne de matériau dans laquelle on crée une circulation de la solution (souvent d'une partie) par une pompe ou par gravité. En régime transitoire, les caractéristiques de l'adsorption et de la désorption sont difficilement accessibles. Elles ne le sont qu'indirectement par la modélisation numérique. En régime stationnaire, la concentration de la solution reste constante et la signification du coefficient de

distribution qui peut être calculé est soumis aux mêmes considérations que pour les suspensions à l'équilibre. La deuxième procédure expérimentale concerne des milieux où la phase liquide est immobile. Dans ce cas l'extraction d'une partie de cette phase liquide peut conduire à des informations différentes selon que l'équilibre thermodynamique (déterminé par la diffusion moléculaire) est atteint ou non. Quand il l'est, l'interprétation des coefficients de distribution est identique à ce qui a été indiqué précédemment. Dans le cas des milieux structurés, la principale difficulté rencontrée pour accéder à des informations sur l'adsorption est due au fait que l'équilibre thermodynamique peut demander de longues durées pour être atteint. L'étude de la libération est également possible avec des milieux structurés et nécessite, là aussi, de distinguer les régimes stationnaires et les régimes transitoires.

Pour les études menées sur le terrain, l'analyse faite pour les milieux structurés s'applique également mais une difficulté supplémentaire vient s'ajouter. Elle est due à l'échantillonnage de la solution du sol. La situation n'est pas plus facile à traiter quand on a affaire à des suspensions résultant du ruissellement et de l'érosion car les systèmes sont probablement très loin de l'équilibre.

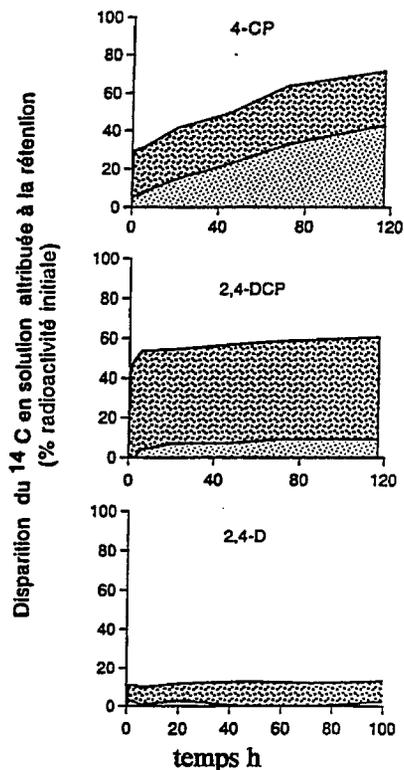
## **Commentaires sur quelques résultats expérimentaux**

Il ne s'agit pas, ici, de décrire l'ensemble des résultats publiés, ce qui, d'ailleurs, ne serait peut-être pas facile. Il s'agit seulement d'utiliser quelques résultats expérimentaux comme support d'une discussion sur la signification du coefficient de distribution. A cet effet, nous examinerons deux expériences effectuées en laboratoire et deux expériences réalisées sur le terrain ou issues du terrain.

### **1- Expériences en laboratoire**

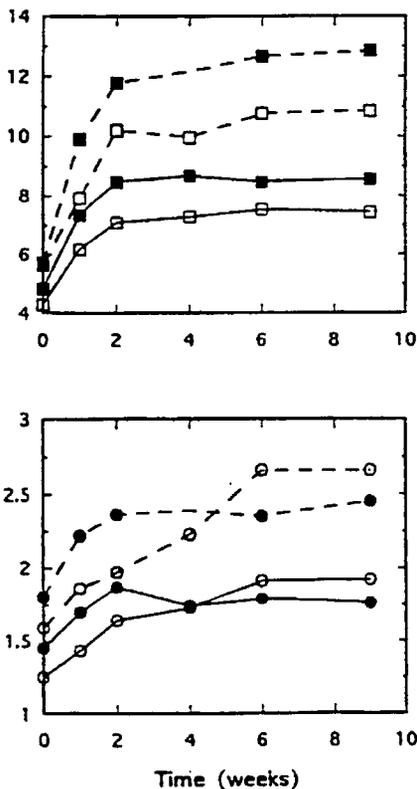
Les premiers résultats que nous commenterons illustrent l'influence des phénomènes d'origine biologique. Ils concernent la rétention du 2,4-D et de deux de ses métabolites par de la paille pré-humifiée en suspension dans des solutions aqueuses de  $\text{CaCl}_2$  0.01 M (Benoit, 1994). L'expérience a été conduite sur des milieux stériles et non stériles.

La figure 1 représente la variation temporelle des estimations de l'importance relative de la rétention biologique et de la rétention physico-chimique. Il apparaît ainsi que le calcul du coefficient de distribution ne peut pas conduire à une information sur l'adsorption du 4-chlorophénol.



**Figure 1 :** Estimation de la part de la rétention physico-chimique et de la rétention biologique du 2,4-D et de deux chlorophénols par de la paille pré-humifiée (d'après Benoit, 1994)

▨ : rétention d'origine physico chimique  
 ▩ : rétention d'origine biologique



**Figure 2 :** Variations temporelles du coefficient de distribution du diuron (en haut) et de l'isoproturon (en bas) dans des agrégats de terre traités par 0.6mg/kg (—) et 3mg/kg (---) à deux teneurs en eau : % (■ et ●), % (□ et ○). Les mesures ont été effectuées après 24 h. de contact.

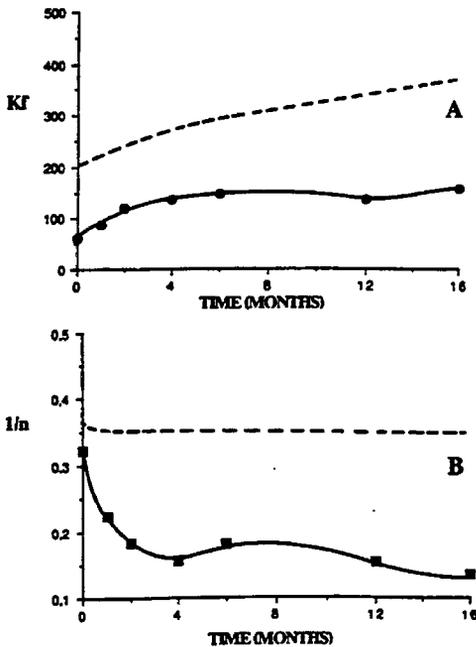
(d'après Gaillardon, 1996)

La deuxième expérience correspond à des conditions expérimentales très différentes. Il s'agit, en effet, de l'étude de la rétention du diuron et de l'isoproturon dans un milieu structuré constitué par un empilement d'agrégats de terre (Gaillardon, 1996). La phase liquide est extraite par succion à l'aide de filtres en fibres de verre, procédé qui a l'avantage, pour ce type de milieu, d'éviter une dilution pour accéder à la solution. La figure 2 représente la variation temporelle du coefficient de distribution déterminée pour deux états d'hydratation de la terre. L'influence du temps indique clairement que la rétention fait intervenir la diffusion moléculaire dans les agrégats de terre.

De plus, d'autres observations effectuées dans des milieux stériles et non stériles indiquent qu'une partie de la rétention est d'origine biologique. Le coefficient de distribution ne permet pas de caractériser l'adsorption seule, même quand le système est à l'équilibre thermodynamique.

## 2- Expériences sur le terrain

Dans le but d'étudier la dissipation et le transfert des pesticides dans le sol et vers les eaux, deux types d'observations sont fréquemment effectuées ; elles portent soit sur les quantités résiduelles présentes dans le sol, soit sur les quantités présentes dans les suspensions résultant du ruissellement et de l'érosion. Examinons un exemple de chaque type.



**Figure 3 :** Variations temporelles des paramètres de l'équation de Freundlich utilisée pour décrire la libération de l'atrazine à partir d'échantillons de terre prélevés à des dates différentes. Les lignes ---- représentent les valeurs des mêmes paramètres déterminées immédiatement après l'addition d'atrazine à d'autres échantillons de terre non traités (d'après Barriuso et al, 1992)

La figure 3 représente les variations temporelles des valeurs estimées des paramètres de l'isotherme de libération décrite par le formalisme de Freundlich, pour l'atrazine dans un sol cultivé (Barriuso et al, 1992).

Partant de la quantité totale retenue pouvant être libérée en milieu aqueux, les auteurs ont considéré que la libération observée était principalement due à une désorption. Dans ces conditions, on peut en conclure que la désorption de l'atrazine est de plus en plus difficile en fonction du temps pendant les quatre premiers mois puis en devient approximativement indépendante. Cette interprétation est limitée aux seules molécules qui peuvent passer en solution aqueuse et les coefficients de distribution calculés sont des coefficients de désorption.

La quatrième expérience se rapporte à des études sur le transport des pesticides par ruissellement et érosion (Belamie et Gouy, 1994). Elles reposent sur des mesures réalisées dans trois dispositifs : au laboratoire sur des suspensions, sur des placettes expérimentales (en laboratoire et sur le terrain) et dans des cours d'eau. Ces mesures conduisent au calcul de valeurs du coefficient de distribution données dans le tableau 1. Outre que les auteurs signalent une grande variabilité des valeurs en fonction de la date et du lieu de prélèvement, il est clair qu'elle sont fortement dépendantes de la procédure suivie pour les obtenir. Les valeurs déterminées sur des suspensions de particules provenant de l'érosion sont considérablement plus grandes que celles qui sont déterminées au laboratoire par la procédure classique. La signification du coefficient de distribution n'est pas la même selon la procédure mise en oeuvre. En effet, au laboratoire, les mesures effectuées sur des systèmes à l'équilibre conduisent à des valeurs du coefficient de distribution qui est un coefficient de rétention, pas nécessairement d'adsorption comme nous l'avons expliqué précédemment. En revanche, les mesures réalisées sur les placettes ou dans les cours d'eau interviennent après l'apport des pesticides. Une certaine rétention, plus ou moins importante a donc pu avoir lieu de sorte que l'arrivée d'eau (pluies simulées ou naturelles) entraîne une très grande dilution de la phase liquide et des particules de terre de la surface du sol. Dans ces conditions, les mesures sont effectuées à la fois sur des systèmes qui ne sont certainement pas à l'équilibre et qui évoluent par libération. Ces deux raisons peuvent être la cause majeure des valeurs très élevées du coefficient de distribution qui à la limite peuvent devenir infinies si on a affaire à des molécules dont la libération est très lente ou très limitée. Une autre difficulté résultant de cette situation est liée à la grande variabilité des valeurs comme les auteurs l'ont constaté. Enfin, la nature des matériaux provenant de l'érosion peut être différente des matériaux

du sol d'origine qui ne posséderaient pas les mêmes propriétés que la phase solide entraînée.

**Tableau 1** Valeurs moyennes de coefficients de distribution déterminées dans différentes conditions expérimentales (d'après Belamie et Gouy, 1994)

Pesticide	Détermination en laboratoire sur des suspensions	Simulation de pluies mesures sur des suspensions résultant du ruissellement et de l'érosion		Episodes d'orage mesures dans les cours d'eau
		laboratoire	terrain	
	Kd ml/g	Kd ml/g moyen sur M0ES totales	Kd ml/g moyen sur MES<50µm	Kd ml/g moyen sur 5 rivières MES<50µm
lindane	38.4	275	-	-
méthidation	3.3	133	159	187
fénitrothion	13*	-	1455	3214
tétradifon	-	-	-	3318
bromopropylate	24*	-	687	676
atrazine	2.9*	100	-	-
simazine	2.4*	460	-	259
diuron	5.4*	-	721	380
captafol	-	-	-	61

\* : d'après la littérature

## Conclusion

Bien que cette présentation ne soit pas exhaustive, elle montre que le coefficient de distribution d'un pesticide entre les phases liquide et solide est une grandeur beaucoup plus complexe que ne le laisse supposer sa définition.

Sa signification dépend :

- de la procédure expérimentale mise en oeuvre
- de la nature du système pesticide/phase liquide/phase solide
- de l'existence d'un équilibre thermodynamique
- des phénomènes impliqués dans la rétention

Il est important de souligner que le coefficient de distribution n'est pas toujours un coefficient d'adsorption ou de désorption. Cela conduit évidemment à s'interroger sur la pertinence des valeurs qui sont utilisées dans les modèles numériques simulant le devenir et les transferts des pesticides. Il n'est pas possible, aujourd'hui, d'apporter une réponse à cette question. En revanche, on peut insister sur tout l'intérêt qu'il y a à déterminer des valeurs de coefficient de distribution dans des conditions qui soient les plus voisines possible de celles pour lesquelles des simulations sont effectuées.

## Références bibliographiques

Barriuso (E.), Koskinen (W.) and Sorenson (B.), 1992 - Modification of atrazine desorption during field incubation experiments, *The Science of the Total Environment*, 123-124, pp. 333-344.

Barrow (N.J.), 1986 - A mechanistic model for describing the sorption and desorption by soil, *J. Soil Sci.*, 34, pp. 733-750.

Belamie (R.) et Gouy (V.), 1994 - Transfert vers les eaux superficielles : compréhension des mécanismes et modèles de prévision. Numéro spécial de la revue *ADALIA - Bull. Inf. Tech. "Club Protection Raisonnée"*, n°26 - 2e. trimestre 1994.

Benoit (P.), 1994 - Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse Institut National Agronomique Paris-Grignon, France.

Calvet (R.), 1989 - Adsorption of organic chemical in soils, *Environmental Health Perspectives*, 88, pp. 145-177.

Gaillardon (P.), 1996 - Influence of soil moisture on long term sorption of diuron and isoproturon by soil, *Pest. Sci.*, 47 (sous presse).

Gouy (V.), Belamie (R.) et Gril (J.J.), 1993 - Etude des modalités de transfert des produits phytosanitaires sur un bassin viticole du Beaujolais à trois échelles emboîtées ; approche de modélisation, Compte rendu de fin d'étude, Ministère de la Recherche et de la Technologie, contrat n° 91.R.0966.

Yaron (B.), Calvet (R.) and Prost (R.), 1996 - *Soil Pollution, Processes and Dynamics*, Berlin, Springer (sous presse).

# Transfert de produits phytosanitaires dans un bassin versant cultivé méditerranéen: analyse expérimentale et implications pour la modélisation

*Pesticide transport in a wine-growing mediterranean catchment: experimental analysis and modelling implications*

**M. Voltz, B. Lennartz, P. Andrieux, X. Louchart, L. Roger**

*INRA, Laboratoire de Science du Sol*

Place Viala, 34060 Montpellier Cedex 1

Tél. 67 61 22 00 - Fax 67 63 26 14

**M. Luttringer**

*INRA, Laboratoire de Phytopharmacie*

Domaine Saint Paul, Site Agroparc, 84914 Avignon Cedex 9

Tél. 90 31 60 44 - Fax 90 89 69 05

**Résumé** - Cet article présente l'étude de la contamination des eaux de surface par herbicides d'un bassin versant viticole méditerranéen. Le dispositif expérimental repose sur le suivi des transferts d'eau et de deux herbicides (diuron et simazine) à l'exutoire de deux parcelles à itinéraires culturaux différents et à l'exutoire du bassin versant. Les résultats obtenus montrent une grande variabilité des caractéristiques de dissipation des pesticides dans le sol, suivant les années mais aussi suivant les sites de mesure. Les épisodes de ruissellement analysés soulignent la brièveté et la variabilité du transfert des pesticides dans les écoulements de surface. A l'échelle annuelle, la perte en pesticides dépend du volume et de l'intensité du ruissellement. Une analyse des modèles existants de transfert de pesticides montre leur relative inadéquation pour simuler les phénomènes observés.

**Abstract** - *This paper presents a study on the contamination of surface waters of a mediterranean wine-growing catchment with two soil-applied herbicides: diuron and simazine. The main outlet of the 91 ha catchment as well as the outlet of two field sites under different agriculture practice were monitored. The results obtained so far show the large variation of chemical dissipation characteristics between years and between sites. Analyzed runoff events indicate the small time scale of transport processes. Observed annual pesticide loads were a function of both runoff volume and runoff intensity. A first evaluation of some existing pesticides runoff models revealed their inability in describing measured discharge and concentration curves at plot and catchment scale.*

## **Introduction**

La gamme des substances phytosanitaires, utilisées sur vigne et présentant un risque environnemental potentiel, est considérable. D'après Munoz (1992), la vigne recevrait 51 % du total des pesticides employés en agriculture en France. En zone méditerranéenne, l'importance des flux de ruissellement et des phénomènes d'érosion augmente les risques de diffusion des polluants organiques dans un milieu où la ressource en eau est réduite et fragile. A cet égard, la nature des pratiques culturales conduites en viticulture peut être déterminante. L'absence de références expérimentales suffisantes en zone méditerranéenne ne permet à l'heure actuelle ni d'apprécier le niveau de contamination des eaux, ni de définir les caractéristiques et les déterminants de la contamination. Ce contexte a conduit le laboratoire de Science du Sol de l'INRA Montpellier, en association avec d'autres laboratoires, à développer un programme d'étude des flux d'eau et de produits phytosanitaires en zone cultivée viticole méditerranéenne, le programme Allegro-Roujan (Voltz et al., 1994). Les objectifs généraux concernent l'analyse et la modélisation des mécanismes de contamination des eaux de surface en fonction des pratiques culturales et de la variabilité du milieu physique. Ce travail est effectué d'une part à l'échelle de la parcelle agronomique, unité de base des pratiques agricoles et, d'autre part, à l'échelle du bassin versant, unité intégratrice des processus. Dans cette communication, nous présentons le dispositif expérimental, les premiers résultats concernant la caractérisation des transferts couplés d'eau et de pesticides et les principales implications qui en découlent, dans une perspective de modélisation du transport des produits.

## **Le site et le dispositif expérimental de base**

### **Le site et le milieu physique**

Le site expérimental est un bassin versant situé dans le département de l'Hérault sur la commune de Roujan (latitude 43°30'N, longitude 3°19'E). Il couvre une superficie totale de 91 ha. La culture dominante est la vigne. Le bassin est fortement anthropisé. Il se caractérise par la présence d'un important réseau de fossés, collectant les eaux de ruissellement, et par des versants aménagés en terrassettes. La dénivelée totale du bassin versant est de 50 m. Les pentes moyennes sont comprises entre 2 % et 15 %. On distingue quatre ensembles géomorphologiques de l'amont vers l'aval: plateau, terrassettes, glacis et dépression. Les sols sont différenciés suivant ces quatre ensembles.

Sur le plateau les sols sont fortement caillouteux et généralement décarbonatés. Sur les autres ensembles, les sols sont carbonatés et de texture limono-sableuse à limono-argileuse avec un caractère d'hydromorphie dans la dépression. Le bassin versant repose sur un substratum imperméable de marnes bleues. En saison humide, des nappes localisées se développent sur le plateau et une nappe généralisée peu profonde occupe l'ensemble dépression-glacis.

Le climat est de type méditerranéen sub-humide à saison sèche prolongée. La pluviométrie annuelle moyenne, calculée sur 30 années pour les stations météorologiques voisines, est de l'ordre de 650 mm (70 à 80 jours de pluie par an) et l'ETP (Penman) annuelle moyenne de l'ordre de 1090 mm. Le régime pluviométrique, à forte variabilité inter et intra-annuelle est marqué par l'alternance de périodes de crise (orages à forte intensité) et de périodes de sécheresse prolongées. Les deux principales saisons de pluie sont l'automne et le printemps. L'intensité maximale de pluie enregistrée de 1992 à 1995 est de 110 mm/heure pour un pas de temps de mesure de 5 minutes, et l'intensité moyenne est de 31 mm/h.

### **Les pratiques culturales**

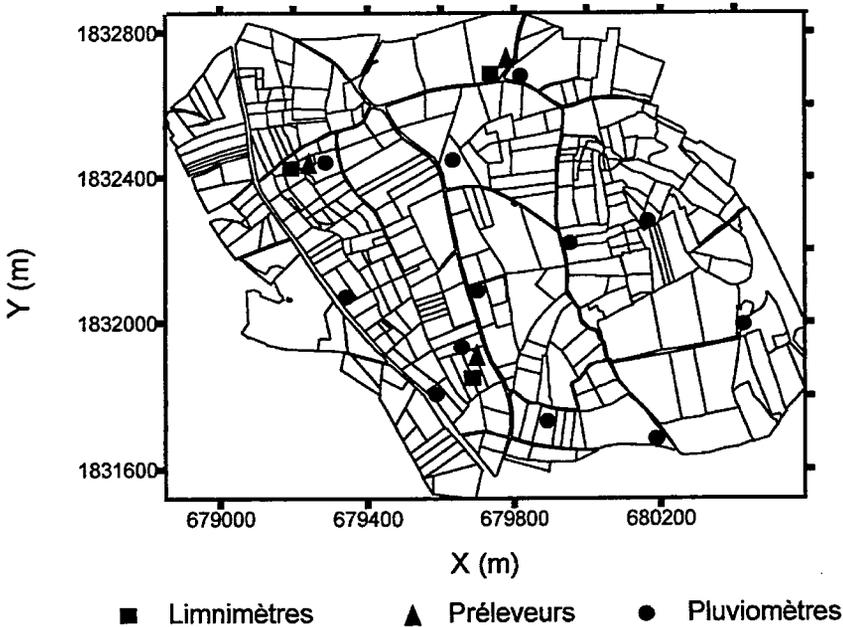
Le bassin versant se compose de 244 parcelles cadastrales, dont 68 % sont occupés par de la vigne et 3 à 4 % par des cultures de diversification (asperges et céréales). Le restant de la surface du bassin est occupé par des friches ou des parcelles où la vigne a été arrachée.

Les pratiques culturales mises en oeuvre sur vigne couvrent une large gamme. Cette diversité des pratiques concerne principalement le travail du sol, le désherbage des parcelles, les opérations de taille des sarments et la fertilisation. Au total une douzaine de pratiques différentes sont identifiées. En termes d'impact sur la contamination des eaux de surface par les produits phytosanitaires, deux pratiques principales se distinguent. D'une part la pratique " travail du sol ", avec un travail superficiel du sol sur l'inter-rang et un désherbage chimique sur le rang et d'autre part la pratique " non travail du sol ", avec un désherbage chimique sur la totalité de la parcelle. Ces deux pratiques culturales sont effectuées durant toute la période de croissance de la vigne, de février à juillet.

Une enquête conduite sur le bassin versant, d'avril à juillet 1993, auprès d'une quarantaine d'agriculteurs (près de la moitié des viticulteurs du bassin versant) et du distributeur local de produits phytosanitaires, a permis d'identifier les principales matières actives utilisées sur Roujan (Moro, 1993). Les principaux

pesticides utilisés sont des fongicides et des herbicides; peu d'insecticides et d'acaricides sont employés, le site ne subissant qu'une faible pression de parasites. Les produits fongiques employés sont très divers, 23 au total sur le bassin versant. Ils sont appliqués en moyenne toutes les deux semaines, de fin avril à début août, selon les conditions climatiques. Aucune molécule fongicide ne fait l'objet d'un emploi systématique sur le bassin versant, le choix d'un produit fongique variant d'une année à l'autre. Au contraire, en ce qui concerne les herbicides, on distingue trois matières actives épandues sur environ 60 % de la surface de vigne. Il s'agit des molécules suivantes: glyphosate, simazine et diuron. Ces produits sont appliqués directement à la surface du sol, généralement en un ou deux épandages, de février à juin.

Pour le suivi de contamination des eaux, deux herbicides, diuron et simazine, ont été choisis comme molécules modèles.



**Figure 1:** Parcelleire et dispositif expérimental de base du B.V. de Roujan

### **Dispositif et protocole expérimentaux**

Sur le plan hydrologique, le dispositif (Fig. 1) repose sur le suivi des écoulements de surface aux exutoires du bassin versant et de deux parcelles à

itinéraires culturels différents. Les trois exutoires sont munis d'un canal jaugeur de type Venturi équipé d'un limnigraphe à enregistrement automatisé et d'un préleveur automatique comportant 24 flacons de 300 ml. Les deux parcelles étudiées sont une parcelle non travaillée, désherbée chimiquement dans sa totalité, de superficie 1300 m<sup>2</sup> et de pente variant de 6 à 19 % et une parcelle travaillée, désherbée chimiquement sur le rang et mécaniquement sur l'inter-rang, de superficie 3600 m<sup>2</sup> et de pente plus douce (2 à 10 %). Les deux parcelles sont isolées des apports d'eau provenant des parcelles voisines. A l'échelle du bassin versant, le dispositif est complété par des réseaux de mesure de la pluviométrie, de l'humidité du sol et de la profondeur des nappes.

Le suivi de la dissipation des pesticides dans les horizons de surface est mené par prélèvements à la tarière suivant une périodicité variable, hebdomadaire après l'épandage, puis bimensuelle et mensuelle. Les prélèvements sont répartis spatialement sur l'ensemble de la parcelle pour obtenir une estimation de la variabilité et des teneurs moyennes parcellaires. Plusieurs profondeurs de prélèvements sont considérées afin de mettre en évidence la redistribution en profondeur des pesticides.

Le protocole d'analyse des échantillons prélevés in-situ est le suivant. Tous les échantillons en attente de traitement sont congelés après prélèvement. Les échantillons de sol subissent une extraction des pesticides à l'acétone; les extraits étant ensuite séchés puis redilués au dichlorométhane pour détection au chromatographe en phase gazeuse (cas de la simazine) ou à l'hexane pour détection à l'HPLC (cas du diuron). Les échantillons d'eau subissent quant à eux préalablement une centrifugation à 9000 g pendant 30 mn, suivie d'une filtration à 0,1 µm pour séparer la masse de sédiments de la fraction liquide et dissoute. L'extraction est de type liquide-liquide, suivie de la même procédure d'analyse que pour les échantillons de sol, suivant la molécule recherchée.

## **Le fonctionnement hydrologique du bassin versant**

### **Ecoulements à l'échelle du bassin**

Lors d'épisodes de crue, les écoulements sont dominés par le ruissellement de surface. Ce comportement est montré par l'existence de temps de réponse très courts (inférieurs à l'heure) du bassin versant à une impulsion pluviométrique. Il est très étroitement lié aux caractéristiques climatiques (fortes intensités pluviométriques) et pédologiques (sols battants), mais aussi et surtout au mode d'exploitation agricole (culture peu couvrante, itinéraires techniques

générateurs d'états de surface peu filtrants). Lors des principaux événements de crue on observe un écoulement généralisé dans la totalité du réseau de fossés. Concernant l'écoulement à l'exutoire, on distingue deux situations extrêmes en fonction des conditions initiales. En conditions initiales saturées, correspondant à des nappes hautes dans la dépression et le plateau, le ruissellement est transmis de manière quasi-intégrale à l'exutoire. En conditions initiales sèches à nappes basses, le ruissellement alimente la nappe de la dépression par infiltration dans les fossés et aucun écoulement n'est constaté à l'exutoire.

Hors épisodes de crues, l'écoulement à l'exutoire est intermittent en fonction des hauteurs des nappes, drainées par les fossés.

Sur la période 1992-1995, les lames d'eau annuelles enregistrées à l'exutoire ont représenté entre 27 % et 36 % de la pluviométrie. Environ le tiers de l'écoulement provient d'épisodes de crues et correspond à un transfert direct du ruissellement de surface.

### **Ruissellement à l'échelle parcellaire**

Bien que le ruissellement soit le processus majeur au cours d'une crue, il apparaît très hétérogène spatialement en fonction de l'état de surface des parcelles. En moyenne, les coefficients de ruissellement mesurés par crue sont de 32 % sur la parcelle non travaillée et de 18 % sur la parcelle travaillée. Le ruissellement est plus important tant en volume qu'en fréquence sur la parcelle non travaillée que sur la parcelle travaillée. Toutefois cette différence entre les deux parcelles est variable au cours de l'année. Elle est maximale après labour de la parcelle à travail du sol puis s'estompe progressivement par fermeture de la surface du sol. Ainsi à l'automne, plusieurs mois après labour, les états de surface observés et les volumes ruisselés mesurés sur les deux parcelles sont identiques. L'analyse statistique des crues montre que les facteurs essentiels du ruissellement sont les hauteurs et l'intensité des pluies et l'état hydrique initial (Andrieux et al., 1995).

## **Dissipation des pesticides et contamination des eaux**

### **Cinétique de dissipation dans les horizons de surface**

Les valeurs mesurées des temps de dissipation de 50 % ( $DT_{50}$ ) des molécules, par suivi in-situ des teneurs dans les couches de surface, sont présentées dans le

tableau 1. Le processus de dissipation correspond essentiellement à la somme des processus de volatilisation, de dégradation et de photolyse dans la mesure où les entraînements par ruissellement (voir ci-après) ou par drainage (Baer, 1996) apparaissent minimes. On observe que la simazine possède une persistance supérieure à celle du diuron, mais surtout qu'il y a une grande variabilité inter-annuelle de la valeur de  $DT_{50}$  d'une molécule. Par ailleurs les  $DT_{50}$  mesurés in-situ se sont révélés supérieurs à ceux mesurés au laboratoire en conditions d'humidité et de température stabilisées (Baer, 1996). Ces différences sont sans doute à relier aux conditions de sécheresse prolongée existant au champ, qui sont susceptibles de réduire fortement l'activité microbienne de dégradation et qui varient fortement d'une année à l'autre.

	Parcelle non travaillée		Parcelle travaillée	
	Diuron	Simazine	Diuron	Simazine
1994	31	89	17	136
1995	62	82	56	157

**Tableau 1 :**  $DT_{50}$  (jours) de la simazine et du diuron mesurés in-situ

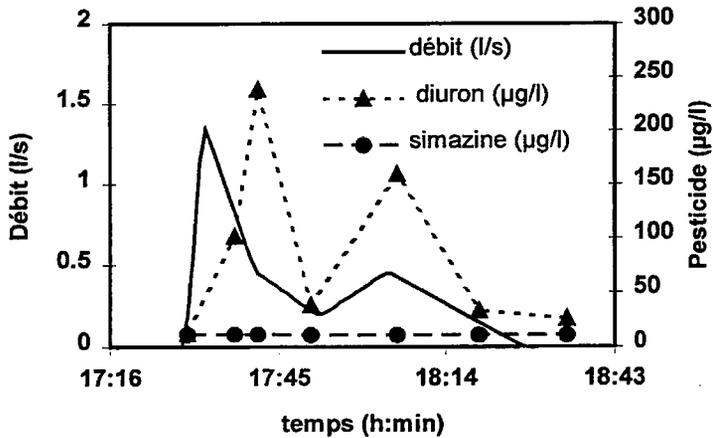
### Concentrations dans les eaux de ruissellement

Une quinzaine de crues ont pu être échantillonnées en 1994 et 1995. Plusieurs comportements sont distingués.

- Un entraînement significatif d'herbicides par ruissellement est constaté. Il aboutit pour de nombreuses crues à des concentrations importantes des molécules suivies dans les eaux de surface à l'exutoire des parcelles (concentrations atteignant 500  $\mu\text{g/l}$  pour le diuron). Cela est notamment causé par la persistance constatée des pesticides dans les couches de surface. Ainsi, la figure 2 montre une crue intervenue 140 jours après application et présentant toutefois des concentrations de pesticides importants.
- Au cours d'une crue, l'existence de variations notables de concentration des eaux (exemple en figure 2) relativise à la fois la signification de concentrations instantanées et de concentrations moyennes.
- La perte totale de pesticides sur une parcelle lors d'une crue apparaît dépendre autant de l'intensité et du volume pluviométrique de la crue que du délai entre l'application des produits et la crue. En 1995, une crue de forte intensité, au

mois d'août, a transporté plus de 50 % des pertes annuelles. Ceci illustre le caractère bref et très aléatoire du phénomène de pollution des eaux de surface.

- En 1995, un calcul approché de la perte annuelle en pesticides montre que la parcelle travaillée émet 0,47 % du diuron et 0,87 % de la simazine apportés, tandis que la parcelle non travaillée émet 2,1 % du diuron et 1,2 % de la simazine. Ces valeurs globales sont d'un ordre de grandeur similaire à celles relevées par ailleurs (Leonard, 1990; Flury, 1996). La différence constatée entre les deux parcelles correspond sans doute aux possibilités d'adsorption accrues sur la parcelle travaillée du fait de surfaces de contact plus importantes dans l'horizon travaillé. A l'exutoire du bassin versant les pertes estimées, rapportées à la surface du bassin, sont moins importantes à cause des processus de réinfiltration des eaux de ruissellement vers les nappes.



**Figure 2:** Evolution des concentrations en simazine et diuron et du débit au cours de la crue du 28/7/94 sur la parcelle non travaillée (140 jours après application)

Au total, sur le site étudié, les phénomènes de pollution des eaux générés par l'activité viticole apparaissent brefs et directement liés aux processus de ruissellement. A l'exutoire de parcelles agricoles, la contamination des eaux semble chronique, longtemps après épandage car les conditions de sécheresse fréquentes et prolongées ralentissent sans doute les cinétiques de dégradation dans les couches de surface. A l'échelle du bassin versant, le phénomène de contamination est beaucoup plus variable et imprévisible, car, en fonction des

conditions initiales de saturation du bassin lors d'un événement pluviométrique, les flux de ruissellement dans les réseaux de fossés sont susceptibles, soit de diffuser directement au-delà du bassin, soit de réalimenter les nappes où une dilution et une dégradation ultérieure des molécules peuvent éventuellement intervenir.

## **Implications en termes de modélisation**

En termes de modélisation du transfert de pesticides par ruissellement en zone viticole méditerranéenne, l'analyse expérimentale montre trois points principaux.

- La fonction de dissipation des pesticides dans les horizons de surface apparaît complexe et variable interannuellement. Une bonne représentation de la dissipation est toutefois essentielle, car c'est elle qui détermine la teneur initiale en pesticides lors d'une crue et donc le niveau maximal du risque d'entraînement par ruissellement. On constate toutefois que dans la grande majorité des modèles (voir revues de modèles dans Gouy (1993), Louchart (1995) et Baer (1996)) la fonction de dissipation choisie est une cinétique d'ordre 1, non dépendante des conditions environnementales.
- Le phénomène de mobilisation et entraînement des pesticides par ruissellement est bref, du fait des durées réduites de la plupart des crues. Il est également variable au cours de la crue. Une description adéquate du phénomène nécessite une prise en compte des variations d'intensité de ruissellement, c.a.d. une représentation des processus à un pas de temps fin. Seul un nombre restreint de modèles répond à cette contrainte (par exemple OPUS, ARM, et HSPF cités par Louchart (1995)). L'approche courante consiste à simuler les processus de manière globale à l'échelle de la crue en utilisant des équations empiriques (Leonard, 1990): méthode du Service de Conservation des sols de l'U.S.D.A. pour estimer le ruissellement journalier et l'équation universelle de perte en sol modifiée proposée par Williams (1975).
- L'analyse de la contamination des eaux par modélisation à l'échelle parcellaire permet d'exercer un jugement relatif sur les effets polluants des pratiques agricoles, mais ne permet pas d'estimer le risque réel que ces dernières constituent. Les processus de réinfiltration, de sédimentation, de transformation apparaissant à l'échelle du bassin versant sont susceptibles de modifier considérablement la contamination des eaux, ainsi que cela a été observé ici. Cette complexité supplémentaire à l'échelle du bassin versant est toutefois peu

prise en compte dans les modèles de transfert de pesticides. Elle l'est progressivement dans les modèles hydrologiques stricts (ex. SHE (Abbott et al., 1988), LISEM (De Roo et al., 1996)) et pourrait donc être étendue aux modèles de transfert des pesticides dans le futur.

## **Conclusion**

Au regard des résultats exposés ici concernant le suivi du transfert de produits phytosanitaires dans le bassin versant viticole de Roujan, les modélisations existantes de contamination des eaux par les pesticides apparaissent encore trop éloignées de la réalité physique des processus pour être opérationnelles. Cela se vérifie tant pour la description des processus hydrologiques à l'échelle de la parcelle ou du bassin versant que pour la description des fonctions de dissipation, d'adsorption et de transport des pesticides.

## **Remerciements**

Ce travail a été financé par les AIP INRA « Valorisation et protection de la ressource en eau » et « Ecodynamique des substances à caractère polluant ». Les auteurs remercient par ailleurs, Thierry Bourgeois, Olivier Huttel et Gwen Trotoux pour leur contribution aux mesures de terrain.

## **Références bibliographiques**

- Abbott (M.B.), Bathurst (J.C.), Cunge (J..A.), O'Connell (P.E.), Rasmussen (J.), 1988 - An introduction to the Système Hydrologique Européen. *Journal of Hydrology*, 87, pp.45-59.
- Andrieux (P.), Louchart (X.), Voltz (M.) & Bourgeois (T.), 1995 - Déterminisme du partage infiltration-ruisseau sur parcelles de vigne en climat méditerranéen. in *Contribution des eaux souterraines au fonctionnement des hydrosystèmes*, Colloque AIH-Avignon 1995, documents du BRGM. (sous presse).
- Baer (U.), 1996 - Comportement des pesticides dans les sols: Evaluation et simulation de la dissipation au champ. Thèse de Doctorat, INA Paris-Grignon, 155 p. et annexes.
- De Roo (A.P.J.), Wesseling (C.G.), Jetten (V.G.), Ritsema (C.J.), 1996 - LISEM: a physically-based hydrological and soil erosion model incorporated in

- a GIS. in *Application of Geographic Information Systems in Hydrology and Water Ressources Management*, IAHS Publ. N°235, pp. 395-404.
- Flury (M.), 1996 - Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. *Journal of Environmental Quality*, 25(1), pp. 25-45.
- Gouy (V.), 1993 - Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 350 p.
- Leonard (R.A.), 1990 - Movement of pesticides into surface waters. in *Pesticides in the soil environment*, SSSA Book series, n°2, Madison, pp. 303-349.
- Louchart (X.), 1995 - Analyse et modélisation du transfert des pesticides en surface dans le bassin versant viticole de Roujan. DEA National d'Hydrologie, Univ. Montpellier II, 98 p.
- Moro (P.), 1993 - Identification de pesticides dans les eaux de ruissellement en milieu viticole méditerranéen. Le cas du bassin versant de Roujan. DESS "Sciences de l'Environnement", Université Louis Pasteur de Strasbourg. 56 p. et annexes.
- Munoz (J.F.), 1992 - Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires. Etude d'un bassin versant viticole: l'Ardières (Beaujolais). Thèse Université Lyon I, 175 p.
- Voltz (M.), Andrieux (P.), Bocquillon (C.) & Rambal (S.), 1994 - Le site atelier ALLEGRO, Languedoc. in *Actes du Séminaire National Hydrosystèmes*, Paris 10-11 mai 1994. Ed. CEMAGREF, pp. 121-129.
- Williams (J.R.), 1975 - Sediment yield prediction with universal equation using runoff energy factor. in *Present and prospective technology for redicting sediment yields and sources*, USDA-ARS, Washington D.C., pp. 244-252.

# La parcelle drainée : un outil pour l'évaluation du risque de pollution des eaux par les produits phytosanitaires

*Drained plots : a way of evaluating the risk of water pollution from pesticides*

**Marc Babut <sup>1</sup>, Michel Schiavon <sup>2</sup>, Jean Marie Portal <sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Agence de l'eau Rhin-Meuse, B. P. 19 - 57161 Moulins-lès-Metz, France  
Tél. : 87 34 47 31 - Fax : 87 60 49 85

<sup>2</sup> ENSAIA, Laboratoire Sols et Environnement associé INRA  
B. P. 172 - 54505 Vandœuvre-lès-Nancy, France  
Tél. : 83 59 58 39 - Fax : 83 59 59 19

<sup>3</sup> CNRS-CPB, B. P. 5 - 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France  
Tél. : 83 51 08 60 - Fax : 83 57 65 23

**Résumé** - Sur le site expérimental de "la Bouzule", deux parcelles drainées, correspondant à deux types de sol, ont été utilisées pour examiner le transfert de produits phytosanitaires par les eaux de drainage.

Sur une période comportant 4 campagnes (novembre 1991 - novembre 1995) d'une rotation maïs, blé, orge, le transfert des molécules suivantes : atrazine, alachlore, bentazone, bifénoxy, carbendazime, carbofuran, chlortoluron, flutriafol et isoproturon a été suivi en fonction des conditions climatiques.

Pour cela, le dosage des résidus présents dans l'eau a été effectué régulièrement à partir d'échantillons prélevés proportionnellement au débit au cours de la phase de drainage considérée.

Bien que chaque campagne constitue une expérimentation particulière et unique, il a pu être mis en évidence des risques de pollution de l'eau dépendant de la matière active, du type de sol et des conditions climatiques.

**Mots clé** : pesticides, transfert, eau

**Abstract** - Two drained plots at the La Bouzule research site, corresponding to two soil types, were used to investigate herbicide transfers by drainage water.

Transfer of the following compounds : atrazine, alachlor, bentazon, bifenox, carbendazim, carbofuran, chlortoluron, flutriafol and isoproturon, was monitored according to climatic conditions for four years (November 1991 - November 1995) in one maize, wheat and barley crop rotation.

To do this, assays were regularly carried out of residues in water samples taken in proportion to the flow rate during the drainage phase concerned.

Although each year was a specific, unique investigation, it was shown that the risk of water pollution depended on the active compounds, soil type and climatic conditions.

**Key words**: pesticides, transfer, water

## **Introduction**

C'est vers les années 1973, que les premières analyses de résidus dans les eaux de drainage ont été réalisées (Boesten, 1989). Elles ont alors, permis de montrer que certains produits phytosanitaires, dits rémanents, pouvaient contaminer l'eau libre qui circule à travers le sol. Actuellement, l'attention est portée sur les risques de pollution des eaux de surface ou souterraines. A cet égard, on peut s'interroger sur le domaine concerné par les indications fournies par les eaux de drainage. En effet, comme les eaux de ruissellement, elles rejoignent les eaux de surface *via* la tranchée de drainage et les drains, mais elles se distinguent de celles ci, car elles traversent au préalable la couche de labour. On peut ainsi considérer la parcelle drainée comme une immense case lysimétrique, et les eaux de drainage comme des percolats. Dans ces conditions le suivi de leur qualité informe également, plus ou moins directement, sur les risques de contamination des eaux souterraines.

Quoi qu'il en soit, même si nous possédons actuellement quelques éléments pour répondre à ces interrogations (Perrin-Ganier, 1995; Schiavon, 1980), nous n'aborderons ici que l'aspect dynamique des transferts de différentes molécules en relations avec les conditions de milieu (pluviométrie, type de sol).

En effet, disposant de deux types de sol drainés soumis aux mêmes conditions climatiques et aux mêmes pratiques culturales, il nous est apparu intéressant d'examiner dans un premier temps, pour chacun d'eux, la dynamique de transfert de différentes molécules. La répétition du suivi nous a permis, dans un deuxième temps, d'évaluer l'incidence de la variabilité des conditions climatiques qui suivent le traitement.

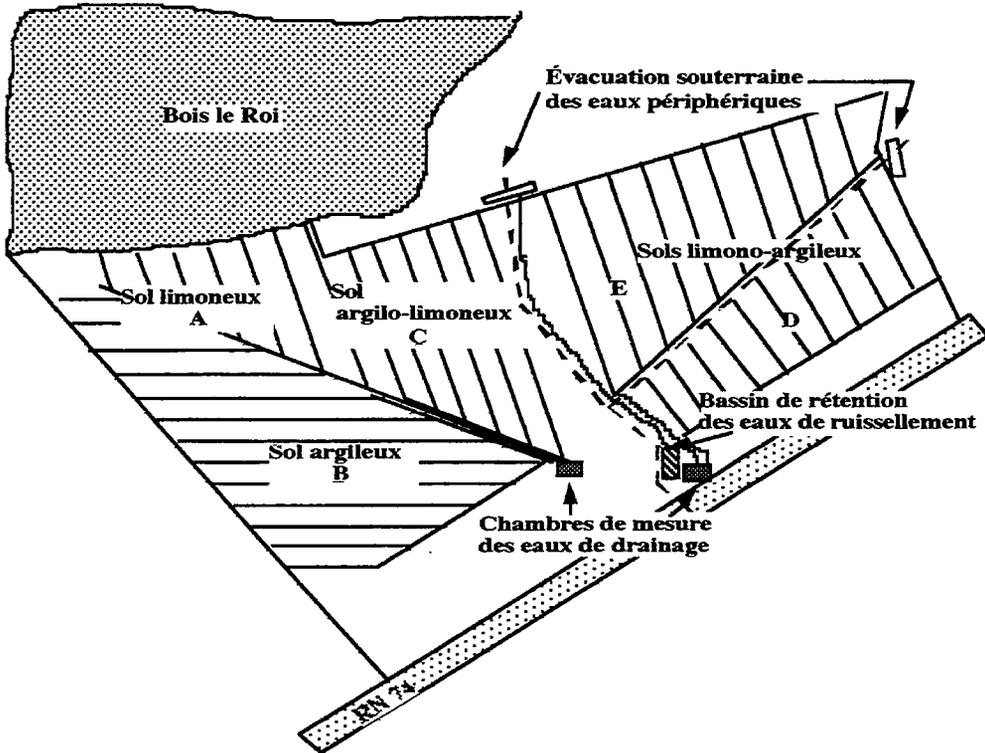
## **Matériel et méthodes**

### **Le site expérimental de "la Bouzule"**

Le site fait partie de la ferme expérimentale de l'ENSAIA ("la Bouzule"), à 15 km au Nord de Nancy (54). Il couvre une surface agricole d'une quinzaine d'hectares, subdivisée en 7 parcelles de surface variable. Sur ces 7 parcelles, 5 constituent un mini bassin versant dont les eaux de ruissellement sont évacuées par un fossé qui court en bas de pente (figure 1).

A ces 5 parcelles correspondent 4 types de sols différents :

- 1 sol argileux (Pélosol) [ parcelle A : 1,9 ha]
- 1 sol limoneux (Sol brun lessivé) [parcelle B : 2, 8 ha]
- 1 sol argilo-limoneux (Sol brun intermédiaire) [parcelle C : 2,3 ha]
- 1 sol limono-argileux calcique [parcelles D et E : 2 + 4,3 ha]



**Figure 1** : Plan du dispositif expérimental de l'ensemble du site de "la Bouzule" (54)  
 Chacune de ces parcelles dispose de son propre réseau de drainage équipé d'un préleveur Sigma 800 qui assure la mesure des volumes d'eau évacués et un échantillonnage proportionnel au débit.

Seuls les résultats obtenus au niveau des parcelles A et B seront présentés ici.

### Caractéristiques physico-chimiques des sols

Les caractéristiques physico-chimiques des 2 sols utilisés pour l'expérimentation sont données au tableau I.

**Tableau I** : Caractéristiques physico-chimiques de l'horizon de surface (0-20 cm) des sols faisant l'objet des suivis.

Sols	pH	Argiles	Limons	Sables	CEC me/100g	Carbone %
		----- % -----				
argileux	7,3	51,7	35,7	3,9	22,1	1,3
limoneux	6,2	24,2	48,0	8,5	14,2	1,4

## Cultures et traitements

Les parcelles utilisées sont soumises à une rotation de type triennal (maïs, blé, orge) et à des pratiques agricoles standard, tant pour le travail du sol que pour les traitements. Les produits utilisés et leur dose sont présentés au tableau II.

## Prélèvements des eaux de drainage

Ces prélèvements sont effectués au niveau du collecteur du réseau de drainage spécifique à chaque parcelle A et B. Il s'agit d'un prélèvement proportionnel au débit (50 ml tous les 3 m<sup>3</sup> en période hivernale, tous les 0,5 m<sup>3</sup> en période estivale) réalisé par un préleveur automatique Sigma 800 équipé d'un débitmètre.

## Extraction et dosage des pesticides dans l'eau

Les méthodes d'extraction ont évolué au cours du temps (lyophilisation, liquide-liquide au dichlorométhane, liquide-solide sur C18), cependant les résultats demeurent comparables car les valeurs sont corrigées en fonction des rendements d'extraction.

Deux techniques de dosage ont été adoptées suivant la nature des matières actives†: la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide haute performance (CLHP)

Tableau II : Nature des produits utilisés et doses appliquées sur les différentes cultures

Culture	Dates d'application	matière active	dose (g ha <sup>-1</sup> m. a.)
orge d'hiver	28/11/90	chlortoluron	2100
	10/04/91	isoproturon	2100
	13/05/91	flutriafol°	134
	"	carbendazime°	286
maïs	14/05/92	alachlore	2000
	"	bentazone	800
maïs	29/04/93	carbofuran	460
	05/05/93	alachlore	2500
	09/06/93	bentazone	850
blé	24/05/94	isoproturon	1500
orge d'hiver	01/12/94	chlortoluron	1800
	03/04/95	isoproturon	1250
	04/05/95	flusilazole*	175

\* : produits non recherchés; ° : absence de drainage.

### *Chromatographie en phase gazeuse*

Cette méthode a été plus particulièrement utilisée pour le dosage de l'atrazine et de ses métabolites. Les conditions de travail ont été les suivantes :

- appareil : Variant 3300
- détecteur thermoionique
- colonne de verre de 1,5 m remplie avec du chromosorb G (60-80 mesh) imprégné à 2 % de NPGS.
- température de travail : injecteur : 230 °C; détecteur : 250°C; colonne : 190 °C.
- gaz vecteur (N) : 30 ml/mn
- hydrogène : 3,5 ml/mn
- air : 280 ml/mn

### *CLHP*

A l'exception de l'atrazine et de ses métabolites, les autres matières actives ont été dosées par CLHP à l'aide d'un appareil Beckman équipé d'un détecteur à barrette de diodes. Le tableau III nous donne pour l'ensemble des produits les principales caractéristiques de l'analyse.

Pour des molécules telles que l'isoproturon, le chlortoluron ou l'atrazine certains contrôles ont été effectués par CPG-MS sur un appareil Varian Saturn III équipé d'une colonne capillaire DB5.

**Tableau III** : Principales caractéristiques de l'analyse des produits phytosanitaires par CLHP

Produits	Eluants (0,8 ml/mn)	l (nm)	Temps de rétention	Colonnes (25 cm)
alachlore	acétonitrile-eau (60/40)	220	12,25	Kromasil C18
bentazone	acétonitrile-acide phosphorique 0,4% (60/40)	220	7,02	"
carbendazime	méthanol-eau	240	6,59	Merck C18
carbofuran	acétonitrile-eau (40/60)	277	5,68	ODS-Hypersil
chlortoluron	méthanol-eau	220	3,85	Merck C18
flutriafol	"	210	9,60	"
isoproturon	acétonitrile-eau (60/40)	240	7,02	Kromasil C18

## Résultats et discussion

Le mouvement des produits phytosanitaires dans les sols est le résultat de l'interaction d'un grand nombre de facteurs relatifs aux conditions de milieu (régime de la pluviométrie, porosité du sol, dynamique de l'eau, adsorption-désorption...) et aux propriétés bio-physico-chimiques du pesticide (solubilité dans l'eau, Kow, demi-vie...). Si en conditions contrôlées, il est possible de prédire l'incidence de chacun d'eux et la résultante de leurs interactions par modélisation du système, par contre, en situation naturelle, on peut observer une très grande diversité de comportement, le plus souvent liée à la prépondérance du facteur climatique, non prévisible, et intervenant tant sur les propriétés physiques du sol que sur le résultat des pratiques culturales ou la dégradation du produit. Ainsi, suivant la situation, il en résulte une extrême diversité dans l'entraînement des produits. Nous examinerons successivement :

- les variations annuelles, liées en particulier à l'abondance et à l'intensité de la pluviométrie, mais aussi à son positionnement par rapport à la date de traitement,

- les variations en fonction du type de sol, à rattacher aux modifications des propriétés physiques dues aux facteurs climatiques et au travail du sol et,

- la mobilité relative de deux molécules, utilisées dans des conditions identiques, en relation avec leurs propriétés bio-physico-chimiques. Suivant la nature du risque envisagé, la mobilité d'un produit phytosanitaire dans un sol peut être appréciée entre autre :

- soit en terme de concentration maximale mesurée dans les eaux de drainage,

- soit en terme de quantité totale exportée au cours du temps.

Dans la mesure où l'analyse de ces deux types de résultats ne conduisent pas nécessairement aux mêmes conclusions, les deux aspects seront abordés.

### Variations annuelles du comportement d'un produit

Cet aspect, observable pour toutes les molécules testées, peut être illustré par les résultats obtenus avec l'isoproturon (suivi de 3 campagnes) ou le chlortoluron (suivi de 2 campagnes).

#### L'isoproturon

Pour cette molécule (tableau IV et V), les concentrations maximales en résidus mesurées dans les eaux de drainage sont très différentes d'une année à l'autre. Elles vont de 3,4  $\mu\text{g l}^{-1}$  en 1991 à 131,9  $\mu\text{g l}^{-1}$  en 1995 ou à 549,6  $\mu\text{g l}^{-1}$  en 1994 pour le sol argileux. Au niveau du sol limoneux, les concentrations

observées ces mêmes années sont respectivement de 2,5 ; 91,8 et 325,9  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Ces résultats montrent que les variations sont essentiellement dues aux conditions climatiques, mais que la nature du sol peut modifier leur amplitudes (amplitudes moindres au niveau du sol brun).

Bien que cela ne corresponde pas à une règle absolue, lorsqu'on examine le comportement de l'ensemble des molécules, on note pour l'isoproturon : d'une part, une relation inverse entre la concentration du produit dans l'eau et la durée qui sépare le traitement et le début du drainage (plus ce délai est court, plus la concentration en résidus dans l'eau est forte), et d'autre part, on observe que ce sont les premières phases de drainage qui donnent les concentrations maximales.

Toutefois, l'abondance et la régularité du drainage sont très aléatoires en période estivale. Aussi, pour les produits appliqués au printemps, il n'y a pas de relation entre les concentrations maximales observées (qui définissent une contamination aiguë, localisée dans le temps et dans l'espace), et les quantités globales exportées au cours de l'ensemble du suivi (contamination globale), car celles-ci sont également dépendantes des volumes drainés et de la durée de la période de drainage.

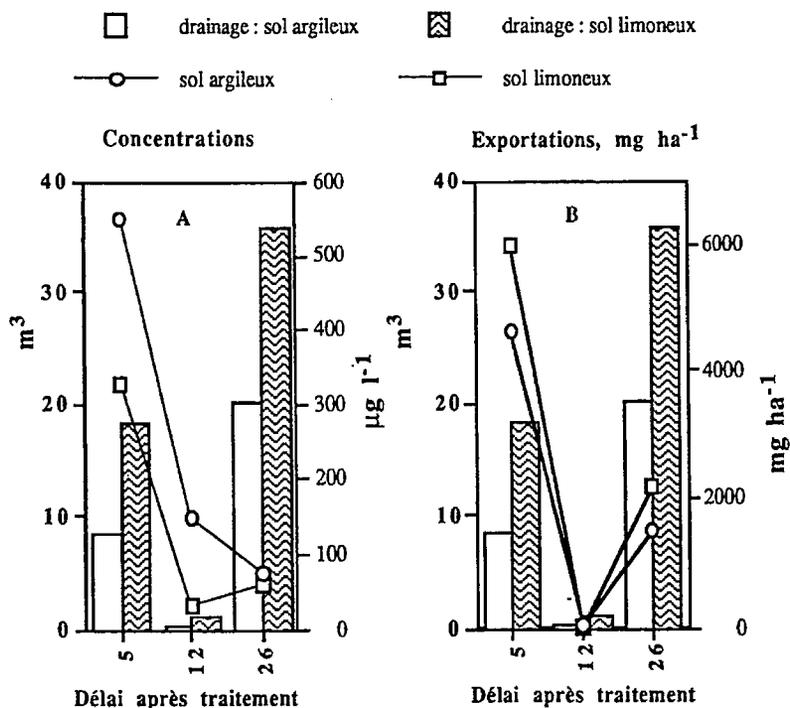


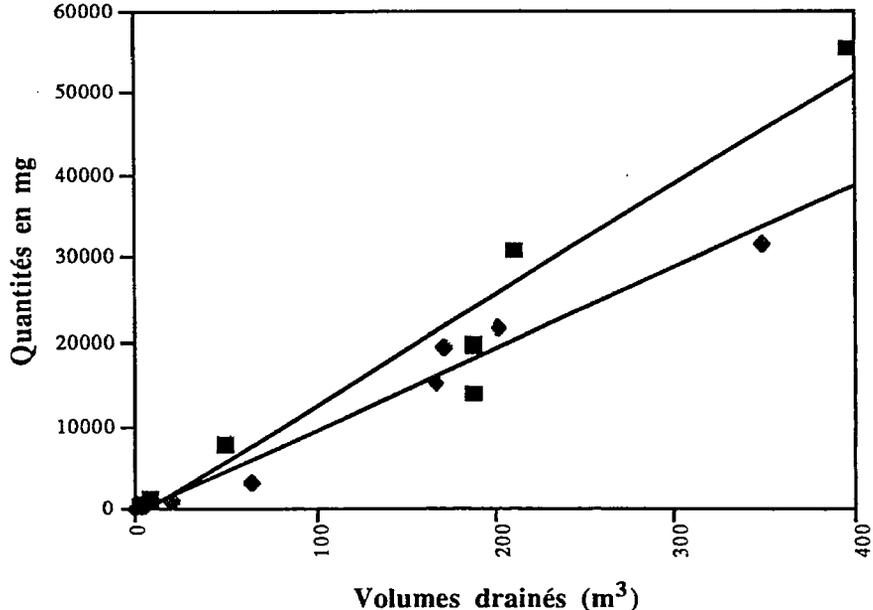
Figure 2 : Concentration des résidus en isoproturon dans l'eau (A) et quantités exportées en relation avec les volumes drainés (B) pour l'année 1995

A une première phase de drainage brève, donnant lieu à une forte mobilisation de produit, peut faire suite une période à faibles excédents d'eau. Dans ce cas, les exportations globales seront minimales comme en 95. Mais le drainage peut se poursuivre comme en 1994 (figure 2). Dans ces conditions, les résidus exportés au cours du premier drainage peuvent représenter près de 75 % du total, mais les exportations totales deviennent plus importantes. Inversement, le drainage peut intervenir tardivement et se poursuivre comme en 1991. La concentration maximale atteinte est alors faible tout comme les quantités exportées.

**Le chlortoluron**

Ici encore, on observe d'une année à l'autre, à la fois une variation des concentrations en résidus dans l'eau et des quantités transportées (tableau IV). Toutefois, pour ce produit appliqué à l'automne (comme c'est souvent le cas également pour l'isoproturon), période au cours de laquelle se mettent en place des phases de drainage régulières et prolongées, on observe une très bonne corrélation entre les quantités exportées et les volumes drainés (figure 3). C'est le cas, tout particulièrement, en 1994.

$y = 97,924x - 388,672 \quad r^2 = 0,974$       ■      Sol limoneux  
 $y = 132,986x - 1171,044 \quad r^2 = 0,938$       ◆      Sol argileux



**Figure 3 :** Corrélations entre les quantités de chlortoluron exportées au niveau des 2 sols et les volumes drainés en 1994.

**Tableau IV** : Concentrations maximales en produits phytosanitaires observées dans les eaux de drainage, délai après traitement et volumes drainés à cette date

Dates de traitement	Produits	sol argileux		
		$\mu\text{g l}^{-1}$	délai*	$\text{m}^3$ drainés <sup>#</sup>
28/11/90	Chlortoluron	11,00	52	928,115 (5)
01/12/94		130,2	20	91,097 (3)
-----				
14/05/92	Alachlore	32,15	53	154,718 (2)
05/05/93		5,10	173	114,611 (8)
14/05/92	Bentazone	118,50	53	154,718 (2)
09/06/93		51,06	12	1,306 (1)
29/04/93	Carbofuran	traces	50	1,306 (1)
10/04/91	Isoproturon	3,43	153	234,163 (2)
24/05/94		549,62	5	12,654 (1)
03/04/95		131,90	21	0,080 (1)
-----				
Dates de traitement	Produits $\mu\text{g l}^{-1}$	sol limoneux		
		délai*	$\text{m}^3$ drainés <sup>#</sup>	
28/11/90	Chlortoluron	5,90	45	891,625 (4)
01/12/94		160,00	12	60,190 (2)
-----				
14/05/92	Alachlore	5,94	53	79,367 (2)
05/05/93		19,00	138	5,498 (4)
14/05/92	Bentazone	5,20	53	79,367 (2)
09/06/93		7,10	12	1,366 (1)
29/04/93	Carbofuran	nd	50	1,366
10/04/91	Isoproturon	2,49	153	220,690 (1)
24/05/94		325,89	5	21,244 (1)
03/04/95		91,80	21	5,717 (1)

\* : délais exprimés en jours ; # : volumes drainés cumulés jusqu'à la date de la concentration maximale observée; () : nombre de phases de drainage, nd : non détecté

**Tableau V : Concentrations maximales en produits phytosanitaires observées dans les eaux de drainage et quantités totales exportées.**

Dates de traitement	Produits	Concentration maximale $\mu\text{g l}^{-1}$	sol argileux	
			Quantités exportées (g/ha)	Concentration moyenne $\mu\text{g l}^{-1}$
28/11/90	Chlortoluron	11,00	5,84	4,96
01/12/94		130,20	106,20	70,79
14/05/92	Alachlore	32,15	5,59	4,91
05/05/93		5,10	0,44	0,40
14/05/92	Bentazone	118,50	19,15	16,79
09/06/93		51,06	1,22	1,09
29/04/93	Carbofuran	traces	-	-
10/04/91	Isoproturon	3,43	0,74	3,08
24/05/94		549,62	6,16	213,50
03/04/95		131,90	0,03	88,40
Dates de traitement	Produits	Concentration maximale $\mu\text{g l}^{-1}$	sol limoneux	
			Quantités exportées (g/ha)	Concentration moyenne $\mu\text{g l}^{-1}$
28/11/90	Chlortoluron	5,90	5,11	4,66
01/12/94		160,00	142,81	81,20
14/05/92	Alachlore	5,94	0,42	0,47
05/05/93		19,00	0,05	0,03
14/05/92	Bentazone	5,20	0,91	1,03
09/06/93		7,10	1,65	1,15
29/04/93	Carbofuran	non détecté	-	-
10/04/91	Isoproturon	2,50	0,60	2,45
24/05/94		325,89	8,18	147,93
03/04/95		91,80	3,15	37,96

L'écart enregistré dans les quantités exportées entre les deux années, est ici consécutif à des conditions particulières de gel et d'enneigement rencontrées en 1990, avant la mise en place du drainage. La fonte de la neige sur sol encore gelé en profondeur, a vraisemblablement permis l'élimination de l'essentiel du produit disponible par le ruissellement de surface. De ce fait, comparées à

celles de l'année 1994, les quantités exportées restent faibles malgré les très forts volumes drainés, mais les corrélations demeurent très satisfaisantes ( $r^2 = 0,984$  pour le sol argileux et  $0,724$  pour le sol limoneux).

L'ensemble de ces résultats indiquent qu'il est très difficile de cerner le niveau de mobilité d'un produit. La contamination aiguë des eaux apparaît cependant étroitement liée au délai qui sépare le traitement et le premier drainage tandis que la contamination globale est plus étroitement liée à la fréquence et aux volumes drainés. En conséquence, les traitements d'automne, moment où s'amorce une période à forte pluviométrie et faible évapotranspiration, sont à déconseiller.

### **Variations des exportations de résidus en fonction du type de sol**

Il est possible de distinguer des effets différents suivant la période d'application des produits. Pour l'ensemble des produits appliqués au printemps et ce quelle que soit l'année, on observe que le sol argileux se comporte, par rapport au sol limoneux, comme le système donnant lieu régulièrement aux concentrations en résidus maximales et moyennes les plus élevées (tableaux IV et V). Ceci est vraisemblablement à mettre en relation avec le type de structure obtenu pour chacun d'eux après la préparation du lit de semence. Pour un "même" travail du sol, le sol argileux conserve toujours, du fait de sa meilleure stabilité structurale, une structure plus motteuse et plus irrégulière qui favorise la circulation rapide de l'eau au travers de la couche de labour. Consécutivement, les surfaces et les temps de contact sol-eau sont réduits et limitent l'adsorption au cours du trajet, du produit solubilisé en surface.

Avec le chlortoluron (tableau V) et pour des transferts ayant lieu en conditions hivernales, "l'effet sol" apparaît plus difficile à cerner. Les valeurs obtenues, tant pour les concentrations que pour les quantités exportées sont très proches et n'indiquent pas de tendances. Cela pourrait être dû aux actions du gel-dégel qui conduisent les deux sols à acquérir assez rapidement une couche de labour à structure et porosité relativement proches et donc à des interactions sol-herbicide de même intensité.

### **Mobilité relative de deux molécules**

Les variations de comportement des produits, consécutives au positionnement et à l'abondance du drainage après traitement, montrent que la comparaison de leur mobilité ne peut être effectuée que s'ils sont appliqués au même moment à un même sol. Dans ces conditions, seuls les résultats obtenus pour l'alachlore et la bentazone au cours de la campagne de 1992-93 peuvent être comparés,

même si les doses utilisées pour chacun d'eux sont différentes (alachlore 2 000 g ha<sup>-1</sup>, bentazone : 800 g ha<sup>-1</sup>).

Pour le sol argileux, la comparaison des concentrations maximales ou des quantités exportées (tableau IV et V), montre que la bentazone s'avère environ 3,5 fois plus mobile que l'alachlore. Avec le sol limoneux, cette appréciation est considérablement différente. En effet, aucun écart entre les 2 molécules n'est observée si la comparaison porte sur les concentrations maximales. Par contre, la comparaison des quantités exportées nous indique que la bentazone est seulement 2,1 fois plus mobile que l'alachlore. Ainsi, même si ces observations sont partiellement biaisées par la différence de dose appliquée, on constate que l'appréciation de la mobilité relative de 2 molécules est dépendante du type de sol utilisé qui définit les niveaux d'interaction, de dégradation et le mode d'éluion.

On remarquera encore une fois, à l'examen de la dynamique de transfert de ces 2 molécules dans les 2 sols en 1992 ( figure 4), que l'écart dans le

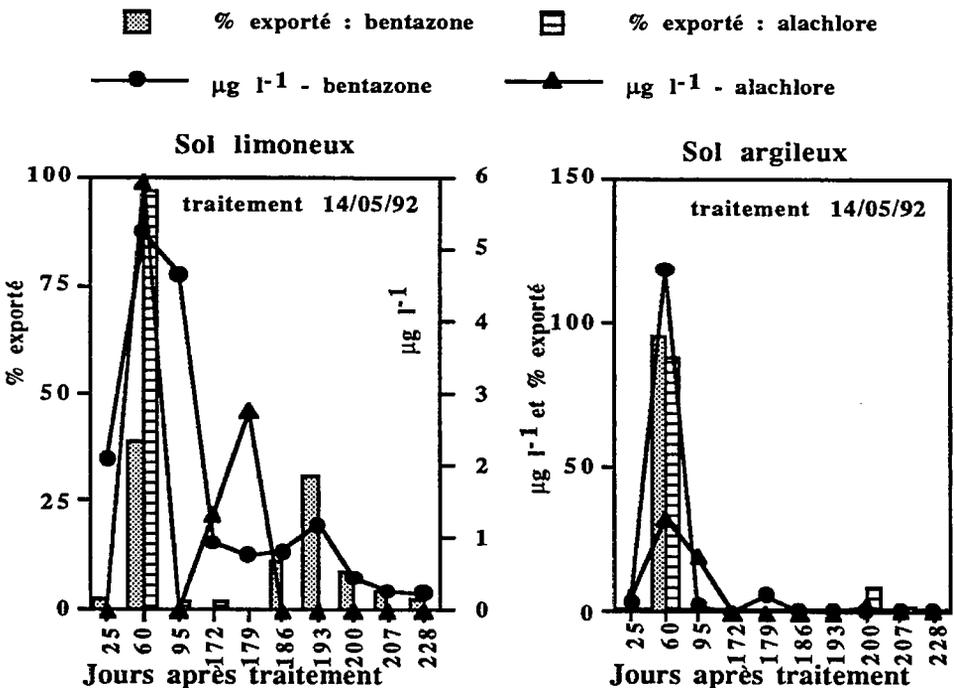


Figure 4 : Concentrations en alachlore et bentazone dans les eaux de drainage et pourcentages de produits exportés par chaque phase par rapport aux exportations globales.

comportement de chacune d'elle est dépendant de l'intensité des transferts qui interviennent lors des premières périodes de drainage qui suivent le traitement. Ceci tend à montrer l'absence d'influence d'une dégradation différentielle entre les 2 sols qui aurait pu soustraire le produit au transport, et souligne le rôle prépondérant joué par les propriétés physiques du sol par une action sur le mode et l'intensité de la circulation de l'eau.

## **Conclusion**

Dans l'appréciation de l'ampleur du risque de contamination des eaux par les produits phytosanitaires, les résultats obtenus au cours de ces suivis montrent le rôle déterminant joué par le positionnement et les caractéristiques de la première précipitation donnant lieu à du drainage après traitement ainsi que par le type de sol, la structure obtenue lors de son travail et son évolution au cours du temps

Ces différents facteurs peuvent prédominer sur l'influence des caractéristiques bio-physico-chimiques des produits phytosanitaires.

Ces résultats indiquent par ailleurs, la nécessité d'une expérimentation de longue durée au niveau de la parcelle et pour divers types de sol, au moins pour trois raisons :

■ la parcelle, parce que c'est le seul outil qui permette d'intégrer, pour une année climatique donnée, l'hétérogénéité spatiale des caractéristiques physiques d'un sol; issues à la fois de l'action du climat et des façons culturales, dont l'action est prépondérante sur la circulation de l'eau et le transfert des pesticides au sein de la couche de labour;

- le suivi de longue durée, parce qu'il est nécessaire de rencontrer les situations extrêmes pour apprécier l'ampleur possible du risque de pollution de l'eau et ses fluctuations,

- la diversité des sols, parce que chacun d'eux réagit à l'égard des actions du climat et de l'homme de manière spécifique.

## **Références bibliographiques**

Boesten J. J. T. I., 1989 : Leaching of herbicides to ground water : A review of important factors and of available measurement. *Proceeding 1987 British Crop Protection Conference- Weeds 2*, 559-568

Demon M., 1994 : Influence des facteurs climatiques et des constituants du sol sur la dynamique de l'atrazine. Thèse INPL, Vandoeuvre-lès-Nancy, p. 111

Perrin-Ganier C., 1995 : Dispersion et transformation de l'isoproturon dans le sol et l'eau. Thèse INPL, Vandoeuvre-lès-Nancy, p. 150

Schiavon M., 1980 : Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles - Interactions matière organique-herbicide. Thèse de doctorat ès Sciences Naturelles, Vandoeuvre-lès-Nancy, p. 193

# La problématique du transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines

## *Various approaches to the study of transport of pesticides to ground waters*

**C. Mouvet**

*BRGM, Direction de la Recherche, Département Hydrologie Géochimie et Transferts*

Avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cédex 2

Tél. 38 64 39 08 - Fax 38 64 47 30 - E-Mail c.mouvet@brgm.fr

**Résumé** - Des résultats de réseaux de mesures (Agences de l'Eau et DRASS, GREPPES Centre) illustrent l'approche consistant à établir des constats de contamination ; bien que cette approche soit couramment suivie, l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines ne contient en fait qu'une partie des données sur les phytosanitaires (3000 mesures). Une autre voie d'approche est l'étude, à différentes échelles, des paramètres susceptibles d'influencer les transferts ; l'étude de la variabilité de la sorption de l'atrazine depuis la surface du sol jusqu'au matériau constitutif de l'aquifère illustre cette seconde approche. Une troisième manière d'aborder les problèmes est la modélisation, basée sur des indices très sommaires (GUS), ou des outils mécanistiques bien plus complexes (LEACHP, PRZM2...). Des priorités d'actions pour les travaux futurs sont proposées.

**Mots clés** : *eaux souterraines - phytosanitaires - transfert - banque de données - réseau de surveillance*

**Abstract** - *Thee approaches are presented. Monitoring programs (set up by Water Authorities in collaboration with the DRASS, or run by the GREPPES as in the Center Region) are the most common. However, a data base such as that of the French National Groundwater Quality Observatory (ONQES) contains only a very limited part of the existing pesticide data. A second approach involves the study, at various scales, of parameters likely to influence the transport of pesticides. This is illustrated here by a study of the variation in atrazine sorption from surface soils down to aquifer solids. The third approach uses modelling, based on very simple indices (GUS) or much more complex mechanistic tools such as LEACHP or PRZM2 codes. A priority ranking of work to be carried out in the future studies is proposed.*

**Key words** : *ground waters - pesticides - transport - data base - monitoring programs*

## **Introduction**

Le transfert des produits phytosanitaires (PP) vers les eaux souterraines est un problème crucial vu l'importance et la spécificité des eaux souterraines en tant que ressources naturelles. Pour un apport annuel de 170 km<sup>3</sup> de pluie efficace réparti sur l'ensemble du territoire, 100 km<sup>3</sup> s'écoulent au travers du milieu

souterrain, dont le stock peut être estimé à 1000 km<sup>3</sup>, alors que 70 km<sup>3</sup> sont soumis au ruissellement de surface. Le stock de surface (lacs et barrages, hors lac Léman et humidité des sols superficiels) est par ailleurs estimé à seulement 7 km<sup>3</sup> (J.J. Collin, BRGM, comm. pers.).

Une autre spécificité des eaux souterraines est d'avoir des temps de réponse (à l'échelle de l'année voire du siècle) bien plus longs que les eaux superficielles (quelques semaines). Or les prélèvements totaux d'eau souterraine ont augmenté de 11 % entre 1980 et 1990, les prélèvements à vocation agricole augmentant de 67 %, et ceux destinés à l'alimentation en eau potable et aux collectivités locales augmentant de 6 %. Ces spécificités des eaux souterraines et l'évolution de leur utilisation entraînent la nécessité d'études détaillées, non seulement d'un point de vue quantitatif, mais également qualitatif. La problématique du transfert des PP retient de plus en plus l'attention des acteurs du monde agricole, du grand public, des collectivités locales, des chercheurs et des gestionnaires des ressources en eaux. Certains aspects de cette problématique vont être évoqués ici.

## **Quels phytosanitaires ?**

En raison de l'évolution des moyens analytiques et des connaissances sur les paramètres contrôlant les transferts et les risques associés, la nature des PP suivis dans les eaux souterraines a évolué au cours du temps. Dans les années 1980, les molécules recherchées étaient essentiellement des triazines (atrazine, simazine) et quelques organochlorés (lindane, DDT). En avril 1990, la Sous-Direction de la Protection des Végétaux proposait une liste de 47 matières actives à rechercher en priorité dans les eaux (fongicides, herbicides et insecticides appartenant à des familles chimiques très diversifiées) sélectionnées essentiellement sur la base des tonnages mis en oeuvre. Cette liste a servi de base à l'établissement de plusieurs réseaux de suivi. Le choix des molécules à étudier en priorité a été revu (Comité de liaison "Eau - Produits antiparasitaires", 1995) sur la base des possibilités d'exposition, appréciées à partir des propriétés intrinsèques des molécules (Koc, solubilité dans l'eau, hydrolyse, durée de demi-vie, DJA, ECOTOX), et de données sur les usages (superficie concernée et tonnages annuels mis en oeuvre).

Pour les eaux souterraines, les 16 molécules retenues (liste ESO Tox, molécules classées par ordre alphabétique) sont :alachlore, aldicarbe, aminotriazole, atrazine, cyanazine, dinoterbe, diuron, endosulfan, ioxymil, isoproturon, lindane, linuron, oxydeméton-méthyl, simazine, terbuthylazine et trifluraline. Plusieurs de ces molécules posent encore de sérieux problèmes

analytiques, les méthodes d'extraction solide/liquide développées actuellement n'ayant pas encore été validées sur un nombre suffisant d'échantillons naturels.

## **Les résultats de réseaux de mesure**

Le réseau établi par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne en collaboration avec les DDASS illustre l'approche consistant à établir des constats de contamination (Agence de l'Eau Loire-Bretagne et DDASS, 1995). Initié en 1992, ce réseau qui comporte trente points représentant les principales nappes du domaine sédimentaire du bassin Loire-Bretagne se veut pérenne et est basé sur des prélèvements mensuels. Les tendances générales sont stables sur les trois années de fonctionnement du réseau, avec environ 70 % des valeurs d'atrazine  $0,1 \mu\text{g/L}$  et un seul captage  $> 2 \mu\text{g/L}$ . Pour la simazine, la prépondérance des valeurs  $\leq 0,1 \mu\text{g/L}$  est encore plus forte (94 %). La dééthylatrazine est détectée plus fréquemment que l'atrazine, molécule mère, et un pourcentage plus important de valeurs (40 %) se situe entre  $0,1$  et  $0,5 \mu\text{g/L}$ , ce qui montre une différence de comportement entre molécule mère et produit de dégradation. L'examen des chroniques piézométriques disponibles montre que les périodes de recharge de nappes ne correspondent pas systématiquement à des augmentations de teneurs.

Les résultats du réseau de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse (3 campagnes effectuées sur 32 points pendant la période 1992-1993) dans le cadre de l'opération Vigie-Phyto (Albinet *et al.* 1993) confirment certaines observations faites en Loire-Bretagne, à savoir la prépondérance de l'atrazine et de la simazine parmi les 12 molécules recherchées, et l'absence de relation nette entre les périodes de prélèvement et les concentrations mesurées. Par contre, des paramètres du milieu tels que la perméabilité des horizons superficiels et la profondeur de la nappe apparaissent liés aux niveaux de contamination.

Le réseau mis en place en Région Centre par la DIREN, la DRASS et le SRPV (Lochon *et al.*, 1995) a également comme objectif de dresser un état des lieux, à partir de campagnes semestrielles (6 entre novembre 1992 et juin 1995) sur 56 forages. Il met en évidence un grand nombre d'analyses positives des triazines (essentiellement atrazine, dééthylatrazine et simazine), avec des maxima de l'ordre de  $1 \mu\text{g/L}$ , de moins fréquentes détections des urées (essentiellement diuron et isoproturon, ce dernier atteignant parfois  $2 \mu\text{g/L}$ ), et la détection occasionnelle de lindane, trifluraline, alachlore, métolachlor, 2,4 D, mécoprop, carbofuran et carbaryl. Les contaminations atteignent en priorité les aquifères libres vulnérables et les forages en nappe alluviale ou en relation hydrogéologique avec les eaux superficielles. Si les résultats de tels réseaux

sont utiles pour acquérir une vision générale des niveaux de contamination et de leur évolution à moyen terme, la compréhension des mécanismes impliqués nécessite des études d'un autre type.

## Etudes visant à la compréhension des mécanismes

Parmi les très nombreux problèmes à prendre en compte, le BRGM a notamment étudié la variabilité de l'adsorption en fonction de la nature des solides naturels (Mouvet *et al.*, 1996). Pour un profil en profondeur depuis la surface du sol jusqu'à un aquifère sableux, les coefficients d'adsorption ( $K_d$ ) de l'atrazine diminuent de 2,2 à 0,1 ml/g (Fig. 1) et sont en général très bien corrélés avec la teneur en carbone organique (Corg) des solides. Toutefois, certains horizons de la zone de battement de la nappe (1,5 à 3 m) montrent une forte affinité pour l'atrazine malgré leur très faible teneur en Corg. La caractérisation géochimique des solides naturels doit donc être plus détaillée (oxydes de Fe...) que les mesures classiquement effectuées si on veut quantifier les paramètres clés susceptibles de contrôler la fixation des PP.

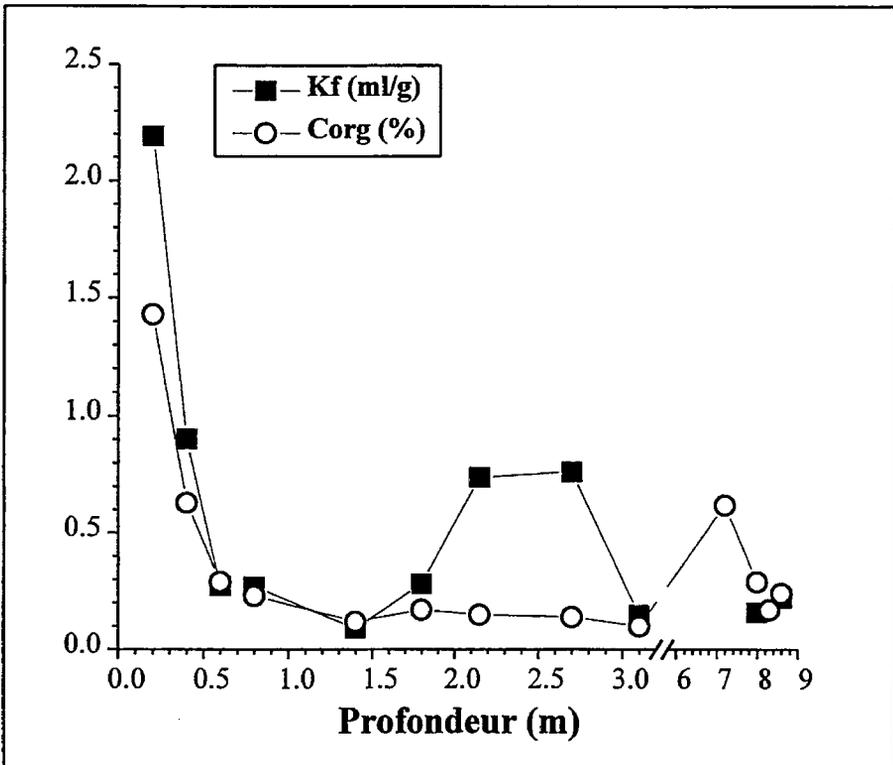


Figure 1 : Evolution du coefficient d'adsorption de l'atrazine et de la teneur en carbone organique des solides depuis la surface du sol jusqu'au matériau constitutif de l'aquifère (forage B22, site de Krauthausen ; d'après Mouvet *et al.*, 1996)

## Les outils de prévision : indices et modèles

Face à la complexité des mécanismes impliqués dans le transfert des PP et aux difficultés d'obtenir des valeurs fiables pour l'ensemble des paramètres, des outils de prévision ont été développés. Un des plus connus est l'indice GUS calculé par l'équation :

$$GUS = \log_{10}(t_{1/2 \text{ sol}}) \times (4 - \log(K_{oc}))$$

avec  $t_{1/2 \text{ sol}}$  la durée de demi-vie dans le sol (jour) et  $K_{oc}$  (ml/g) le coefficient d'adsorption standardisé par rapport à la teneur en carbone organique du sol (Gustafson, 1989). Les valeurs de  $GUS > 2,8$  indiquent une molécule susceptible d'être entraînée vers les eaux souterraines (atrazine = 3,7 ; simazine = 3,3) ; si  $1,8 < GUS$ , la molécule est considérée peu susceptible de percoler (trifluraline = 0,7) ; enfin si  $1,8 < GUS < 2,8$  la molécule est réputée avoir un comportement intermédiaire (isoproturon = 2,4). Cet indice, qui ne prend en compte que les caractéristiques des molécules, permet une comparaison des potentiels de transfert, en supposant des conditions normales d'application, et en l'absence d'entraînements préférentiels, qui sont en fait observés dans les études de milieu naturel (Baran, 1996).

A un niveau de complexité bien supérieur, on trouve divers modèles mathématiques (Tableau 1) couplant une description détaillée du milieu (hydrodynamique et caractéristiques pédologiques) avec les principales interactions susceptibles de toucher les PP (adsorption, dégradation, volatilisation). Ces outils nécessitent un grand nombre de données (Del Re et Trevisan, 1993), et bien que leur utilisation apparaisse très attractive, les validations confrontant données expérimentales et modélisées sont rares et donnent des résultats assez peu satisfaisants. Tous ces modèles considèrent un écoulement de l'eau monodimensionnel, alors que beaucoup de milieux (hétérogénéité des perméabilités, pente topographique) ont une part importante d'écoulements bidimensionnels. De plus, le domaine d'utilisation de ces modèles se limite essentiellement à la zone non saturée du sol. D'autres modèles, à vocation plus hydrogéologique mais où les mécanismes spécifiques aux phytosanitaires peuvent être ajoutés, offrent une réponse intéressante à ces deux limitations (Lardet, 1995; Lebreton, 1996). Quant aux mécanismes de transport préférentiel, dont l'importance ne peut cependant être négligée, seuls les codes CRACK (Armstrong *et al.*, 1995) et MACRO (Jarvis, 1994) les prennent en compte. Enfin, face à l'incertitude sur les valeurs mesurées des paramètres clés, certains outils se reposent sur une approche stochastique (modèle PESTIFLUX, Olivier Banton, INRS Eau, Québec, comm. pers.).

**Tableau 1** : Données requises et mécanismes pris en compte par différents modèles de transfert des produits phytosanitaires (adapté de Del Re et Trevisan, 1993)

Données et Processus	MODELE					
	VARLEACH	PESTLA	LEACHP	PRZM	VULPEST	MARTHE*
<b>Données sur les phytosanitaires</b>						
solubilité dans l'eau	+	+	+	+	+	+
$K_{OC}/K_d$				+		+
constante de Henry $K_H$				+		
demi-vie	+	+	+	+	+	+
dégrad. en fct. température	+	+	+			+
dégrad. en fct. humidité	+	+				
<b>Données sur le sol</b>						
teneur en eau à sat.	+		+	+		+
capacité au champ	+			+		
point de flétrissement	+			+		
caractéristiques hydrauliques		+	+	+	+	+
densité apparente		+	+	+	+	+
carbone organique	+	+	+	+	+	+
porosité					+	+
température du sol		+	+	+		+
texture du sol			+	+	+	
<b>Données sur la culture</b>						
date de semis			+	+		
date de maturité			+	+	+	
date de récolte			+	+		
date d'émergence			+	+	+	
longueur des racines		+	+	+		
"pan factor"			+	+		
<b>Données climatiques</b>						
pluie/irrigation	+	+	+	+	+	+
"pan evaporation"	+	+	+	+	+	+
température max/min	+		+	+	+	+
<b>Données agronomiques</b>						
date d'application	+	+	+	+	+	+
dose d'application	+	+	+	+	+	+
profondeur d'application			+	+		+
technique culturale				+		
<b>Données générales du modèle</b>						
épaisseur variable des couches	+	+	+	+	+	+
plusieurs couches	+	+	+	+	+	+
plusieurs temps de simulation	+	+	+	+	+	+
profondeur de la nappe	+	+	+	+	+	+
<b>Processus</b>						
transport 1Dimension	+	+	+	+	+	+
transport 3Dimension						+
échange nappe-rivière						+
érosion				+		
ruissellement				+		+
adsorption	+	+	+	+	+	+
volatilisation			+	+		
dégradation	+	+	+	+	+	+
interactions géochimiques						+
adsorption racinaire			+	+		
prise en compte des incertitudes sur les mesures						+

\* : logiciel BRGM



## OBSERVATOIRE NATIONAL DE LA QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES

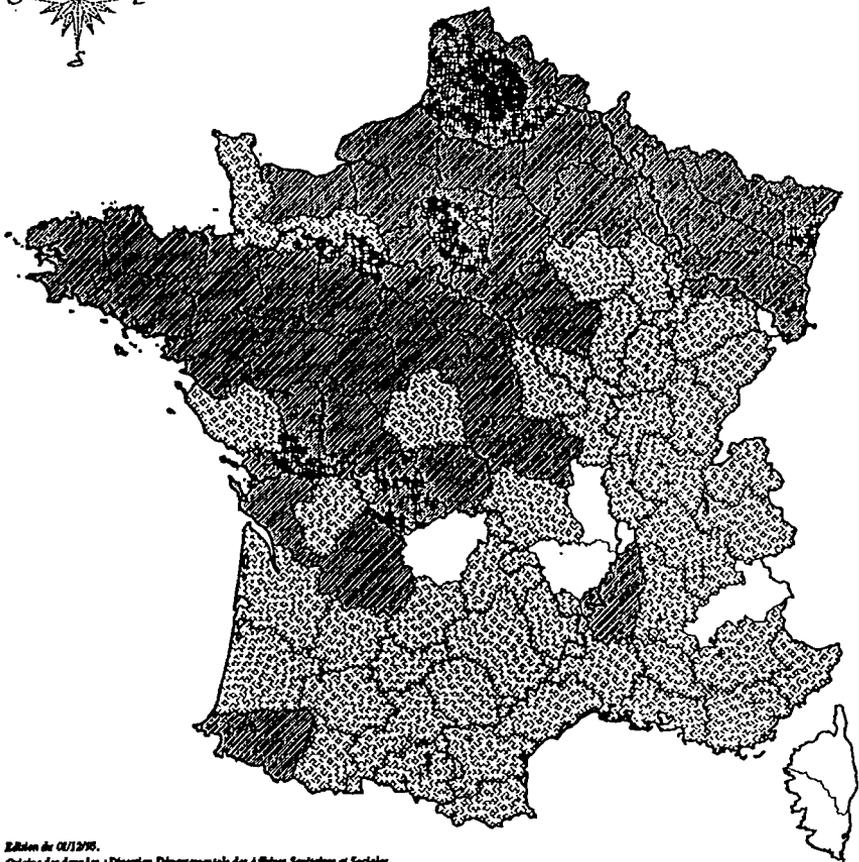
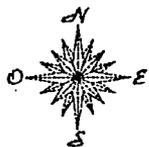
⊕ Points d'identification  
de captage possédant  
au moins une mesure  
phytosanitaire

□ Départements sans analyse  
dans l'Observatoire

▨ Départements pour lesquels  
l'Observatoire contient  
au plus 1000 analyses

▩ Départements pour lesquels  
l'Observatoire contient  
plus de 1000 analyses

(tous les départements  
contiennent des points  
d'identification  
de captage)



Édition de 01/1995.

Origines des données : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales

Source : Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines

Fonds administratif fourni par le Ministère de l'Environnement d'après documents FNN

0 45 90 135 180



Figure 2 : Données sur les phytosanitaires enregistrées au 01/12/95 dans l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines

## **Les banques de données**

Les banques de données sur les caractéristiques des PP (AGRITOX, INRA) ou du milieu (données pédologiques INRA, Banque de Données du Sous-Sol, BRGM), et sur les concentrations des PP dans les eaux souterraines (Agences de l'Eau, DDASS...) ne permettent de répondre qu'à certains besoins. En effet, les données sont dispersées et disparates (indexation géographique, identification des points, molécules analysées...), si bien que le croisement de données, validées et regroupées dans un système informatique homogène, n'est pas possible actuellement. L'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines (ONQES, dont la gestion est confiée au BRGM par le Ministère de l'Environnement mais dont l'alimentation en données dépend des différents acteurs institutionnels nationaux) contient environ 3000 mesures de PP. Ces mesures correspondent cependant à des points d'eau inégalement répartis sur l'ensemble du territoire (Figure 2). Des moyens largement supérieurs à ceux disponibles actuellement seraient nécessaires pour constituer une banque de données réellement adaptée à la diversité des paramètres intervenant dans le transfert des PP vers les eaux souterraines.

## **Quelles priorités pour l'avenir ?**

En parallèle avec un renforcement des actions de protection, il faut viser une meilleure connaissance quantitative et qualitative des ressources en eaux souterraines.

D'un point de vue quantitatif, la gestion des ressources en eaux souterraines nécessite une meilleure connaissance des prélèvements et de la recharge.

D'un point de vue qualitatif, une attention particulière doit être accordée au suivi de l'évolution des concentrations en PP, non seulement dans les zones de forte occurrence mais aussi dans des zones patrimoniales, et en visant l'acquisition de réelles séries historiques. Une meilleure connaissance de l'ensemble des paramètres du milieu contrôlant la vulnérabilité des nappes doit également être recherchée, aussi bien par des travaux de terrain à différentes échelles (parcelle, bassin hydrogéologique) que par des travaux expérimentaux de laboratoire (interactions phytosanitaires/solides naturels). Un aspect à développer est celui des transferts de PP entre nappes et rivières, domaine d'étude actuellement inexploré. Pour la modélisation, des exercices de validation doivent être réalisés (cf. l'action européenne COST 66 où les représentants nationaux sont le CEMAGREF, l'INRA et le BRGM), et la prise en compte des écoulements en 2 voire 3 dimensions et des transports préférentiels doit être améliorée. Tout ceci nécessitera évidemment une approche pluridisciplinaire, où les spécialistes du sous-sol joueront un rôle clé, et une forte augmentation des sommes allouées à cette thématique.

## Références bibliographiques

Agence de l'Eau Loire-Bretagne et DDASS, 1995 - Evolution des teneurs en triazines dans les eaux souterraines. Campagne 1994. 19 p. + annexes.

Albinet (M.), Bonnefille (M.) et Larbaigt (G.), 1993 - Recherche de produits phytosanitaires dans les eaux souterraines du Bassin Rhône-Méditerranée-Corse. Opération Vigie Phyto. 12 p. + annexes.

Armstrong (A.C.), Matthews (A.M.), Portwood (A.M.) et Jarvis (N.J.), 1995 - CRACK-NP. A model to predict the movement of water and solutes from cracking clay soils. Version 1.0. Technical description and user's guide. 60 p.

Baran (N.), 1996 - Transit de l'isoproturon et de l'atrazine dans un système hydrologique karstique de la craie (Gâtinais-France) : de la station pédologique expérimentale à l'échelle du système. Thèse de l'Université d'Orléans. 293 p. + annexes.

Comité de liaison "Eau-Produits Antiparasitaires", Ministères de l'Environnement, de l'Agriculture et de la Pêche, des Affaires Sociales, de la Santé et de la Ville, 1995 - Classement des substances actives phytosanitaires en vue de la surveillance de la qualité des eaux. Fonctionnement de la méthode et recommandations pour une application régionale. 13 p. + annexes.

Del Re (A.) et Trevisan (M.), 1993 - La modélisation des déplacements et de l'évolution des pesticides dans la zone insaturée du sol. *Comptes-rendus du 23e Congrès du GFP*, Lyon 25-27 mai. p.111-119.

Gustafson (D.I.), 1989 - Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide mobility, *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 339-357.

Jarvis (N.), 1994 - The MACRO Model (Version 3.1). Technical description and sample simulations. 51 p.

Lardet (P.), 1995 - Modélisation du transfert de pesticides : comparaison des modèles LEACHP et PRZM2 à MARTHE. Rapport BRGM/ANTEA A 01851, 37 p.

Lebreton (M.), 1996. Modélisation du transport des pesticides en zone non saturée - site de Vidauban. Rapport BRGM/ANTEA A 03999, 58 p. + annexes.

Lochon (S.), Chantrel (P.), Taleb (R.) et Collin (F.), 1995 - Présentation des travaux du GREPPES. Produits phytosanitaires dans les eaux de surface et souterraines. Etat des lieux dans la Région Centre de 1992 à 1995. ANPP - *XVIe conférence de COLUMA*. Reims, décembre 1995.

Mouvet (C.), Moreau (C.), Jacques (D.) et Vereecken (H.), 1996 - Spatial variability of atrazine sorption. Working paper of the European Research Project EV5V-CT92-0214 Critical parameters governing the mobility and fate of pesticides in the soil/aquifer system.

# Importance de l'évaluation globale des effets dans l'évaluation des risques en écotoxicologie aquatique

## *Proposition d'un indice d'écotoxicité des substances chimiques*

**Jean-Michel Jouany**

*Laboratoire de Toxicologie*

*UFR Médecine et Pharmacie de Rouen*

Avenue de l'Université B.P. 97, 76800 St Etienne du Rouvrais

Tél. 35 65 81 11

**Résumé** - L'évaluation première des dangers en écotoxicité aquatique, c'est à dire des effets néfastes des molécules chimiques sur des espèces représentatives comme les algues, daphnies et poissons, se limitent généralement à prendre comme base l'espèce la plus sensible. Il faut aussi prendre en compte le (ou les) niveau(x) trophique(s) affecté(s) : fournisseurs (algues) et/ou consommateurs (daphnies ou poissons). L'indice proposé prend en compte les deux aspects et propose un classement des substances chimiques plus global.

**Mots clés** : *Ecotoxicité, pesticides, concentrations, niveaux trophiques.*

**Abstract** - *In aquatic ecotoxicology, the first evaluation of chemicals harmful effects on representative species (algae, daphnia or fish) is commonly limited to put in light the most sensitive species and take it as a base for ranking. But, it is also important to take into account the target trophic(s) level(s) (prey or predator), the consequences for the ecosystem being different. The proposed index takes both aspects into account (toxicity and ecotoxicological level) and insures a more global ranking of chemicals. Pesticides have been taken as an example.*

**Key words** : *Ecotoxicity, pesticides, concentrations, trophic levels.*

## **Introduction**

L'évaluation des RISQUES pour l'environnement, provoqués par la dispersion de substances chimiques, les pesticides notamment, est une approche de plus en plus recherchée, mais sous des formes très diverses. Cela tient pour une grande part à l'idée que l'on se fait de la définition du mot risque.

Nous restons fidèles à la définition donnée par les fiabilistes : "le risque est une grandeur à deux dimensions (orthogonales), les EXPOSITIONS d'une part, les EFFETS (ou dangers) de l'autre". Ces deux dimensions doivent être traitées séparément et ce n'est qu'à la fin qu'elles seront réunies pour établir le

RISQUE. Cela veut dire que le but ne sera pas atteint en cherchant à établir une succession de relations "dose-effet" que l'on essaiera d'agrèger par la suite.

Sur ces bases, nous avons proposé une méthode d'évaluation des risques liés à l'emploi des substances chimiques en accord avec la Directive 1980-CEE (Jouany, Vaillant et col., 1982) puis certaines de ses applications comme l'évaluation des risques "feu" de certains matériaux avioniques (Jouany et Favand, 1985). C'est également une méthode d'AIDE A LA DECISION de portée générale pouvant mettre en oeuvre des jugements d'experts dont elle peut formaliser les discussions et exprimer les opinions communes. Elle a pu être modélisée (Vaillant, Jouany et Devillers, 1995) et a pris le nom de SIRIS (Système d'Intégration des Risques par Interaction de Scores). Récemment, dans le cadre du "Comité de liaison" (Ministères de l'Environnement, de l'Agriculture et de la Santé, 1994), une première liste de pesticides à rechercher en priorité dans les eaux a pu être définie.

Le problème abordé dans ce travail ne concerne pas a priori la première dimension du risque, à savoir les expositions, mais la deuxième dimension correspondant aux effets. Ces derniers sont en routine révélés par des essais de laboratoire cherchant à caractériser des propriétés écotoxicologiques intrinsèques, c'est à dire des DANGERS.

C'est en croisant ces propriétés intrinsèques avec des données sur l'exposition (ou des possibilités d'exposition) qu'un RISQUE pourra ensuite être évalué pour chaque substance.

L'objectif est donc d'établir un premier INDICE D'ECOTOXICITE aquatique permettant de faire un premier tri des substances dangereuses pour le milieu aquatique. Ce dernier doit conduire à un classement des substances en fonction de l'intensité (ou la gravité) décroissante de leurs effets délétères potentiels (échelle de dangers). Nous avons cherché à le faire le plus simple possible pour qu'il puisse être utilisé en routine.

Un sous-tableau de travail de 104 pesticides n'a donc conservé que les données sur algues et daphnies (Tableau I). Il comprend 42% d'herbicides, 20% de fongicides et 32% d'insecticides.

## **Classement des dangers par les concentrations sans effet**

### 1- les facteurs dits de "sécurité" ou "d'incertitude"

Certains classements peuvent être basés sur deux types de données :

**Tableau I : Ecotoxicité de pesticides.**

mat. active	Cl	Eco syst	ceA ppm	ciD ppm	lognoec stat	lognoec fs	matière active	Cl	Eco syst	ceA	ciD	noec stat	noec fs
2,4,-D	H	ad	25	153	2.68	0.60	fonofos	I	aD	1.50	0.002	-3.21	-2.64
acéphate	I	ad	500	60	2.94	1.78	fosethyl-Al	F	ad	21.90	188.00	2.49	1.34
alachlore	H	Ad	0.11	10.00	-0.75	-0.96	glyphosate	H	ad	5.30	52.00	1.82	0.72
aminotriazole	F	ad	42	23	3.12	1.36	glyphosate	H	ad	11.00	41.00	2.52	1.04
anilazine	F	aD	1.02	0.97	1.97	-0.82	hexathiazox	Ac	ad	3.70	12.00	2.10	0.57
atrazine	H	Ad	0.02	5.70	-2.18	-1.82	imazameth	H	ad	127	220	3.89	2.10
azinphos-Me	I	aD	3.60	0.001	-4.17	-2.96	iprodone	F	ad	15.30	4.70	2.20	0.36
bendiocarbe	I	aD	1.71	0.03	-1.07	-1.49	isofenfos	I	aD	5.70	0.01	-3.10	-2.30
benomyl	F	AD	0.64	0.17	0.70	-0.77	isoproturon	H	Ad	0.50	193	-0.67	-0.30
bentazone	H	ad	279	64	3.22	2.81	l-cyalothrine	I	aD	1.00	4E-04	-4.50	-2.70
bifenox	H	AD	0.66	0.27	1.08	-0.57	lindane	I	aD	1.00	0.02	-1.25	-2.70
bifenthrine	I	aD	10	1E-04	-6.57	-4.00	linuron	H	AD	0.10	0.75	0.20	-1.00
bromoxynil	H	ad	140	13	2.14	1.10	malathion	I	aD	20.00	0.001	-4.93	-3.00
carbaryl	I	AD	0.03	0.01	-0.62	-2.10	mancozèbe	F	ad	1.10	1.30	1.98	0.04
carbendaz	F	AD	0.09	0.02	-0.33	-1.72	manèbe	F	aD	3.20	0.002	-3.48	-2.62
carbétamide	H	ad	210	50	3.13	1.70	MCPA	H	ad	100	1100	3.05	3.00
carbofuran	I	AD	0.55	0.10	0.32	-1.00	mecoprop	H	ad	220	420	4.09	2.34
chlorotalonil	F	aD	10.00	0.07	-1.12	-1.30	métalaxyl	F	ad	42	610	2.56	1.62
chloroxuron	H	Ad	0.02	4.30	-2.02	-1.80	métazachl	H	ad	1.60	22.00	1.16	0.20
chlorpyrifos	I	AD	0.23	1E-04	-5.07	-4.00	metbthiazu	H	Ad	0.04	30.60	-1.99	-1.38
chlortoluron	H	Ad	0.02	67	-2.77	-1.62	methamido	I	aD	86.00	0.03	-2.80	-1.59
cyanazine	H	Ad	0.02	42.00	-2.74	-1.70	methidation	I	aD	11.00	0.01	-3.05	-2.70
cyfluthrine	I	aD	50	1E-04	-7.21	-4.00	métolaCl	H	ad	0.07	25.10	-1.53	-1.17
cymoxanil	F	ad	15	50	2.70	1.91	metoxuron	H	Ad	0.06	216	-2.42	-1.19
cyperméth	I	aD	8.00	1E-05	-8.40	-5.00	metsulfuron	H	ad	150	200	4.06	2.18
cyproconaz	F	Ad	0.08	22.00	-1.33	-1.10	mevinphos	I	aD	80	2E-04	-7.01	-3.82
dalapon	H	ad	20	6	2.30	0.78	monocrotof	I	ad	18.60	45.00	2.92	0.69
deltameth	I	aD	10.00	8E-04	-4.84	-3.10	monolinuron	H	Ad	0.001	32.00	-5.12	-3.00
desmediph	H	ad	1.05	1.88	1.79	0.02	oxydemeton	I	aD	100	0.003	-4.58	-2.48
diazinon	I	AD	0.30	0.002	-2.93	-2.82	paraquat	H	Ad	0.05	3.70	-1.01	-1.30
dicamba	H	ad	200	111	3.81	1.36	pendimeth	H	AD	0.05	0.08	0.51	-1.30
dichlobenil	H	ad	50	20	2.94	0.63	permethrine	I	AD	0.01	2E-04	-3.34	-3.70
dicofol	Ac	AD	0.07	0.07	0.85	-1.15	phenmedif	H	ad	1.40	6.50	1.54	0.15
diflufenican	H	ad	50	50	3.70	1.70	phorate	I	AD	6E-04	1E-04	-2.71	-4.00
dimethoate	I	ad	300	3	0.65	0.46	phosalone	I	AD	0.68	0.001	-3.44	-2.92
dinocap	F	aD	345	0.05	-2.81	-1.85	phosmet	I	AD	0.07	0.002	-1.96	-2.62
dinoterbe	H	aD	7.40	0.47	0.58	-2.47	phospham	I	aD	260	0.02	-3.38	-1.66
diquat	H	Ad	0.01	7.10	-2.53	-1.96	piclorame	H	ad	100	51.00	3.44	0.18
diuron	H	Ad	0.10	1.40	-0.05	-1.00	propanil	H	Ad	0.05	4.80	-1.11	-1.30
DNOC	H	ad	10.00	5.70	2.53	0.53	quilazofop	H	ad	1.60	2.10	2.10	0.20
endosulfan	I	AD	0.56	0.06	-0.11	-1.22	simazine	H	Ad	0.70	1.00	1.70	-0.15
EPTC	H	ad	1.40	105	0.43	0.15	terbufos	I	aD	1.40	3E-04	-4.88	-3.52
ethofumes	H	ad	1.77	295	0.22	0.25	terbuthrine	H	Ad	0.003	2.70	-3.12	-2.47
ethoproph	N	aD	28.00	0.05	-1.81	-1.30	terbutylaz	H	Ad	0.01	11	-2.78	-2.00
fenoxaprop	H	Ad	0.50	3.20	0.96	-0.44	thiodicarb	I	aD	10	0.05	-1.40	-0.30
fenpropim	F	ad	2.20	3.90	2.12	0.34	thirame	F	aD	10	6E-05	-7.00	-4.22
fenvalérate	I	aD	50	3E-04	-6.30	-3.52	triadimenol	F	ad	5.70	2.50	2.07	0.40
ferbame	F	aD	2.40	0.09	-0.35	-1.05	triallate	H	aD	3.70	0.43	0.78	-0.37
fluazifop	H	ad	88	10	2.14	1.00	trichlorfon	I	aD	10	0.001	-4.66	-3.00
fluroxypyr	H	ad	200	20	2.39	1.30	tridemorf	F	ad	25	1.30	0.94	0.11
flusilazole	F	ad	6.60	3.40	2.27	0.08	trifluraline	H	AD	0.01	0.27	-1.31	-2.00
fluvinate	I	aD	180	0.001	-5.80	-3.00	triforine	F	ad	1525	30	1.92	1.48

- soit des propriétés écotoxiques aiguës telles que les CE50 sur algues et/ou daphnies et/ou poissons, que l'on peut obtenir sans trop de difficultés

- soit des concentrations sans effet pour des expositions aiguës ou à plus ou moins long terme, plus rares dans la littérature.

Comme il n'est pas fréquent d'obtenir toutes ces valeurs pour toutes les substances, on est souvent conduit à prendre les valeurs que l'on trouve et à ne retenir que les plus basses en les affectant de facteurs dits de sécurité pour approximer une concentration sans effet, base de classement. Il est d'usage d'appliquer un facteur de 1000 à la plus faible concentration létale 50 aiguë rencontrée (NOEC fs). C'est ce qui a été fait en urgence, faute de mieux, dans le cadre du Comité de Liaison par exemple.

Cette approche n'est évidemment pas totalement satisfaisante.

### 2- l'approche statistique.

L'analyse approfondie des différentes méthodes faite avec Roman G. et Isnard P. (à paraître) montre clairement la supériorité des approches statistiques (moyennes et écarts-types) comme l'ont proposé Aldenberg et Slof (1993). Ces derniers ont montré que, quel que soit le nombre d'espèces mises en jeu (de 3 à 8), la moyenne reste stable et que l'augmentation du nombre d'espèces (à partir de 3) réduit proportionnellement l'écart-type. Il suffit de prendre la moyenne géométrique des valeurs létales aiguës d'algues, daphnies et poissons moins deux écarts-types pour couvrir 95% des valeurs et obtenir une concentration sans effet (NOEC stat). Nous avons adopté cette méthode particulièrement robuste.

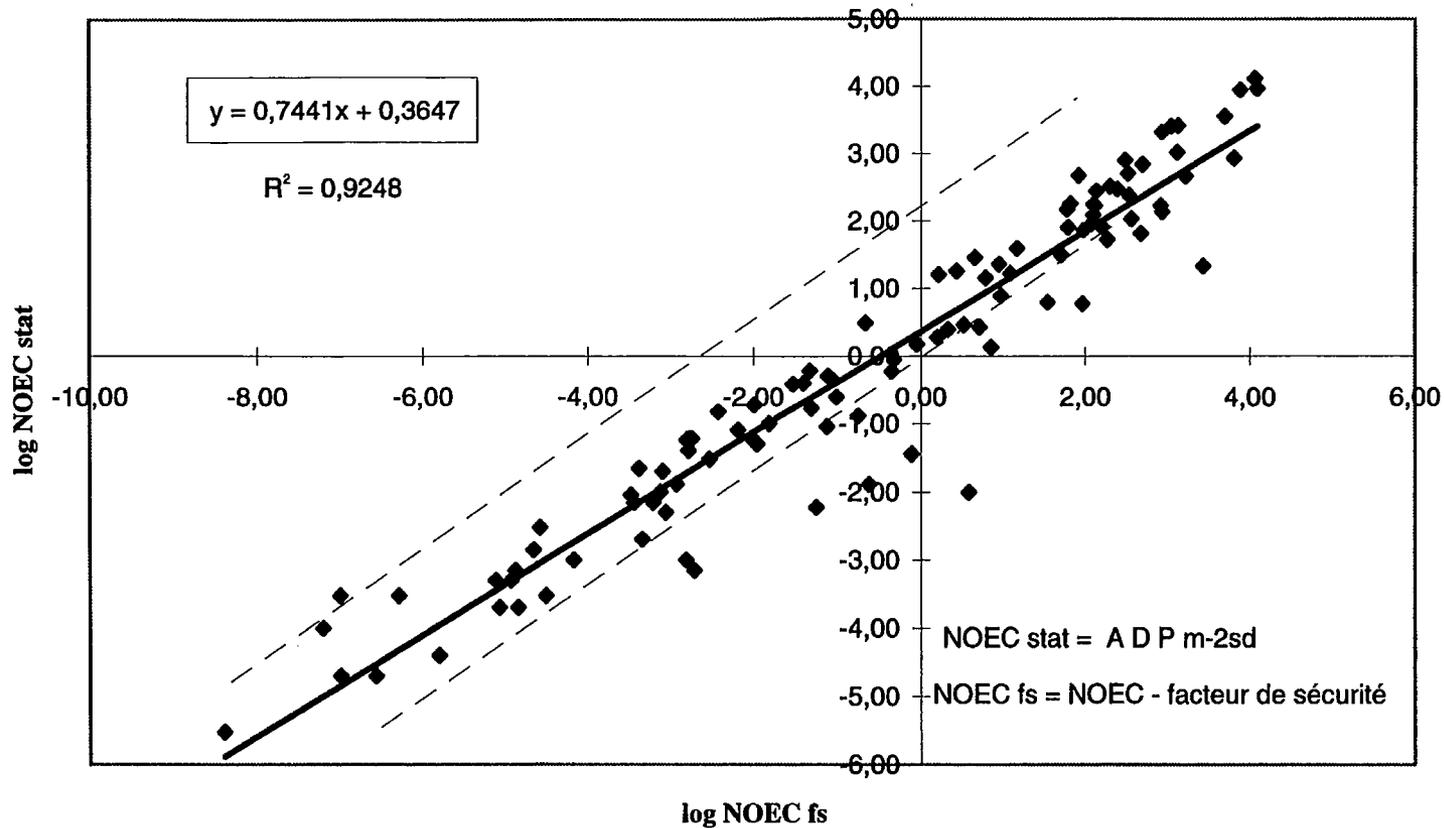
### 3- Comparaison des deux approches.

On est quand même étonné de l'excellent résultat obtenu en faisant la corrélation entre les valeurs obtenues, pour trois espèces (algue, daphnie, poisson), par la méthode du facteur d'incertitude de 1000 (NOEC fs) et l'approche statistique (NOEC stat). Le coefficient de corrélation ( $r^2 = 0.93$ ) est excellent (figure n°1).

## **Recherche de données fondamentales**

Dans un premier temps, seules les eaux de surface seront prises en compte, mais en s'intéressant également aux sédiments dont on ne peut guère les dissocier.

Figure n°1: Comparaison log NOEC stat et log NOEC fs



Il est alors possible d'une part de simplifier les acquisitions de données en se limitant à la CE50 (72h) algues et la CI50 (48h) daphnies mais de gagner de l'information pour le fonctionnement d'écosystème aquatiques à partir des sensibilités respectives de ces deux espèces aux divers contaminants.

### 1- Simplification d'une approche "écosystème"

Nous avons déjà pu montrer pour les pesticides (analyse factorielle en composantes principales sur 250 substances) que les réponses fournies par les daphnies et les poissons ( Tableau II) étaient corrélées entre elles, alors que celles fournies par les algues étaient indépendantes.

**Tableau II:** Analyse factorielle en composantes principales (ACP) sur 250 pesticides des trois essais d'écotoxicologie aiguë de routine.

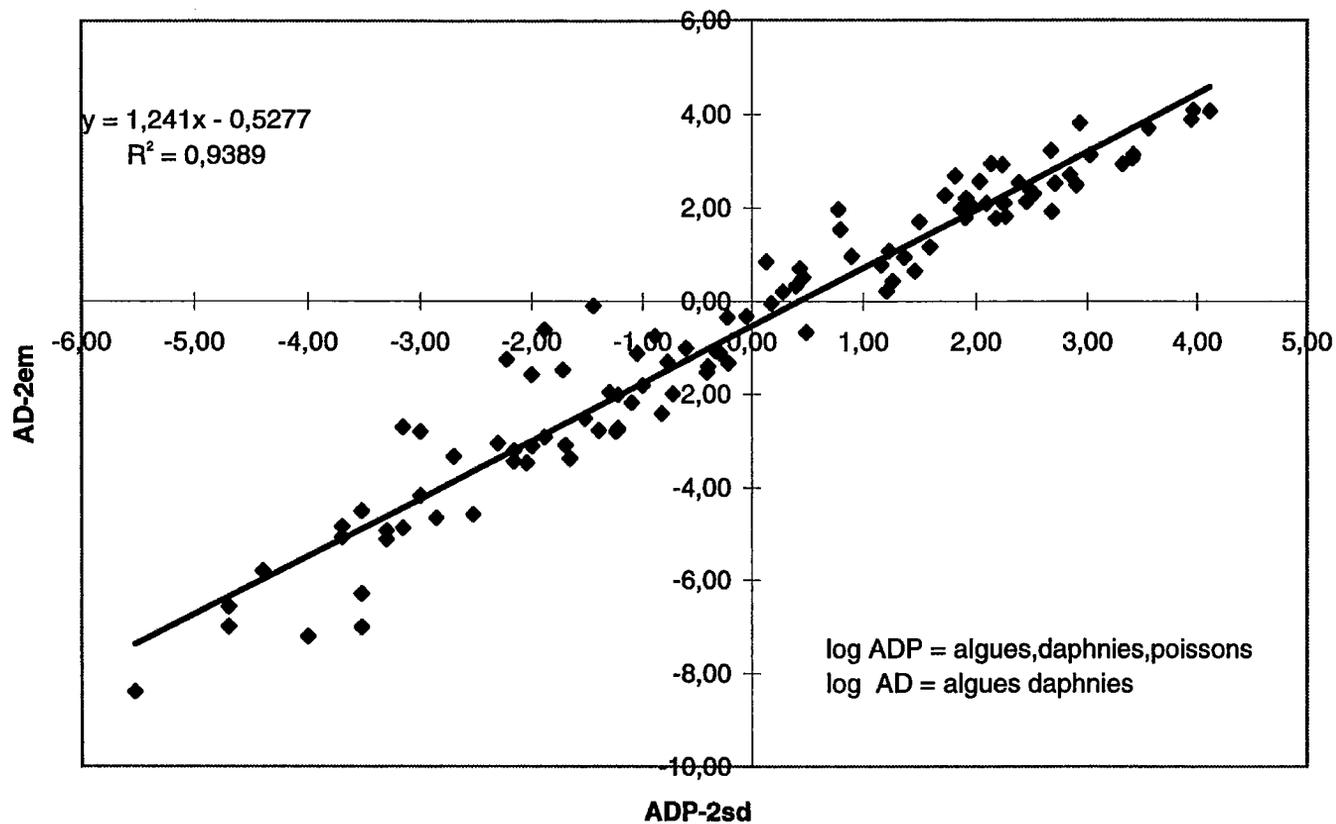
AXE 1 (42%)	AXE 2 (23.2%)	AXE 3 (17.3%)	AXE 4 (12.9%)	Total (95.4%)
logP (0.44) <b>CI daphnies</b> <b>(-0.71)</b> <b>CI poissons</b> <b>(-0.81)</b>	DT50 (-0.7)	<b>CE algues</b> <b>(-0.61)</b>	logP (0.37)	

Ce fait est très important. Il permet en effet de simplifier grandement l'approche statistique en prenant seulement en compte les algues et les daphnies pour lesquelles les données d'écotoxicité aiguë sont faciles à obtenir. Comme on ne peut faire l'écart-type avec deux valeurs, nous avons remplacé la moyenne (log) et l'écart-type (log) des algues, daphnies, poissons (m-2sd) par la moyenne algue-daphnies (log) moins deux écarts à la moyenne en log (m-2em). La corrélation entre ces deux types de données (figure n°2) est encore excellente ( $r^2 = 0.92$ ).

La simplification souhaitée semble obtenue.

Par ailleurs, le monde des poissons est aussi vaste que celui des mammifères, très peu homogène dans les sensibilités des espèces utilisées au laboratoire, ce qui représente une variabilité difficile à contrôler dans la définition des données sélectionnées.

Figure n°2: Relation entre ADP-2sd et AD-2em



## 2- Relations des espèces entre elles et gain important d'information

Cet aspect conduit à l'analyse de différents types de dangers écotoxicologiques possibles.

Les espèces vivant dans le milieu aquatique sont hiérarchisées dans ces écosystèmes comme dans les autres milieux. On y distingue les fournisseurs d'une part (végétaux), plate-forme indispensable, et les consommateurs (herbivores et carnivores) d'autre part, dépendants des premiers.

Ces deux niveaux trophiques essentiels sont représentés par les **algues** et les **daphnies**.

Lorsque des substances chimiques pénètrent dans le milieu aquatique, elles peuvent affecter soit l'un des niveaux trophiques, soit les deux, soit aucun. Ces cas de figure ne doivent pas être considérés comme équivalents sur le plan d'un écosystème. Pour la commodité de l'exposé, nous avons choisi d'écrire A, D quand ces espèces ont des CE50 inférieures à 1 mg/l et a, d lorsque les CE50 sont supérieures à 1 mg/l. On peut distinguer, en première approche, 4 cas de figure de gravité décroissante:

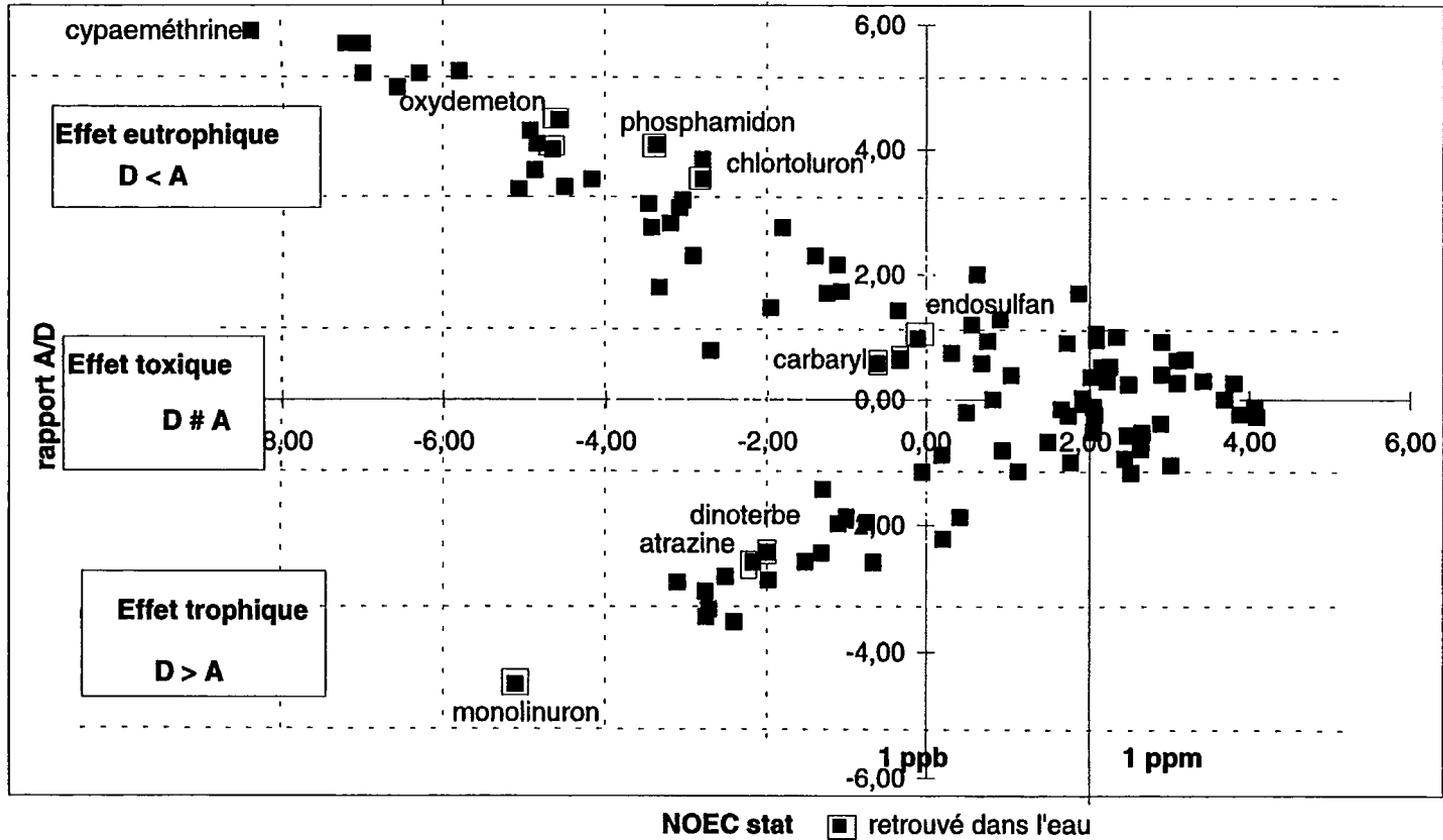
1°- algues et daphnies sont également sensibles = les bases de l'écosystème peuvent être détruites. On peut symboliser la situation par **(A-D)**, c'est le danger le plus grave pour l'écosystème (la désertification) = DANGER TOXIQUE (type I)

2°- les algues sont sensibles, les daphnies nettement moins; le danger est encore grand car si les fournisseurs disparaissent, les consommateurs et l'écosystème entier sont condamnés. La situation est symbolisée par **(A-d)** = DANGER TROPHIQUE (type II)

3°- les algues ne sont pas sensibles, les daphnies le sont. Le danger paraît un peu moins grand, il reste de la vie végétale, un écosystème peut (peut être) repartir. Cette situation est aggravée si les algues peuvent cumuler le xénobiotique ( $\log P > 3$  par ex.). La situation est **(a-D)** = DANGER EUTROPHIQUE (type III)

4°- les algues et les daphnies ne sont pas sensibles, (symbolisé **a-d**) il y a contamination de l'écosystème qui peut survivre = DANGER MINIMUM

Figure n°3 : Relation NOEC stat - rapport CE (Algues-Daphnies)



# Recherche d'un indice global d'écotoxicité aquatique

## 1- Données pouvant être prises en compte

Elles sont de trois ordres.

- 1°- niveau d'écotoxicité aiguë le plus bas des deux espèces ou la moyenne géométrique moins "2 écarts-types"
  - la CE50 (72h) algues : le plus souvent Scenedesmus ou Chlorella
  - la CI50 daphnies (48h)
- 2°- écart d'écotoxicité entre les deux espèces
- 3°- cas de figure d'écotoxicité sur ce couple alimentaire exemplaire : agressions toxique, trophique ou eutrophique.

Le problème est alors de les combiner au mieux pour obtenir un premier Indice d'écotoxicité

## 2- Classement des dangers écotoxicologiques

L'expression graphique étant souvent la plus claire, sur la figure n°3 nous avons porté en abscisse la concentration sans effet obtenue par voie statistique (moyenne géométrique - 2 écarts à la moyenne dite "noec stat" ) et en ordonnée la différence (rapport) entre les concentrations létales des algues et les daphnies pour les différents pesticides. Ce dernier critère nous donne facilement la 3<sup>ème</sup> information, c'est à dire l'expression graphique des trois cas de figure. Si les algues sont plus sensibles que les daphnies, la différence est alors négative, (effet trophique), et au contraire la différence est positive si les daphnies sont les plus sensibles (effet eutrophique). Lorsque la différence algue-daphnie est faible, l'effet toxique global est prédominant.

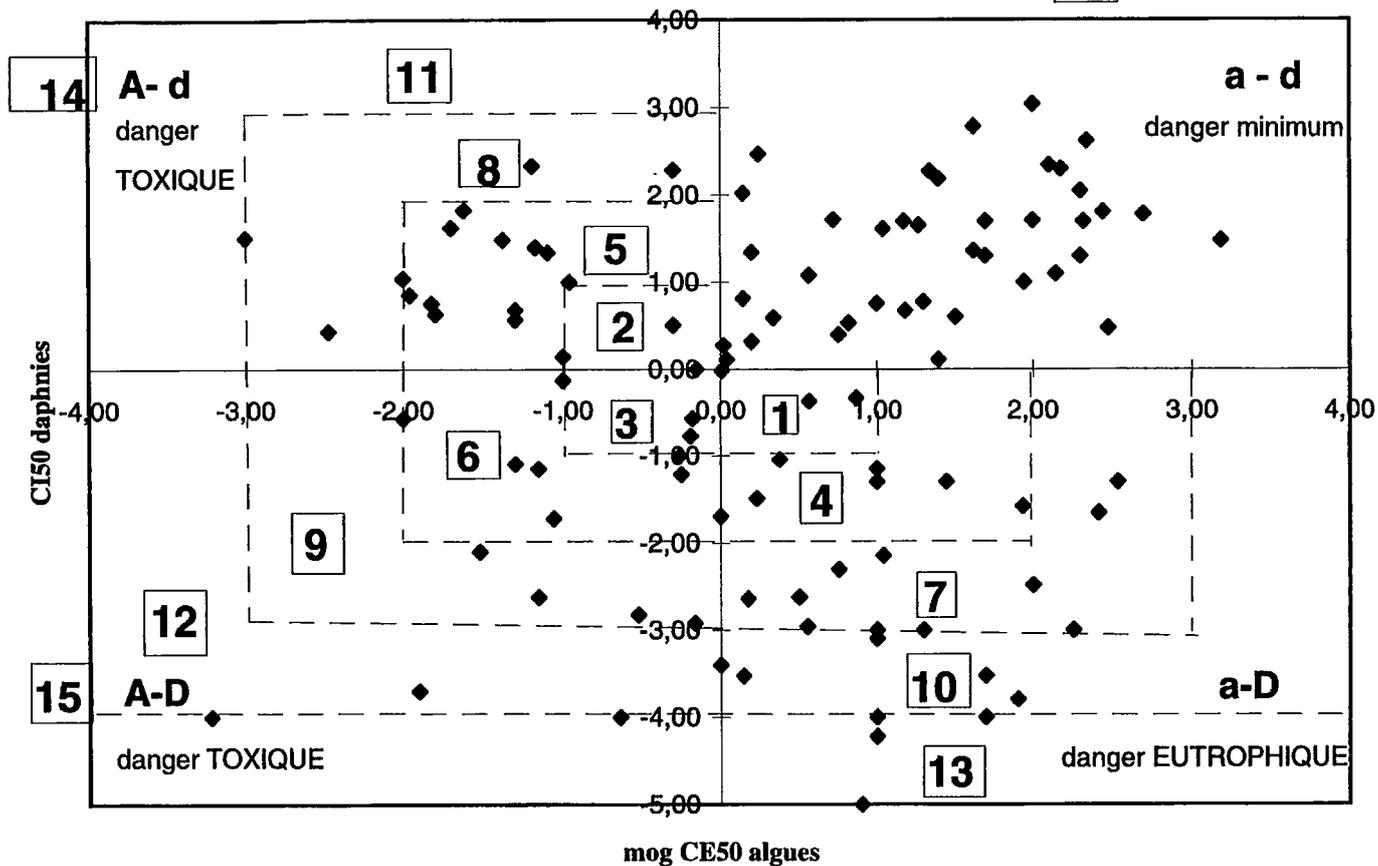
Pour aboutir à un Index, il est préférable de porter sur deux axes les valeurs (en log) de CE50 algues en abscisse et les CI50 daphnies en ordonnée. Les quatre cas de figure se retrouvent dans les quatre quadrants (figure n°4).

On peut alors obtenir pour une substance nouvelle les différentes informations suivantes par son positionnement dans les graphiques :

- 1°- le type de danger encouru.
- 2°- l'intensité de ce danger par rapport aux autres substances
- 3°- la concentration sans effet

Lorsque le type de données requises est obtenu, ce qui est également réalisable pour des substances chimiques de toute nature et même des métaux, une première comparaison générale de l'écotoxicité aquatique de ces substances est possible.

Figure n°4: Cas de figure et index d'écotoxicité



### 3- Définition d'un Indice d'écotoxicité

La comparaison précédente est faite sur des dangers (effets) mais le RISQUE doit prendre en compte la possibilité de retrouver les substances en solution dans les eaux. On peut à nouveau faire appel à des propriétés physico-chimiques intrinsèques de base suffisantes pour une première évaluation. Il en est ainsi du Koc et de la demi-vie.

Lors des travaux du Comité de Liaison, deux critères fondamentaux avaient été retenus avec les bornes suivantes : les substances dont le Koc est inférieur à 500 et la demi-vie supérieure à 8 jours présentent les caractéristiques fondamentales leur permettant d'être retrouvées dans les eaux de surface.

Nous avons donc fait un sous-tableau ne conservant que les substances présentant ces caractéristiques. (Tableau III). Il s'avère que de nombreux pesticides retrouvés en vraie grandeur sont présents.

Ce tableau peut être traduit en un graphique conservant la hiérarchie des cas de figure et les valeurs des concentrations sans effet.

Dans un premier temps, nous avons, par tranche de un log de NOEC respecté l'ordre hiérarchique de gravité des cas de figure d'atteinte des espèces associées, c'est à dire par ordre décroissant de gravité:

- le risque toxique (algues et daphnies également sensibles)
- le risque trophique (algues plus sensibles que les daphnies)
- le risque eutrophique (daphnies plus sensibles que les algues)
- le risque minimum (algues et daphnies peu sensibles)

Il devient alors simple de quadriller le graphique selon le principe adopté en ne prenant en compte que les substances dont le "NOEC stat" est inférieur à 1 mg/l, puis de numérotter les cases (de 1 à 15). Ce numéro représente l'Indice de risque d'écotoxicité (figure n°4).

Etant donné que les mesures obtenues dans les essais écotoxicologiques de laboratoire utilisés sont au mieux exactes au log près, on peut presque dire que cette échelle est linéaire.

**Tableau III : Indice d'Ecotoxicité (pesticides passant dans l'eau).**

matière active	Cl	AD	Koc cm3/g	DT50 J	ceA ppm	ciD ppm	log cea	log cid	Index ecotox (case)
carbaryl	I	AD	300	14	0.03	0.01	-1.52	-2.10	9
monolinuron	H	Ad	375	49	0.001	32.00	-3.00	1.51	8
metoxuron	H	Ad	110	25	0.06	216	-1.19	2.33	8
isoproturon	H	Ad	155	22	0.50	193	-0.30	2.29	8
trichlorfon	I	aD	10	10	10	0.001	1.00	-3.00	7
oxydemeton-Me	I	aD	10	10	100	0.0033	2.00	-2.48	7
phosphamidon	I	aD	7	17	260	0.02	2.41	-1.66	7
carbendazime	F	AD	129	270	0.09	0.02	-1.06	-1.72	6
chlortoluron	H	Ad	175	135	0.02	67	-1.62	1.83	5
cyanazine	H	Ad	190	14	0.02	42.00	-1.70	1.62	5
atrazine	H	Ad	100	60	0.02	5.70	-1.82	0.76	5
metbthiazuron	H	Ad	370	125	0.04	30.60	-1.38	1.49	5
métolachlore	H	Ad	200	90	0.07	25.10	-1.17	1.40	5
cyproconazole	F	Ad	500	90	0.08	22.00	-1.10	1.34	5
carbofuran	I	AD	22	90	0.55	0.10	-0.26	-1.00	4
methamidophos	I	aD	19	6	86.00	0.03	1.93	-1.59	4
ethoprophos	N	aD	70	32	28.00	0.05	1.45	-1.30	4
thiodicarbe	I	aD	350	7	10	0.05	1.00	-1.30	4
ferbame	F	aD	300	17	2.40	0.09	0.38	-1.05	4
linuron	H	AD	400	131	0.10	0.75	-1.00	-0.12	3
simazine	H	Ad	130	60	0.70	1.00	-0.15	0.00	3
alachlore	H	Ad	170	15	0.11	10.00	-0.96	1.00	2
diuron	H	Ad	480	64	0.10	1.40	-1.00	0.15	2
dinoterbe	H	aD	43	15	7.40	0.47	0.87	-0.33	1

## Conclusions

Elles seront très brèves car il faut mettre tout cela à l'épreuve. Si dans le cas des pesticides, nous avons pu recueillir un nombre de données suffisant pour réaliser cette approche, il reste encore une récolte importante de données à faire pour les substances chimiques de toute nature et pour les produits minéraux. En effet l'Indice proposé est de nature tout à fait générale.

Nous pensons qu'il est plus normal d'essayer de définir des indices d'écotoxicité sur la base d'un risque que simplement sur les effets car de nombreuses

substances ne s'expriment pas (heureusement) dans les eaux de surface. Par contre on peut suivre une démarche identique pour aborder les problèmes des sédiments (fourchettes différentes de Koc et de demi-vie) et la durée des substances dans ce milieu. Il ne faut pas oublier que ce dernier peut conserver plus ou moins longtemps des "charges toxiques" capables de s'exprimer à un moment ou à un autre.

## **Références**

Aldenberg T. et Slob W. (1993) *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 25, 48-63.

Jouany J-M, Vaillant M et col. (18-20 oct.1982) Proc. Symposium Chemicals in the Environment: *Chemical testing and Hazard ranking*, Lyngby Copenhagen University and EEC Publish.

Jouany J-M, Favand A. (1989) Advisory Group for Aerospace Research and Development, Conf proc, n°407, 344-1, 8.

Vaillant M., Jouany J-M & Devillers J. (1995) *Toxicology Modeling*, vol 1, n°1, 57-72.



## **Atelier 3 : outils possibles pour l'évaluation et la maîtrise des risques**



# Application de la modélisation et des SIG à l'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines et à la gestion des risques

*Application of models and GIS for the evaluation of groundwater vulnerability and risk management*

**Olivier Banton et Pierre Lafrance**

*INRS-Eau, Université du Québec*

2800 rue Einstein, Sainte-Foy, Québec, Canada, G1V 4C7

Tél: 418.654.2589 - fax: 418.654.2600 - email: bantonol@inrs-eau.quebec.ca

**Résumé** - Les processus contrôlant le destin des contaminants agricoles (pesticides et nitrates) dans les sols étant nombreux et complexes, les modèles mathématiques s'avèrent des outils pertinents pour la représentation et la simulation de contextes variés. Ces modèles permettent d'évaluer la vulnérabilité des systèmes hydriques et des aquifères, c'est-à-dire leurs risques potentiels de contamination. Les différents types de modèles sont présentés en regard de leurs avantages et inconvénients. Le modèle AgriFlux évaluant les flux d'eau, de nitrates et de pesticides vers les systèmes d'eau superficiels et souterrains est décrit. Le problème du couplage des transferts dans les zones saturée et non saturée et celui de la spatialisation de l'évaluation au niveau du bassin versant sont abordés. Finalement, l'intérêt de l'intégration des outils d'évaluation à un SIG est montré.

**Mots clé** : *Modèles, pesticides, vulnérabilité, contamination*

**Abstract** - *Because of the large number and complexity of the processes that control the fate of agricultural contaminants (pesticides and nitrates) into the soil, the mathematical models appear to be valuable tools for the representation and the simulation of the various field situations. These models permit to evaluate the vulnerability of the water systems and aquifers, i.e. their potential contamination risks. The different types of models are presented with regards to their advantages and disadvantages. The AgriFlux model that evaluates the fluxes of water, nitrates and pesticides towards the surface and subsurface waters is described. The problem related to the coupling of saturated and unsaturated zones is discussed, as well the spatialization of the evaluation on watershed. Finally, the interest of the integration of the modelling with a GIS is shown.*

**Key words** : *Models, pesticides, vulnerability, contamination*

## **Introduction**

L'utilisation des herbicides et pesticides en agriculture comme dans d'autres systèmes de cultures (pépinières forestières, parcs, terrains de golf, lignes électriques) entraîne des impacts environnementaux importants. Les concentrations retrouvées dans les eaux de surface et souterraines présentent des risques pour la santé des écosystèmes et de l'homme en particulier. Les cas de contamination des eaux souterraines par les pesticides se sont multipliés au Canada durant cette dernière décennie (Environnement Canada, 1985; Environnement Ontario, 1985). Au Québec, plusieurs cas ont posé des problèmes économiques et soulevé des questions de santé importantes (Environnement Québec, 1987; Environnement Canada, 1986). Dans le cas du réseau hydrographique de surface, on a aussi décelé des concentrations en herbicides dans les eaux d'approvisionnement de plusieurs municipalités (Ayotte, 1987).

## **Évaluation locale des risques de contamination**

Les processus contrôlant le destin des contaminants agricoles (pesticides et nitrates) dans les sols étant nombreux et complexes, la modélisation mathématique s'avère un outil pertinent pour la représentation de ceux-ci et la simulation de contextes multiples et variés. Ces outils informatiques de gestion environnementale apportent ainsi une aide précieuse pour l'évaluation des risques puisqu'ils permettent de synthétiser un nombre important d'informations en fournissant une évaluation globale des risques potentiels de contamination. Utilisés de pair avec des investigations de terrain et de laboratoire, ces outils permettent de réaliser rapidement l'étude environnementale de différents systèmes (Khakural et Robert, 1993). De nombreux modèles existent, permettant de représenter la dynamique environnementale des systèmes agricoles. Parmi les différents types de modèles existants, il est possible de distinguer trois principales catégories de modèles, soit les modèles empiriques, mécanistes et conceptuels à réservoirs. La première catégorie regroupe les modèles basés sur les régressions statistiques, peu aptes à représenter adéquatement la réalité.

**Les modèles mécanistes.** Une modélisation fidèle du devenir des solutés dans le sol et l'eau nécessite que l'on décrive précisément les processus hydriques, thermiques et chimiques les affectant dans différentes conditions. Ceci est généralement réalisé pour les modèles mécanistes (ou phénoménologiques) utilisant généralement les équations différentielles qui contrôlent le flux de l'eau, le transport de la chaleur et des solutés. Le système d'équations ( $y$

compris les équations secondaires) doit alors être résolu numériquement par une méthode mathématique, telle que celle des différences finies ou des éléments finis. Ce sont des méthodes très puissantes, mais qui nécessitent des techniques mathématiques sophistiquées, des algorithmes puissants, et des temps de calculs très longs. Ces modèles sont donc généralement développés pour répondre à des besoins de recherche et se prêtent plus difficilement à un usage de gestion.

**Les modèles conceptuels à réservoirs.** Considérant la difficulté de représenter adéquatement et dans tous les cas les processus impliqués dans le devenir des solutés, des approches de modélisation conceptuelle à réservoirs ont été développées, résultant d'un compromis entre une représentation précise de certains processus et une représentation plus empirique pour d'autres, tant au niveau du cycle de l'eau que pour celui des solutés. Un modèle à réservoirs ne permet donc pas de simuler précisément la distribution spatiale verticale des phénomènes, mais plutôt de calculer une sortie à partir des entrées.

On peut par ailleurs classer les modèles développés dans la dernière décennie en deux catégories, modèles de recherche et modèles de gestion, selon la complexité de leur représentation de la réalité (Addiscott et Wagenet, 1985).

**Les modèles de recherche.** Des modèles de recherche ont été développés en mettant l'emphase sur une représentation la plus complète et exacte possible de la réalité. Utilisés par les scientifiques pour des fins de recherche plus fondamentales qu'appliquées, ils sont basés sur les connaissances les plus précises et actuelles concernant les processus de transport et de transformation des composés. Destinés à vérifier les hypothèses concernant les processus, ils privilégient la précision, le réalisme et la fiabilité, mais au prix d'une complexité extrême, d'un nombre important de paramètres et d'un temps de calcul souvent considérable même avec des machines puissantes. Ainsi, leur utilisation dans un contexte de gestion est-elle compromise si ce n'est impossible, à cause de ces temps élevés de calcul, et du nombre important de paramètres nécessaires pour la modélisation, par ailleurs rarement mesurés au champ.

**Les modèles de gestion.** A l'opposé, les modèles de gestion se veulent des outils destinés à être utilisés par des intervenants non nécessairement spécialistes de la modélisation. Les modèles actuellement existants sont cependant principalement destinés à l'optimisation des pratiques culturales (fertilisation et traitement phytosanitaire). Rares sont ceux spécifiquement développés dans un objectif environnemental, c'est-à-dire pour minimiser l'impact des fertilisations ou des traitements pesticides. Généralement, leur base

mathématique est simple et souvent basée sur des régressions statistiques obtenues des comportements observés durant les années précédentes. Souvent destinés à un type de culture et spécifiques à un site, ces modèles sont peu exigeants en données d'entrée et s'avèrent pratiques dans un cadre d'application spécifique.

Les modèles PRZM (Carsel et al., 1984) et LEACHM (Wagenet et Hutson, 1989) sont des exemples de modèles correspondant plus à des objectifs de recherche que de gestion. Ces modèles, qui sont généralement très performants et réalistes, ont en effet le défaut de nécessiter beaucoup de paramètres dont plusieurs sont difficiles, voire pratiquement impossibles, à mesurer. Ces paramètres représentent par ailleurs des processus bien souvent plus théoriques que physiques et pour lesquels la recherche n'en est qu'à ses débuts. À l'opposé, des modèles empiriques ont été élaborés visant plutôt à intégrer de façon simplifiée un ensemble de processus sans les différencier. Ils sont souvent développés pour répondre à des besoins très spécifiques et à chaque nouvelle application, leurs paramètres (qui ne représentent pas une réalité physique et mesurable) doivent être ajustés par calage à chaque nouvelle réalité à représenter. Selon Carsel et al. (1984) et afin d'être utilisé en gestion environnementale, un modèle devrait être basé le plus possible sur la représentation de processus reconnus dans la littérature, représenter le plus efficacement possible la réalité et utiliser un minimum de paramètres, caractéristiques et qualités que devraient rencontrer les modèles de gestion. Dans cette optique, le logiciel VulPest (Villeneuve et al., 1987) a été développé pour l'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines à la contamination par les pesticides. Appliqué avec succès à de nombreux cas tant au Québec qu'ailleurs, il a démontré l'intérêt pour un tel outil orienté vers la gestion.

### **Le modèle AgriFlux**

De nombreux modèles mécanistes (c'est-à-dire basés sur les processus ou mécanismes) simulent de façon plus ou moins complexe les transformations et le transfert de l'azote dans le milieu non saturé (ex. Johnsson et al., 1987; Wagenet et Hutson, 1989). Ces modèles ont toutefois le défaut d'être d'application très laborieuse et de nécessiter un grand nombre de paramètres qui sont pour la plupart du temps difficilement quantifiables. Le modèle AgriFlux (Banton et al., 1993) présente une alternative pratique à ces approches tout en utilisant une démarche mécaniste-stochastique plus fiable pour simuler adéquatement les flux d'eau, le cycle et le destin de l'azote, et la persistance et l'exportation des pesticides dans l'environnement, vers les eaux

superficielles et souterraines. L'avantage du modèle AgriFlux résulte de l'effort mis en oeuvre durant le développement de l'outil. Pour cela en effet, la représentation mathématique retenue pour chaque processus devait présenter le meilleur compromis entre une représentativité fiable du processus et une paramétrisation aisée du modèle (nombre de paramètres, méthodes de mesure). D'autre part, la représentativité des résultats est améliorée par l'intégration de la variabilité spatiale des paramètres (définie à l'aide de leur distribution statistique) et par l'utilisation d'une courbe enveloppe des résultats journaliers à plus et moins un écart-type autour de leur valeur moyenne. Le modèle AgriFlux est composé du module HydriFlux, qui simule les flux d'eau, du module NitriFlux, qui simule les transferts et les flux d'azote, et du module PestiFlux, qui simule le destin des pesticides.

Le module HydriFlux effectue les calculs reliés au bilan hydrique dans le sol en prenant en compte les principaux processus: précipitations, fonte de la neige, infiltration, ruissellement, prélèvement d'eau par la culture, évaporation, percolation (lessivage vers les eaux souterraines) et drainage artificiel (fig. 1). Comme les contaminants migrent avec l'eau, le module HydriFlux sert de base à toutes les simulations. Le profil de sol est discrétisé en horizons ou couches de sol de caractéristiques différentes. Le flux d'eau percolant vers les couches inférieures est calculé à l'aide d'une approche simplifiée basée sur la résolution en différences finies de l'équation de Richards. Les tranches de sol représentent les pas d'espace, tandis que le pas de temps de calcul est la journée. Ce découpage spatial et temporel est suffisant pour la simulation des processus visés et la période temporelle généralement étudiée (plusieurs mois ou années). Dans cette approche, les couches sont gérées comme des réservoirs entre lesquels les flux d'eau ont lieu en fonction des teneurs en eau et des caractéristiques physiques des couches (conductivité hydraulique non saturée, porosité à saturation, capacité au champ, point de flétrissement). L'écoulement peut avoir lieu vers la couche inférieure lorsque le contenu en eau d'une couche excède sa capacité au champ. Une modification importante à l'approche classique par réservoirs (ex. Carsel et al., 1984) est l'estimation de la vitesse d'écoulement de l'eau à l'aide de la conductivité hydraulique non saturée de chaque couche (selon l'approximation cubique de Irmay, dans Bear, 1988). L'évaporation et le prélèvement par les plantes n'ont lieu dans une couche que lorsque le contenu en eau dans celle-ci excède le point de flétrissement, et ce uniquement jusqu'à la profondeur maximale d'évaporation ou jusqu'à celle des racines.

Figure 1 Cycle de l'eau simulé par HydriFlux du logiciel AgriFlux

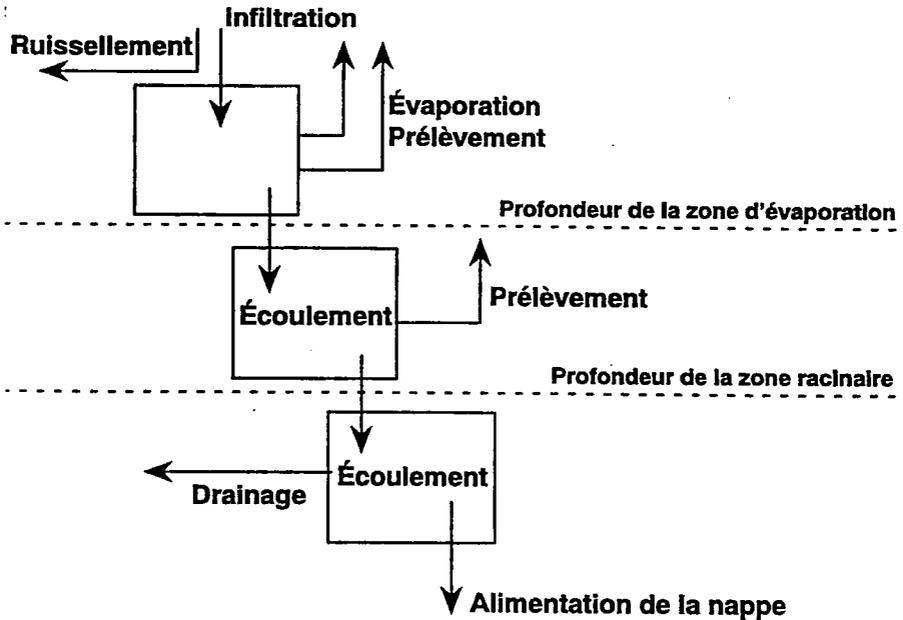
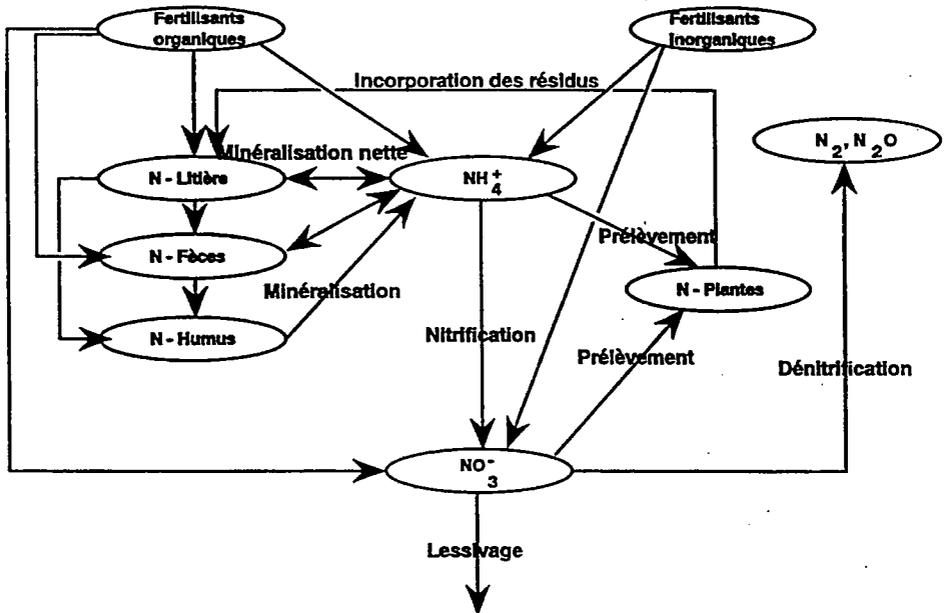


Figure 2 Cycle de l'azote simulé par NitriFlux du logiciel AgriFlux



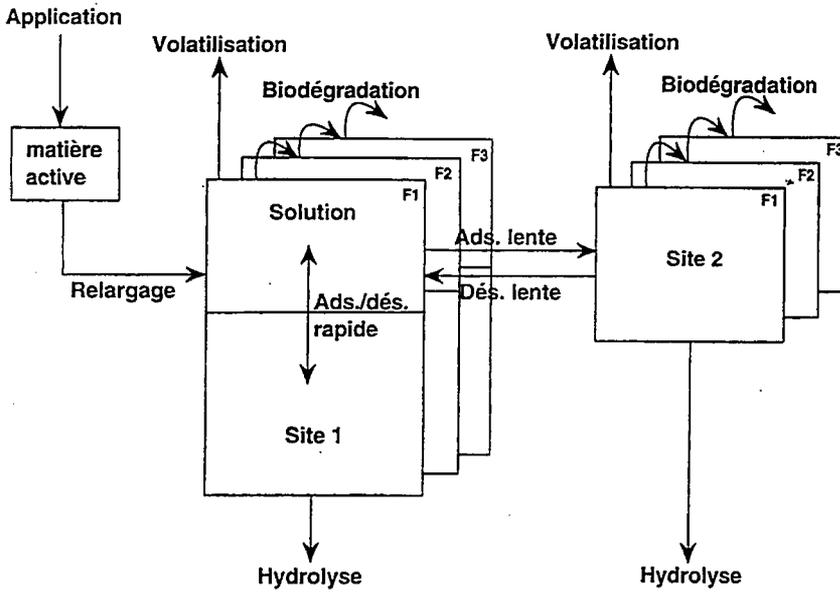
Parallèlement à la simulation des flux d'eau et selon la même discrétisation spatiale du sol, le module NitriFlux simule les transformations de l'azote dans le sol. L'approche adoptée (fig. 2) est basée sur la représentation du cycle de l'azote généralement admise (ex. Johnsson et al., 1987). Plusieurs modifications ont cependant été apportées à cette approche permettant principalement d'améliorer la représentation mathématique des processus tout en limitant le plus possible le nombre de paramètres nécessaires. À l'intérieur de chaque couche du sol, se trouvent les réservoirs des formes de l'azote organique (litière, fèces et humus) et inorganiques ( $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ ). Les processus gérant les entrées et sorties des formes azotées du système sont les apports en fertilisants et l'incorporation des résidus de culture (ayant lieu essentiellement dans les couches supérieures), le prélèvement par les plantes (qui se produit jusqu'à la profondeur racinaire maximale), et le lessivage des  $\text{NO}_3^-$ . Les  $\text{NO}_3^-$  sont considérés comme la seule forme mobile de l'azote et comme étant entièrement en solution. Ils se déplacent donc librement vers les couches inférieures en fonction des flux d'eau et des masses de  $\text{NO}_3^-$  présentes. Les flux ayant lieu entre les différents réservoirs de l'azote représentent la minéralisation-immobilisation, la nitrification et la dénitrification. Ces processus sont influencés par les conditions de température et d'humidité qui prévalent chaque jour dans chaque couche. Ainsi, l'importance des processus aérobies (minéralisation-immobilisation et nitrification) est optimale pour un sol à la capacité au champ et décroît linéairement de part et d'autre proportionnellement au contenu en eau. De même, la dénitrification anaérobie est maximale pour un sol saturé en eau et décroît linéairement avec le contenu en eau pour s'annuler à la capacité au champ. L'influence de la température de la couche sur les processus est représentée par une fonction exponentielle croissante qui double l'importance du processus concerné pour chaque augmentation de  $10^\circ\text{C}$  (et inversement pour une diminution).

De pair avec HydriFlux, NitriFlux permet d'évaluer les pertes de  $\text{NO}_3^-$  par le ruissellement de surface, par le lessivage vers les eaux souterraines et par le réseau de drainage souterrain. Dans le cas d'une nappe profonde et/ou d'un sol arable peu épais, le profil de sol peut être limité à la partie supérieure de la zone non saturée. En effet, dans les parties inférieures, les processus biochimiques sont très limités et seul a lieu un transfert de l'eau et des  $\text{NO}_3^-$  associés. Dans tous les cas, les flux simulés d'eau et de  $\text{NO}_3^-$  sortant du profil sont donc ceux entrant dans la nappe, immédiatement sous le profil ou plus profondément (avec seulement un décalage temporel et une possible dispersion).

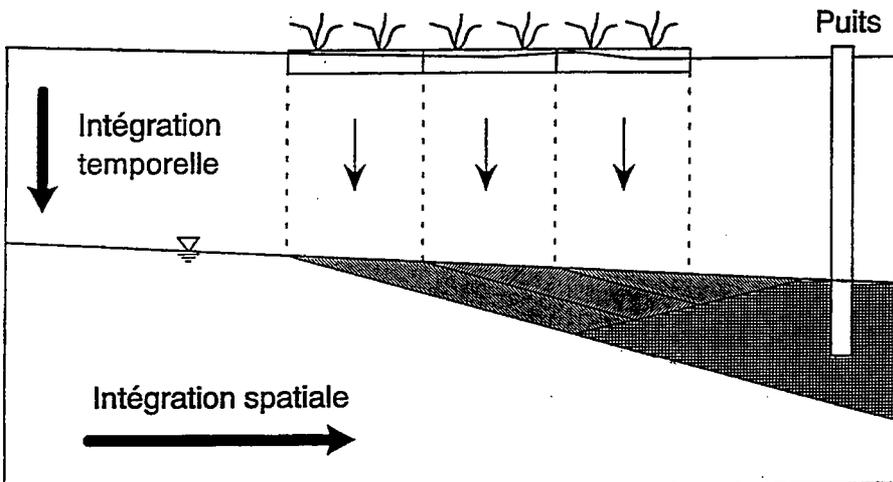
Finalement, le module PestiFlux permet la simulation du devenir des pesticides utilisés dans les cultures. Un très grand nombre de paramètres et processus étant impliqués dans le destin des pesticides dans les agrosystèmes, leur prise en compte est contraignante puisqu'elle conduit à développer des modèles d'une extrême complexité dont l'application est difficile (acquisition difficile des paramètres), longue (paramétrisation et temps de calcul) et incertaine (sources d'erreur multiples, évaluation peu fiable de nombreux paramètres). Pour cela, il est préférable de limiter les processus représentés à ceux dont l'influence est dominante et contrôle la qualité de l'évaluation. Cette simplification réalisée par l'ensemble des modèles existants (ex. Carsel et al., 1984) a cependant été complétée au niveau d'AgriFlux-PestiFlux par la prise en compte de processus dont l'importance, jusqu'à présent sous-estimée, s'est avérée dans certains cas non négligeable. Les processus pris en compte par PestiFlux sont ainsi (fig. 3):

- la convection, i.e. le transfert des pesticides avec le déplacement de l'eau;
- la dispersion hydrodynamique, au travers de l'approche stochastique;
- l'adsorption instantanée réversible (i.e. le terme retard);
- la cinétique d'adsorption et la cinétique de désorption (i.e. adsorption non instantanée);
- la complexation en solution avec la matière organique dissoute (MOD) naturelle
  - (i.e. substances humiques);
- l'adsorption du complexe pesticide-MOD;
- la migration du complexe pesticide-MOD;
- la transformation en sous-produits
  - (ex. atrazine en dééthylatrazine ou en déisopropylatrazine);
- la cinétique de dégradation physico-chimique par hydrolyse et photolyse
- la cinétique de biodégradation reliée à la bioactivité microbienne;
- l'effet de la température sur les différents processus;
- l'effet du contenu en eau sur les différents processus.

**Figure 3** Cycle des pesticides simulé par PestiFlux du logiciel AgriFlux (pour chacune des formes libres et liées à la matière organique dissoute)



**Figure 4** Intégration spatiale et temporelle des concentrations parvenant à la nappe



## **Couplage avec un modèle d'écoulement de nappe**

Dans certaines conditions, la modélisation des risques de contamination nécessite toutefois le couplage entre un modèle tel qu'AgriFlux et un modèle hydrodynamique de nappe. Pour simuler adéquatement la dilution et prendre en compte la profondeur des puits (fig. 4), il devient ainsi nécessaire de coupler le modèle en zone non saturée avec un modèle d'écoulement en milieu saturé. La réalisation d'un tel couplage permet une grande flexibilité d'application de l'outil résultant et une évaluation fiable des risques de contamination des ressources. Toutefois, les solutions résultantes peuvent s'avérer très complexes et d'utilisation laborieuse, entre autres du fait de la possible nécessité de devoir simuler un aquifère en trois dimensions.

Le couplage entre le modèle en zone non saturée et celui de la zone saturée peut être réalisé à plusieurs niveaux de complexité (Banton et al., 1996). Premièrement, les modèles peuvent être totalement découplés, et seules les sorties du premier modèle (ex. flux journaliers d'eau et d'azote) sont alors utilisées comme données d'entrée pour le second. L'avantage de cette approche est de pouvoir utiliser de façon totalement indépendante les deux modèles et de conserver un total contrôle sur l'échange d'informations entre les deux. À un second niveau, les modèles peuvent être couplés dans une structure commune, mais où chacun des deux fonctionne indépendamment. Par exemple, l'ensemble de la simulation est d'abord effectué pour la zone non saturée puis après pour la zone saturée. L'avantage de cette structure est de ne pas nécessiter une modification profonde des deux modèles et donc de pouvoir utiliser des modèles déjà existants et de les remplacer facilement. Au troisième niveau, les deux modèles sont fortement imbriqués et fonctionnent simultanément. Par exemple, après avoir simulé un pas de temps pour la zone non saturée, le même pas de temps est simulé pour la zone saturée. Bien entendu, les pas de temps peuvent être différents pour les deux modèles, et plusieurs pas de temps d'un modèle doivent alors être simulés pour un seul pas de temps de l'autre. Finalement, au quatrième niveau d'intégration, les deux modèles sont totalement fusionnés en un seul modèle. Cette intégration totale peut être nécessitée par certains types de modélisation, comme par exemple pour celle où la zone non saturée et la zone saturée sont simulées de la même façon (représentation tridimensionnelle de l'écoulement non saturé ou saturé) et/ou pour celle où la fluctuation verticale de la surface libre de la nappe est simulée avec la zone non saturée. L'avantage de cette intégration est la parfaite compatibilité entre les calculs des deux zones. Un des inconvénients majeurs qui en découle est qu'il peut être difficile ou impossible d'implanter deux

approches algorithmiques différentes au sein d'un seul algorithme (commun aux deux zones) ou deux pas de temps différents, de même que de changer l'algorithme d'une des zones par un autre plus performant.

Dans le contexte des pesticides, Banton et al. (1992) ont proposé le couplage d'un modèle en zone non saturée du transfert des pesticides (VulPest) avec un modèle bidimensionnel pour la zone saturée basé sur la résolution en différences finies de l'équation du transport. Le modèle couplé résultant a été appliqué à la délimitation des périmètres de protection des puits de captage. Dans leur approche, les deux modèles fonctionnent de façon indépendante (couplage du premier niveau), les sorties de VulPest servant comme entrées au modèle en différences finies. Dans le même contexte (pesticides, délimitation des périmètres de protection), Aït-Ssi et al. (1991) ont couplé le même modèle VulPest à un modèle de transfert bidimensionnel dans la zone saturée utilisant la méthode des particules par marche au hasard. Le couplage utilisé par ces auteurs correspond au second niveau décrit précédemment puisque les deux algorithmes, bien qu'intégrés dans la même structure, fonctionnent de façon totalement indépendante. Le modèle RUSTIC de Dean et al. (1989) est constitué de trois modules correspondant respectivement aux zones racinaire (modèle PRZM), vadose (VADOFT) et saturée (SAFTMOD). Les deux derniers modèles utilisent la méthode des éléments finis et sont couplés par l'équation de Richards pour résoudre l'équation différentielle de l'écoulement. Le modèle RUSTIC correspond donc au troisième niveau du couplage. Les principaux modèles utilisant le quatrième type de couplage sont actuellement les modèles hydrologiques de bassins versants (ex. combinaison des modèles DAISY et SHE; Styczen et Storm, 1993) qui simulent à la fois le ruissellement à la surface du sol, l'écoulement dans les cours d'eau, l'infiltration dans la zone non saturée, l'écoulement dans la zone saturée et les échanges entre les eaux superficielles et souterraines. Le transfert et la transformation des contaminants agricoles peuvent y être représentés de façon plus ou moins complexe et fiable. Malheureusement, ces modèles développés pour la simulation hydrologique des bassins versants ne sont généralement pas assez précis pour la simulation de l'écoulement des nappes destinée à l'étude de la contamination de celles-ci.

## **Approche spatiale par bassin versant**

En milieu agricole, le développement des modèles de ruissellement-érosion, requis pour l'étude des bassins versants, est généralement basé sur la variabilité des caractéristiques du champ et sur l'échelle des observations (Mathier, 1991).

Des progrès ont été réalisés concernant la modélisation de l'érosion et du ruissellement, depuis les modèles de la première génération basés sur l'analyse des données des parcelles jusqu'aux modèles de la seconde génération utilisant la paramétrisation et le contrôle par l'expérimentation (Chisci, 1981). Diverses approches peuvent être utilisées pour la simulation des processus de ruissellement et d'érosion et donc pour l'évaluation des pertes de composés qui y sont associées. Les modèles mathématiques de bassin versant peuvent être classés en trois catégories, soit les modèles statistiques, paramétriques et déterministes (Gregory et Walling, 1973), auxquels se rajoutent les modèles distribués de conception récente.

**Les modèles statistiques.** Les modèles statistiques (stochastiques) sont utilisés pour générer des séquences synthétiques de données à partir des caractéristiques statistiques des données existantes (Gregory et Walling, 1973; Morgan, 1979). Ces modèles peuvent par exemple calculer des moyennes, établir des corrélations des séries historiques de données et autres opérations. En général, les modèles stochastiques sont très utiles aux modèles déterministes et paramétriques pour générer leurs entrées lorsque les données disponibles sont représentées seulement par une courte période d'observation (Gregory et Walling, 1973).

**Les modèles paramétriques.** Les modèles paramétriques sont basés sur les relations statistiques existant entre les principales variables, relations établies à partir d'un grand nombre de données (Gregory et Walling, 1973; Morgan, 1979).

**Les modèles déterministes.** Les modèles déterministes utilisent des paramètres pour quantifier les facteurs affectant certains phénomènes comme l'érosion, le transport et la sédimentation (Onstad, 1984), fournissant des résultats satisfaisants au niveau de l'érosion et du ruissellement (Freeze, 1978; Band, 1985). Cependant, comme l'ont indiqué certains auteurs (Stephenson et Freeze, 1974; Julien et Simons, 1985), du fait de l'insuffisance des données pour le calage de ces modèles, du manque de connaissances liées à la variabilité spatiale des paramètres et à l'identification des équations de transport des sédiments, l'utilisation de ces modèles reste encore limitée.

Plusieurs modèles déterministes ont été élaborés par des chercheurs dans divers domaines, pour prédire le ruissellement et l'érosion (CREAMS, Knissel, 1980; ANSWERS, Beasley et al., 1980; EPIC, Williams et al., 1984; SWRRB, Williams, 1985; AGNPS, Young et al., 1989). Ces modèles ont été développés pour la représentation du ruissellement et de l'érosion en milieu agricole, ou pour résoudre différents problèmes spécifiques, chacun de ces modèles étant

cependant plus spécifiquement destiné à la simulation des phénomènes pour une certaine surface de bassin versant (Bingner, 1990). Ainsi, EPIC est utilisé pour la simulation d'un bassin versant de faible taille (1 ha), CREAMS pour simuler des bassins versants d'une grandeur de plusieurs centaines d'hectares, SWRRB pour des bassins versants d'une taille de plusieurs milliers d'hectares, de même qu'ANSWERS et AGNPS. Marsalek (1989) a spécifié les différents domaines d'utilité de chaque modèle, tels que le niveau d'analyse (planification, design), l'utilisation en hydrologie (simulation du ruissellement de surface ou souterrain, ou de fonte de neige), le potentiel de suivi de la qualité de l'eau (apport de sédiments, d'éléments nutritifs, de pesticides), l'échelle temporelle (mois, saison, année) et spatiale (champ, petit ou grand bassin versant).

**Les modèles distribués.** Les modèles distribués ont été récemment développés en hydrologie, comme par exemple le Système Hydrologique Européen (SHE) (Rohdenburg et al., 1986). Ils permettent d'intégrer la variabilité spatiale des paramètres contrôlant le cheminement de l'eau au niveau d'un petit bassin versant (Mathier., 1991; Mathier et al., 1992). Considérant le raffinement des unités spatiales et temporelles données par ces modèles, l'estimation du débit liquide peut être faite en tout point sur une surface et à tout moment pendant une précipitation (Mathier, 1991). Selon Moore et Burch (1986), pour que l'utilisation des modèles distribués en milieu agricole soit efficace, il est important de leur rajouter une composante permettant de décrire le transport des sédiments à la surface du champ. En étudiant les relations liant le ruissellement au transport des sédiments sur une surface, il est alors possible d'intégrer le processus d'érosion au sein de ces modèles hydrologiques.

## **Couplage des modèles d'évaluation aux SIG**

Parallèlement aux outils de modélisation et de façon complémentaire à ceux-ci, un système d'informations géographiques (ou géoréférencées) (SIG) peut être intégré pour la structuration des données spatialisées. Des approches ont ainsi été développées par le couplage de modèles mathématiques avec des bases de données et des SIG pour la délimitation des périmètres de protection (Rifai et al., 1993) et pour l'évaluation de la vulnérabilité, entre autres aux pesticides (Gauthier et al., 1993; Varshney et al., 1993; Crowe et Mutch, 1994). Puisque la majorité des données sont en effet distribuées spatialement et qu'elles peuvent être référencées géographiquement, l'intégration d'un SIG (afin de manipuler et visualiser les données) et de modèles mathématiques (pour simuler les processus hydrologiques) produit un outil de gestion efficace (Vieux, 1991). Poiani et Bedford (1995) présentent une revue du couplage de

SIG à différents outils de modélisation. Parmi les 17 études reportées, différents types d'outils d'évaluation ont été couplés à un SIG comme la méthode par indice DRASTIC (Halliday et Wolfe, 1991; Evans et Myers, 1990), l'outil empirique NLEAP (Wylie et al., 1994) ou le modèle mathématique déterministe LEACHM (Bleecker et al., 1990; Petach et al., 1991). Au niveau des modèles mathématiques mécanistes-stochastiques (i.e. intégrant la représentation des processus et la variabilité spatiale des paramètres), seul le logiciel VulPest semble avoir fait l'objet d'un tel couplage (Gauthier et al., 1993).

À un SIG peut être couplé, de plus, un module d'interpolation des données utilisant par exemple la géostatistique, tel que sur le principe proposé par Mitasova et al. (1995). En effet, la densité et la disposition dans l'espace des données disponibles ne permettent pas toujours leur utilisation "sécuritaire" pour une caractérisation de la vulnérabilité du territoire ou pour la délimitation des périmètres de protection. Un tel module permet aussi la caractérisation de la variabilité spatiale des paramètres pour son utilisation par les modules d'évaluation stochastique. Finalement, un interfaçage du SIG peut aussi être réalisé avec un outil d'acquisition de l'information spatiale par télédétection (Landsat, Radarsat). En effet, l'intérêt de la télédétection est double puisqu'elle permet d'une part une acquisition continue dans l'espace d'une information dense et disséminée, et d'autre part une acquisition "en temps réel" d'une information variable dans le temps. Ceci est particulièrement le cas de l'occupation du territoire, telle par exemple la cartographie des aires cultivées en une culture donnée. Le couplage de l'outil d'évaluation avec la télédétection permet ainsi la planification des mesures de suivi et d'intervention environnementales. Par ailleurs en hydrogéologie, bien que l'information pertinente sur le sous-sol ne puisse pas être directement extraite des images (Wencai et Deliao, 1993), les techniques de télédétection sont des outils précieux pour la délimitation des zones hydrogéologiques et l'acquisition de différentes informations géographiques pertinentes (Rao et al., 1992).

## **Conclusion**

La revue des modèles réalisée a montré que trois grands types d'outils existent permettant l'évaluation des risques d'impacts environnementaux des contaminants potentiels d'origine agricole. Premièrement, des modèles mathématiques très sophistiqués ont été développés, mais dont la finalité première est la recherche fondamentale portant sur les processus impliqués dans le devenir des contaminants en solution. De ce fait, ces modèles sont très

précis, mais d'une très faible applicabilité dans un cadre d'utilisation intensive et d'évaluation routinière. A leur suite, des modèles ont été développés spécifiquement pour réaliser ce type d'évaluation orientée vers une approche de gestion et pouvant être utilisés par des intervenants non nécessairement spécialistes des modèles. Certains de ces modèles sont quand même très bien représentatifs de la réalité et basés sur les processus contrôlant le devenir des solutés. Ils nécessitent cependant des paramètres moins nombreux ou moins inabornables que les modèles de recherche. En ce sens, ils peuvent être utilisés plus aisément que ceux-ci, et pour n'importe quel site ou n'importe quelle situation pour lesquels les paramètres peuvent être quantifiés ou évalués. Le troisième type d'outils utilise généralement une approche plus globale d'évaluation basée sur la réalisation de bilans plus ou moins sommaires. Ces outils ont souvent une approche plus empirique que phénoménologique, et nécessitent que peu de paramètres, généralement très bien connus et très facilement évaluables. Ils se prêtent donc très bien aux évaluations multiples, surtout si celles-ci peuvent n'être que préliminaires et approximatives, comme par exemple dans le cas de comparaison entre des scénarios d'intervention.

Le choix ou le développement d'un outil doit donc être réalisé en prenant en compte certaines conditions et contraintes. Premièrement, l'outil doit être facile d'utilisation, doit pouvoir être appliqué intensivement, ceci pour des situations non toujours parfaitement paramétrisées. Deuxièmement, il est destiné à réaliser des évaluations préliminaires, dont on accepte qu'elles soient globales, simplifiées et sommaires. Pour cela, on attend que les paramètres requis soient peu nombreux et faciles d'obtention, obtenables si possible à partir de l'information déjà existante. Troisièmement, les résultats de cette évaluation doivent être obtenus par une méthode rigoureuse et la plus fiable possible. Pour cela, l'approche devrait résulter d'une représentation même globale des processus impliqués (quantification du risque) et non d'une évaluation de type méthode à indice (qualification du risque). Finalement, l'outil devrait présenter certaines facilités d'utilisation relatives à l'interface avec l'utilisateur, à l'équipement requis (machine, logiciel) et au temps de calcul (réponse quasi-instantanée).

La complexité des processus de transformation affectant les solutés d'intérêt et des écoulements en milieu non saturé imposent l'utilisation d'un modèle spécifique à cette zone pour générer les apports potentiels de contaminants dans la nappe aquifère et vers les eaux superficielles. Les applications présentes démontrent la pertinence d'un modèle comme AgriFlux, développé spécifiquement pour le milieu non saturé avec une approche mécaniste et

stochastique qui assure une représentativité optimale des résultats et une grande facilité d'utilisation. Les résultats montrent qu'AgriFlux permet une bonne évaluation des transformations de l'azote et des pesticides dans la zone racinaire et une évaluation très réaliste des entrées de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et de pesticides dans le système aquifère.

Le couplage d'un outil comme AgriFlux à un modèle hydrodynamique de transport en zone saturée permettrait une grande flexibilité d'application de l'outil résultant aux systèmes aquifères des zones agricoles et une évaluation fiable des risques de contamination de ces ressources d'eau souterraine. Finalement, le couplage d'un outil tel qu'AgriFlux à une base de données contenant les informations pertinentes ayant trait aux caractéristiques des contaminants potentiels et des systèmes de cultures ainsi qu'à un système d'informations géoréférencées (SIG) contenant les informations distribuées spatialement (caractéristiques des sols) ne peut qu'accroître l'intérêt et l'applicabilité de l'outil d'évaluation. Ce couplage permet de plus une application plus rapide de l'outil sur le territoire d'étude et la réalisation d'une cartographie automatique de la vulnérabilité des ressources. La possibilité d'un couplage à un module d'acquisition utilisant la télédétection permet enfin d'envisager la cartographie en "temps réel", comme au niveau de l'occupation du territoire par les cultures annuelles.

## **Références bibliographiques**

Addiscott, et Wagenet, 1985. *J. Soil Sci.* 36: 411-42.

Aït-Ssi, Banton et Villeneuve, 1991. 2nd Int. Conf. on Computer methods and water resources 91. Brebbia et al. (eds). Computational Mechanics Publications. Southampton, Boston. pp. 141-152.

Ayotte, 1987. Micropolluants organiques. Campagnes d'échantillonnage 1986, Direction des eaux souterraines et de consommation, juillet 1987, MENVIQ, 144 p.

Band, 1985. In: Woldenberg, (ed.), *Models in Geomorphology*, George Allen et Unwin, pp. 191-211.

Banton, Lafrance et Villeneuve, 1992. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5: 211-227.

Banton, Larocque, Surateau et Villeneuve, 1993. AgriFlux. Rapport scientifique INRS-Eau no. R-380. Ste-Foy, Qc.

Banton., Larocque et Cormier, 1996. *Hydrogéologie*. sous presse.

- Bear, 1988. *Dynamics of fluids in porous media*. Dover publications, Inc. New York, NY.
- Beasley, Huggins et Monke, 1980. *Transactions of the ASAE*, 23: 938-944.
- Bingner, 1990. *Transactions of the ASAE*, 33: 1229-1238.
- Bleecker, Hutson et Waltman, 1990. Proc. GIS, simulation models and knowledge-based systems...
- Carsel, Smith, Mulkey, Dean et Jowise, 1984. PRZM. U.S. EPA. Athens, GA.
- Chisci, 1981. Proceeding of the Florence Symposium, IAHS, no 133, pp. 331-349.
- Crowe et Mutch, 1994. *Ground Water*, 32(3): 487-498.
- Dean, Huyakorn, Donigian, Voos, Shanz, Meeks et Carsel, 1989. RUSTIC. Environment Research Laboratory. Office of Research and Development. U.S. EPA. Athens. EPA/600/3-89/048a, 203 p.
- Environnement Canada, 1985. Protocol development and study of pesticides in groundwater. Contaminant Hydrogeology, section NHRI, Ottawa, 8 p.
- Environnement Canada, 1986. Les pesticides dans l'industrie de la protection-préservation du bois au Québec en 1983.
- Environnement Ontario, 1985. Alachlor monitoring of Ontario drinking water: May-Nov. 1985.
- Environnement Québec, 1987. Evaluation des conséquences de l'utilisation de l'aldicarbe, campagne 1986. Rapport no. 1330, mai 1987.
- Evans et Myers, 1990. *J. Soil and Water Conservation*, 45: 242-245.
- Freeze, 1978. Mathematical models of hillslope hydrology. In: Kirkby, (ed.), *Hillslope hydrology*, John Wiley and Sons, pp. 177-225.
- Gauthier, Dupuis, Banton et Villeneuve, 1993. *Sciences et Techniques de l'Eau*, 26(4): 273-282.
- Gregory et Walling, 1973. *Drainage Basin Form and Processes: A geomorphological approach*. John Wiley & Sons, New York, 458 p.
- Halliday et Wolfe, 1991. *Water Resour. Bull.* 27: 237-245.
- Johnsson, Bergström, Jansson et Paustian, 1987. *Agricultural Ecosystems and Environment*, vol. 18, pp. 333-356.
- Julien et Simons, 1985. *Transactions of ASEA*, 28: 755-762.

- Khakural et Robert, 1993. *J. Environ. Qual.*, 22: 839-845.
- Knissel (ed.), 1980. CREAMS. Conservation Research report 26. US Dept. Agric. Washington, DC.
- Marsalek, 1989. *Proceedings of the Baltimore Symposium, IAHS*, no 184, pp. 201-209.
- Mathier, 1991. Variations spatiales et temporelles des paramètres d'une équation de transport des sédiments par le ruissellement de surface: du versant expérimental au champ agricole. Thèse de doctorat, Université de Montréal.
- Mathier et Roy, 1992. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5: 1-21.
- Mitasova et al., 1995, *Int. J. GIS*, 9(4): 433-446.
- Moore et Burch, 1986. *Transactions of the ASAE*, 19: 1624-1630.
- Morgan, 1979. In: *Topic in Applied Geography*, Donald et Dawson (ed.), Longman Inc., New York, 113 p.
- Onstad, 1984. In: *Erosion and Sediment Yield: Some Methods of Measurement and Modelling*, Hadley et Walling (ed.), Geo Books, England, pp. 71-89.
- Petach, Wagenet et DeGloria, 1991. *Geoderma*, 48: 245-269.
- Poiani et Bedford, 1995. *J. Soil and Water Conservation*, 613-619.
- Rao, Asif et Ali, 1992. *Reading in Remote Sensing Appl.*, 195-201.
- Rifai, Hendricks, Kilborn et Bedient, 1993. *Ground Water*, 31(3): 480-488.
- Rohdenburg, Diekkruger et Bork, 1986. *Catena*, 13: 119-137.
- Stephenson et Freeze, 1974. *Water Resour. Res.*, 10: 284-294.
- Styczen et Storm, 1993. *Fertilizer Research*, 36: 1-6.
- Varshney, Tim et Anderson, 1993. *Ground Water*. 31(3): 356-362.
- Vieux, 1991. *Hydrological Processes*. 5: 101-113.
- Villeneuve, Banton, Lafrance, Blanchette et Deschenes, 1987. VULPEST. Université du Québec, INRS-Eau. Rapport scientifique n 234.
- Wagenet et Hutson, 1989. LEACHM. Continuum vol. 2, version 2. Water Res. Inst. Cornell University Ithaca, NY.
- Wencai et Deliao, 1993. *Int. Symp. Operat. Remote Sensing*. The Netherlands. pp. 195-201.

Williams, 1985. In Soil Erosion and Conservation, El Swaify, Moldenhauer et Andrew (eds), Soil Conservation Society of America, Ankeny, Iowa, pp. 272-284.

Williams, Jones et Dyke, 1984. *Transactions of the ASAE*, 27: 129-144.

Wylie, Shaffer, Brodahl, Dubois et Wagner, 1994. *J. Soil and Water Conservation*, 49: 288-293.

Young, Onstad, Bosch et Anderson, 1987. AgNPS: A Watershed Analysis Tool, USDA-ARS, Conservation Research Report 35.

# Mise au point d'un outil d'aide à la gestion de la pollution par les produits phytosanitaires : exemple du modèle POLA

*An assistance-tool for the management of pollution by pesticides: example of the POLA model*

**Adilson Pinheiro, Roland Koreta et Bernard Caussade**

*INPT - ENSEEIHT - Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse  
UMR CNRS-INPT-UPS 5502*

Avenue du Professeur Camille Soula - 31400 - Toulouse - France

Tél. 61 28 58 02 - Fax 61 28 58 99 - email: caussade@imft.fr

**Jean François Dubernet**

*CEMAGREF - Goupement de Bordeaux*

50, Avenue du Verdun - 33 611 - Gazinet Cedex

Tél. 57 89 08 51 - Fax 57 89 08 01 - email: jean-francois.dubernet@cemagref.fr

**Résumé** - Nous présentons dans ce travail un outil d'aide à la gestion de la pollution diffuse agricole, appelé POLA. C'est un modèle de simulation de la production et du transfert de polluants à l'échelle du bassin versant et, en particulier, des produits phytosanitaires. Il est organisé sur la base d'un modèle hydrologique conceptuel distribué, auquel sont couplés les sous-modèles de l'érosion des sols et de transfert de pesticides. La validation du modèle est faite sur des bassins versants agricoles, de caractéristiques différentes, situés dans le sud-ouest de la France et elle concerne les herbicides atrazine et simazine. Le modèle fournit l'évolution des concentrations et/ou des flux journaliers en différents points du bassin ainsi que les bilans annuels et les distributions spatio-temporelles des produits dans le sol.

**Mots clés** : *Pollution diffuse, pesticides, modèle, bassin versant*

**Abstract** - *The pesticide has been identified as an important contributor of nonpoint source pollution of surface water system. In this work we present a distributed conceptual model for the simulation of the production and the transfer of pesticide at the watershed level. The model, called POLA, is based on coupling a hydrologic model to soil erosion and pesticide sub-models. The model was applied to watersheds with different characteristics, located in the south-west of France. The model gives the evolution of the concentration and/or flow at different points on a watershed, the annual balance and the space-time distribution of products in the soil.*

**Key words** : *Pollution, agricultural, pesticide, model, watershed*

## **Introduction**

L'impact néfaste de la pollution d'origine agricole sur la qualité des eaux n'est plus à démontrer. C'est une réalité qu'il faut aujourd'hui tenter de comprendre, en vue de mieux la maîtriser. Le travail que nous présentons porte sur les produits phytosanitaires de type herbicide, l'objectif étant de proposer un modèle visant à aider à une meilleure gestion des ressources en eau à l'échelle du bassin versant à dominante agricole.

A l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, la question est abordée à différentes échelles spatiales: 1) de l'échelle du lysimètre de laboratoire à l'échelle de la parcelle aménagée et 2) de l'échelle de la parcelle aménagée à l'échelle du bassin versant de plus ou moins grande superficie.

La première étude, menée par Koreta (1996), s'intéresse, en vue de leur modélisation fine, aux processus bio-physicochimiques liés à la migration des molécules pesticides dans le sol. La deuxième a fait l'objet des travaux de Pinheiro (1995) et concerne la modélisation de la production et du transfert de la pollution diffuse à l'échelle du bassin versant. Ces travaux ont abouti à la mise au point du modèle d'aide à la gestion de la pollution diffuse agricole, appelé POLA. Il est organisé sur la base d'un modèle hydrologique conceptuel distribué, auquel sont couplés les sous-modèles de production et de transfert d'éléments polluants: érosion des sols, pesticides, nitrates et phosphore. Les résultats présentés ici portent sur le devenir des molécules s-triaziniques atrazine et simazine couramment utilisées en culture céréalière et notamment dans le sud-ouest de la France.

## **Structure du modèle**

Le modèle POLA est composé de trois modules: le premier module concerne la simulation du cycle de l'eau dans le bassin versant. Ce module est basé sur le modèle hydrologique conceptuel distribué CEQUEAU (Morin et Paquet, 1995). Le deuxième module calcule la production des sédiments issus de l'érosion des particules de sol. Enfin, le troisième module porte sur les processus des transformations biochimiques et du transfert des substances chimiques concernées sous forme dissoute et/ou particulaire.

Au plan conceptuel, l'organisation du modèle est hiérarchique; ainsi, le modèle hydrologique génère les variables de forçage pour le modèle d'érosion et ces deux modules génèrent de façon simultanée les variables de forçage pour le module chimie: nitrates, phosphore et produits phytosanitaires.

Du point de vue hydrologique, le bassin versant est découpé en carreaux entiers et partiels (figure 1.a). Ce découpage est imposé par le modèle hydrologique. La prise en compte des pratiques agricoles est faite par la discrétisation du carreau partiel en fonction des différentes cultures présentes, ce qui permet de tenir compte de l'activité agricole de type polyculture (figure 1.b).

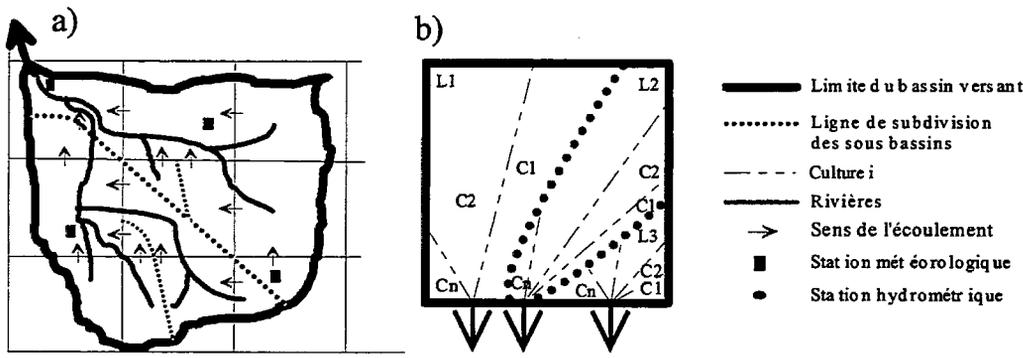


Figure 1 : Découpage du bassin versant en carreaux entiers et carreaux partiels (1.a) et sous-découpage en types de cultures (1.b).

En ce qui concerne le profil du sol, il est représenté par trois couches: la couche de surface, la couche racinaire et la couche de la nappe. Le modèle assure la liaison des flux générés par le modèle hydrologique et par le modèle d'érosion avec le modèle de transfert des molécules concernées comme il est présenté sur la figure 2.

Dans le carreau partiel, on considère que le comportement hydrologique pour chaque culture est similaire à celui du carreau entier. Ce carreau partiel est partagé en  $n_c$  (nombre de cultures) segments parallèles dont les surfaces sont proportionnelles aux types de cultures. De plus, on considère que le carreau partiel est bien drainé et que les eaux ne se mélangent qu'à l'exutoire du carreau partiel (Caussade et Prat, 1990). Dans ce cas, le flux de molécules est calculé, pour chaque type de culture indexé  $j$ , par la relation suivante:

$$\phi_j = \left( \sum_{i=1}^3 fr_i [c_i] Q_i + fre[s] \gamma Sed \right) \frac{S_j}{S_{cp}}$$

Le flux total relatif à chaque carreau partiel  $\phi_{cp}$  est obtenu par sommation de la relation précédente suivant le nombre de cultures:  $\phi_{cp} = \sum_{j=1}^{n_c} \phi_j$

où  $\phi_j$  est le flux journalier issu de la culture  $j$ ,  $\phi_{cp}$  est le flux journalier produit par le carreau partiel  $cp$ ,  $c$  est la concentration de molécules dans la phase liquide pour la couche de sol  $i$ ,  $s$  est la concentration de molécules dans la phase solide,  $Q_i$  est l'écoulement d'eau relatif à la couche  $i$ ,  $Sed$  est la production des sédiments à la surface du sol,  $\gamma$  est la densité du sol,  $S_j$  est la surface occupée par la culture  $j$ ,  $S_{cp}$  est la surface du carreau partiel  $cp$  et  $fr_i$  et  $fre$  sont des paramètres de l'équation de transport dont il faut assurer le calage.

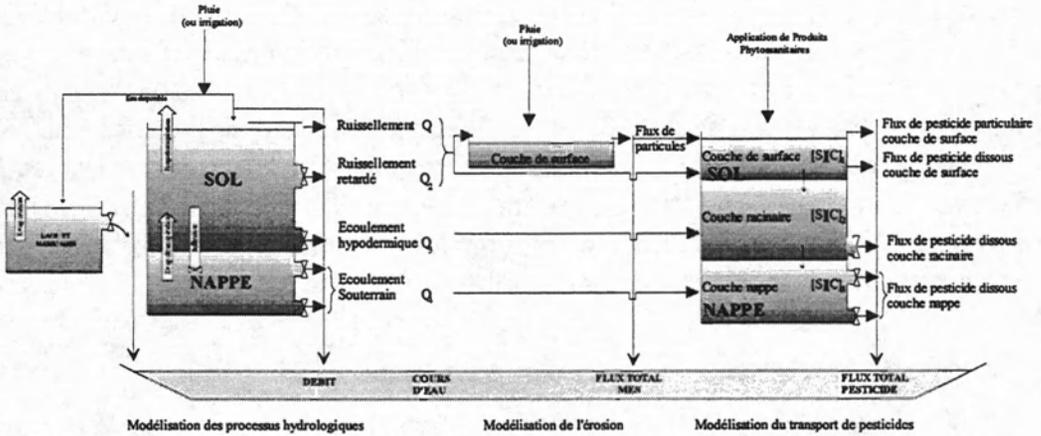


Figure 2 : Schématisation du modèle POLA: cas des produits phytosanitaires.

## Le modèle d'érosion

Le phénomène d'érosion hydrique des sols agricoles est la conséquence de deux mécanismes essentiels et simultanés. Il se produit, d'une part, par l'arrachement de particules du sol par l'énergie cinétique des gouttes de pluie et, d'autre part, par le rabotage de la surface du sol par le ruissellement, le cisaillement interfacial ainsi produit favorise le détachement des particules et leur transport. Les particules détachées par les gouttes de pluie sont disponibles pour être entraînées par le ruissellement. Tous ces sédiments sont entraînés vers le système hydrographique qui assure leur exportation vers l'aval.

Le modèle d'érosion représente donc ces mécanismes en prenant en compte les paramètres qui sont responsables de la production ou de l'atténuation du phénomène. Pour cela, on s'appuie sur une approche du type réservoirs fictifs proposée par Negev (1967), semblable à celle utilisée par les modèles hydrologiques conceptuels.

On considère que le sol est constitué de deux réservoirs: le sol lui-même qui est le siège des deux mécanismes d'érosion, et le réservoir de sédiments qui est alimenté uniquement avec les particules de sol arrachées par la pluie. Ainsi, le ruissellement peut, de façon indépendante, participer au transport des particules contenues dans les deux réservoirs.

A ces principes de base, on associe une série de relations traduisant la physique du phénomène. C'est ainsi que: 1) l'arrachement produit par les gouttes de pluie tient compte de la couverture végétale, qui évolue dans le temps et selon les différents types de culture; 2) le rabetage produit par le ruissellement est basé sur le concept de cisaillement critique que l'on relie à un débit critique; 3) le transport des sédiments stockés dans le réservoir de sédiments est fonction du débit de ruissellement et du potentiel de transportabilité de la surface du sol (les sédiments arrachés mais qui n'ont pas été transportés sont ré-incorporés à la surface du sol); 4) tous les sédiments issus des versants alimentent le réservoir de sédiments du réseau hydrographique, leur transport est contrôlé par la capacité de transport de l'écoulement fluvial.

## **Le modèle de transfert de pesticides**

Les principaux facteurs influençant les transferts des molécules pesticides dans le sol sont: la solubilité dans l'eau, la capacité d'adsorption sur les différents constituants du sol, la stabilité chimique de la molécule, les caractéristiques du milieu poreux comme le régime hydrodynamique, les caractéristiques physico-chimiques du sol, la perméabilité et la stabilité structurale du sol.

Ainsi, le modèle de transfert de pesticides, à l'échelle du bassin versant, est bâti en prenant en compte l'équation de transport des solutés dans le sol, les phénomènes d'adsorption-désorption et de dégradation des molécules pesticides. L'équation de conservation de masse permet de calculer la concentration dans la phase liquide par:

$$c_{t+1} = c_t e^{-\left(\frac{\phi \Delta t}{\xi}\right)}$$

avec

$$\phi = \Phi_e + \Phi_s$$

$$\xi = e_s (w + \gamma(1 - \eta)k_p)$$

où  $\Phi_e$  est le transfert de masse par l'eau,  $\Phi_s$  est le terme source ou puits produit

par les transformations biochimiques,  $k_p$  est le coefficient de partage entre la concentration de la phase liquide (c) et la phase solide (s) donné par une isotherme d'équilibre instantanée du type linéaire donnée par  $s = k_p c$ ,  $w$  est la teneur en eau,  $e_s$  est l'épaisseur de la couche du sol,  $\gamma$  est la densité du sol et  $\eta$  est la porosité du sol.

Les flux  $\Phi_e$  sont calculés pour:

- la couche de surface, par:

$$\Phi_e = fr_r Q_{ruis} + fr_i Q_{inf} + fr_e \gamma Sed$$

- la couche racinaire, par:

$$\Phi_e = -fr_i Q_{inf} + fr_h Q_{hyp} + fr_p Q_{per} + f_{ap} ETR$$

- la nappe, par:

$$\Phi_e = -fr_p Q_{per} + fr_n Q_{nap}$$

où  $Q$  est le débit d'écoulement de l'eau avec ruis pour ruissellement; inf pour infiltration; hyp pour hypodermique; per pour percolation et nap pour nappe, Sed est la production des sédiments à la surface du sol,  $f_{ap}$  est le coefficient d'absorption par les plantes, ETR est l'évapotranspiration réelle dans le réservoir sol et les  $fr$  sont des paramètres de l'équation de transport.

Le modèle tient compte de la formation des métabolites à partir de la transformation des molécules mères atrazine et simazine. La dégradation biotique de l'atrazine entraîne la formation de DEA et de DIA. La simazine se dégrade par la voie biotique seulement en dé-éthyl simazine (DES) qui est la même molécule que DIA. De l'autre coté, l'atrazine et la simazine se dégradent par hydrolyse chimique vers les dérivés hydroxylés. Il en est de même pour les dérivés de la dégradation biotique, DEA et DIA. Le schéma de transformation est le suivant:

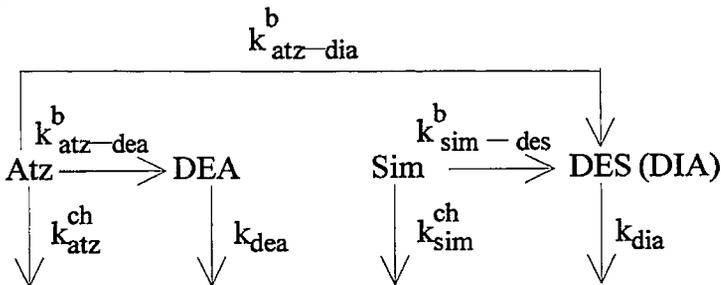


Figure 3 : Schématisation des transformations biochimiques

où  $k_{atz-dea}^b$ ;  $k_{atz-dia}^b$  sont les constantes de formation du DEA et du DIA à partir de l'atrazine,  $k_{sim-des}^b$  est la constante de formation du DES issu de la simazine,  $k_{dea}$ ;  $k_{dia}$  sont les constantes de dégradation totale du DEA et du DIA,  $k_{atz}^{ch}$ ;  $k_{sim}^{ch}$  sont les constantes de dégradation chimique de l'atrazine et de la simazine.

Les vitesses de transformations biochimiques sont décrites par des cinétiques du premier ordre; en tenant compte du schéma ci-dessus, les équations de conservation pour chaque molécule s'expriment par:

$$\frac{dC_{atz}}{dt} = -(k_{atz-dea}^b + k_{atz-dia}^b + k_{atz}^{ch})C_{atz}$$

$$\frac{dC_{sim}}{dt} = -(k_{sim-des}^b + k_{sim}^{ch})C_{sim}$$

$$\frac{dC_{dea}}{dt} = k_{atz-dea}^b C_{atz} - k_{dea} C_{dea}$$

$$\frac{dC_{dia}}{dt} = k_{atz-dia}^b C_{atz} + k_{sim-des}^b C_{sim} - k_{dia} C_{dia}$$

où les C sont les concentrations totales des molécules dans la matrice poreuse. Les constantes de formation des métabolites DEA et DIA sont données comme étant un pourcentage de la constante de dégradation totale des molécules mères. Ces équations donnent les termes sources ou puits induits par les transformations biochimiques.

## Applications et résultats

La validation du modèle a été faite sur des bassins versants agricoles, de caractéristiques différentes, comme la taille, la géomorphologie et les pratiques agricoles, situés dans le sud-ouest de la France. Ce sont le champ expérimental de Poucharramet (quatre parcelles drainées d'environ 1,1 ha chacune), les bassins représentatifs d'Auradé (328 ha) et du Ruiné (547 ha) et le bassin de la Charente (4140 km<sup>2</sup>, partie en amont d'Angoulême/Fleurac).

Les figures 4 à 6 présentent les résultats de simulation à l'échelle de temps journalière sur les parcelles drainées de Poucharramet et sur le bassin versant de la Charente. Il est à noter que la fréquence des mesures est faible. Toutefois, on observe que le modèle parvient à reproduire assez bien la tendance générale des valeurs observées. Les flux annuels sont bien simulés sur les deux points de mesure du bassin versant d'Auradé (résultats non montrés ici). La figure 7

présente les flux annuels d'atrazine observés et calculés sur le BVRE du Ruiné. Ces flux annuels sont égaux à +34% et -17% de ceux observés, respectivement pour les années 1992 et 1993.

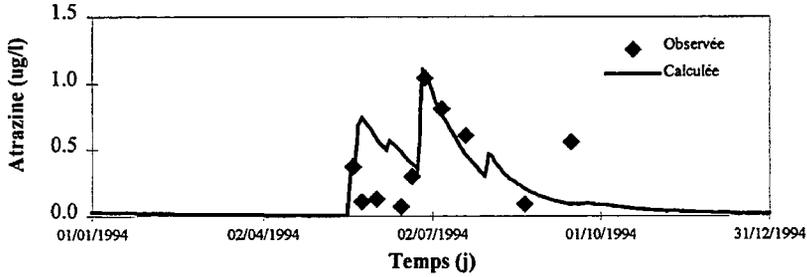


Figure 4 : Concentrations journalières d'atrazine au drain de la parcelle 2 du champ expérimental de Poucharramet.

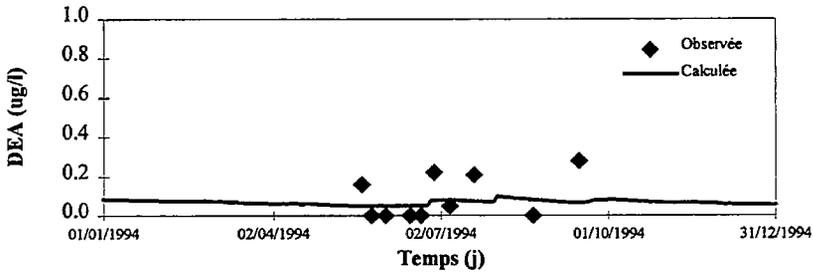


Figure 5 : Concentrations journalières de DEA au drain de la parcelle 2 du champ expérimental de Poucharramet.

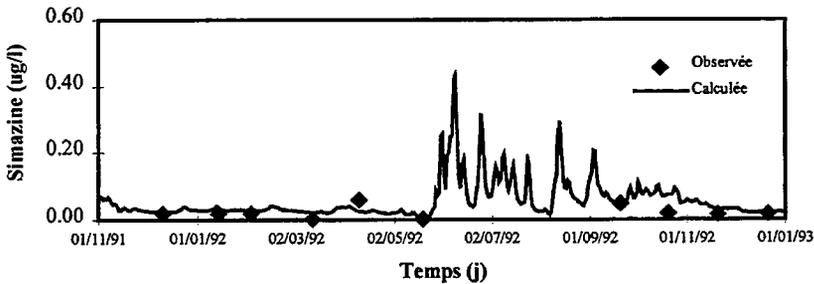


Figure 6 : Concentrations journalières de simazine sur le bassin de la Charente

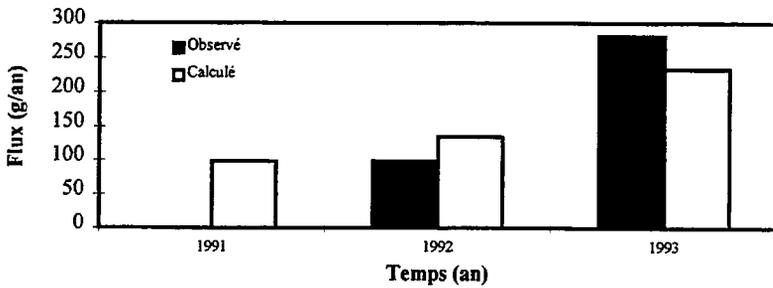


Figure 7 : Flux annuels d'atrazine sur le BVRE du Ruiné.

Ces résultats montrent que le modèle parvient à reproduire de façon très acceptable la tendance des valeurs observées. Ceci pourrait laisser supposer que le modèle serait "capable" de générer des séries chronologiques; mais, l'analyse des valeurs des paramètres met en évidence la difficulté de "transportabilité" du modèle d'un bassin à un autre, ou d'un sous-bassin à son bassin principal.

## Conclusions

Dans ce travail, nous avons présenté un outil d'aide à la gestion de la pollution par les produits phytosanitaires, appelé modèle POLA. L'application de ce modèle a été faite sur des bassins de caractéristiques différentes, comme la taille qui varie entre 4,6 ha et 4140 km<sup>2</sup>. A l'échelle de temps journalière, le modèle suit bien les tendances des valeurs mesurées et à l'échelle de temps annuelle, les flux sont bien simulés. A l'heure actuelle, le modèle n'est pas capable de répondre à tous les problèmes posés aux gestionnaires de la qualité de l'eau. Toutefois, il peut fournir des éléments de réponse à certains problèmes, comme la prévision de flux annuels et l'évaluation de scénarios de gestion.

## Remerciements

Nous remercions le Conseil Régional Midi-Pyrénées pour son soutien financier; l'Institut National de Recherche Scientifique de l'Université du Québec (INRS-Eau) pour l'autorisation d'utiliser le Modèle CEQUEAU; l'Agence de l'Eau Adour-Garonne pour certaines bases de données.

## Références bibliographiques

Caussade (B.) et Prat (M.), 1990 - Transport modelling in watersheds, *Ecological Modelling*, vol. 52, pp. 135-179.

Koreta (R.), 1996 - Sur le devenir des herbicides dans le sol. Cas de l'atrazine et de la simazine en sol de boubénes, de la colonne de sol à la parcelle drainée, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (soutenance prévue le 5 juillet 1996).

Morin (G.) et Paquet (P.), 1995 - Le modèle de simulation de quantité et de qualité CEQUEAU, guide de l'utilisateur, version 1.0 $\beta$  windows, INRS-Eau, rapport de recherche n. 435.

Negev (M. A.), 1967 - Sediment model on a digital computer, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California, Technical Report n. 76.

Pinheiro (A.), 1995 - Un outil d'aide à la gestion de la pollution agricole: le modèle POLA, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 344 p.

# ISMAP : Des outils pour la gestion des pollutions diffuses d'origine agricole

*ISMAP : Tools for the management of agricultural pollution*

**Marie-Astrid Tisseau, Thierry Vandeveld**

*Compagnie Générale des Eaux, Service Equipement, G.P.P.E*

32, place ronde, Quartier Valmy, 92982 PARIS LA DEFENSE CEDEX

Tel : 46.35.30.82 - Fax : 46.35.31.50

**Yves Nedelec**

*CEMAGREF, Groupement d'Antony*

Parc de Tourvoie, 92160 ANTONY

Tel : 40.96.60.00 - Fax : 40.96.61.99

**Résumé** - Le programme européen ISMAP a été élaboré afin de développer des outils et des méthodes permettant de mieux comprendre et gérer les pollutions agricoles diffuses. Les travaux de recherches, concernant les méthodes d'analyse et le traitement des eaux contaminées, l'étude des mécanismes de transfert, l'élaboration de démarches méthodologiques d'étude de la pollution et le développement d'un outil d'aide à la décision, ont déjà fourni des résultats prometteurs. Destinés aux producteurs d'eau potable, aux fabricants d'engrais et de phytosanitaires et aux acteurs du monde agricole, les produits et services proposés dans le cadre d'ISMAP seront adaptés pour des applications aux différentes échelles d'étude pour la gestion de la ressource.

**Mots-clés** : *Qualité des eaux - agriculture - pesticides - gestion des pollutions - bassin versant*

**Abstract** - *The european ISMAP programm has been launched in order to develop tools and methods for a better comprehension and management of agricultural pollution. Research, concerning the analysis methods, the contaminated water treatments, the studies of transport mechanisms, the definition of methodologies to manage the pollution and the development of a decision support system have led to interesting results. The services and tools proposed by ISMAP, usefull for the water producers, the pesticides and fertilizers manufacturers and the agricultural actors , will be adapted for applicactions at different scales of study for the management of the water resource.*

**Key words** : Water quality, agriculture, pesticides, catchment, pollution management.

## Introduction

Le problème des pollutions d'origine agricole est aujourd'hui une préoccupation générale qui touche aussi bien les distributeurs d'eau potable que les fabricants d'engrais et de produits phytosanitaires, les agriculteurs ou les services de l'Etat en charge du contrôle et de la protection des ressources en eau.

L'apparition de nouveaux textes et la mise à jour de la réglementation témoignent de l'actualité de ce sujet et du besoin de solutions opérationnelles répondant aux préoccupations des différents acteurs. Dans ce contexte, de multiples travaux ont été mis en place dont les résultats n'ont pas toujours mené à des décisions efficaces faute de concertation entre les acteurs impliqués.

Lancé en 1991, le programme ISMAP <sup>1</sup> essaye de répondre à ces besoins en rassemblant les connaissances et les expertises dispersées dans les différents domaines concernés. Partant d'une approche de la gestion des pollutions d'origine agricole, commune et acceptée par tous les partenaires, ce projet pluridisciplinaire vise à :

- développer de nouvelles techniques de détection afin de pouvoir mesurer les concentrations des produits phytosanitaires dans les eaux,
- optimiser les procédures de traitement pour mieux faire face aux différents cas de contamination agricole des ressources,
- développer un système d'information et d'aide à la décision pour la gestion des pollutions d'origine agricole. A l'appui de cette approche commune et des démarches mises en oeuvre sur des sites-tests, ce système, adapté aux différentes échelles spatiales, doit permettre le traitement des informations, la modélisation et la prévision des mécanismes de contamination.

Afin de répondre à ces objectifs, quatre axes de recherche (Mesure et analyse, Traitement des eaux, Sites Tests et Système d'Information et d'Aide à la Décision) ont été mis en place en phase 2, à la suite d'une phase de définition qui avait permis de dresser l'état des connaissances dans les différents domaines techniques liés aux pollutions agricoles.

---

<sup>1</sup> Le programme ISMAP réunit des partenaires industriels et scientifiques des domaines de la production d'eau potable (Compagnie Générale des Eaux - General Utilities Project, partenaire anglais), de la fabrication de produits phytosanitaires (Ciba-Geigy, Rhone-Poulenc) et de fertilisants (Grande Paroisse), de la recherche agronomique (CEMAGREF), hydrologique (Laboratoire d'Hydraulique de France), des techniques agricoles (Institut Technique des Céréales et des Fourrages) et du traitement de l'information (A.I.TEC, partenaire italien)

## **Des méthodes d'analyse multi-produits**

En phase de définition, une liste de 25 produits phytosanitaires a été établie comme base de travail pour les recherches en analyse et traitement. Quatre méthodes d'analyse ont été définies pour permettre de mesurer les produits sélectionnés. Ces méthodes multi-produits doivent être applicables en laboratoire de routine et présenter un seuil de détection compatible avec les limites de concentration définies par la directive "Eau Potable".

A ce jour, le développement de deux de ces méthodes est achevé et celles-ci sont utilisées depuis 6 mois pour suivre une vingtaine de produits (12 produits de la liste et des sous-produits) sur les grandes rivières de la région parisienne. Les autres méthodes, en cours de développement, seront disponibles d'ici la fin de l'année. Au total une quarantaine de produits phytosanitaires et dérivés pourra bientôt être suivie dans les ressources. Si ces méthodes répondent avant tout aux besoins de surveillance des cours d'eau, elles servent à la réalisation de tests de traitabilité sur les produits initialement sélectionnés et fournissent également les données indispensables à l'utilisation des outils de gestion et de prévision des pollutions.

## **Optimisation des filières de traitement**

Huit tests ont été mis au point pour estimer la traitabilité des eaux contaminées par les produits phytosanitaires. Ces tests correspondent aux étapes classiques des filières de traitement : coagulation-floculation, filtration sur sable, biodégradation, stripping, photolyse, adsorption sur charbon actif et ozonation (couplée ou non au peroxyde d'hydrogène). Grâce aux méthodes d'analyse actuellement disponibles, les tests pratiqués en France et en Angleterre ont permis de mettre en évidence d'une part la grande variabilité de l'élimination d'un polluant suivant la nature du traitement et d'autre part le lien entre l'élimination des produits et leurs caractéristiques physico-chimiques (Koch, 1993). Ces bilans d'efficacité des filières de traitement, déjà réalisés pour une vingtaine de produits phytosanitaires, permettent de disposer d'outils opérationnels d'assistance à la gestion des pollutions.

## **Réflexion méthodologique à l'appui d'études de terrain**

L'élaboration d'outils pour la maîtrise des pollutions agricoles s'appuie également sur des travaux menés sur le terrain. Sept sites ont été sélectionnés pour être le support d'études et d'applications du système ISMAP. Dans un premier temps, la problématique, les caractéristiques physiques et l'instrumentation ont été identifiées. Puis un protocole de mesures et une stratégie de modélisation ont été définis, compte tenu de l'échelle du site, des compartiments représentés et du problème posé.

Sur cinq de ces sites, une problématique spécifique est étudiée :

- sur la Jaillièrre (Loire-Atlantique) : étude du ruissellement et de ses conséquences sur la qualité de l'eau, à l'échelle de la parcelle (Gérard, 1993) ;
- sur la Côte St-André (Isère), développement d'un modèle de transfert des nitrates vers les eaux souterraines, à l'échelle de la parcelle également ;
- sur Auradé (Gers), test en collaboration avec des agriculteurs, de nouvelles pratiques culturales visant à réduire les pertes en nitrates vers les eaux de surface ;
- sur le Ruiné (Charente), étude du transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface, à l'échelle du petit bassin versant ;
- sur l'Ardières (Rhône), étude de l'impact de l'utilisation de produits phytosanitaires sur la qualité des eaux de surface, à l'échelle d'un petit bassin versant viticole (Chauvin, 1993 ; Demeillez, 1994).

Sur deux autres sites que sont le Gers et le Grand Morin en Seine-et-Marne (Fauchon et al., 1993), les travaux menés par la Compagnie Générale des Eaux visent à tester divers méthodes d'études de la pollution agricole.

Globalement, les problèmes étudiés sur les sites-tests peuvent être regroupés en quatre grandes approches :

1- la caractérisation de la contamination des ressources : l'étude de la contamination d'une ressource implique l'identification des polluants et de la variabilité saisonnière de leurs concentrations afin d'appréhender des mécanismes de transfert des produits,

2- la caractérisation de l'activité agricole et de l'occupation du sol (par télédétection, réalisation d'enquêtes) afin d'évaluer la pression de pollution et de fournir des éléments de réponse à la question du bilan entre les apports de substances sur les zones cultivées et les quantités exportées, (Compagnie Générale des Eaux, 1994)

3- la définition et la cartographie des zones vulnérables compte tenu de leurs caractéristiques intrinsèques et des zones potentiellement à risques vis-à-vis des transferts de produits phytosanitaires vers la ressource (Soyeux, 1992 ; Freissinet, 1993 ; Rechatin, 1994),

4- la modélisation des transferts suivant différentes démarches, conceptuelles et mécanistes et l'évaluation des limites d'utilisation des modèles (Rogier 1993 ; Laboratoire d'Hydraulique de France, 1992).

Ces travaux menés à différentes échelles fournissent progressivement des éléments méthodologiques pour aborder les différentes étapes de l'étude des pollutions agricoles, qu'il s'agisse du diagnostic de la contamination, de la prévision des concentrations pour la gestion de la ressource ou de l'évaluation de l'impact de nouvelles pratiques agricoles...

## **Système d'aide à l'étude et la gestion des pollutions**

Les travaux des partenaires concernent enfin la réalisation d'un système d'informations et d'aide à la décision qui assure un accès rapide et convivial aux bases de données, aux informations générales et aux modèles de prévision nécessaires à la gestion des pollutions d'origine agricole, à diverses échelles dans un bassin hydrologique. Dans un premier temps, une maquette de l'interface homme-machine du système a été réalisée afin de tester le concept de l'outil auprès des utilisateurs. Opérationnelle sur ordinateur de type PC, elle a été diffusée auprès des partenaires ISMAP et les critiques émises ont permis d'améliorer le document initial des spécifications de l'IDSS. Les spécifications techniques détaillées du système ont ensuite été rédigées et approuvées par les partenaires ISMAP et le développement du prototype est en cours. Ce système comporte trois modules :

- le module "gestion des données" qui stocke les informations propres au site étudié, qui peuvent être représentées sous forme de cartes, de séries chronologiques... Les principaux traitements de l'information offerts par ce module sont graphiques et statistiques (superposition de données géoréférencées, réalisation de cartes thématiques, calcul d'indices). Les outils classiques de manipulation des données (moyenne, variance, etc..) sont également disponibles. Par ailleurs, plusieurs outils logiciels du système ou connectés au système ont été sélectionnés : SGDBR, SIG, tableur, outils de représentation graphique.

- le module "connaissances" fournit des informations d'ordre général non liées au site d'application, telles que la réglementation, les caractéristiques des produits phytosanitaires et les mécanismes intervenant dans les transferts de polluants.

L'expérience des partenaires et les informations complémentaires tirées des études sur sites seront rapportées dans ce module sous forme de fiches thématiques (cycle de l'eau, cycle de l'azote, utilisation des modèles, aide à la compréhension) et méthodologiques, qui sont actuellement en cours de rédaction.

- le module "modèles" comprend les systèmes de modélisation retenus dans le cadre d'ISMAP. Trois opérations sont à distinguer pour leur exploitation : la construction et le réglage du modèle qui précèdent la simulation (prévisions, études de scénarios). L'intégration de ces modèles est possible grâce à la définition et l'utilisation d'interfaces standard d'échange de données et de paramètres des modèles.

La structure ouverte et modulaire du système IDSS permettra, au cours de phases ultérieures, d'intégrer de nouveaux modèles ou outils logiciels et d'envisager de nouveaux développements.

## **Conclusion**

Parmi les résultats acquis dans le cadre du programme ISMAP, dans les domaines de l'analyse et du traitement notamment, certains trouvent déjà des applications sur le terrain. Par ailleurs, les études sur sites soulignent l'importance des aspects méthodologiques dans l'étude de la pollution diffuse et la difficulté de formaliser des démarches "type" adaptées aux différentes échelles de bassin versant.

Pour les fabricants de produits agricoles, les producteurs d'eau et la profession agricole, ISMAP fournira des éléments de méthode et des outils utiles pour faire face aux besoins croissants induits par les contraintes environnementales et réglementaires.

## **Références bibliographiques**

Chauvin (J.P.), 1993 - Les données recueillies sur le bassin versant représentatif expérimental viticole de l'Ardières (Beaujolais), Diagnostic,

- proposition de méthodes de suivi et d'exploitation, Mémoire de Maîtrise, CEMAGREF de Lyon, Juin 1993.
- Compagnie Générale des Eaux, 1994 - Etude des pratiques agricoles sur le bassin versant du Grand Morin, Paris.
- Demeillez (M.), 1994 - Enquête sur l'utilisation des produits phytosanitaires dans un bassin versant viticole du Beaujolais, Rapport de stage, CEMAGREF de Lyon, Février 1994.
- Fauchon (N.), Ferry (A.), Appay (J-L.), 1993 - L'étude des pesticides en région parisienne: Le suivi expérimental du Grand Morin, *Water supply*, Vol 11, Amsterdam, pp. 39-58, 1993.
- Fauchon (N.), Galey (C.), Jaskulke (E.), Vandeveld (T.), 1993 - Le producteur d'eau potable face à la dégradation de la ressource par les pesticides: le cas des eaux de surface, XXIIIème Congrès du G.P.F.
- Freissinet (C.), 1993 - Estimation de la vulnérabilité de la ressource en eau à partir de l'utilisation conjuguée de modèles hydrologiques distribués et d'un SIG, Mémoire de fin d'études, LHF, Grenoble, Juin 1993.
- Gérard (J.P.), 1993 - Génèse et modélisation du ruissellement par parcelle drainée - Etude expérimentale et théorique sur le site de la Jaillière, Rapport de stage, CEMAGREF, Antony, Juin 1993.
- Koch (N.), 1993 - Elimination des pesticides le long de la filière de potabilisation, Mémoire de DEA, Anjou-Recherche, Maisons-Laffitte, Septembre 1993.
- Laboratoire d'Hydraulique de France, 1992 - Rapport SHE, Modélisation hydrologique du bassin versant du Grand Morin, Rapport d'Etude effectué pour la Compagnie Générale des Eaux, Octobre 1992.
- Rechatin (C.), 1994 - Méthodes de diagnostic et eaux souterraines - Application au bassin versant du Grand Morin, Rapport de stage, Compagnie Générale des Eaux, Paris, Septembre 94.
- Rogier (P.), 1993 - De la modélisation des produits phytosanitaires dans le Grand-Morin, Mémoire de DEA, Compagnie Générale des Eaux, Paris, Juin 1993.
- Soyeux E., (1992) - Méthodologie pour la spatialisation des risques de pollution des eaux de surface par l'atrazine à l'aide de la télédétection et d'un SIG, Mémoire de DEA, Compagnie Générale des Eaux, Paris, Septembre 1992.

# Coupling models and Geographic Information Systems for environmental risk evaluation

*Association modèles et Systèmes d'Informations Géographiques pour l'évaluation du risque environnemental*

**John Hollis & Colin Brown**

*Environmental Risk Assessment Unit, Soil Survey and Land Research Centre, Cranfield University*

School of Agriculture, Food and Environment, Silsoe, Beds. MK45 4DT, UK

Tel + 1525 863000 - Fax + 1525 863253

**Stephen Hallett**

*Computing and Information Systems, Soil Survey and Land Research Centre, Cranfield University*

School of Agriculture, Food and Environment, Silsoe, Beds. MK45 4DT, UK

Tel + 1525 863000 - Fax + 1525 863253

**Résumé** - Plusieurs types de modèles ont été développés pour prévoir le devenir des pesticides dans l'environnement. Au niveau du bassin hydrographique, la liaison des modèles à l'ensemble des bases de données spatiales qui décrivent les variables environnementales importantes est réalisée au mieux au sein d'un système d'informatique géographique (SIG). L'emploi de modèles pour l'évaluation des risques environnementaux est discuté, et plusieurs méthodes d'association bases de données, modèles, évaluations de risques et SIG sont décrites. En illustration, deux systèmes basés sur un SIG, développés au Royaume-Uni, sont présentés. Une des conclusions importantes est qu'à l'échelle du bassin hydrographique, les résultats de l'évaluation de risques basée sur les modèles dépendent à la fois de la sophistication de ces modèles et de la précision des données spatiales environnementales dont ils se servent.

**Mots clés** : *Modélisation, Systèmes d'Informations Géographiques, produits phytosanitaires, bassin versant, risque environnemental.*

**Abstract** - *Many types of models have been developed to predict the environmental fate of pesticides. However few have been developed specifically to work at the catchment level. At this scale, the requirement to link models with comprehensive spatial datasets describing important environmental variables is best achieved within the framework of a Geographic Information System. The use of models to evaluate environmental risks is discussed and some methods of linking databases, models, risk evaluations and GIS are described. Two GIS-based systems developed for evaluating the environmental risks to water resources from pesticide usage in the UK, are used as illustration. It is concluded that, at the catchment scale, the value of model-based risk evaluations depends both on the sophistication of the model used and the accuracy of the spatial environmental data it accesses.*

**Key words** : *Modelling, Geographic Information Systems, pesticide, catchment, environmental risk.*

## **Introduction**

The environmental risks associated with the use of pesticides depends on the complex interaction of a wide range of environmental, agricultural and chemical factors (Nicholls, 1988; Brown *et al* 1995). Because many of these factors vary spatially and/or temporally any realistic risk assessment needs to integrate seasonally dynamic factors relating to pesticide usage, land and crop management and weather, with intrinsic but spatially variable factors relating to soil, topography, surface hydrology and hydrogeology. The complexities and comprehensive data requirements of such an integrated approach to risk evaluation mean that it is best achieved using mathematical models linked to a Geographic Information System (GIS). This paper discusses how mathematical models of pesticide fate and behaviour can be used to evaluate environmental risks arising from pesticide usage. It describes the ways in which such models can be linked to GIS and illustrates two examples of such applications developed for use in the UK.

## **Models and risk evaluation**

Many types of models have been developed to simulate the environmental fate of pesticides (Wagenet and Rao, 1991). They range from simple 'screening' approaches, which produce relative assessments of environmental fate based on simplistic pesticide transformation and movement scenarios, through more complex 'management' models which use derived empirical or semi-empirical parameters to predict environmental fate resulting from different management or usage scenarios, to detailed mechanistic 'simulation' models which attempt to represent pesticide transformation and transport processes according to theoretically-based mathematical descriptions (Wagenet, 1986).

A complicating factor in the use of models is the scale at which they are applied. Most models, however simple or complex, work fundamentally at the point or field scale, assuming a single set of input parameters to describe the 'intrinsic' environmental characteristics that determine pesticide fate. When 'scaling up' to the catchment level, such models require a mechanism to integrate the spatial variation of those input variables within the catchment. Two basic approaches to this problem have been adopted. At the screening/management level, spatial variability is accounted for in a probabilistic way by taking into account the proportions or frequency distributions of each environmental input parameter within the catchment. Such models use a 'lumped' or 'contributing-area' approach to predicting fate, in

that they do not consider lateral linkages between different areas of the catchment.

Thus, the PC-based Ta-Da! system (Gustafson, 1995) uses simple screening models to produce 'first-step' evaluations of exposure for seven 'critical' Midwestern states in the USA. The system accounts for spatial variability of soil and hydrogeological properties in a probabilistic way by taking into account the frequency distributions of each environmental 'layer' within the area of interest and using long-term weather data to produce time series of concentrations. On the other hand, the catchment scale management models SWATCATCH (Hollis *et al.*, 1996) and PESTCAT (Fielding *et al.*, 1994) account for spatial variability by taking into account the proportions of different soils and crops within the area of interest and then using a 'weighted-average' approach to predicting concentrations at the catchment level.

For more mechanistic simulations however, the catchment is divided up into a number of discrete grids or polygons, within which the environmental characteristics that determine model input parameters are relatively homogeneous. The lateral linkages between each discrete grid or polygon are then described by mathematically defined transport and transformation processes. This approach is used in the catchment-scale models MIKE-SHE and SHETRAN-UK (Thorne, 1994) both developments of SHE, the Système Hydrologique European.

Table 1 gives an overview of a number of pesticide fate and behaviour models developed for use at the point/field and catchment scales.

**Table 1.** Types of Models

<b>Model Type</b>	<b>Point /Field scale</b>	<b>Catchment scale</b>
Screening	BAM (Jury <i>et al.</i> , 1983) SWAT (Brown & Hollis, 1996) AQAT (Hollis 1991)	Ta-Da! (Gustafson, 1995)
Management	PRZM-2 (Mullins <i>et al.</i> , 1989) GLEAMS (Leonard <i>et al.</i> , 1987) EXAMS (Burns 1982)	SWATCATCH (Hollis <i>et al.</i> , 1996) PESTCAT (Fielding <i>et al.</i> , 1994)
Simulation	LEACHM (Hutson & Wagenet, 1992) PESTLA (Boesten, 1993) MACRO (Jarvis, 1994) TOXSWA (Adriaanse, 1996)	MIKE - SHE SHETRAN-UK (Thorne, 1995)

All the models and approaches described above produce output data as a single value or time-series of concentrations in an environmental compartment. Such predictions form the 'exposure' component of an environmental risk evaluation. The other factor to be taken into consideration is the 'environmental standard' for specific pesticide compounds. Such environmental standards may vary according to their use and location. Thus predicted concentrations in raw water at abstraction points may be compared with the EC quality standard for drinking water of 0.1 mg per litre (EC, 1980) in order to evaluate the risk of exceeding that threshold. Alternatively, environmental risk evaluations for local surface water habitats, are likely to be based on comparisons of predicted concentrations in streams, ditches or ponds adjacent to pesticide usage areas, with ecotoxicological standards derived from measured 'No Observable Effect Levels' on indicator species.

Comparisons of model Predicted Environmental Concentrations (PEC) with environmental quality standards are often made directly, using a single PEC representing the short-term maximum or 'acute' concentration or the long-term average or 'chronic' value. In such cases, the environmental standard is often multiplied by a *safety factor* to compensate for uncertainties in both predictions and quality / toxicological data. Thus:

$$\text{Risk} = \frac{\text{Chronic or Acute exposure value}}{\text{EQ Standard} \times \text{safety factor}}$$

Alternatively, time series of concentrations can be looked at stochastically to calculate the frequency of exceeding an environmental quality standard, using long-term weather data to account for seasonal variability.

## **Coupling models with Geographic Information Systems**

At the catchment scale, the requirement to link models with comprehensive spatial datasets describing the variability of model input parameters across one or more catchments is best achieved within the framework of a GIS. The data requirements for such a system depend on the type of models to be used. Ideally, risk assessments should be based on a range of models of different levels of sophistication depending on the scale and source of the potential pollutant (Hollis & Brown, 1993). To cater for this a flexible approach is needed. The basic datasets available should be adequate to derive data input requirements for the most sophisticated of the models to be used. Spatial information detailing the variation in climate/weather, topography, land use and cropping, pesticide usage, soil and hydrogeological characteristics,

including presence of and depth to groundwater, is all required. However, not all the models need the same level of detail and so a mechanism is required for deriving the appropriate input data for each model in the system. Similarly, each model will produce different types of output data which will also require a mechanism for translating into graphical information for the GIS. There are two basic ways of dealing with this linkage between environmental datasets, models and the GIS.

Most models, particularly the more sophisticated ones, are written in languages not compatible with those used in GIS. Because of this and the need to access large datasets which may occupy too much space within the GIS, most systems use specially written software to link datasets stored in a relational database system, with models and the GIS. The software acts as an interface (the Graphical User Interface or GUI), which enables the user to access the appropriate data in the appropriate format for a specified model, run the model and convert the output datafiles into appropriate graphical formats for displaying in the GIS (see Fig. 1). This technique is used in the *POPPIE* system described below.

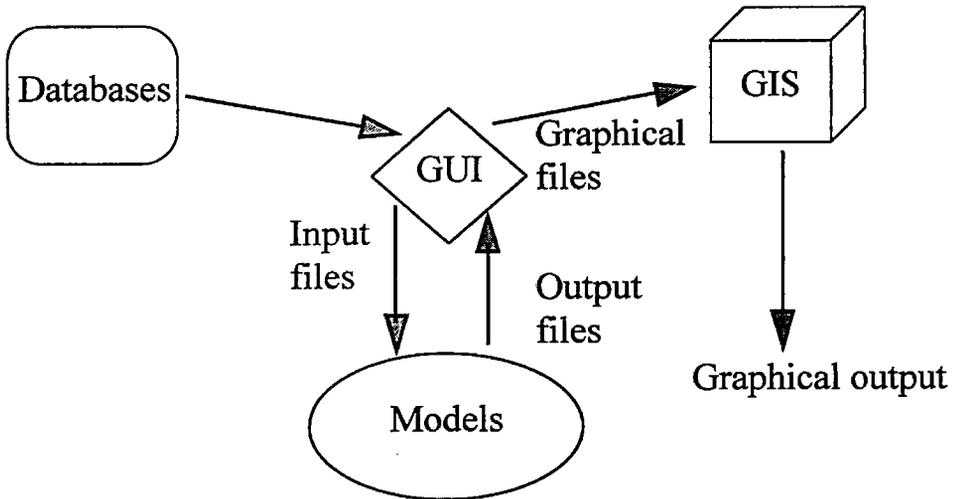


Fig. 1 Coupling databases, models and GIS using a GUI

However, where the GIS uses a particularly powerful programming language and where models are relatively simple and easily translated into such a language, it is possible to link databases and models within the GIS itself. This possibility is also made easier using an ‘object-oriented data model’ approach

to GIS (Hallett *et al*, 1996). Such a technique is used in the *CatchIS* system, also described below.

## **Case studies in the UK**

### ***CatchIS***

This was developed for Severn Trent Water Ltd, primarily as a decision support system for monitoring and managing pollutants within the company's water resources. It is a stand-alone software application written using the APIC Spatial Application Development Environment from APIC SA, a company jointly owned by Lyonnaise des Eaux and Matra Cap. The system, now in version 3.1, is designed to operate on an IBM POWER RS/6000 AIX platform because of the user requirements, but the APIC GIS will operate over a wide range of other UNIX platforms and so *CatchIS* could be migrated to other types of hardware.

*CatchIS* contains a number of different data forms. Spatial data details the variability of environmental characteristics, resource areas and administrative districts within the administrative region of the Severn Trent Water company. Non-spatial data comprises tables of soil and pesticide properties together with resource and quality data for abstraction points. Finally, topographic base sets provide both active and background data on communication networks and settlements. The complete system application, including the modelling and menu software functions is approximately 2Gb in size, of which about 500 Mb comprises spatial data

The use of *CatchIS* to evaluate risk to water resources from pesticide usage has been described by Hollis *et al* (1995). The system is manipulated through a hierarchical series of user menus (Fig. 2).

The user will first select an 'Area' of interest such as a surface water or groundwater abstraction catchment. Having made the selection, a 'Models' menu allows the user to run the appropriate risk assessment models for that area and map the results. A 'Map Features' menu allows a background of topographic features to be added to the maps, whereas 'Data' and 'Options' menus enable the user to interrogate the databases at any point, add or delete items from the interactive tabular datasets, and edit map titles and specify plot areas.

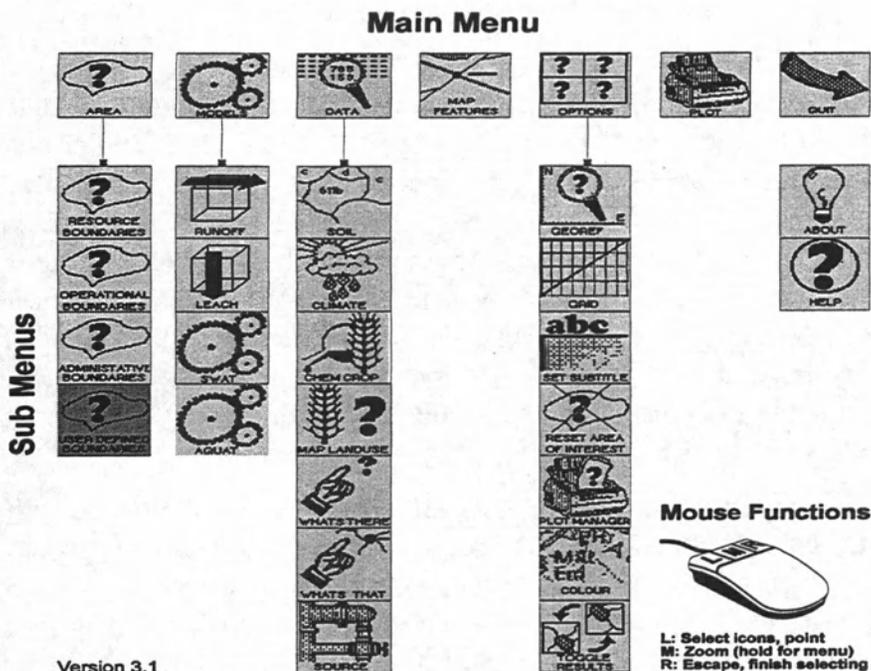


Fig. 2 CatchIS menu hierarchy

The Data menu also enables the user to produce maps of each environmental data layer accessed by the models. In this way it is possible to examine some of the factors contributing to a particular spatial risk assessment. All maps produced by the system can be converted to between A4 and A0 sized plots via a 'Plot' menu.

The models embedded in CatchIS are the screening models SWAT and AQAT (Brown & Hollis, 1996; Hollis, 1991). They are based on the attenuation factor concept developed by Rao *et al* (1985) and also utilise the direct, empirically-derived link between soil types and stream flow, established during the Hydrology of Soil Types (HOST) project (Boorman *et al*, 1995). SWAT predicts short term 'acute' exposure for surface waters whereas AQAT predicts long term 'chronic' exposure for groundwaters. Both models calculate concentrations based on 'worst-case' pesticide properties represented by the longest half-life and the smallest Koc value and the 'best-case' properties represented by the shortest half-life and largest Koc. To convert the calculated 'exposure' values to risk assessments both best-case and worst-case concentrations are compared to the EC quality standard for drinking water of 0.1 mg per litre.

## **POPPIE**

POPPIE is a system for predicting pesticide pollution in the environment and is being developed for the Environmental Agency, National Centre for Toxic and Persistent Substances (TAPS centre). Its objective is to predict the quality of ground and surface waters with respect to pesticides and to produce national-scale vulnerability assessments based on models. The complete system is scheduled for completion by the end of June 1996. POPPIE links databases, models and GIS using a custom-built GUI as described above (Fig. 1). Databases are held in an ORACLE database management system and an Intergraph GIS is used to display model results and other spatial data. The GUI and associated software is being developed by IT Southern Ltd.

The ORACLE DBMS holds national datasets for England and Wales relating to important environmental characteristics, pesticide usage and physico-chemical properties and water resources and quality. Using the GUI, the various databases can be accessed to provide graphical data for display in the GIS, or to produce appropriate input data files for modelling specific to a given pesticide or water resource. The GUI also converts model output into suitable graphic formats for display via the Intergraph GIS. Viewing, manipulation and updating of databases, selection of catchments, pesticides and models, running of models and viewing of results, including comparison with measured water quality data, will all be activated via user menus in the GUI.

Initially, the models used in POPPIE are SWATCATCH (Hollis *et al*, 1996), PESTCAT (Fielding *et al*, 1994) and PESTAS. All these models produce a weekly time series of pesticide concentrations based on weekly pesticide loadings. These loadings are calculated from monthly census data gathered at regional level and are interpolated to 2 km grids using information on land use, cropping and soil distribution. Monthly loadings are then converted to weekly values by simple routines incorporated into the models. No method of environmental risk assessment for POPPIE has been finalised, but it is likely that risk will be evaluated on a flexible basis depending on whether the predictions are for a drinking water abstraction point or an environmental habitat. Because the models produce a time series of predicted environmental concentrations, assessments can be made either stochastically, or using acute and chronic values.

## Conclusions

The power of modern computing technology to link GIS, models and comprehensive datasets detailing the spatial variability of environmental parameters means that a flexible approach to environmental risk evaluation of pesticide usage is now possible. By using different types of model with different approaches and levels of sophistication it is now possible, even at the catchment scale, to adopt a stepped approach. Worst-case screening models can be used at an early stage to eliminate compounds of no concern. In other cases, more detailed models can be used to examine whether seasonally dynamic patterns of pesticide usage, crop management and weather, interact with spatially variable environmental characteristics to mitigate risk. However, it should always be remembered that the limitations of any risk evaluations based on such approaches still depend largely on the sophistication of the models used and on the spatial accuracy of the environmental data used to derive model input parameters.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of Severn Trent Water Ltd. and the Environmental Agency TAPS Centre for their support and collaboration in the development of *CatchIS* and POPPIE respectively.

## References

- Adriaanse (P.), 1996 Fate of pesticides in field ditches: The TOXSWA simulation model. SC-DLO Report 90, DLO Winand Staring Centre, 6700 AC Wageningen, Netherlands. 203 pp.
- Boesten (J.), 1993 Users manual for Version 2.3 of PESTLA. Interne Medeling 275. DLO Winand Staring Centre, 6700 AC Wageningen, Netherlands. 39 pp.
- Boorman (D.), Hollis (J.) and Lilly (A.), 1995 Hydrology of Soil Types: a hydrologically-based classification of the soil in the UK. Institute of Hydrology Report No. 126, Wallingford, UK 137 pp.
- Brown (C.), Carter (A.) and Hollis (J.), 1995 . Soils and Pesticide Mobility. In: *Environmental Behaviour of Agrochemicals*. (Eds. T.R. Roberts & P.C. Kearney). John Wiley & Sons Ltd., London, UK. pp. 131-184

- Brown (C.) and Hollis (J.), 1996 SWAT - A semi-empirical model to predict concentrations of pesticides entering surface waters from agricultural land. *Pestic. Sci.* **47**, pp. 000-000.
- Burns (L.), 1982 Exposure Analysis Modelling System (EXAMS): User manual and system documentation. Report No. EPA-600/3-82-023. US Department of Commerce National technical information Service, Springfield, Virginia 22161 USA. 456 pp.
- EC, 1980 Directive relating to the quality of water intended for human consumption (80/778/EC). *Official journal of the European Communities*, **23** L229/11, pp. 11-29
- Fielding (M.), Oakes (D.), Cable (C. ), Moore (K.) and Wedderpohl (J.), 1994 Monitoring and modelling pesticide occurrences in a rural source of drinking water. In: Proceedings 1994 Brighton Crop Protection Conference - *Pests and Diseases*, pp. 1295 - 1300.
- Estes (T.), Gustafson (D.), Olefirowicz (K.) and Smith (B.), 1994 Ta Da!: A new geographically-based probabilistic exposure modelling system for crop chemicals in the environment. Proceedings of the ASAE Conference, Atlanta Georgia, Dec 15 1994.
- Hallett (S.), Jones (R.) and Keay (C.), 1996 Environmental information systems developments for planning sustainable land use. *Int. J. Geographical Information Systems*, **10**, No. 1, pp. 47-64.
- Hollis (J.), 1991 Mapping the vulnerability of aquifers and surface waters to pesticide contamination at the regional/national scale. In: *Pesticides in soil and water: Current perspectives*: A. Walker (ed.), BCPC Monograph No. **47**, pp. 165-174.
- Hollis (J.) and Brown (C.), 1993 An integrated approach to aquifer vulnerability mapping. In: Proceedings of the IX Symposium of Pesticide Chemistry : *Mobility and degradation of Xenobiotics*. pp. 633-644.
- Hollis (J.), Keay (C.), Hallett (S.) and Gibbons (J.), 1995 Using CatchIS to assess the risk to water resources from diffusely applied pesticides. In: *Pesticide movement to water*. BCPC Monograph No. **62**, pp. 345-350.
- Hollis (J.), Brown (C.) and Thanigasalam (P.), 1996 SWATCATCH: a catchment-scale model for predicting weekly river flows and pesticide concentrations. Report to Environmental Agency TAPS Centre, *in press*.

Hutson (J.) and Wagenet (J.), 1992 Leaching Estimation And Chemistry Model, Version 3. Department of Soil, Crop and Atmospheric Sciences, *Research series* No. 92-3. Cornell University, New York.

Jarvis (N.), 1994 The MACRO model (Version 3.1). Technical description and sample simulations. *Reports and Dissertations* 19, Department of Soil Science, Swedish University of Agricultural Science, Uppsala, Sweden. 51pp.

Jury (W.), Spencer (W.) and Farmer (W.), 1983 Behaviour Assessment Model for trace organics in soil: I. Model description. *J. Environ. Qual.* 12, pp 558-564

Leonard (R.), Knisel (W.) and Still (D.), 1987 GLEAMS: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems. *Trans. ASAE* 30, pp. 1403-18.

Mullins (J.), Carsel (R.), Scarborough (J.) and Ivery (I.), 1992 PRZM-2, a model for predicting pesticide fate in the crop and root unsaturated soil zones: Users manual for release 2.0. US Environmental protection Agency, Athens, GA 30605-2720.

Nicholls, P., 1988 Factors affecting the entry of pesticides into soil water. *Pesticide Science*, 22, pp. 123-137.

Rao (P.), Hornsby (G.), and Jessup (R.), 1985 Indices for ranking the potential of pesticide contamination of groundwater. *Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings*, 44, pp. 1-8.

Thorne (M.), Editor. 1995 Nirex Biosphere Research: Report on current status in 1994 United Kingdom Nirex Ltd. Report No. S/95/003, 96 pp.

Wagenet (J.), 1986 Principles of modelling pesticide movement in the unsaturated zone. In: *Evaluation of pesticides in groundwater*. (ed. W.Y. Garner *et al*). ACS Symp. Ser. 315. Am. Chem. Soc., Washington DC. pp. 330-341.

Wagenet (J.) and Rao (P.), 1991 Modelling pesticide fate in soils. In: *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modelling* (ed. H.H. Cheng). Soil Sci. Soc. Am. Book Series No. 2, Madison, Wisconsin, pp. 351-399.

# Outils possibles pour l'évaluation et la maîtrise des risques - Approche agronomique : relation itinéraires culturaux et qualité de l'eau

## *Crop management sequence and water quality*

**Laurence Heydel<sup>1,2</sup>, Michel Schiavon<sup>1</sup>, Marc Benoît<sup>2</sup>, Jean-Marie Portal<sup>3</sup>, Marc Babut<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *E.N.S.A.I.A.*, 2 avenue de la Forêt de Haye, B.P. 172, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy

Tél. 83 59 58 45 - Fax 83 59 59 16

<sup>2</sup> *I.N.R.A. Station S.A.D.*, Domaine du Joly, B.P.35, 88501 Mirecourt cedex

Tél. 29 37 02 43 - Fax 29 37 12 90

<sup>3</sup> *C.N.R.S.- C.P.B.*, B.P.5, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy

Tél. 83 51 08 60

<sup>4</sup> *Agence de l'eau Rhin-Meuse*, B.P. 19, 57160 Moulins-lès-Metz

Tél. 87 34 47 00 - Fax 87 60 49 85

**Résumé** - Afin de relier itinéraires culturaux et qualité de l'eau, les auteurs comparent à l'échelle de 3 bassins d'alimentation agricoles lorrains (3 x 100ha), les entrées et les sorties de pesticides. Pour cela, des enquêtes réalisées auprès des agriculteurs exploitant ces bassins permettent d'évaluer les quantités de produits phytosanitaires apportées depuis 1970. Par ailleurs, un suivi des teneurs en s-triazines des eaux de 5 sources montre que les quantités annuelles exportées correspondent à moins de 1% des apports réalisés cette même année. Au-delà de ce constat, plusieurs hypothèses sont émises quant au devenir de l'atrazine appliquée et des pistes méthodologiques sont proposées, puis, quelques voies de réflexion sont tracées pour l'élaboration de politique de gestion de la qualité de l'eau.

**Mots-clé** : *bassin d'alimentation, atrazine, pratiques agricoles, qualité de l'eau de captage*

**Abstract** - *With the objective to link the use of agrochemicals in agriculture and the quality of groundwater, we compare on 3 watersheds (100ha) agrochemicals inputs and their residues in groundwater. Agrochemicals inputs starting in 1970 were evaluated by farm survey. Residues of atrazine were measured in 5 sources. Yearly, they represented less than 1% of yearly atrazine inputs. These results are briefly discussed, and difficulties for predicting pesticide water contamination are examined.*

**Key words** : *Catchment, atrazine, agricultural practices, groundwater quality.*

## **Introduction**

L'évolution des techniques agricoles et de la production de denrées depuis l'après guerre a eu de nombreuses répercussions sur la qualité des eaux de surface et souterraines. Ces dernières années, la mise en évidence de l'origine agricole d'une partie des pollutions par les nitrates, les phosphates, et les résidus de produits phytosanitaires a incité la recherche de pratiques agricoles moins polluantes.

L'ensemble des polluants retrouvés dans les eaux d'une source proviennent d'applications effectuées sur son bassin d'alimentation. Afin de relier les pratiques culturales phytosanitaires avec la teneur en résidus de produits phytosanitaires dans les eaux de source, nous proposons de comparer l'ensemble des apports de produits phytosanitaires réalisés à l'échelle du bassin d'alimentation avec les résidus retrouvés dans les eaux de source. Pour cela, nous étudions le transfert des résidus de produits phytosanitaires sur les bassins d'alimentation des plateaux du "Haut Saintois" dont le substratum karstique laisse augurer une circulation rapide de l'eau et une possibilité d'observer dans des délais restreints les relations existant entre les pratiques phytosanitaires et la contamination des eaux par les résidus de produits phytosanitaires. De plus, ces bassins sont pédologiquement représentatifs des zones du Dogger dont la protection des ressources en eaux a été reconnue prioritaire dans le cadre du SDAGE Rhin-Meuse.

Ainsi, les principales motivations de cette communication sont d'une part, observer les relations qui pourraient exister entre les itinéraires culturels et la qualité de l'eau et d'autre part, proposer des outils d'évaluation et de maîtrise des risques liés à la contamination des eaux par les résidus de produits phytosanitaires. Pour cela la première partie sera axée sur la comparaison des entrées et des sorties de produits phytosanitaires à l'échelle du bassin d'alimentation. La deuxième partie s'intéressera au devenir des produits phytosanitaires après leur application avec la proposition d'outils méthodologiques. La dernière partie sera consacrée aux possibilités de modification des pratiques agricoles en vue de limiter la pollution des eaux.

## **Transfert de produits phytosanitaires à l'échelle du bassin d'alimentation**

La comparaison des entrées et sorties à l'échelle du bassin d'alimentation revient à considérer celui-ci comme une boîte noire sans chercher à suivre le

polluant au sein du bassin. Pour ce travail, les termes de sorties correspondent aux exportations vers les eaux souterraines. Les termes d'entrées incluent l'ensemble des apports de produits phytosanitaires réalisés sur les surfaces agricoles et non agricoles du bassin d'alimentation. Les plateaux du "Haut Saintois" étant à vocation exclusivement agricole et exempts d'habitations et de grandes voies de communication, l'estimation des entrées peut se faire uniquement sur les surfaces agricoles. Les premières utilisations de produits phytosanitaires remontent à l'après guerre. Une évaluation réelle des entrées nécessite donc un certain recul historique. Pour notre part, nous avons tenté de reconstituer l'historique des pratiques phytosanitaires à partir de 1970, date d'apparition de la culture du maïs dans la région étudiée. Ce choix a été motivé par l'observation quasi permanente de résidus de s-triazines dans les eaux de captage depuis 1994.

### **Estimation des apports de produits phytosanitaires**

L'estimation des quantités de produits phytosanitaires apportées sur un bassin d'alimentation se fait à partir de l'évaluation des surfaces occupées par chaque culture et des quantités de produits phytosanitaires apportées par culture. Pour chaque matière active employée, le produit de la dose utilisée par hectare par la surface occupée par la culture donne la quantité totale appliquée sur un bassin d'alimentation.

### ***Reconstitution de l'assolement***

La reconstitution de l'assolement est réalisée à l'aide du traitement de photographies aériennes, d'observations visuelles directes des couverts végétaux et de l'interprétation des données statistiques des Recensements Généraux Agricoles (RGA).

### ***Appréciation des doses de produits phytosanitaires appliquées sur chaque culture***

Les apports de produits phytosanitaires sont évalués à l'aide d'enquêtes semi-directives réalisées auprès de l'ensemble des agriculteurs exploitant au moins une parcelle des bassins d'alimentation étudiés. Chaque agriculteur indique les noms des produits commerciaux utilisés, les doses appliquées ainsi que les raisons de ses choix. Il procède ainsi pour chacune de ces parcelles. Les résultats obtenus sont confirmés par une enquête parallèle réalisée auprès des techniciens prescripteurs de produits phytosanitaires.

### ***Evolution de l'assolement et des traitements phytosanitaires***

La reconstitution de l'assolement met en évidence le développement de la culture du maïs qui, dès 1970 remplace progressivement les autres cultures

fourragères pour occuper plus de 25% des terres labourables dès 1988. Dans le même temps les céréales se maintiennent en permanence à un peu plus de 40% de la sole.

Les premiers traitements herbicides apparaissent avec l'utilisation de l'atrazine sur maïs. Elle est en moyenne utilisée à 2.5kg/ha jusqu'en 1988, avec des doses maximales d'application pouvant atteindre 5kg/ha. Après cette date, la dose moyenne de traitement à l'atrazine diminue pour atteindre, en 1993, la dose maximale autorisée de 1.5kg/ha. Cette diminution est accompagnée par l'apparition de traitements complémentaires à l'atrazine. Si, en 1988 aucune parcelle en maïs ne recevait d'autres matières actives destinées au désherbage, en 1992, 90% des parcelles recevaient un traitement complémentaire, essentiellement réalisé avec du pyridate.

En moins de 25 ans, environ 7 tonnes d'atrazine ont été appliquées sur les 700 hectares cultivés des plateaux du "Haut Saintois", soit 400g/ha/an. En ce qui concerne le pyridate, environ 500kg de matière active ont été apportés en 5 ans. Les autres matières actives utilisées sur maïs sont apportées en quantités négligeables par rapport à ces tonnages.

Sur la sole céréalière, 28 matières actives ont été employées de 1989 à 1993 dont 17 herbicides et 11 fongicides. Cette diversité s'explique par l'utilisation de produits commerciaux comprenant jusqu'à 4 matières actives. Le désherbage des céréales n'est pas systématique, mais la proportion de parcelles désherbées est en forte augmentation (15% en 1989 contre 86% en 1993). Le mécoprop est la molécule la plus employée à la fois en surface et en quantité (environ 450kg ont été utilisés de 1989 à 1993). Trois autres matières actives ont été apportées à plus de 100kg sur cette même période : le dichlorprop, le 2,4 MCPA et l'isoproturon. Les doses moyennes d'application sont variables car ces matières actives entrent à concentrations inégales dans la composition des produits commerciaux.

Etant donné les quantités d'atrazine, de pyridate et de mécoprop appliquées sur ces bassins d'alimentations, il semble envisageable de retrouver dans les eaux des résidus de ces matières actives à l'exception du pyridate. Car, d'après Nigitz *et al* (1992), le pyridate et son principe actif le CL9673 ne seraient pas susceptibles d'atteindre les eaux souterraines. Pour notre part, nous nous sommes limités à la recherche de l'atrazine et ses métabolites dans les eaux de captage.

### Evaluation des quantités exportées

Un prélèvement des eaux et une mesure de débit sont effectués toutes les deux semaines sur cinq sources des trois bassins d'alimentation des plateaux du "Haut Saintois". Les échantillons d'eau sont extraits sur cartouche Supelclean LC18 puis analysés par chromatographie en phase gazeuse. N'ayant que des données ponctuelles des concentrations et des débits, nous avons estimé les quantités de polluant exportées par pondération des quantités obtenues pour chaque quinzaine.

Les analyses réalisées depuis février 1994 laissent apparaître une contamination quasi permanente par l'atrazine et la dééthylatrazine. Au stade actuel de traitement des données, les fortes variations des teneurs mesurées ne peuvent pas être mises en relation avec les variations de débit, ni avec les cycles végétatifs ou les dates d'application de l'atrazine sur les cultures.

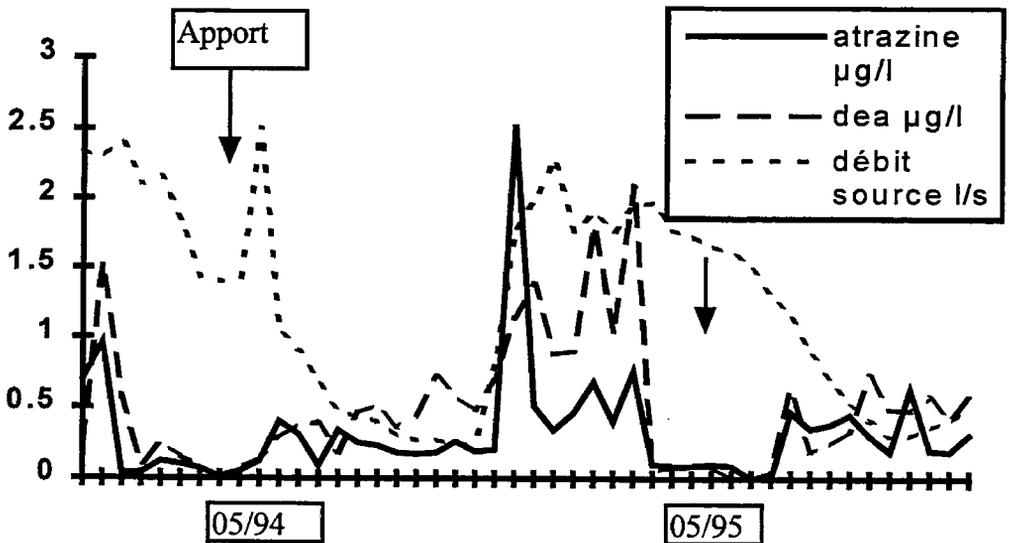


fig 1: Evolution des teneurs en atrazine, dééthylatrazine et du débit d'une des sources étudiées

Les quantités exportées en atrazine de mai 1994 à mai 1995 par les 5 sources sont 13g, 89g, 11g, 16g et 8g. Ces mêmes sources ont exportés 37g, 128g, 30g, 26g et 17g de dééthylatrazine. Comparées aux quantités d'atrazine apportées sur les trois bassins d'alimentation cette même année culturale, les quantités exportées ne représentent que : 0.1%, 0.3% et 0.26%, bien que les

concentrations soient fréquemment au dessus de la limite réglementaire française de 0.1µg/l.

## **Devenir des produits phytosanitaires après leur application**

Les quantités exportées annuellement à l'échelle des bassins d'alimentation des plateaux du "Haut Saintois" représentent moins de 1% des apports réalisés cette même année culturale. Un tel résultat amène à s'interroger sur le devenir des 99% de polluant restant, ainsi que sur l'âge réel des résidus retrouvés. En effet, si la description des mécanismes de dégradation, de stockage et de transfert peut expliquer cette faible proportion des quantités exportées, elle ne nous renseigne en aucun cas sur le temps de séjour des résidus dans le sol ou le milieu saturé. Dans le but de clarifier les relations qui existent entre les pratiques agricoles et la qualité de l'eau, il convient donc de savoir si les résidus observés une année donnée dans les eaux d'une source correspondent aux pratiques de l'année culturale, à celles des années antérieures ou bien aux deux. Seules des expérimentations réalisées à la fois en laboratoire et sur le terrain permettront de tirer quelques enseignements.

L'étude expérimentale consiste tout d'abord à mesurer sur le terrain ou en laboratoire l'ensemble des variables d'état capables de caractériser le système "bassin d'alimentation". A l'échelle de la parcelle Buys et al (1991), résume le comportement d'un produit agropharmaceutique à deux caractéristiques essentielles : la persistance et la mobilité.

La persistance d'un produit phytosanitaire se définit comme l'indicateur de la vitesse de dissipation de ce dernier. Elle est caractérisée dans la bibliographie par la demi-vie ou temps nécessaire à la dissipation de 50% du produit appliqué. Cette disparition n'est pas synonyme de dégradation totale, elle correspond au temps nécessaire pour que 50% de la molécule ne soit plus dosable. La molécule peut avoir été dégradée en des métabolites de structures chimiques différentes dont la toxicité et le comportement dans les sols (rétention mobilité) différent de celui de la molécule mère (Schiavon, 1988). Elle peut aussi avoir été adsorbée sous la forme de résidus stabilisés et inextractibles appelés "résidus liés" (Schiavon, 1980).

La mobilité d'une molécule traduit ses capacités de sorption sur le sol. Elle est exprimée par le coefficient de partage carbone organique-eau (Koc).

Si ces deux caractéristiques d'un produit agropharmaceutique apparaissent pour Bottoni et Funari (1992) comme les paramètres clés du transfert, il n'en

demeure pas moins que leurs fortes variabilités spatio-temporelles limitent les possibilités de prédiction des quantités susceptibles d'atteindre les aquifères.

### **A l'échelle de la parcelle**

Des études de dissipation telles celles décrites par Guyot et Jones (1992) devraient toutefois permettre d'évaluer le risque de contamination des eaux souterraines. Elles consistent en un prélèvement périodique à différentes profondeurs, d'échantillons de sol après une application précise du produit (Norris et al, 1990). Les échantillons doivent être collectés jusqu'à la zone saturée. Les prélèvements sont arrêtés après 5 ou 6 demi-vies. L'hétérogénéité des traitements (répartition non uniforme du produit) est prise en compte par la constitution de 4 blocs et le prélèvement de 4 à 6 échantillons élémentaires par bloc. Guyot (1992) insiste sur le fait que la parcelle ne doit jamais avoir reçu le produit étudié avant le traitement. Or les résidus de matières actives retrouvés dans les eaux correspondent à des produits agropharmaceutiques anciens (exemple : atrazine) et employés sur des surfaces importantes depuis longtemps. Il conviendrait donc d'observer la dissipation de la molécule après une application unique mais aussi après des applications répétées de la matière active. Ces travaux devraient être complétés par un suivi jusqu'à totale disparition des résidus même plusieurs années après la dernière application.

L'utilisation de colonnes de sol ou de cases lysimétriques placées en conditions naturelles, devrait permettre de réaliser un tel suivi avec la possibilité d'utiliser des molécules marquées au  $^{14}\text{C}$  et donc d'identifier et de quantifier plus précisément les produits issus de la dégradation de la molécule mère (Kubiak et al, 1988). En effet pour certains produits phytosanitaires, ce n'est pas la dispersion de la seule matière active qui doit être considérée mais également celle de ses métabolites majeurs (Schiavon et al, 1995).

### **A l'échelle du bassin d'alimentation**

Appréhender les relations entre les pratiques culturales et la qualité de l'eau implique de travailler non seulement à l'échelle de la parcelle mais aussi à celle du bassin d'alimentation. Deux approches méthodologiques sont utilisées dans l'étude des bassins.

L'approche par bassins comparatifs : Elle consiste à comparer de façon synchrone des bassins contrastés quant au facteur étudié.

L'approche par bassins expérimentaux : Elle consiste à mesurer de façon diachrone l'impact d'une pratique après un suivi au préalable.

Or la taille d'un bassin doit être adapté à l'objectif visé (Pierre, 1987). L'influence des techniques culturales peut être observée ou même expérimentée à l'échelle de petits bassins élémentaires dont la taille oscille de quelques hectares à quelques dizaines d'hectares (Hascouet et al, 1987). Des bassins dont la superficie varie de quelques centaines à quelques milliers d'hectares permettent de rendre compte de l'hétérogénéité des pratiques agricoles. Au-delà à l'échelle régionale, les études de bassins permettent d'évaluer l'influence du type d'agriculture et des autres activités humaines (Ramon, 1987).

Ces études à l'échelle des bassins d'alimentation sont relativement peu mises en oeuvre. Cela tient à la lourdeur de ces approches mais aussi à la difficulté de trouver des bassins dont les caractéristiques répondent aux besoins d'expérimentations. Les travaux réalisés à l'échelle des bassins tiennent plus du constat de contamination que de l'expérimentation. Ainsi Portal et al 1992, observent une contamination quasi permanente des captages de la butte Ste Geneviève en Lorraine par les résidus de s-triazines sans liens apparents avec les pratiques agricoles. Il en est de même pour Durocher et Maupas 1992, qui constatent la pollution à l'échelle du bassin Loire Bretagne par des résidus de s-triazines et d'urées substituées.

Les laps de temps retenus pour ces études sont souvent trop courts par rapport au temps de latence entre un changement de pratiques et une variation de la qualité de l'eau. Seul un certain recul historique permet d'apprécier réellement les pratiques agricoles.

De plus la nature des approches est souvent trop déséquilibrée (Bélamie, 1986). En effet si l'étude est hydrologique, les données concernant l'activité agricole sont trop fragmentaires voire inexistantes. Un autre problème est posé par la prise en compte de l'hétérogénéité spatiale des bassins dont les mécanismes de transfert de l'eau et des xénobiotiques sont imparfaitement connus. Enfin les bassins pouvant présenter un intérêt dans l'expérimentation sont déjà utilisés à des fins agricoles par des exploitants dont les principales motivations ne sont pas d'étudier le transfert des xénobiotiques mais de produire dans un contexte économique déjà relativement difficile. Ainsi les produits agropharmaceutiques anciens tel l'atrazine y sont couramment utilisés depuis l'apparition de la culture du maïs, il sera donc difficile de relier une qualité d'eau à des pratiques culturales, car celles-ci se sont modifiées au cours du temps et nous ne sommes pas en mesure de dater les résidus retrouvés dans les eaux. Une solution consisterait en, d'une part l'interruption définitive et totale des apports réalisés sur l'ensemble du bassin d'alimentation et d'autre part, un suivi de la qualité des

eaux jusqu'à totale disparition des résidus dans les eaux de captage. La durée d'un tel suivi n'est pas prévisible car l'enrichissement des eaux souterraines en résidus s-triazines s'est réalisé régulièrement depuis 20 à 25 ans, on peut considérer comme Portal et al 1992, que l'eau captée actuellement traduit la mise en place d'un état d'équilibre. Il y aurait contamination permanente des eaux souterraines par des relargages de résidus s-triazines stockés dans le sol.

### **Intérêt de la modélisation dans l'évaluation de l'impact des activités agricoles**

Des modèles mathématiques ont été proposés dans la bibliographie afin de simuler le mouvement et la dégradation des produits phytosanitaires (PRZM-2, GLEAMS, ...) (Del Re et Trevisan 1995). Ils déterminent l'amplitude des mouvements affectant les matières actives en utilisant les principales caractéristiques des produits (demi-vie, Koc) ainsi que les données pédoclimatiques des sites étudiés.

Selon Guyot 1992, ces modèles peuvent contribuer à l'évaluation des risques de contamination à l'échelle régionale. Le modèle GLEAMS a été développé dans le but de comparer les répercussions d'un grand nombre de pratiques culturales sur le transfert des matières actives (Knisel, 1995). Son utilisation nécessite de connaître les entrées de produits phytosanitaires (dose, date, mode d'application) ainsi que les données pédoclimatiques concernant le territoire étudié. La qualité des résultats obtenus est fonction de celles des données apportées aux modèles. En effet de faibles variations dans les quantités de produits phytosanitaires apportées ainsi que dans l'estimation des coefficients d'absorption influent sur les quantités lessivées estimées par le modèle. Villeneuve et al (1988) montrent qu'une incertitude de 15% dans le taux de dégradation et de 24% dans le coefficient d'adsorption modifie de 100% les quantités prévues de pesticides atteignant la nappe au bout de 3 ans. Calvet (1995) souligne la forte sensibilité des modèles en ce qui concerne les constantes d'adsorption et de dégradation et insiste sur la nécessité de connaître ces paramètres aussi précisément que possible et ce sur l'ensemble du profil du territoire étudié.

Selon Calvet (1995), les modèles existants ne sont pas capables de décrire avec suffisamment de précision le cycle des pesticides dans le sol afin de pouvoir prédire, sauf dans des situations particulières, les quantités susceptibles d'atteindre les aquifères. Mais ils permettent de simuler des expérimentations fictives et ainsi d'orienter les recherches concernant les liens entre les pratiques agricoles et la qualité de l'eau.

## **Evolution de la qualité de l'eau et modifications des pratiques agricoles**

### **Evolution de la qualité de l'eau**

Si les propriétés physico-chimiques des sols et les conditions climatiques déterminent pour partie l'ampleur des mouvements affectant les résidus de produits phytosanitaires dans le sol, sur un site donné elles sont difficilement modulables. Ainsi, l'évolution des quantités de résidus de produits phytosanitaires atteignant les eaux souterraines est uniquement modulable par des changements des pratiques agricoles.

L'évolution des teneurs en résidus de s-triazines dans les eaux de captage sera donc fonction des quantités d'atrazine apportées sur le bassin d'alimentation. Une réduction de ces teneurs passe par une diminution des apports totaux d'atrazine sur le bassin d'alimentation. Cette diminution peut être obtenue par une réduction de la dose moyenne apportée à l'hectare ou de la surface consacrée au maïs. Une vue prospective des teneurs en résidus de s-triazines dans les eaux de captage devrait pouvoir être réalisée par observation de l'évolution de la sole en maïs et en tenant compte d'un temps de latence.

### **Modifications des pratiques agricoles**

La suppression ou la diminution de la dose moyenne d'atrazine apportée à l'hectare devrait constituer un moyen efficace pour réduire la contamination par les résidus de s-triazines. Cette solution exige une nouvelle gestion de la flore adventice. Mais des essais réalisés par l'AGPM (1995) montrent que l'efficacité du désherbage est nettement réduite sans atrazine, que les produits de remplacement peuvent être agressifs pour le maïs et que le coût du désherbage est multiplié par 2 ou 3 quand l'atrazine est supprimée. Des alternatives mécaniques alliant des binages de l'inter-rang et des applications sur le rang existent mais elles sont peu développées en raison de leurs coûts. Ces coûts comprennent les charges et le temps de travail consacrés au désherbage ainsi que les pertes de rendement dues à la survie des adventices.

La suppression ou la diminution de la sole en maïs pourrait aussi constituer un moyen efficace pour réduire la contamination par les résidus de s-triazines. Cette solution exige une gestion différente des cultures fourragères. En effet, étant donné sa valeur énergétique son bon rendement et ses facilités de récolte, le maïs représente de 30 à plus de 50% de l'alimentation énergétique des vaches laitières. Il constitue un excellent fourrage hivernal dont la substitution sera difficile d'un point de vue technique mais aussi social car une telle substitution

occasionnerait un bouleversement complet des systèmes de production actuellement en place.

De tels changements dans les pratiques agricoles, que ce soit dans le type de fourrage utilisé ou dans la technique de désherbage de la culture du maïs, devront se traduire par des résultats techniques et économiques satisfaisants pour qu'ils soient adoptés par les agriculteurs. Par ailleurs, ces changements peuvent impliquer des investissements nouveaux que les agriculteurs ne sont pas, a priori, obligés de réaliser. Ils devront être pris en charge par d'autres acteurs. Le développement de tels changements dépendra aussi de la dynamique de l'ensemble des acteurs influant sur les décisions prises par les agriculteurs. Un dernier obstacle provient du temps de latence entre le changement de pratiques et les éventuelles modifications de la qualité de l'eau.

## **Conclusion**

L'évaluation et la maîtrise des risques de contamination des eaux de captage dus à l'utilisation agricole des produits phytosanitaires implique de travailler à l'échelle de petits bassins versants agricoles et d'y évaluer l'âge des résidus retrouvés.

Dans le cas de produits agropharmaceutiques anciens, utilisés sur des surfaces importantes et depuis longtemps, il est difficile de relier une qualité d'eau à des pratiques agricoles et de dater les résidus retrouvés dans les eaux.

L'évolution des teneurs en résidus dans les eaux de captage est fonction des quantités totales de polluants apportés sur le bassin d'alimentation. Une amélioration de la qualité de l'eau nécessite une diminution des apports et un certain temps de latence.

Cette diminution des apports de produits phytosanitaires implique des modifications des pratiques agricoles qui devront se traduire par des résultats techniques et économiques satisfaisants pour qu'elles soient adoptées par les agriculteurs.

## **Références**

Bélamie R (1986) Les bassins versants agricoles et ruraux : outils pour la connaissance et le contrôle de la pollution par l'azote et le phosphore. Présentation des principaux résultats recueillis sur divers sites d'étude. In Journées bassin versant, février 1986, mission eau nitrates, 9p.

- Bottoni P, Funari E (1992) Criteria for evaluating the impact of pesticides on groundwater quality. *The Science of Total Environnement* 123-124, 581-590.
- Buys M, Guyot C, Barciet F, 1991 Comportement des produits agropharmaceutiques dans le sol. Comment l'étudier et le comprendre. *Phytoma*, 432, 20-24.
- Calvet R (1995) Modelling pesticide leaching in soils ; main aspects and main difficulties. *Eur. J. Agron.* 4(4), 473-484.
- Del Re AAM, Trevisan M (1995) Selection criteria of xenobiotic leaching models in soil. *Eur. J. Agron.* 4(4), 465-472.
- Durocher J, Maupas D (1992) Réseau national de bassin : Mesure de micropolluants dans le bassin Loire-Bretagne. Colloque PHYTEAU: *Eau - produits phytosanitaires - Usages agricoles et connexes*, Versailles 21-22 octobre 1992, 31-36.
- Guyot C, Jones RL (1992) Méthodes d'étude du comportement des produits agropharmaceutiques dans le sol et les aquifères à nappe libre. Colloque PHYTEAU: *Eau - produits phytosanitaires - Usages agricoles et connexes*, Versailles 21-22 octobre 1992, 87-96
- Guyot C (1992) Protection des cultures et protection des eaux souterraines : les mécanismes d'infiltration. Colloque PHYTEAU: *Eau - produits phytosanitaires - Usages agricoles et connexes*, Versailles 21-22 octobre 1992, 63-78.
- Hascouet M, Jamet P, Landreau A, Leduc J, Soule JC (1987) Etude de la migration des micropolluants agricoles et des nitrates en nappe alluviale. Site expérimental du domaine de Nolet (Aucamville, Tarn et Garonne). Ministère de l'Environnement, INRA, BRGM, SRAE Midi Pyrénées, Toulouse, 32p.
- Knisel WG, Leonard RA, Davis FM (1995) Representing management practices in GLEAMS. *Eur. J. Agron.* 4(4), 499-505
- Kubiak R, Führ F, Mittelstaedt W, Hansper M, Steffens W (1988) Transferability of lysimeter results of actual field situations. *Weed Sci* 36,514-518.
- Nigitz HP, Zohner A, Gibert E (1992) Comportement du pyridate dans le sol et l'eau : Méthodes d'études et résultats. Colloque PHYTEAU: *Eau - produits phytosanitaires - Usages agricoles et connexes*, Versailles 21-22 octobre 1992, 113-120.

Norris FA, Jones RL, Kirkland SD, Marquardt TE (1990) Techniques for collecting soil samples in field research studies. ACS Symposium Series : *Agrochemical Residue Sampling Design and Techniques : Soil and Groundwater*. R Nash, A Leslie Editors.

Pierre D (1987) Utilisation agronomique des bassins versants : problèmes méthodologiques et exemples d'application. *Perspectives Agricoles*, 115, 171-181.

Portal JM, Babut M, Schiavon M (1992) État de contamination des eaux du captage de Sainte Genevieve (54) par différents produits phytosanitaires. Colloque PHYTEAU: *Eau - produits phytosanitaires - Usages agricoles et connexes*, Versailles 21-22 octobre 1992, 19-24.

Ramon S (1987) Les nitrates, une nouvelle menace pour la nappe d'Alsace *T.S.M. - l'eau*, 82 (2), 85-89.

Schiavon M (1980) Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainées. Interactions matière organique-hebicide. Thèse d'état, Nancy, 193p.

Schiavon M (1988) Studies of the leaching of atrazine of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine, from soils using [14C] ring labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotox Environ Safety* 15, 46-54.

Schiavon M, Perrin-Ganier C, Portal JM (1995) La pollution des eaux par les produits phytosanitaires : état et origine, *Agronomie* 15, 157-170.

Villeneuve JP, Lafrance P, Banton O, Frechette P, Robert C (1998) A sensitivity analysis of adsorption and degradation parameters in the modelling of pesticide transport in soils. *J. Contaminant Hydrol.* 3, 77-96.

# Evaluation *in situ* de l'impact de pratiques culturales sur la persistance et l'exportation d'herbicides

*In situ evaluation of the effect of agricultural practices on the persistence and the exportation of herbicides*

**Pierre Lafrance et Olivier Banton**

*INRS-Eau, Université du Québec*

2800 rue Einstein, Sainte-Foy, Québec, Canada, G1V 4C7

Tél. 418.654.2543 - 418.654.2589 Fax 418.654.2600

**Résumé** - La préservation de la qualité des eaux en milieu agricole nécessite d'évaluer l'impact des pratiques culturales sur le destin des pesticides. Cette étude menée *in situ* quantifie l'effet de trois travaux primaires du sol (labour, chisel et semis direct) et de deux modes d'application des herbicides (pulvérisation en surface totale et en bandes sur les rangs de maïs) sur la persistance au champ et sur les masses exportées par ruissellement de surface des herbicides atrazine et métolachlore. Les résultats permettent d'identifier les combinaisons de pratiques qui limitent la contamination potentielle des eaux de surface. En comparaison avec la combinaison labour/application en surface totale, la combinaison semis direct/application en bandes permet de diminuer d'au moins 90% les masses exportées par ruissellement.

**Mots clé** - *Pratiques culturales, herbicides, persistance, ruissellement, exportation*

**Abstract** - *There is a need to assess the impact of agricultural practices on the fate of pesticides in order to preserve the water quality in rural zones. The purpose of this study was to evaluate under in situ conditions the effects of three tillage practices (conventional, chisel and no-tillage) and two types of herbicides application (spraying on the total surface or only in bands on the rows of corn) on the field persistence and the exportation via runoff of the herbicides atrazine and metolachlore. The results allow to identify the combination of practices that reduce the risk of surface water contamination. By comparison to the combination conventional tillage/application on the total surface, the combination no-tillage/application on the bands allows to reduce by more than 90% the losses of herbicides by surface runoff.*

**Key words** - *Agricultural practices, herbicides, persistence, runoff, exportation*

## **Introduction**

Durant les dernières décades, l'utilisation croissante des pesticides en agriculture a conduit à l'apparition de cas de contamination des eaux de surface. Au Québec, 50% de la quantité totale des pesticides agricoles est utilisée dans

la culture du maïs qui représente 18% des superficies cultivées (MAPAQ, 1995). La présence de pesticides a été décelée dans des cours d'eau en région agricole (Forrest et Caux, 1990) dont certaines eaux utilisées pour la production d'eau potable (Ayotte et Larue, 1990). En région de culture du maïs, plusieurs herbicides ont été détectés en rivières (Berryman et Giroux, 1994): les composés retrouvés en concentrations les plus élevées sont l'atrazine, l'un de ses sous-produits de dégradation: le dééthylatrazine, et le métolachlore. Les concentrations en atrazine dépassent fréquemment le critère de protection (2 µg/L) de la vie aquatique (MENVIQ, 1990).

Dans le but de limiter les risques de contamination des eaux de surface, des mesures préventives basées sur une utilisation rationnelle des herbicides et sur une minimisation de leur perte à l'environnement doivent être développées. Une combinaison de pratiques culturales limitant à la fois la dégradation des sols, la quantité d'intrants de synthèse dans la culture et la perte de ces composés vers les eaux de surface constitue une approche appropriée pour la protection des ressources. En raison de leur efficacité à diminuer le ruissellement et l'érosion (Bernard, 1990), les pratiques de conservation du sol (travail réduit) sont de plus en plus adoptées par les producteurs. Les effets de ces pratiques sur la persistance au champ des herbicides et sur leur exportation vers les eaux de surface et souterraines demeurent cependant encore peu connus ou parfois contradictoires (Fawcett et al., 1994). Par ailleurs et afin de réduire la quantité d'herbicides appliquée sur une culture en rangée, la technique de pulvérisation en surface totale peut être remplacée par une application en bandes sur les rangs combinée avec un sarclage mécanique entre les rangs. Ceci permet de réduire de 50% à 65% la quantité d'herbicides appliquée, tout en assurant un désherbage approprié (Eadie et al., 1992). L'application de l'atrazine en bandes peut diminuer la concentration de cet herbicide dans les eaux de ruissellement et de drainage (Gaynor et al., 1995).

Au Québec, très peu d'informations sont disponibles quant à l'efficacité environnementale résultant de l'application combinée de travaux du sol réduits et de pratiques diminuant les quantités d'herbicides appliquées. La présente étude évalue la persistance au champ et la perte d'herbicides (ruissellement) vers les eaux de surface résultant de la combinaison de certaines de ces pratiques culturales. Les travaux de sol étudiés sont le labour conventionnel et les pratiques réduites (chisel et semis direct). Les modes d'application d'herbicides étudiés sont l'application en surface totale et une pratique alternative, l'application en bandes sur les rangs avec sarclage mécanique.

L'efficacité de ces pratiques à limiter les pertes d'herbicides doit être démontrée *in situ* afin d'en assurer le transfert dans un contexte de production industrielle.

## **Matériel et méthodes**

**Site d'étude et dispositif expérimental.** Le site a été établi chez un producteur de maïs-grain (Frelighsburg, Qué.) sur un champ non drainé, de pente de 3%, et auparavant cultivé (trois ans) en semis direct. Le sol est un loam (30% sable, 46% limon et 23% argile) avec un contenu moyen en carbone organique de 3.5%. Le dispositif expérimental est un factoriel en blocs aléatoires complets à trois répétitions (blocs). Les trois blocs de répétitions des traitements sont isolés (bandes enherbées et fossés) afin de prévenir l'entrée d'eau ruisselée provenant de l'amont des blocs. Chaque bloc comprend la combinaison factorielle des trois travaux de sol (labour conventionnel avec charrue, chisel et semis direct) ainsi que des deux modes de pulvérisation des herbicides (en surface totale ou en bandes sur les rangs combinée à un sarclage mécanique). Les combinaisons de pratiques sont appliquées sur des parcelles de culture de maïs-grain (9 m x 20 m) équipées d'un dispositif captant l'eau ruisselée sur un inter-rang de maïs et sur une surface de ruissellement de 15-16 m<sup>2</sup>. L'eau est recueillie dans une cuve en polyéthylène haute densité (PEHD) d'une capacité de 225 L. Les parcelles ont subi en 1995 les mêmes traitements que ceux appliqués en 1994.

**Pratiques culturales.** Les travaux de sol (labour, 20 cm; chisel, 15 cm) ont été réalisés à l'automne de 1993 et de 1994 et le suivi environnemental a été effectué en 1994 et 1995. Sauf pour le semis direct, les parcelles ont reçu un travail secondaire (herse à disques, 10 cm) au printemps. Le maïs-grain a été semé dans le sens de la pente en début juin 1994 et à la mi-mai 1995 avec une distance inter-rang de 75 cm. Un engrais de démarrage a été appliqué en bandes au moment du semis et un complément minéral azoté a été appliqué en bandes en postlevée (juillet). Une formulation commerciale d'herbicides constituée du mélange métolachlore:atrazine en rapport 2:1 a été pulvérisée sur les parcelles. En début juin 1994 puis en fin mai 1995, les parcelles traitées en surface totale ont reçu respectivement 2,56 kg/ha puis 2,74 kg/ha m.a. métolachlore et 1,25 kg/ha puis 1,34 kg/ha m.a. atrazine. Les parcelles avec application en bandes sur les rangs ont été traitées aux mêmes dates. En 1994, les bandes de 30 cm de largeur ont reçu 2,84 kg/ha m.a. métolachlore et 1,39 kg/ha m.a. atrazine. En 1995, les taux d'application sur les bandes de

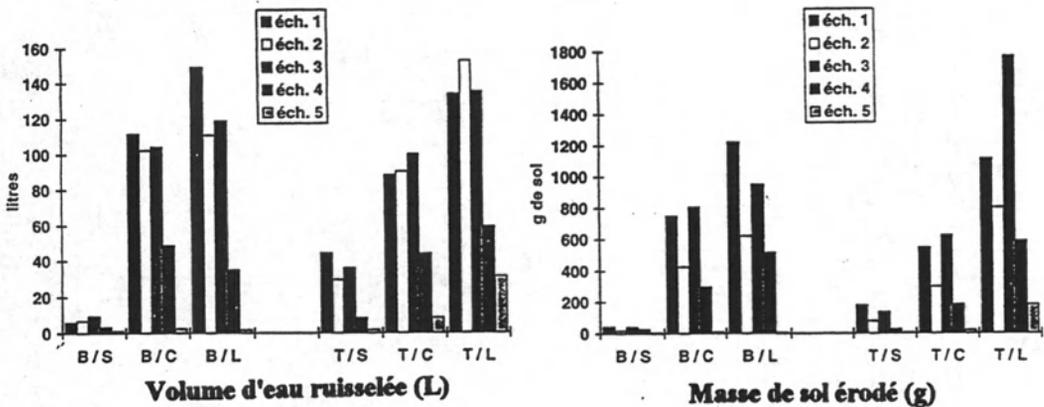
37,5 cm ont été les mêmes que ceux en surface totale. Les parcelles traitées en bandes ont subi en juillet un sarclage mécanique entre les rangs.

**Echantillonnages et analyses.** Pour chaque parcelle, l'eau ruisselée a été prélevée après trois (1995) ou cinq (1994) événements pluviaux suivant l'application des herbicides. Après la mesure du volume d'eau ruisselée, 1 L (mélange homogène d'eau et des sédiments érodés) a été prélevé en flacon (PEHD) et conservé à 5°C. Les échantillons ont d'abord été filtrés (fibre de verre) sur 1,5 µm pour la détermination de la quantité de sédiments, puis filtrés (nylon) sur 0,45 µm. Une extraction liquide-solide (cartouche C-18) des herbicides du second filtrat a été suivie d'une évaporation sous jet d'azote pour obtenir un facteur de concentration de 250. Pour chaque parcelle, le sol a été prélevé (0-10 cm, six dates) à la tarière sur deux rangs de maïs choisis au hasard et en trois points chacun: sur le rang, à 25 cm et à 50 cm du rang. L'échantillon composé de ces six sous-échantillons a été séché à l'air puis tamisé sur 2 mm. Les herbicides ont été extraits avec l'acétate d'éthyle (deux fois 1 h) et l'extrait a été filtré (nylon), évaporé puis soumis à l'analyse.

Les étalons d'extraction et d'injection sont le propoxure et l'amétryne. Le dosage a été effectué avec un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3400) équipé d'un injecteur SPI 1093, d'un échantillonneur automatique et de deux détecteurs thermo-ioniques (NPD). La colonne d'analyse est une DB5 (30 m x 0,25 mm D.I., film de 0,25 µm d'épaisseur; J&W Sci.) et celle de confirmation est une DB1701 (30 m x 0,25 mm D.I., film de 0,25 µm; J&W Sci.). Le gaz vecteur est l'hélium. Un contrôle de qualité (duplicata, blancs de méthode, échantillons de contrôle et échantillons fortifiés) a été appliqué. La plus basse concentration toujours correctement quantifiée dans l'extrait est de 0,10 µg/mL pour le métolachlore et de 0,03 µg/mL pour l'atrazine; le rendement de récupération des composés est supérieur à 90%. Les analyses de variance ont été réalisées avec le logiciel SAS (SAS Inst. Inc.).

## **Résultats et discussion**

**Volume d'eau ruisselée et masse de sédiments érodés.** Durant la saison pluvieuse de 1994, les cinq événements pluviaux sont survenus aux jours 5, 19, 23, 31 et 37 suivant l'application des herbicides (jour 0). Durant la saison sèche de 1995, les trois événements suivis sont survenus aux jours 4, 67 et 73. La figure 1 illustre l'impact de chacune des combinaisons de pratiques sur le volume d'eau ruisselée et la masse exportée de sédiments obtenus en 1994.



**Figure 1:** Effet des pratiques culturales sur le ruissellement et l'érosion (1994)

On observe une influence marquée du travail du sol ( $p < 0,01$  pour chacun des événements), le volume d'eau ruisselée et la masse de sédiments exportés suivant l'ordre croissant: semis direct (S) < chisel (C) < labour (L). Le résultat obtenu en 1995 est similaire à celui de 1994. Ceci confirme que les travaux réduits limitent le ruissellement et la perte de sol par érosion pluviale. Le résultat peut être attribué d'une part à la structure superficielle du sol qui conditionne l'infiltration à travers la macroporosité: cette dernière peut être plus importante sous semis direct et est susceptible de diminuer avec l'intensité du travail du sol. D'autre part, la présence de résidus de culture sous travaux réduits (environ 30% de couverture pour le semis direct) contribue à ralentir le ruissellement et limite l'entraînement des particules de sol. Ainsi, les travaux de conservation du sol sont susceptibles de diminuer les charges en herbicide exporté soit sous forme dissoute, soit sous forme adsorbée. Pour les deux années, le mode d'application des herbicides, en surface totale (T) ou en bandes (B), n'a pas eu d'impact significatif ( $p > 0,1$ ) sur le ruissellement ou l'érosion.

**Masses d'herbicides exportées par ruissellement.** La figure 2 illustre l'impact des combinaisons de pratiques sur la masse exportée en atrazine et en métolachlore dans l'eau ruisselée, ceci en 1994. En 1995 et sauf indication contraire, les résultats obtenus sont similaires à ceux de 1994.

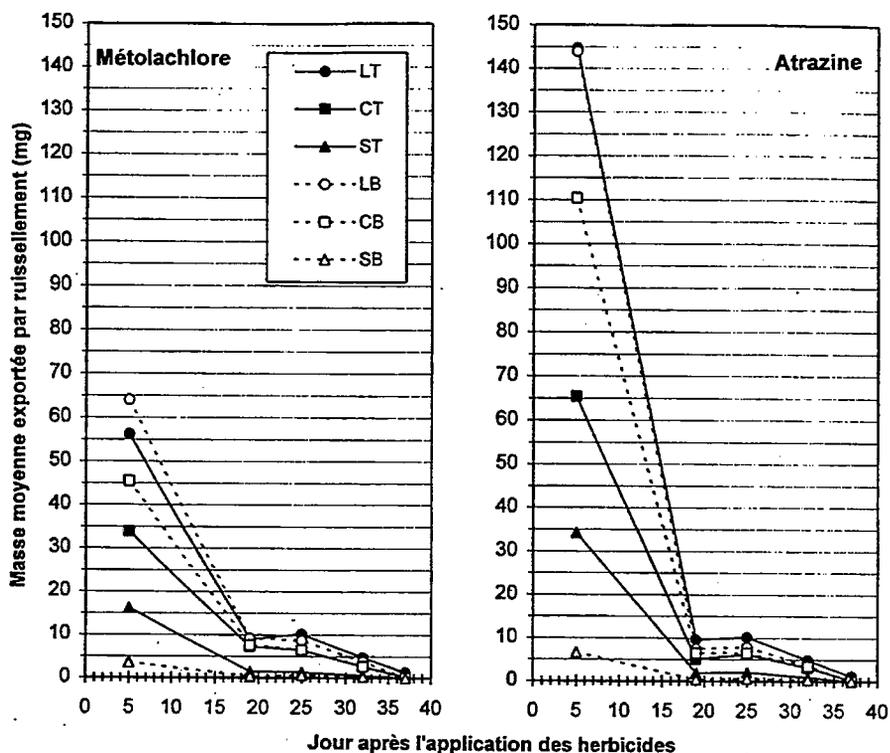


Figure 2: Effet des pratiques culturales sur les masses d'herbicides exportées (1994)

On constate une diminution très rapide des masses en herbicides exportées d'un événement pluvial à l'autre. En 1994, le premier événement pluvial suite à l'application des herbicides contribue pour 70% à 90% de la masse totale exportée par ruissellement durant le suivi. En 1995, le long délai entre le premier et le second événement (deux mois) est responsable de l'importante contribution du premier événement (95% à 100%) à l'exportation totale durant le suivi. Ceci met en évidence l'importance du délai entre l'application et le premier événement pluvial subséquent. La quantité totale exportée par l'eau ruisselée durant le suivi représente généralement 1% à 2% de la quantité appliquée au champ. Il est à noter que les concentrations dans l'eau sont très semblables en 1994 et en 1995 (non montré): ainsi entre ces deux années, seule la variation de volume d'eau ruisselée conditionne la charge exportée.

Tous modes d'application des herbicides confondus, l'impact des travaux du sol sur les masses exportées est, dans l'ordre (1994-1995): labour (L) > chisel (C) > semis

direct (S). En 1994 et pour le premier (le plus important) événement pluvial, la différence est significative ( $p < 0,001$ ) entre le semis direct et les autres travaux. En 1995, la différence est significative ( $p < 0,0001$ ) entre le semis direct et le labour. Ceci indique clairement que la masse exportée par ruissellement décroît avec une diminution de l'intensité du travail du sol.

Bien que le mode d'application n'ait pas montré, avec l'actuel dispositif expérimental, de différences significatives ( $p < 0,05$ ) pour les masses exportées, celles-ci sont légèrement inférieures (tous travaux du sol confondus) suite à une application en bandes (B), comparativement à une application en surface totale (T). En considérant le premier événement pluvial et chacune des combinaisons de pratiques, la masse d'herbicides exportée suite à l'application en bandes est plus faible, sauf dans le cas du labour (1994) et du chisel (1994-1995). Cette diminution de l'exportation suite à l'application en bandes demeure très limitée en regard de la diminution de la surface traitée (60% en 1994 et 50% en 1995), comparativement à l'application en surface totale. Ce résultat non attendu est attribué en partie à un possible ruissellement plus important sur le rang de maïs (sur la bande) situé, dans ce cas-ci, au creux d'une dénivellation.

**Persistance des herbicides dans le sol.** La figure 3 illustre l'évolution temporelle des concentrations dans le sol du métolachlore, en 1995. L'allure de cette évolution est similaire à celle obtenue en 1994.

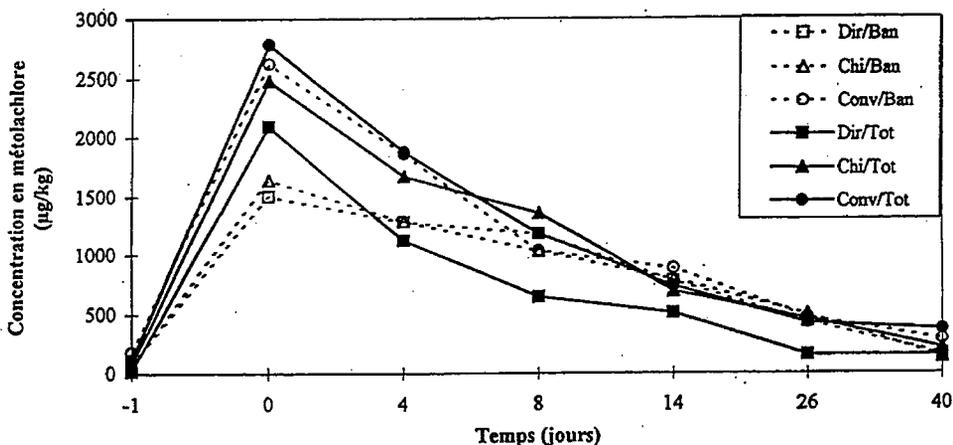


Figure 3: Evolution des concentrations en métolachlore dans le sol (1995)

En 1994-1995, les concentrations moyennes dans le sol (durée totale du suivi), ainsi que la demi-vie (cinétique de disparition d'ordre 1) des herbicides, sont peu affectées par les pratiques. Une diminution de la concentration en métolachlore de 30% sous semis direct et de 15% sous chisel, comparativement au labour, a été observée. Les demi-vies moyennes sont, en 1994: atrazine, 22 jours; métolachlore, 18 jours; et en 1995: atrazine, 14 jours; métolachlore: 12 jours.

## **Conclusion**

Les pratiques culturales comprenant des travaux du sol réduits et une application d'herbicides en bandes sur les rangs diminuent nettement les masses exportées vers les eaux de surface. Comparativement au labour avec application en surface totale, le semis direct avec application en bandes diminue les masses exportées (première pluie de 1994) de plus de 90% pour les deux herbicides. Ces pratiques influencent peu la persistance au champ de ces deux herbicides.

## **Remerciements**

Les auteurs remercient M. Pierre Gagné, Mme Marie Larocque, Mme Marie-Hélène April et M. Martin Simard pour leur participation, et le Ministère de l'Environnement et Faune du Québec pour son support financier (programme FRDTE).

## **Références bibliographiques**

- Ayotte, P. et M. Larue (1990). Micropolluants organiques, Campagnes d'échantillonnage 1987 et 1988. MENVIQ, Direction des écosystèmes urbains, 178 p.
- Bernard, C. (1990). Mesure de l'érosion hydrique en parcelles. Service des sols, MAPAQ. Rapport final, Projet R-1204-86-034, 4 p.
- Berryman, D. et I. Giroux (1994). La contamination des cours d'eau par les pesticides dans les régions de culture intensive du maïs au Québec. Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Envirodoq EN940594, rapport no PES-4, 134 p.
- Eadie, A.G. et al. (1992). *Weed Technol.*, 6: 535-542.
- Gaynor, J.D., C.S. Tan, C.F. Drury, I.J. Van Wesenbeeck et T.W. Welacky (1995). *Water Qual. Res. J. Canada*, 30(3): 513-531.

Fawcett, R.S., B.R. Christensen et D.P. Tierney (1994). *J. Soil Water Conservation*, 49:126-135.

Forrest, S. et P.Y. Caux (1990). Pesticides in tributaries of the St-Lawrence River 1987-1988 - Program report, Centre St-Laurent, Environnement Canada, 139 p.

MENVIQ, Ministère de l'Environnement du Québec (1990). Critère de qualité de l'eau. Direction qualité des cours d'eau, Service d'évaluation des rejets toxiques, 423 p.

MAPAQ, Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (1995). *Info-Ressources*. Vol. 2, no 4.



## **Atelier 4 : aspects réglementaires**



# Protection des cultures et qualité de l'eau

## Aspects réglementaires et non réglementaires

**Christian Guyot**

Conseiller scientifique environnement

*Rhône-Poulenc Agro - Lyon, France*

**Résumé** - Dans l'important dispositif réglementaire européen qui concerne les produits de protection des plantes et la qualité de l'eau, deux directives occupent une place importante : celle relative à l'autorisation de mise sur le marché des produits phytosanitaires (91/414/CEE) et celle relative aux eaux de boisson (80/778/CEE). D'une part, l'évaluation du risque de contamination des eaux, en particulier des eaux souterraines, pose de sérieuses difficultés au plan technico-scientifique pour garantir les exigences de la première directive. D'autre part, en dépit des dispositions précédentes, la surveillance de la qualité de l'eau potable montre que la concentration maximale admissible de 0.1 µg/L fixée uniformément (sauf exception) pour chaque substance active par la seconde directive, n'est pas toujours respectée. Les raisons de cette apparente contradiction sont exposées et conduisent à proposer des mesures complémentaires à l'arsenal réglementaire et adaptées aux situations locales : raisonnement de la protection des cultures, modification des pratiques des agriculteurs, bonne mise en oeuvre des produits phytosanitaires, protection de la ressource en eau, par exemple au moyen de dispositifs enherbés. Ces mesures qui font l'objet de recommandations du CORPEN sont préférables à un strict renforcement de la réglementation sur les produits phytosanitaires qui n'aurait aujourd'hui que des effets minimes sur la qualité de l'eau et s'avérerait surtout très pénalisant pour l'agriculture et l'innovation industrielle en protection des cultures.

**Mots clés** : *produit de protection des plantes, eaux souterraines, eaux superficielles, protection raisonnée, dispositifs enherbés, CORPEN.*

**Abstract** - *Within the huge European regulatory setting concerning respectively the plant protection products and the quality of water, two directives play a major role : the 91/414/EEC directive relative to the placement of pesticides and the 80/778/EEC directive relative to drinking water. On the one hand, difficulties of technical and scientific nature are posed in assessing the risk of water contamination to meet the requirements of the former directive. On the other hand, drinking water monitoring shows that the maximum acceptable concentration set uniformly to 0.1 µg/L for each pesticide by the latter directive is exceeded occasionally. The reasons of this apparent discrepancy are highlighted. Measures aiming at protecting the water resource and adapted to local situations are proposed in complement to the regulatory setting. These measures are recommended by CORPEN as more stringent regulations on*

*pesticides are not likely to significantly improve the quality of water and would undoubtedly impair agriculture and innovation in plant protection.*

**Key - words :** plant protection products, registration, ground water, surface water, integrated pest management, grassed buffer zones, CORPEN.

## **Introduction**

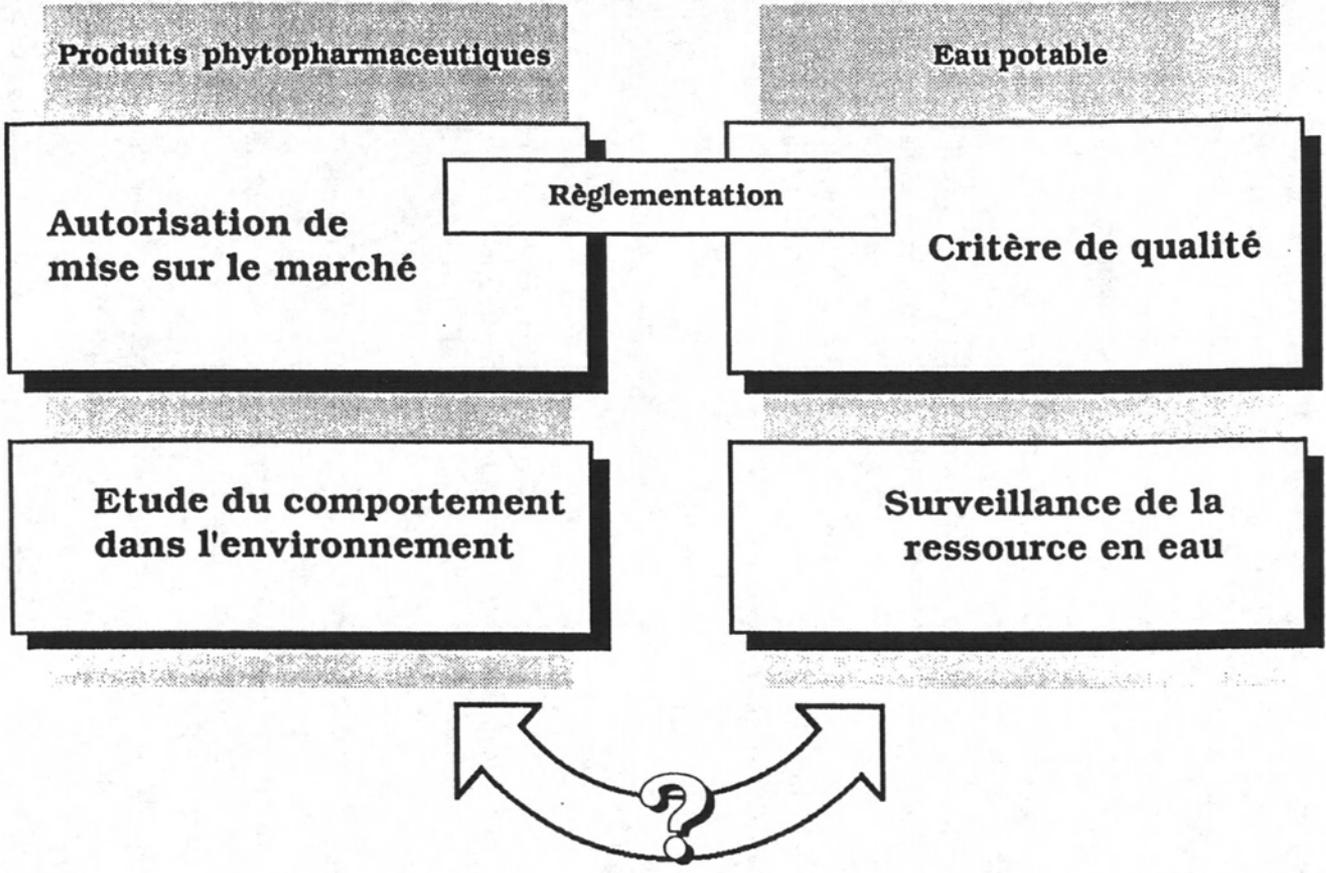
Les produits de protection des cultures sont certainement les produits chimiques les plus réglementés. L'eau est aussi l'objet de nombreuses réglementations, en particulier l'eau potable, celle-ci étant probablement la denrée alimentaire la plus contrôlée aujourd'hui. On peut s'étonner que des problèmes de qualité de l'eau en relation avec l'usage des produits phytosanitaires persistent malgré cet imposant arsenal réglementaire qui, du fait de ces problèmes, pourrait paraître insuffisant. A l'inverse, les difficultés, principalement techniques, à le respecter conduisent à s'interroger sur le bien fondé d'exigences réglementaires qui peuvent paraître disproportionnées par rapport aux risques encourus.

Le débat d'opinion à ce sujet, souvent subjectif et émotionnel, éloignerait certainement des questions intéressant les scientifiques. Le parallèle entre eau et produits phytosanitaires va cependant nous servir de guide pour rappeler les points importants de la réglementation sur ces questions qui ne constituent en réalité qu'un aspect particulier de celles qui occupent de longue date les services officiels, la profession agricole et l'industrie de la protection des plantes (figure 1). Le colloque Phyt'Eau en octobre 1992 avait déjà fait le point sur cette question, à la veille de la mise en place d'une réglementation européenne, aujourd'hui en vigueur, sur l'autorisation de mise sur le marché des produits de protection des plantes.

## **La réglementation sur les produits phytosanitaires**

Afin de prévenir les risques pour l'homme et l'environnement et de garantir l'efficacité et la sélectivité vis-à-vis de la culture concernée, les produits phytosanitaires font l'objet de nombreuses mesures réglementaires concernant tous les stades de leur mise en oeuvre : fabrication, mise sur le marché, distribution et utilisation.

Figure 1 : parallèle entre la réglementation sur les produits phytopharmaceutiques et celle sur l'eau potable.



L'exposé complet de l'ensemble de la réglementation relative aux produits phytosanitaires sort du cadre de cet article. Quelques références fournissent les points essentiels sur le schéma réglementaire général (Bates J.A.R., 1994 ; Nourigeon J., 1992) et la procédure de mise sur le marché des produits phytosanitaires (Michon P., 1992 ; UIPP, 1994).

## **1 - L'autorisation de mise sur le marché des produits phytosanitaires**

La directive 91/414/CEE du Conseil, datée du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques occupe dans cet ensemble une place centrale. Elle est entrée en vigueur le 25 juillet 1993 et elle élargit le dispositif d'ensemble de la procédure d'homologation des produits phytosanitaires basé sur la loi du 2 novembre 1943 modifiée par la loi du 22 décembre 1972. Comme pour la loi de 1943, cette directive communautaire garantit l'innocuité du produit vis-à-vis de l'utilisateur, du consommateur et de l'environnement, ainsi que son efficacité et sa sélectivité vis-à-vis de la culture concernée.

La directive 91/414/CEE, appelée souvent "directive homologation" comprend six annexes.

L'annexe I est la liste des substances actives autorisées au plan communautaire. Désormais, les substances actives doivent préalablement être inscrites sur une liste positive communautaire pour être autorisées. Les substances actives visées correspondent à des produits chimiques, des microorganismes ou des virus.

Les annexes II et III fixent respectivement le contenu du dossier nécessaire à l'inscription des substances actives sur l'annexe I et du dossier nécessaire à l'autorisation des produits formulés appelés préparations. En particulier, la directive 95/36/CE de la Commission, datée du 14 juillet 1995, modifie la directive 91/414/CEE dans les parties "Devenir et comportement dans l'environnement" en indiquant les instructions concernant les données relatives au comportement dans le sol et l'eau (celles relatives au comportement dans l'air sont en cours d'élaboration). A l'inverse des substances actives, l'autorisation des préparations ou spécialités commerciales est accordée au niveau de chaque Etat membre. Pour qu'un produit autorisé dans un pays soit commercialisé dans un autre, une demande doit être déposée à nouveau dans le pays en question. Le principe de reconnaissance mutuelle entre Etats membres

inscrit dans la directive stipule qu'un produit autorisé dans un Etat membre l'est aussi dans un autre dès lors que la demande est assortie d'un dossier de comparabilité démontrant la similitude des conditions agronomiques d'utilisation.

Les annexes IV et V précisent les informations légales devant figurer sur l'étiquette des emballages de produits phytosanitaires, respectivement sous forme de phrases de risques (R) et de conseils de prudence (S).

L'annexe VI établit les "principes uniformes" permettant de s'assurer que, dans leurs décisions relatives à l'autorisation des produits phytopharmaceutiques, les Etats membres appliquent les exigences de la directive 91/414/CEE d'une manière uniforme et avec la rigueur voulue par cette même directive en matière de protection de la santé humaine et animale et de l'environnement. Le texte de la directive assure une cohérence entre les Etats membres en imposant les mêmes critères d'évaluation des substances actives et des préparations. Les informations requises sont nécessaires et suffisantes pour l'évaluation, sans avoir à effectuer comme auparavant de travail redondant et inutile pour satisfaire diverses lignes directrices nationales disparates. L'uniformisation qui est acquise au sein de l'Union européenne n'est cependant pas totale à l'échelle du monde puisque des divergences avec d'autres lignes directrices en vigueur subsistent, notamment avec celles de l'U.S. EPA aux Etats-Unis (U.S EPA, 1982). La directive garantit également dans ses principes une souplesse de procédure pour respecter les conditions agronomiques et écologiques propres à chaque Etat membre, de sorte que l'évaluation des bénéfices et de risques des produits ainsi que leur autorisation soient réellement proportionnées à l'usage proposé dans le pays concerné.

La demande d'inscription d'une substance active sur la liste positive doit être présentée avec un dossier toxicologique et écotoxicologique conforme aux exigences de l'annexe II et accompagné des dossiers toxicologique, écotoxicologique et biologique conformes à l'annexe III pour au moins une préparation. Le dossier toxicologique évalue les effets du produit pour l'homme et les risques pour le manipulateur et le consommateur. Le dossier écotoxicologique précise le comportement et le devenir des produits dans les différents compartiments de l'environnement et évalue les risques pour la faune terrestre et aquatique.

Le Comité Phytosanitaire Permanent à Bruxelles se prononce au plan communautaire sur les dossiers toxicologique et écotoxicologique. Lorsqu'elle reçoit un avis favorable, une substance active est inscrite à l'annexe I pour une durée de 10 ans, renouvelable.

A l'inverse des substances actives, l'autorisation de mise sur le marché des préparations est accordée au niveau de chaque Etat membre. Les dossiers toxicologique et écotoxicologique correspondants, ainsi que le dossier biologique qui doit faire la preuve de l'efficacité et de la sélectivité du produit vis-à-vis de la culture concernée, sont examinés par chaque Etat membre qui se prononce sur chaque préparation en fonction des conditions agronomiques et phytosanitaires sur son territoire. Ainsi, une préparation peut être autorisée dans un Etat membre mais pas dans un autre, même si la ou les substances actives qu'elle contient sont inscrites à l'annexe I.

A l'image des 315 pages (dont 7 pour définir les abréviations) de la version 7.2 du document de recommandations pour la préparation et la présentation des dossiers pour l'inclusion des substances actives à l'annexe I (European Commission, 1996), l'élaboration de la directive homologation et sa mise en place sont l'aboutissement de longs efforts. Les dispositions de cette directive correspondent à l'évidence à un renforcement des exigences relatives à la protection de la santé humaine et de l'environnement en vue d'assurer, selon les termes de la directive, un "niveau élevé de protection" qui doit être prioritaire sur l'objectif d'amélioration de la production. Cette évolution de la procédure d'homologation ne modifie cependant pas fondamentalement les dispositions antérieures tout en nécessitant de la part des experts de l'industrie et des instances officielles une adaptation à des nouvelles contraintes liées à la préparation et à l'étude des rapports, telles que les principes uniformes, la liste positive des substances actives, la reconnaissance mutuelle des autorisations et la confidentialité des informations (De Lavour E., 1996). Pour l'industrie de la protection des plantes, les avantages résultant de l'harmonisation des lignes directrices en Europe sont mitigés par un allongement de la période entre la découverte et la commercialisation d'un produit nouveau et une augmentation des coûts de recherche et développement.

## **2 - La procédure de réexamen des produits commercialisés**

Une procédure d'examen des quelque 800 substances actives déjà commercialisées sous l'ancienne réglementation est engagée pour une durée

d'une dizaine d'années, à raison de 90 substances actives à réviser par an (règlement communautaire n°3600/92 du 11 décembre 1992). A terme, l'ensemble des substances actives utilisées dans l'Union européenne aura été réévalué selon les critères de l'annexe II. Pour chaque substance active, la Commission désigne un Etat membre rapporteur et plusieurs Etats experts chargés de l'examen des dossiers. La France est rapporteur pour douze substances actives à réviser annuellement. A l'issue de cette instruction, la substance active est inscrite à l'annexe I pour une durée renouvelable de 10 ans ou, à l'inverse, l'inscription sur la liste positive est refusée et les autorisations correspondantes retirées.

Cette mise à jour va probablement conduire à la disparition de certaines substances actives anciennes, soit parce qu'aucun industriel n'a notifié son intention de révision de la substance active auprès de la Commission européenne, principalement en raison du coût nécessaire à la reconstitution d'un dossier contraignant, soit parce que la substance active est considérée comme inacceptable au plan toxicologique ou écotoxicologique. Nonobstant les études expérimentales complémentaires et la tâche d'examen des dossiers par les instances officielles, la révision d'une substance active commercialisée requiert environ 1.6 homme-an pour actualiser un dossier pouvant atteindre 40000 pages.

Il est prévisible que la procédure d'autorisation nationale des préparations sera l'occasion pour certains Etats membres, en particulier ceux d'Europe du nord où le poids socio-économique de l'agriculture est moindre qu'en France, d'appliquer leur propre politique de réduction d'usage des produits phytosanitaires, en dépit de l'autorisation de la substance active au plan communautaire.

### **3 - Les études réglementaires**

Que ce soit dans le cadre d'une inscription à l'annexe I ou celui du réexamen d'une substance active, un certain nombre d'études réglementaires sont conduites pour répondre aux exigences des annexes II et III de la directive homologation. En ce qui concerne le risque pour l'environnement, les études au laboratoire et éventuellement au champ ont pour objectif de déterminer les principales voies de dissipation et de dispersion des résidus dans le milieu et les cinétiques correspondantes. A partir des caractéristiques du comportement

d'une substance dans l'environnement, les niveaux d'exposition des milieux et des organismes qui les peuplent sont estimés sous forme de concentrations prévisibles dans le sol, les eaux souterraines et superficielles et l'air. Celles-ci permettent d'estimer les risques correspondants à l'aide des propriétés toxicologiques et écotoxicologiques du produit, de sorte que les services officiels sont en mesure d'accorder ou non l'autorisation de mise sur le marché sur la base d'une évaluation scientifique des risques.

Le sol, qu'il soit la cible directe ou indirecte des traitements phytosanitaires, est un passage obligé pour les produits de protection des plantes. Il fait donc l'objet d'une attention particulière puisqu'il est quantitativement le principal milieu où les processus de dissipation et de transfert des résidus s'exercent. Paradoxalement, les problèmes environnementaux posés par certaines substances actives concernent davantage les autres compartiments du milieu, l'eau notamment, et plus récemment l'air. Les quantités qui y sont retrouvées correspondent à des fractions véritablement marginales par rapport aux doses appliquées sur les parcelles agricoles, le plus souvent inférieures à 1 % ou même 0.1 %. L'expert en environnement doit répondre à la question du risque posé pour ces milieux par la présence de résidus du fait qu'ils sont susceptibles d'y exercer une activité biologique. Du point de vue technique, l'estimation des concentrations prévisibles n'est pas une tâche facile, même avec une bonne connaissance expérimentale du comportement du produit dans l'environnement et l'utilisation de modèles mathématiques sophistiqués, aussi les valeurs proposées sont inévitablement empreintes d'une forte incertitude. En dépit de ce constat, l'exercice est indispensable pour s'assurer que l'usage du produit ne pose pas de risque environnemental inacceptable et peut donc être autorisé.

## **La réglementation sur l'eau**

A l'instar de la réglementation sur les produits de protection des cultures, celle relative à l'eau, potable notamment, et à l'environnement aquatique est complexe et en évolution. Quelques références françaises donnent la liste des principales directives concernant la qualité de l'eau (Guilhaudin P., Balland P., 1993 ; J.O. ; 1991 ; Tricard D, 1992). Compte tenu de l'ampleur du dispositif réglementaire communautaire dans ce domaine, les dispositions nationales, notamment la loi sur l'eau de 1992 (J.O., 1992), ne peuvent être exposées en détail et on s'intéressera exclusivement aux aspects concernant les produits de protection des plantes.

## **1 - La directive 80/778/CEE et le paramètre 55 ("pesticides et produits apparentés")**

Le texte qui concerne directement et indirectement les produits de protection des plantes est la directive 80/778/CEE du Conseil du 15 juillet 1980 relative aux eaux destinées à la consommation humaine et transcrite en droit français par le décret 89-3 du 3 janvier 1989 modifié ultérieurement à deux reprises (Tricard D., 1992 ; J.O., 1991). Le paramètre 55 de cette directive, relatif aux "pesticides et produits apparentés", fixe une concentration maximale admissible (CMA) uniforme dans l'eau de boisson égale à 0.1 µg/L pour tous ces produits, à l'exception de certaines substances dont les concentrations doivent être inférieures ou égales à une valeur plus faible conformément aux recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ; aldrine et dieldrine : 0.03 µg/L, hexachlorobenzène : 0.01 µg/L.

L'établissement d'une concentration maximale admissible quasi uniforme pour tous les produits de protection des plantes, indépendamment de leurs propriétés toxicologiques, correspond à un objectif de "résidus zéro" dans l'eau potable. Des raisons analytiques excluant de fixer une CMA nulle, la valeur qui a été retenue correspond approximativement à une limite moyenne de quantification de substances analysables à l'état de traces par des moyens conventionnels (chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons) au moment de l'élaboration de la directive. Cette démarche trouve sa justification dans l'application d'un principe de précaution destiné à assurer un "niveau élevé de protection de la santé humaine" et qui a été exprimé formellement dans le traité de Maastricht mais surtout diffusé d'une manière très médiatique par la formule dogmatique "There is no place for residues in water".

Si un objectif ambitieux pour la qualité de l'eau de boisson est légitime, le paramètre 55 de la directive est critiquable dans son principe et dans son application. Une proposition du Conseil de l'Union européenne concernant la révision de la directive 80/778/CEE publiée au Journal Officiel de la Communauté européenne le 30 mai 1995 résume bien la situation concernant la directive eau de boisson. Cette directive a été généralement considérée comme un outil réglementaire utile ayant contribué à améliorer significativement la qualité de l'eau potable dans l'Union européenne. Cependant sa mise en oeuvre pratique a montré ses limites.

Comme le soulignait en janvier 1996 le rapport du Ministère du travail et des Affaires sociales concernant la proposition de directive modifiée, le maintien de la valeur de précaution de 0.1 µg/L, quelle que soit la substance mesurée, est très contestable.

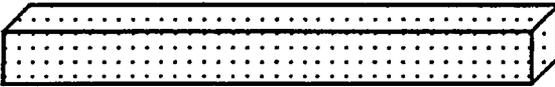
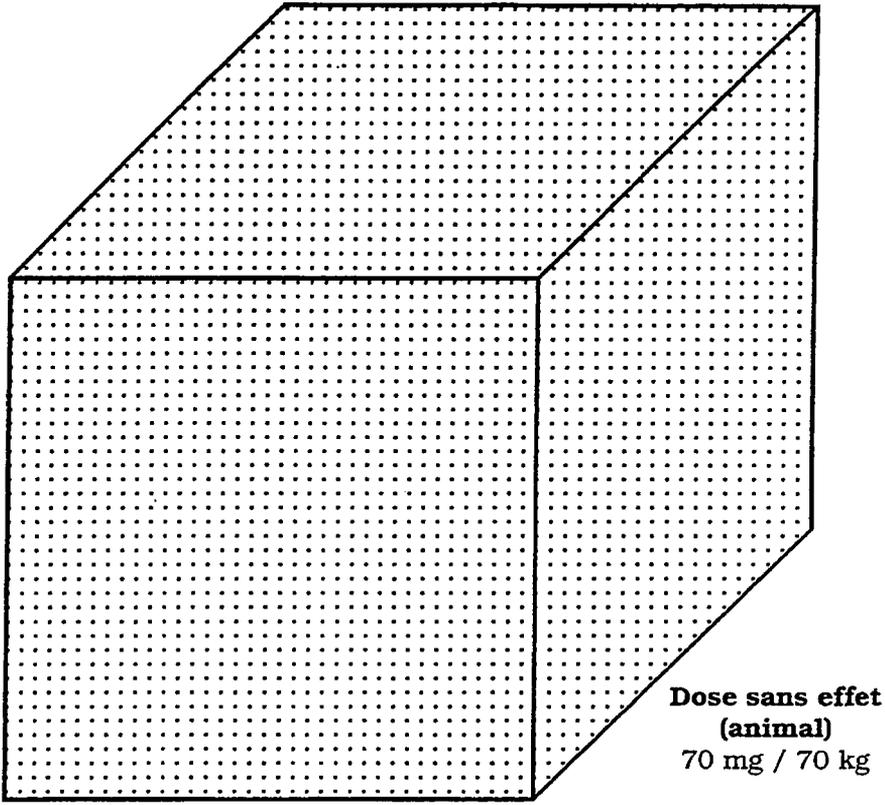
Sur le plan sanitaire, cette valeur est insuffisante, d'après les dernières recommandations de l'OMS pour plusieurs substances, pour protéger la santé des personnes. Inversement elle est trop sévère pour la majorité des autres. La figure 2 illustre au moyen d'un exemple la disparité entre la valeur réglementaire uniforme de la directive 80/778/CEE et la concentration maximale acceptable établie selon les principes d'évaluation du risque à partir de données toxicologiques des substances individuelles (OMS).

Du point de vue technique, les incertitudes demeurent au sujet de l'efficacité des traitements de potabilisation possibles à des coûts supportables. Les méthodes analytiques disponibles ne permettent pas toujours d'atteindre la limite de détection nécessaire.

Sur le plan administratif, le nombre de cas prévisible de dépassement de la "valeur de précaution" sera vraisemblablement élevé, les situations de non conformité seront nombreuses et étroitement dépendantes des conditions locales, de la période de l'année et des conditions d'emploi des substances.

Enfin, en matière d'information des consommateurs, la mise en application des dispositions de la directive (article 16) conduira, en l'absence de fondement sanitaire, à introduire une image très négative de l'eau, voire à créer une impression de danger important.

Aujourd'hui et en dépit de ces critiques, le principe du 0.1 µg/L n'est pas remis en cause, comme le présageait déjà le discours d'ouverture du représentant de la Commission européenne (DG XI) à la Conférence de Madrid sur la révision de la directive 80/778 le 3 mars 1993 (Commission européenne, 1994). Dans une note du Ministère de la Santé du 7 juillet 1995, la France maintenait sa position en faveur d'une fixation des limites réglementaires par substance individuelle sur la base des données toxicologiques existantes.



**D. J. A.  
(homme)**  
0,7 mg / 70 kg



**10 % DJA**  
0,07 mg / 2 l d'eau =



**10 % DJA**  
0,035 mg / 1 d'eau

**Directive européenne**  
0,0001 mg / 1 d'eau

**Figure 2 : Du risque toxicologique à la qualité de l'eau potable.**

L'industrie de la protection des plantes a pris la mesure de la réalité politique et de la volonté de la Commission du Parlement et du Conseil européens de maintenir l'eau de boisson à un haut niveau de qualité. La limite de concentration de 0.1 µg/L est déjà intégrée largement dans les préoccupations de l'industrie lors de la mise au point de nouveaux produits de protection des plantes (directive 91/414/CEE). Pour les produits commercialisés, l'industrie coopère avec la profession agricole, les distributeurs d'eau et toutes les parties prenantes pour s'assurer que les produits de protection des plantes sont appliqués à des doses aussi réduites que possibles mais chaque fois que cela est nécessaire selon les principes de l'agriculture raisonnée. Néanmoins, il faut maintenant rendre le paramètre "pesticide" acceptable pour les agriculteurs, les industriels, les traités d'eau et les autorités compétentes.

Pour valoriser pleinement ces efforts et contribuer au respect de la concentration réglementaire, l'industrie de la protection des plantes a proposé un système flexible permettant d'atteindre cet objectif de qualité. Lorsque la concentration de 0.1 µg/L est dépassée, la concentration maximale admissible établie à partir des propriétés toxicologiques de la substance active concernée est prise en compte, tandis que des mesures correctives appropriées sont mises en oeuvre. Quand la concentration maximale admissible est dépassée, des mesures immédiates sont prises, y compris le retrait local du produit concerné lorsque la situation l'exige. Cette proposition a l'avantage de préserver la santé du consommateur tout en conservant la nécessaire flexibilité adaptée à une situation locale particulière. Le système proposé, pragmatique et incitatif, permettra de résoudre par des mesures appropriées dans la durée les problèmes existants, si le bon sens lui en laisse la possibilité.

## **2 - La gestion de la qualité de l'eau**

De manière paradoxale, le paramètre 55 a focalisé le débat au niveau d'un principe de précaution dans lequel la raison scientifique n'a pas toute la place souhaitée alors que les difficultés rencontrées sont essentiellement d'ordre pratique. Il convient de situer la question de la qualité de l'eau dans sa globalité pour apprécier toutes les conséquences de ce principe.

La qualité de l'eau potable, tributaire de celle des eaux brutes souterraines ou superficielles incite évidemment à traiter le problème à la source, c'est-à-dire à

la parcelle agricole où la protection des eaux de diverses natures doit être assurée.

## **2.1 - La protection des eaux souterraines**

Dans la directive homologation (91/414/CEE), c'est quasiment la concentration maximale admissible de 0.1 µg/L de la directive eau potable (80/778/CEE) qui est exigée pour la protection des eaux souterraines. Si cette extension est concevable pour la protection d'une ressource souterraine exploitée ou exploitable pour l'eau de boisson, comme pour sa conservation en tant que patrimoine naturel, on imagine mal que n'importe quelle eau présente au dessous de la surface du sol doive nécessairement atteindre ce niveau de qualité mais il n'a pas été possible d'associer l'exigence de qualité à un usage effectif ou potentiel d'une eau souterraine.

L'estimation du risque de dépassement de la concentration de 0.1 µg/L pour une substance active dans une eau souterraine est un exercice complexe. La concentration prévisible dans ce compartiment demandée dans le dossier d'homologation est difficile à estimer avec les moyens actuels mais c'est un critère de décision important qui permet d'assurer le respect de la qualité de l'eau souterraine requise dans la grande majorité des situations. Elle ne peut cependant garantir le non dépassement de cette limite réglementaire dans la totalité des cas, notamment en raison de la variabilité considérable du milieu physique et des incertitudes de la prédiction.

Quelques remarques méthodologiques sont à considérer à ce sujet. Les études réglementaires sur le comportement des produits phytosanitaires dans le sol et dans l'eau sont primordiales pour estimer le risque de contamination des eaux souterraines. Dans le cas où les résidus d'une substance active possèdent un certain potentiel de mouvement dans le sol (Buys M. et al., 1991), les études lysimétriques ou de dissipation au champ et, éventuellement, d'eaux souterraines vont fournir les informations nécessaires. La présence de résidus à une concentration supérieure à 0.1 µg/L dans les percolats de lysimètres de grande taille (diamètre et profondeur de l'ordre du mètre) est quasi rédhibitoire pour obtenir une homologation. Or ces dispositifs expérimentaux apportent des informations très complémentaires des études de laboratoire sur le comportement des substances dans le sol mais ils sont connus pour produire des artefacts en raison d'une possible perturbation du monolithe de sol au cours de sa mise en place (migration préférentielle des résidus, effets de bord). De

plus, la relation entre la concentration dans les percolats et celle observée en situation réelle n'a jamais été vérifiée strictement. Les études de dissipation au champ, conduites sur quatre sites différents au minimum, fournissent les données les plus réalistes mais aussi les plus dépendantes des variables non contrôlées. La généralisation de ces résultats est également délicate. Ces méthodes éprouvées sont parfaitement adaptées à l'étude du comportement des produits en vue de leur autorisation de mise sur le marché parce qu'elles rendent compte du devenir de plus de 99 % de la quantité appliquée sur une parcelle. Or les résidus susceptibles de contaminer les eaux souterraines à un niveau inacceptable correspondent à une fraction marginale par rapport à celle-ci. Cette "fuite" de résidus, sans commune mesure avec ce qui est observé pour les nitrates, est fortement dépendante du milieu (type de sol, contenu en matière organique, régime des précipitations, etc.). De ce fait, les critères de jugement à partir de ces résultats sont fixés à un niveau très sévère, de manière à prendre en compte les situations extrêmes (pire cas réaliste) et l'incertitude inhérente à ce type d'études. Afin de répondre aux exigences réglementaires proportionnées aux conditions d'usage des produits phytosanitaires, l'évaluation d'une substance active et des préparations qui la contiennent doit donc inclure des travaux de base conduisant à la connaissance des caractéristiques quasi-intrinsèques de la substance jusqu'aux estimations de son comportement dans des situations locales ou régionales identifiées comme pouvant présenter un risque.

L'estimation de la concentration prévisible dans les eaux souterraines repose essentiellement sur les résultats de simulations au moyen d'un modèle mathématique de zone insaturée utilisant les informations de mobilité et de persistance obtenues dans les études précédentes. Sachant que les modèles mécanistes d'infiltration ne peuvent simuler correctement le devenir des résidus en quantités inférieures à trois ou quatre ordres de grandeurs en dessous de la quantité appliquée, les prédictions de concentration au niveau d'une fraction de microgramme par litre restent très incertaines. Le groupe de travail européen FOCUS composé de représentants de l'industrie, de la recherche publique et des administrations a fait en priorité le point sur les modèles d'infiltration utilisables dans le cadre réglementaire (FOCUS, 1995). Aujourd'hui, une utilisation des modèles mathématiques adaptée à ce contexte passe par la mise à disposition de scénarii pédo-climatiques représentatifs permettant d'estimer le risque de contamination des eaux souterraines dans les situations susceptibles d'être rencontrées au sein de l'Union européenne. On comprend l'importance de

cette démarche pour autoriser les substances actives au plan communautaire et les préparations dans les Etats membres.

Il est évident que dans les domaines des méthodes d'étude de la persistance et de la mobilité des substances, de l'expérimentation au champ, de la surveillance des compartiments de l'environnement et de la modélisation mathématique, les scientifiques ont du grain à moudre pour les prochaines années. En dépit d'un souci de cohérence entre les directives, les difficultés présentes résultent bien à l'origine d'une antinomie dans l'évaluation du risque : sur une base aussi scientifique que possible pour l'homologation des produits et à partir d'un principe de précaution maximum pour l'eau potable et l'eau souterraine.

## **2.2 - La protection des eaux superficielles**

La qualité des eaux superficielles pose des questions tout aussi complexes, notamment en raison de la présence souvent saisonnière de résidus causant des difficultés de traitement de l'eau en vue de la potabilisation en conformité avec le paramètre 55 de la directive eau de boisson. Pour l'homologation, les risques pour la faune et la flore aquatique sont estimés à partir des données d'exposition et de danger obtenues dans les études écotoxicologiques sur trois maillons de la chaîne alimentaire (algue, daphnie, poisson). C'est donc un système similaire à celui en vigueur en sécurité alimentaire sur les résidus dans les récoltes qui est introduit dans la directive homologation pour le risque écotoxicologique, sans qu'il soit cependant nécessaire d'aboutir à des limites maximales de résidus pour les eaux superficielles. Contrairement au cas de l'eau potable et, par extension de l'eau souterraine, l'évaluation du risque pour le milieu aquatique et les organismes qui le peuplent repose sur les informations spécifiques d'exposition et d'écotoxicité relatives à chaque substance active.

Les difficultés pour évaluer le risque de fuite de manière fiable résultent principalement du caractère événementiel des transferts de résidus de la parcelle agricole à l'eau. Les caractéristiques du sol, de son état de surface, de la culture et des précipitations sont des facteurs prépondérants par rapport aux propriétés des substances elles-mêmes. Les quantités de produit transportées vers l'eau par ruissellement correspondent le plus souvent à des fractions marginales par rapport aux quantités appliquées sur les parcelles (Wauchope R.D., 1978, Patty L. et al. 1994). En première approximation, la dérive de pulvérisation serait le processus prépondérant dans ces transferts. Des ordres de

grandeur des quantités transférées ont été estimés et permettent d'évaluer le risque correspondant au pire cas réaliste, d'où découlera la décision d'autoriser ou non la substance active ou sa préparation (ECPA, 1995 ; OEPP, 1993 ; Gantzelmeier H. et al., 1995).

Le groupe de travail FOCUS a émis récemment des recommandations sur les modèles mathématiques utilisables pour l'estimation des concentrations prévisibles dans les eaux superficielles. Il faudra probablement attendre la mise à disposition de scénarii représentatifs pour envisager une utilisation opérationnelle de ces modèles dans le cadre réglementaire.

Alors que les difficultés techniques rencontrées dans l'estimation des concentrations prévisibles dans les eaux souterraines avaient pour origine le bas niveau de concentration à atteindre, celles posées pour l'estimation des concentrations prévisibles dans les eaux superficielles sont liées à la faible contribution des propriétés environnementales des substances dans les transferts de résidus vers ce compartiment par rapport aux facteurs édaphiques et humains.

Dans la situation réelle de l'agriculteur qui traite sa parcelle, le passage des résidus dans les milieux non-cibles comme l'eau superficielle dépend considérablement des conditions de mise en oeuvre du produit de traitement et des caractéristiques des milieux récepteurs. La présence de drains déchargeant dans les rus, les voies de circulation préférentielle de l'eau dans ou à la surface du sol sont des facteurs déterminants de ces transferts qui sont relativement indépendants des propriétés environnementales de la substance active. La variabilité importante des conditions de milieu conditionne notablement les transferts qui concernent ainsi un grand nombre de substances actives.

## **Les mesures non réglementaires de protection des eaux**

### **1 - Les limites des réglementations**

La surveillance des eaux, moyennant toutes les précautions nécessaires pour sa bonne mise en oeuvre et l'interprétation de ses résultats, s'apparente à un juge de paix qui énonce un verdict sur la présence ou l'absence de résidus dans l'eau.

La mise en évidence de contaminations a souvent été interprétée comme la conséquence d'une insuffisance de la réglementation. Il importe de distinguer ici, d'une part, le risque global tel qu'il doit être maîtrisé pour qu'un produit soit homologué sur un territoire donné, en prenant en compte les situations correspondant au pire cas réaliste. D'autre part, on peut envisager le risque local, tributaire de facteurs relatifs au milieu et à l'activité humaine présents à cette échelle. C'est typiquement le cas d'une ressource en eau qui, en fonction des activités agricoles et la "sensibilité" du milieu dans le bassin versant sera d'une plus ou moins bonne qualité. Il n'y a pas lieu d'opposer deux risques mais ils correspondent bien aux domaines respectifs de la directive homologation et de la directive eau de boisson.

Les connaissances technico-scientifiques qui ont permis l'homologation d'un produit phytosanitaire sur la base d'une maîtrise des risques se résument à une étiquette sur l'emballage quand il arrive dans les mains de l'agriculteur. Localement, le non respect des bonnes pratiques relatives à la mise en oeuvre des produits conduit au même résultat que la dispersion dans le milieu physique par des processus naturels. Les traitements sans précautions à proximité des cours d'eau ou par vent excessif favorisent les transferts vers le milieu aquatique et dégradent l'image de l'agriculture moderne. Alors qu'une réglementation stricte est appliquée pour l'homologation des produits, on ne peut "homologuer" des parcelles, des bassins versants et encore moins des agriculteurs. Il y a donc la place pour des actions de protection de l'environnement dans un cadre non réglementaire en complément des garde-fous établis par la réglementation. Elles comprennent essentiellement l'information des agriculteurs pour la bonne utilisation des produits et les aménagements du milieu permettant de limiter les transferts hors des parcelles traitées.

Les dispositifs enherbés sont un exemple de mesure non réglementaire à caractère environnemental susceptible de contribuer efficacement à la protection des eaux superficielles (Patty L. et al., 1994). A l'évidence, l'implantation de tels dispositifs à l'échelle d'un bassin versant requiert d'en démontrer l'efficacité pour "filtrer" les résidus dans le ruissellement, en raisonner le positionnement dans le paysage, en évaluer les bénéfices socio-économiques et mettre en place les moyens de leur réalisation (CORPEN, 1997 ; en préparation). Ceci implique des études très diversifiées et, en préalable, des

travaux de recherche sur les transferts qui sont complémentaires des études conduites dans le cadre de l'homologation.

Ces constatations permettent d'éclairer les apparentes insuffisances d'une réglementation destinée à autoriser les produits phytosanitaires à l'échelle d'un territoire par rapport à celles destinées à protéger localement des milieux et les organismes qui y vivent. D'une part, l'industrie phytosanitaires exploite au mieux sa capacité d'innovation en matière de protection des plantes et les connaissances scientifiques actuelles pour l'homologation de produits nouveaux; d'autre part, la pertinence d'actions non réglementaires orientées vers la protection de la ressource en eau et le bon usage des produits par les agriculteurs est manifeste. Ces deux démarches sont complémentaires et ne peuvent se substituer l'une à l'autre. Compte tenu des exigences réglementaires actuelles et des difficultés techniques qu'elles posent par rapport aux objectifs de protection des organismes et de qualité des milieux dans l'Union Européenne, les solutions aux problèmes de transferts de résidus vers les milieux non-cibles ne résident pas dans un renforcement de la réglementation sur les produits phytosanitaires. Celle-ci deviendrait à coup sûr pénalisante pour l'agriculture et l'innovation technique en protection des cultures. Au contraire, elles doivent être trouvées, en complément aux efforts de recherche de l'industrie pour découvrir des produits nouveaux, dans les actions qui prennent en compte les conditions de milieu et les pratiques des agriculteurs (Guyot C., 1994).

## **2 - L'action dans la concertation**

La réalité de la pollution de l'eau dans le cadre réglementaire actuel a créé une situation inconfortable pour les agriculteurs, l'industrie de la protection des plantes et les autorités. Tous sont d'accord pour améliorer la qualité de l'eau et protéger la ressource. Malgré les recommandations faites aux agriculteurs par les autorités et la profession agricole, il y a toujours des résidus dans l'eau (assertion fondée sur des données objectives de surveillance des eaux mais suffisamment nuancée pour ne pas être synonyme d'ubiquité et de chronicité de la contamination). Le dossier d'information du Comité de liaison "Eau - Produits phytosanitaires" (1996) résume la situation et les moyens envisagés.

Les recommandations du CORPEN (CORPEN, 1995a et b, 1996a et b) répondent à cet objectif de conciliation entre agriculture moderne et protection

de l'environnement par des moyens non réglementaires, en proposant des solutions acceptables par tous. C'est surtout une attitude réaliste et de bon sens qui exploite les connaissances et les moyens disponibles pour promouvoir la mise en place de solutions pratiques efficaces. Cette démarche, très originale au sein de l'Union Européenne, s'accommode peut être mal de la rigueur réglementariste des Etats membres septentrionaux mais pourrait facilement s'exporter dans les pays favorisés par la nature où l'agriculture moderne occupe une place significative et demande des solutions plus pragmatiques qu'idéologiques.

Les améliorations de la qualité de l'eau dans les zones agricoles sont étroitement dépendantes de progrès significatifs dans quelques domaines clés : la recherche, l'évolution des pratiques, la formation et l'information, la coopération des divers acteurs.

La recherche de l'industrie phytosanitaires a engagé les efforts nécessaires pour découvrir et commercialiser de nouveaux produits de protection des plantes qui minimisent encore davantage les risques pour la santé humaine et l'environnement. D'une manière plus large, la recherche publique est également concernée par des lacunes dans notre compréhension des mécanismes de transfert des résidus vers les milieux non-cibles. Une surveillance plus adaptée de ces milieux, les méthodes d'analyse qu'elle nécessite, la modélisation prédictive du comportement des produits dans l'environnement sont requis pour mieux apprécier les conséquences des pratiques agricoles et de l'occupation du sol par les cultures sur la qualité de l'eau en relation avec une agriculture viable. Cette recherche pourrait s'étendre avec profit au domaine socio-économique en vue d'un meilleur équilibre dans les conséquences des décisions prises en relation avec les pressions sociales et environnementales.

La préservation de la qualité des eaux requiert une adaptation des pratiques de nombreux acteurs, dont les agriculteurs. Quel que soit le contexte local des objectifs technico-économiques propres à chaque exploitant agricole, il est possible d'adopter un ensemble de raisonnements et de pratiques permettant une prévention générale des pollutions. Celle-ci se situe à trois niveaux pour l'agriculteur : dans les choix stratégiques et techniques pour limiter les risques de pollution diffuse, dans la mise en oeuvre des traitements pour éviter les risques de pollutions ponctuelles et dans les aménagements adaptés à la limitation des transferts de produit vers les eaux superficielles.

Tous les acteurs impliqués dans l'utilisation du territoire, des agriculteurs aux gestionnaires du milieu, doivent être conscients de l'impact possible de leurs activités sur l'environnement aquatique et une information adéquate doit être mise à leur disposition pour guider leur action. Elle doit s'adresser en priorité aux utilisateurs de produits phytosanitaires et des efforts conséquents y ont été consacrés depuis longtemps. Le public doit également être informé de manière objective, de façon à prévenir des réactions émotionnelles excessives, sous l'emprise de l'ignorance et de la peur, qui peuvent influencer la pertinence des décisions en situation de crise.

Enfin, il est indispensable que les acteurs de différentes disciplines impliqués directement ou indirectement dans la qualité de l'eau coopèrent pour trouver des solutions acceptables pour tous. Le concept de gestion responsable doit s'appliquer globalement et à tous les niveaux, aussi les stratégies futures de protection de l'eau vont demander une collaboration très étroite entre l'agriculture, l'industrie et les autorités.

Aujourd'hui, les solutions aux problèmes de qualité de l'eau ne sont venues ni des slogans très médiatiques qui ont obscurci les esprits, ni des leitmotiv sur la réduction des intrants en agriculture dont les effets sur la qualité du milieu sont toujours hypothétiques, ni des méthodes alternatives impropres à assurer une production végétale adéquate. Les solutions ne viendront pas non plus des incantations pour l'arrivée sur la "terre promise" des modifications de pratiques et des dispositifs enherbés. Elles appartiennent à ceux qui font évoluer les pratiques vers la protection raisonnée des cultures, promeuvent le bon usage des produits de protection des plantes et travaillent aux aménagements destinés à protéger les ressources en eau.

## **Bibliographie**

- Bates (J.A.R.), 1994 - A very brief Guide to European Directives and Regulations relevant to Pesticides. *Pesticide Outlook*, 5, pp.18-22.
- Buys (M.), Guyot (C.), Barciet (F.), 1991 - Comportement des produits agropharmaceutiques dans le sol. Comment l'étudier et le comprendre. *Phytoma* 432, pp.20-24.

- Comité de liaison "Eau - Produits antiparasitaires", 1996 - Dossier d'information Produits phytosanitaires et eau. Extrait de dossier de presse, communication interministérielle en conseil des ministres, 6 mars 1996.
- Commission Européenne, 1994 - Proposition de directive du Conseil relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Document COM (94)612/5, 16 décembre 1994.
- CORPEN, 1995 - Protection des cultures et prévention des risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture. Recommandations générales. Groupe "Phytopratt", juin 1995.
- CORPEN, 1995 - Protection des cultures et prévention des risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Les trois niveaux d'intervention pour les agriculteurs. Plaquette "4 pages", groupe "Phytopratt", 1995.
- CORPEN, 1996 - Qualité des eaux et produits phytosanitaires. Propositions pour une démarche de diagnostic. Groupe "Diagnostic", février 1996.
- CORPEN, 1996 - Techniques d'application et de manipulation et prévention des risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires en agriculture. Groupe "TAM", juin 1996 (à paraître).
- CORPEN, 1997 - Document "Dispositifs enherbés". Groupe "Phytopratt", 1997 (en préparation).
- De Lavaur (E.), 1996 - Evaluation des risques d'emploi des produits phytopharmaceutiques : le rôle de l'INRA. Phytoma 483, 38.
- ECPA (European Crop Protection Association), 1995 - Position Paper - Estimation of initial Exposure for environmental Safety/Risk Assessment of Pesticides. Ref. C/95/TR/057, January 1995.
- European Commission, 1996 - Guidelines and Criteria for the Preparation and Presentation of Complete Dossiers and of Summary Dossiers for the Inclusion of Active Substances in Annex I of Directive 91/414/EEC (Article 5.3 and 8.2). Document 1663/VI/94 Rev. 7.2, July 25, 1996.
- FOCUS (Forum for the Coordination of Pesticide Fate Models and their Use), 1995 - Leaching Models and EU Registration. Doc. 4952/VI/95, March 1995.
- Ganzelmeier (H.), Rautmann (D.), Spangenberg (R.), Streløke (M.), Herrmann (M.), Wenzelburger (H.J.), Walter (H.F.), 1995 - Studies on the Spray Drift of Plant Protection Products. Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Fortswirtschaft, 305, 42.
- Guilhaudin (P.), Balland (P.), 1993 - La gestion des milieux aquatiques et le contexte réglementaire européen. Revue de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse 44, pp.9-14.

- Guyot (C.), 1994 - Strategies to Minimize the Pollution of Water by Pesticides. A Critical Review to Plant Protection Measures in the Past, Present and Future. in *Pesticides in Ground and Surface Water, Chemistry of Plant Protection*, vol 9, pp.87-152, H. Börner Editor, Springer-Verlag 1994.
- Journal Officiel de la République Française, 1991 - Hygiène alimentaire - Eaux destinées à la consommation humaine. Direction des Journaux Officiels, Paris.
- Journal Officiel de la République Française, 1992 - Loi n°92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau, 4 janvier 1992.
- Michon (P.), 1992 - Procédure de mise sur le marché des produits phytosanitaires. Colloque Phyt'Eau, Versailles 21-22 octobre 1992. Recueil des communications orales, pp.177-186.
- Ministère de la Santé publique et de l'Assurance maladie, 1995 - Direction Générale de la Santé. Note concernant la proposition de directive du conseil relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (95/C 131/03), 7 juillet 1995.
- Nourigeon (J.), 1992 - Schéma général des réglementations. Colloque Phyt'Eau, Versailles 21-22 octobre 1992. Recueil des communications orales, pp.171-175.
- OEPP (Organisation européenne et méditerranéenne pour la protection des plantes - Conseil de l'Europe), 1993 - Système de décision pour l'évaluation des effets non intentionnels des produits phytosanitaires sur l'environnement. Bulletin OEPP/EPPO 23, pp.1-165.
- Patty (L.), Gril (J.J.), Dabène (E.), 1994 - Dispositifs enherbés : Des possibilités pour préserver la qualité des eaux superficielles. *Perspectives agricoles* 196, pp.90-95.
- Tricard (D.), 1992 - Réglementation : Eau et consommation humaine. Colloque Phyt'Eau, Versailles 21-22 octobre 1992. Recueil des communications orales, pp.213-227.
- UIPP (Union des Industries de la Protection des Plantes), 1994 - L'homologation des produits de protection des plantes. Plaquette d'information, juin 1994.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1982 - Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision N - Chemistry: Environmental Fate. EPA 540/9-82-021, October 18, 1982.
- Wauchope (R.D.), 1978 - The Pesticide Content of Surface Water draining from agricultural Fields - A Review. *J. Environ. Qual.* 7, pp.459-472.

## **Conclusions générales**



# Conclusions générales

**Jean Sebillotte**

*Conseil Général de l'Agronomie*

*Ministère de l'Agriculture et de la Pêche*

Il est apparu utile aux organisateurs du Colloque que celui-ci soit clos en mettant en évidence des relations entre les acquis scientifiques et techniques et l'action en matière de gestion dans la qualité des eaux. Pour cela il semblait souhaitable de présenter très succinctement l'action du CORPEN qui est, en France, une instance essentielle car elle a pour mission de convertir en orientations et recommandations pour l'action les acquis scientifiques et techniques.

## **Le CORPEN**

Le Comité d'Orientation pour la Réduction de la Pollution des Eaux par les Nitrates, phosphates et produits phytosanitaires provenant des activités agricoles (CORPEN), créé en 1984, répondait à la nécessité de mieux prendre en compte les caractéristiques propres aux pollutions d'origine agricole qui ont pour l'essentiel le caractère de pollutions diffuses.

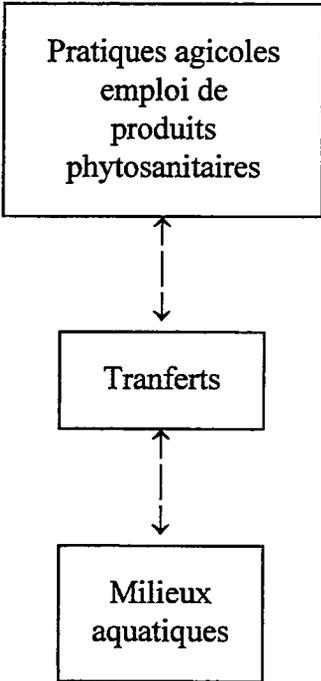
Ce Comité regroupe les représentants des « mondes concernés », monde de la production agricole et de l'approvisionnement, monde de l'eau, monde scientifique et technique, monde administratif.

L'essentiel de son action a porté depuis 1984 sur l'azote, mais son champ d'action a été élargi aux produits phytosanitaires en 1992. En même temps était créé un comité de liaison « Eau-Produits Phytosanitaires » à caractère interministériel marqué et interne à l'administration.

# **CORPEN et pollution de l'eau par les produits phytosanitaires**

Le CORPEN s'est appuyé pour son premier travail (élaborer un programme d'action pour et approuvé par les ministres chargés de l'Agriculture et de l'Environnement en 1993) sur les acquis des diverses équipes et groupes régionaux qui avaient, sans tarder, et parfois depuis longtemps, abordé tout ou partie des problèmes de pollution des eaux par les produits phytosanitaires d'origine agricole.

Le schéma 1 ci-dessous rappelle que pour aborder les problèmes, il convenait de mettre en relations pratiques agricoles, transferts et milieux aquatiques.



Le CORPEN a commencé à travailler selon la logique suivante : élaborer des documents de synthèse à caractère général sans référence à telle ou telle substance active.

En second lieu il a pris en compte la nécessité de réaliser des diagnostics locaux pour préparer l'action. Ces diagnostics s'imposent pour prendre en compte l'extrême diversité des situations en terme de pratiques, de transferts et de milieux aquatiques.

En fin de 1996, quatre documents seront disponibles. Ils seront complétés par l'autres productions qui, elles, feront référence à des enjeux précis et aborderont les problèmes posés par telle ou telle substance active.

CORPEN :

- Recommandations générales
- Recommandations en matière de techniques d'application

Pratiques agricoles  
emploi de produits phytosanitaires

Transferts

Milieux Aquatiques

CORPEN :

Propositions pour une démarche de diagnostic

Comité de liaison :

- Liste de surveillance des eaux

C'est sur ces bases que le Comité de liaison a proposé un schéma pour les actions locales (schéma 3 ci-joint).

Comme on le voit, en quatre ans un chemin considérable a été parcouru et la France dispose d'un dispositif pour l'action claire et cohérent.

Il faut à cet égard souligner que le CORPEN se situe en amont de l'action proprement dite et à ce titre ne se substitue pas aux acteurs eux-mêmes, ce qui explique, par exemple; qu'il n'ait aucune compétence en matière réglementaire.

## **Position des apports du séminaire GIP Hydrosystèmes/GFP**

Le séminaire par son titre même « Processus de transfert des produits phytosanitaires et modélisation dans les bassins versants » s'inscrit dans la problématique évoquée ci-dessus.

En effet, ses quatre ateliers abordent des thèmes essentiels :

1 - L'analyse des résidus dans l'eau (Atelier 1) correspond à un ensemble de questions essentielles, chacun gagnant à ce que les analyses conduites soient de bonne qualité et n'entachent pas les résultats obtenus d'erreurs qui seraient dommageables tant au plan scientifique et technique qu'au plan de l'action.

2 - Aux ateliers 2 (Etude des processus et modélisation), 3 (Outils possibles pour l'évaluation de la maîtrise des risques) et 4 (Aspects réglementaires) correspondent des enjeux évidents tant au plan scientifique et technique que pour l'action. Les apports des diverses contributions présentées donnent des éclairages précis sur les phénomènes et sur leur prise en compte par de nombreux modèles.

### **Quelques conclusions générales**

Chaque exposé de chaque atelier a donné lieu à des conclusions qu'il ne peut être question de reprendre ici. Par ailleurs, les posters ont apporté des éclairages souvent précieux.

Ceci posé, on peut relever quelques points plus généraux qui sont de nature et de portée variable.

1 - De ce qui précède on peut conclure que ce séminaire scientifique apporte de nombreux éléments pour l'action. Lors d'échanges on a pu préciser qu'un résultat scientifique, ayant trait par exemple aux conséquences de certaines pratiques agricoles, ne pouvait déboucher sur une préconisation. C'est bien l'intérêt d'une instance telle que le CORPEN que d'utiliser ces résultats pour les confronter à d'autres et d'en dégager le caractère plus ou moins facilement applicable.

2 - En ce qui concerne les transferts une conclusion semble ressortir des nombreux travaux présentés : l'essentiel des quantités de produits phytosanitaires transférés par ruissellement ou par drainage (drains agricoles) se fait lors du premier épisode pluvieux important qui suit l'application. En matière d'eaux souterraines, les choses sont apparemment moins claires.

3 - Les observations et expérimentations sur les transferts sont conduites dans des conditions très variables et à diverses échelles. Pour conclure, on en retiendra deux : la parcelle, le bassin versant.

3.1 - La parcelle est essentielle pour l'agriculteur et donc pour l'action. C'est à la parcelle ou au niveau d'un ensemble de parcelles que va s'opérer le raisonnement et que vont être proposées certaines modifications de pratiques agricoles.

Les transferts à partir de la parcelle sont plus ou moins bien simulés par certains dispositifs : lysimètres, réseau de drains mais aussi très petits bassins versants alimentant une source.

3.2 - Le bassin versant a un rôle intégrateur et intéresse davantage la gestion collective des eaux et de leur qualité. Les travaux présentés et les débats montrent l'importance essentielle de la connaissance de la circulation de l'eau. Il faut aussi ne jamais omettre la question des eaux souterraines. Les situations sont rares où seuls existent des écoulements de surface ou de subsurface.

4 - Le séminaire avait pour objet majeur la modélisation. Des synthèses et rappels méthodologiques ont été utiles. On ne rappelle ici que quelques points.

4.1 - Les modèles empiriques organisant l'observation sont et resteront nécessaires.

4.2 - Les modèles plus ambitieux portant sur les mécanismes élémentaires sont fréquemment des modèles nécessaires aux chercheurs mais sans intérêt pour l'action.

4.3 - Les modèles de type mécaniste permettant la prévision sont, eux, nécessaires mais à utiliser avec circonspection. L'exemple typique est celui des modèles qui vont être utilisés dans le cadre de la nouvelle politique européenne d'homologation. Des hypothèses relatives à la sorption-désorption conduisent à des conclusions parfois très différentes.

4.4 - La modélisation à l'échelle des bassins versants est essentielle car elle tient compte de l'effet intégrateur du bassin versant. Un bassin versant n'est pas une somme de parcelle... Ceci peut paraître banal mais doit être rappelé.

4.5 - Les modèles présentés montrent l'énorme besoin d'observations pour les alimenter. Là aussi, on énonce une conclusion banale, mais n'y a-t-il pas danger à voir se développer une « science des modèles » sans « juge de paix » ?

5 - Le véritable « juge de paix » est en définitif la teneur des eaux en produits phytosanitaires. Le séminaire n'a pu se tenir que parce que l'on trouve des produits phytosanitaires dans les eaux et que la société a édicté des normes. Si l'on accepte cette idée simple mais essentielle, la pertinence d'une modélisation et d'une action se jugeront sur la base des teneurs de tel ou tel produit phytosanitaire dans l'eau. Il y a eu d'ailleurs, un large consensus des participants au séminaire sur ce point.

Il a été estimé que la simulation correcte des pics de concentrations était, à l'heure actuelle, un élément encourageant compte tenu de nos connaissances. Toutefois, il apparaît que la pertinence des modèles actuels ne pouvait s'apprécier en terme de valeur exacte mais plutôt en terme de valeur comparative. Autrement dit, au stade actuel, il convient de s'attacher aux transferts d'eau et aux variations de teneurs plus qu'à leur valeur absolue.

Les modèles devraient s'attacher à préciser la notion d'exposition, composante essentielle de l'appréciation du risque. Il est à noter que les agronomes ne définissent pas précisément la notion de risque à l'heure actuelle.

6 - Les chercheurs et techniciens ont besoin d'avoir des dispositifs permettant d'inclure les diverses échelles et la durée.

Les pouvoirs publics, au sens large et les organismes de recherche devraient au moins protéger les dispositifs existants.

7 - Enfin, le séminaire incite à la modestie et à l'humilité tant les problèmes de pollution des eaux par les produits phytosanitaires sont complexes.

## Liste des participants

- ABDELHAFID Rahima** - INRA, Unité des Sciences du Sol - 78850 Thiverval Grignon
- ABROUS Ouzna** - ISN - USTHB - Bab Ezzouan, B.P. 32, El Alia, 16111 Alger (Algérie)
- ANDRIEUX Patrick** - I.N.R.A., Sciences du So - 2 place Viala - 34060 Montpellier cedex
- ANTONI Florence** - Chargée d'Etude - GREPPES Diagnostic - DIREN SEMA - 131, Faubourg Bannier, 45042 Orléans Cedex
- BABUT Marc** - Agence de l'Eau Rhin-Meuse - 57161 Moulins Lès Metz
- BANTON Olivier** - INRS-Eau - 2800 rue Einstein, C.P. 7500 Sainte-Foy, Québec (Canada)
- BARAN Nicole** - Université d'Orléans - Laboratoire d'Hydrogéologie, Rue de Chartres - 45060 ORLEANS Cedex
- BARCELO Damia** - CDI - CSIC Department of Environmental Chemistry - Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelonne (E)
- BARCIET Francis** - Rhône-Poulenc Agro France - 55, avenue René Cassin, CP 310, 69337 Lyon Cedex 09
- BARTOLI François** - C.N.R.S. - Centre de Pédologie Biologique - 17, rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex
- BASTIDE Jean** - Centre de Phytopharmacie - Université de Perpignan - 52, avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan
- BELAMIE René** - Cemagref - 3 bis, Quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09
- BELKEBIR Aïcha** - ISN - USTHB - Bab Ezzouan, B.P. 32, El Alia, 16111 Alger (Algérie)
- BENOIS Alain** - CFPI - 28 Bd Camélinat, 92233 Gennevilliers
- BENOIT Marc** - I.N.R.A. - SAD - B.P. 35, 88501 Mirecourt Cedex
- BENOIT-GUYOD Jean-Louis** - GEDEXE - URF de Pharmacie - B.P. 138, 38240 Meylan
- BERSILLON Jean-Luc** - Laboratoire Environnement et Minéralogie - Rue du Doyen Raboult, B.P. 40, 54501 Vandoeuvre- Lès- Nancy
- BERTHION Jean-Marie** - Laboratoire Départemental de la Sarthe - Chimie Analytique - 37, rue de Bellevue, 72004 Le Mans
- BITAUD Corinne** - SETRAB - BERCY Expo - 40, av. Terroirs de France, 75611 Paris Cedex 12
- BOBE Alain** - Faculté de Pharmacie, 34060 Montpellier
- BOIVIN Stéphanie** - GIP Hydrosystèmes - 12, rue Cuvier, 75005 Paris
- BONIN Gilles** - A.C.T.A. - 149, rue de Bercy, 75595 Paris Cedex 12

**BOULE Pierre** - *Université Blaise Pascal - Laboratoire de Photochimie - 63177 Aubière cedex*

**CALMON Jean** - *INP - ENSA Toulouse - 12, rue Jean Mermoz, 31520 Ramonville*

**CALVET Raoul** - *INRA - PG - Laboratoire Sciences du Sol - 78850 Thiverval-Grignon*

**CAMBON Benoit** - *AGREVO FRANCE - Les Algorithmes, Bât Thales, Saint-Hubin, 91197 Gif sur Yvette Cedex*

**CAROLLE Michel** - *Institut Technique de la Betterave - 45, rue de Naples, 75008 Paris*

**CAUSSADE Bernard** - *Institut Mécanique des Fluides - Av. Prof. Camille Soula, 31400 Toulouse*

**CHAPOT Jean-Yves** - *I.N.R.A. - 28, rue de Herrlisheim, 68021 Colmar*

**CHARPENTIER Frédéric** - *Bureau d'Etude C3E - 296 rue du Beaujolais, 01480 Jassans Riottier*

**CHARTIER-TOUZE Nathalie** - *Ministère de l'Environnement, 20, Av. de Ségur, 75302 Paris 07*

**CHEVREUIL Marc** - *Labo. de Géologie Appliquée - Université Paris VI - 4, place Jussieu, Case 123 - 75252 Paris Cedex 05*

**CLUZEAU Daniel** - *Université de Rennes I, Station Biologique de Paimpont - 35380 Paimpont*

**COLLILIEUX Guy** - *Compagnie Nationale du Rhône - 2 rue André Bonin, 69316 Lyon Cedex 04*

**COOPER Jean-François** - *Faculté de Pharmacie - 34060 Montpellier*

**COSTE Camille-Michel** - *Centre de Phytopharmacie - Université de Perpignan - 52, avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan*

**DACOL Lydie** - *SOPRA S.A. - 18, rue Grande Dame Rose, B.P. 141, 78148 Vélizy-Villacoublay Cedex*

**DAKHEL Nathalie** - *ENSAIA - B.P. 172, 2 av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy*

**De BUCHY Françoise** - *Vittel Laboratoire - B.P. 43, 88805 Vittel Cedex*

**DELMAS André** - *I.N.R.A. - Sciences du Sol - 65, rue de Saint-Brieuc - 35042 Rennes cedex*

**DELPHIN Jean-Emmanuel** - *I.N.R.A. - 28, rue de Herrlisheim, 68021 Colmar*

**DEROUX Jean-Marc** - *Ecole des Mines d'Alès - 6, avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex*

**DESCOTES Arnaud** - *Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne - 5, rue Henri Martin, B.P. 135, 51204 Epernay Cedex*

**DEVRON Nathalie** - *Chambre d'Agriculture de la Marne - Complexe Agricole du Mont Bernard - BP 525, 51009 Chalons en Champagne*

**DOUSSET Sylvie** - *Ecole des Mines d'Alès - 6, avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex*

**DUBERNET Jean-François** - *Cemagref - 50 Av. de Verdun - 33612 Cestas Cedex*

**DUBIEF Nicole** - *Labo. d'Hygiène et de Recherche en Santé Publique - 11 bis, rue Gabriel Péri, 54515 Vandoeuvre Lès Nancy*

**DUDERMEL Pierre-Michel** - *Institut Pasteur - Service Eaux-Environnement - 1, rue Calmette, B.P. 245, 59019 Lille*

**EMMELIN Corinne** - *Université Claude Bernard - 43, Bd du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne*

**EXERTIER Jacques** - *PHILAGRO France - Parc d'Affaires de Télébase, 2 rue Cl. Chappe, 69771 St-Didier-au-Mont-d'Or*

**FAGOT Marc** - *Ministère de l'Environnement - Direction de l'Eau - SCORPEN, 29, av. de Ségur, 75302 Paris 07*

**FAIDIX Karine** - *FREDEC Midi Pyrénée - 76 rue St Jean Prolongée, 31131 Balma cedex*

**FAURE Valérie** - *Université Blaise Pascal - Laboratoire de Photochimie, 63177 Aubière*

**FRICKER Patricia** - *SANDOZ AGRO EUROPE - c-o Clariant Huningue, 68331 Huningue*

**FUSI Paolo** - *Université de Florence - Florence (I)*

**GAILLARDON Paul** - *INRA, Station de Phytopharmacie - Route de St Cyr, 78026 Versailles*

**GAMPP Harald** - *SANDOZ AGRO S.A. - Boulevard 210/1037, Ch 4002 Bâle (CH)*

**GARMOUMA Mourad** - *Labo. de Géologie Appliquée - Université Paris VI - 4, pl. Jussieu, Case 123, 75252 PARIS Cedex 05*

**GIGANDON Christine** - *Cemagref - 17, av. de Cucillé - 35044 Rennes Cedex*

**GOLASZEWSKI Geneviève** - *Ministère de l'Environnement - Direction de l'Eau - 20, Av. de Ségur, 75302 Paris 07*

**GONZALEZ Catherine** - *Ecole des Mines d'Alès - 6, avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex*

**GOUY Véronique** - *Cemagref - 3 bis, Quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09*

**GRUFFAZ Raymond** - *Entente Interdépartementale Ain-Isère-Rhône-Savoie pour la démoustication - B.P. 2, 73310 Chindrieux*

**GUIVARCH' Hélène** - *CERGRENE - La Courtine, B.P.105, 93194 Noisy le Grand Cedex*

**GUYOT Christian** - *Rhône Poulenc Agrochimie - 14-20, rue Pierre Baizet, B.P. 9163, 69263 Lyon cedex 09*

**HAYAR Salem** - *ENSAIA - B.P. 172 - 2, av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandoeuvre-Lès-Nancy*

**HENNION Marie-Claire** - *ESPCI - Lab. de Chimie Analytique - 10 rue Vauquelin, 75231 Paris*

**HEYDEL Laurence** - *I.N.R.A. - SAD - B.P. 35, 88501 Mirecourt Cedex*

**ILLES Suzanne** - *Faculté de Pharmacie - 34060 Montpellier*

**HOLLIS John** - *Soil Survey and Land Research Centre - Cranfield University - Silsoe, Beds MK45 4DT (RU)*

**HOUOT Sabine** - *INRA Grignon - Unité des Sciences du Sol - 78850 Thiverval Grignon*

**HU Renwei** - *Laboratoire Départemental de la Sarthe - 37 rue de Bellevue, 72004 Le Mans*

**HUBERT Agnès** - *I.N.R.A. - OSEPA - 147, rue de l'Université, 75338 Paris Cedex 07*

**HUDELEY Jean Louis** - *DIREN Lorraine - 19 Avenue Foch, 57000 Metz*

**IRACE Sandrine** - *Laboratoire de Physique et Chimie Marines - Université Pierre et Marie Curie - 4, Place Jussieu, 75252 Paris*

**JOUANY Jean-Michel** - *Université de Rouen - 4, avenue Carnot, 91370 Verrières-le-Buisson*

**JULIEN Jacques** - *U.F. Environnement - Université D. Diderot - 2, place Jussieu, 75005 Paris*

**KIEKEN Jean-Luc** - *Rhône-Poulenc Agrochimie - 14-20, rue Pierre Baizet , B.P. 9163, 69263 Lyon Cedex 09*

**KORETA Roland** - *Institut Mécanique des Fluides - Av. Prof. Camille Soula, 31400 Toulouse*

**LAFRANCE Pierre** - *INRS-Eau - 2800, rue Einstein, C.P. 7500, Sainte-Foy, Québec (Canada)*

**LECOMTE Véronique** - *I.N.R.A. - Service d'Etude des Sols et de la Carte Pédologique de France - Domaine de Limière - 45160 Olivet*

**LECONTE Florence** - *CALLIOPE - B.P. 80, Route d'Artix - 64150 Nogueres*

**LEPILLER Michel** - *Université d'Orléans - Laboratoire d'Hydrogéologie - Rue de Chartres, 45060 Orléans Cedex 02*

**LEVEQUE Jean-Marc** - *SETRAB - Bercy Expo, 40 av. Terroirs de France, 75611 Paris cedex 12*

**LIEGEOIS Marie-Hélène** - *Université Joseph Fourier - Physiologie Cellulaire Végétale, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex*

**LIMAUX François** - *Chambre Régionale d'Agriculture de Lorraine - 5 rue de la Vologne, 54524 Laxou Cedex*

**LORS Christine** - *INRA, Laboratoire de microbiologie des sols - 21034 Dijon*

**MALTERRE Frédéric** - *ENSAIA - B.P. 172, 2 av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy*

**MARTEL Anne Claire** - *ISARA - Laboratoire "Pesticides" - 31, Place Bellecour, 69002 Lyon*

**MARTINETTI Luca** - *Université de Perouse - Istituto di Chimica, Agraria - Borgo XX Giugno, 72 - 06121 Perugia (I)*

**MASSAT Félix** - *Laboratoire Départemental d'Analyses de la Drôme - 37, avenue de Lauvagne, B.P. 118, 26904 Valence*

**MEALLIER Pierre** - *Université Claude Bernard - 43 Bd du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne*

**MESTRES Robert** - *Ministère de l'Agriculture - D.G.A.L. - SDPV - 175 rue du Chevaleret, 75646 Paris Cedex 13*

**MIELCZARSKI Ela** - *Laboratoire Environnement et Minéralogie - Rue du Doyen Roubault, B.P. 40, 54501 Vandoeuvre-Lès-Nancy*

**MONCOMBLE Dominique** - *Centre Interprofessionnel du Vin et du Champagne - 5, rue H. Martin, B.P. 135, 51204 Epernay Cedex*

**MOREL Jean-Louis** - *DOWELANCO - 6, avenue Charles de Gaulle, 78150 Le Chesnay*

**MOREL Jean-Louis** - *ENSAIA - B.P. 172, 2 av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy*

**MOUCHEL Jean-Marie** - *CERGRENE - La Courtine, B.P.105, 93194 Noisy le Grand Cedex*

**MOUILLAC Alain** - *CYANAMID AGRO - 14, ch. du Prof. Deperet, 69160 Tassin la Demi Lune*

**MOUVET Christophe** - *B.R.G.M. - Avenue de Concyr, B.P. 6009, 45060 Orléans Cedex 2*

**NARBONNE Jean-François** - *Laboratoire de Toxicologie Alimentaire - Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex*

**NEDELEC Yves** - *Cemagref - Parc de Tourvoie, BP 121, 92185 Antony Cedex*

**NOVAK Sandra** - *ENSAIA - B.P. 172 - 2, av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy*

**NURIT Françoise** - *Université Joseph Fourier - Physiologie Cellulaire Végétale - B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex*

**ORTEGA Florence** - *Centre de Phytopharmacie - Université de Perpignan - 52 av. de Villeneuve, 66860 Perpignan*

**PANIGAI Laurent** - *Centre Interprofessionnel du Vin et du Champagne - 5, rue Henri Martin - B.P. 135, 51204 Epernay cedex*

**PANTANI Ottorino** - *Université de Florence - Florence (I)*

**PATTY Laurent** - *I.T.C.F. - 107, Bd Stalingrad, Le Parc de Villeurbanne, 69628 Villeurbanne*

**PERES Guenola** - *Université de Rennes I - Station Biologique de Paimpont - 35380 Paimpont*

**PERRET Isabelle** - *Ministère de l'Agriculture - DERF / BARNS - 19, av. du Maine, 75732 Paris cedex 15*

**PIERRE Jean-Guy** - *CETIOM - 174, avenue Victor Hugo - 75116 Paris*

**PINHEIRO Adilson** - *Institut Mécanique des Fluides - Av. Prof. Camille Soula - 31400 Toulouse*

**POITRINEAU Elisabeth** - *Service Régional de la Protection des Végétaux - 47, rue Paul Doumer, 93100 Montreuil-sous-Bois cedex*

**PONS Nelly** - *INRA Grignon - Unité des Sciences du Sol - 78850 Thiverval Grignon*

**PORNET Dominique** - *SRPV - 38 rue Ste Catherine, 54043 Nancy cedex*

**PORTAL Jean-Marie** - *CNRS-CPB - BP 5 -54501 Vandoeuvre-lès-Nancy*

**PRESSIAT Francis** - *Compagnie Nationale du Rhône - 2, rue André Bonin, 69316 Lyon cedex 04*

**QUINSAC Alain** - *CETIOM - 270 avenue de la Pomme de Pin, 45160 Ardon*

**RAVANEL Patrick** - *Université Joseph Fourier - Physiologie Cellulaire Végétale - B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex*

**RAVETON Muriel** - *Université Joseph Fourier - Physiologie Cellulaire Végétale - B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex*

**SAINT-JOLY Christine** - *Laboratoire LARA - 75, voie du TOEC, 31300 Toulouse*

**SALIGNAT Olivier** - *E.D.F. - Direction des Etudes et Recherches - 6, Quai Watier, B.P. 49, 78401 Chatou cedex*

**SANDOZ Christine** - *Laboratoire de Toxicologie Alimentaire - Av. des Facultés, 33405 Talence Cedex*

**SCARPONI Luciano** - *Université de Pérouse - Istituto di Chimica, Agraria - Borgo XX Giugno, 72, 06121 Perugia (I)*

**SCHEUNER Irene** - *GSF Institut für Bodenökologie - Neuherberg,, 85758 Oberschleißheim (D)*

**SCHIAVON Michel** - *ENSAIA - B.P. 172, 2, av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy*

**SCHNEBELEN Nathalie** - *Ecoles des Mines de Paris (C.I.G.) - 35 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau*

**SCRANO Laura** - *Universita Basilicata Dip. Prod. Vegetale - Via N. Savro 85, 85100 Potenza (I)*

**SCRIBE Pierre** - *Laboratoire de Physique et Chimie Marines - Université Pierre et Marie Curie - 4, Place Jussieu, 75252 Paris*

**SEBILLOTTE Jean** - *Conseil Général de l'Agronomie - 35, rue Saint Dominique, 75349 Paris 07*

**SEIGLE-MURANDI Françoise** - *GEDEXE - UFR de Pharmacie, B.P. 138, 38240 Meylan*

**SIMONIN Brigitte** - *Rhône Poulenc Agrochimie - 14-20 rue P. Baizet, B.P. 9163, 69263 Lyon cedex 09*

**TARANT Shirley** - *6 rue des Champs, 57114 Teting sue Nied*

**TISSEAU Marie-Astrid** - *Anjou Recherche - Quartier Valmy, 32 Place Ronde, 92982 Paris  
La Défense Cedex*

**TISSUT Michel** - *Université Joseph Fourier - Physiologie Cellulaire Végétale - B.P. 53,  
38041 Grenoble Cedex*

**VERREL Jean-Louis** - *GIP Hydrosystèmes - 12 rue Cuvier 75005 Paris*

**VIDAL-MADJAR Daniel** - *GIP Hydrosystèmes - 12 rue Cuvier 75005 Paris*

**VOLTZ Marc** - *I.N.R.A., Sciences du Sol - 2, place Viala, 34060 Montpellier Cedex*







MINISTÈRE  
DE L'AGRICULTURE  
DE LA PÊCHE ET DE  
L'ALIMENTATION

 **Cemagref**

 **INRA**



 **RHÔNE-POULENC**



*Bravo le Lorrains!*



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

 **OSI**

 **Ensaia**

ISBN 2-85362-473-0



Cemagref Éditions 1997

Prix : 185 F TTC