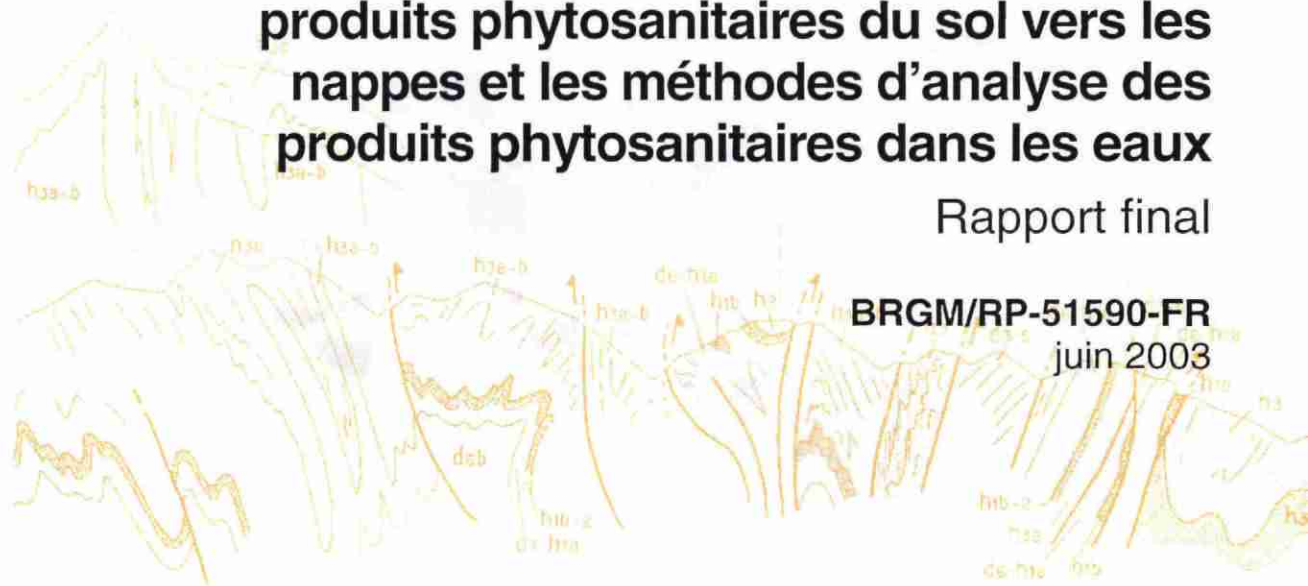




Les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les nappes et les méthodes d'analyse des produits phytosanitaires dans les eaux

Rapport final

BRGM/RP-51590-FR
juin 2003



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les nappes et les méthodes d'analyse des produits phytosanitaires dans les eaux

Rapport final

BRGM/RP-51590-FR
juin 2003

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2001-EAU-265

L. Amalric, N. Baran, R. Jeannot, J.C. Martin, C. Mouvet



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots clés : Analyse, Eau, Métabolites, Pesticides, Surveillance, Transfert.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Amalric L., Baran N., Jeannot R., Martin J.C., Mouvet C. (2003) - Les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les nappes et les méthodes d'analyse des produits phytosanitaires dans les eaux. BRGM/RP-51590-FR, 116 p., 31 fig., 18 tabl., 1 ann.

© BRGM, 2003, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le présent rapport a été établi dans le cadre de l'opération de Service public du BRGM référencé 2001-EAU-265, débuté en avril 2001 et achevé en mars 2002.

Il a été réalisé, à la demande du ministère de la Recherche et du ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, afin de rédiger un document de synthèse sur les mécanismes de transfert des phytosanitaires du sol vers les nappes et sur les méthodes d'analyse des phytosanitaires dans les eaux. Le comité de pilotage du projet était constitué de membres du BRGM.

Le lecteur trouvera dans ce document des informations lui permettant d'envisager les études de contamination des eaux souterraines par les substances phytosanitaires, avec une meilleure connaissance préalable des mécanismes de transfert de ces substances dans le milieu eaux-roches et des méthodologies existantes de diagnostic et de suivi de qualité des eaux souterraines. Une description des mécanismes de transfert de ces substances depuis la surface du sol d'une part, une présentation des grandes lignes directrices pour la mise en place des réseaux de surveillance et une information détaillée sur les analyses au laboratoire d'autre part, constituent les principales thématiques développées dans cet ouvrage.

Sont notamment présentés :

- des **exemples d'études des mécanismes physico-chimiques régissant le transfert des substances phytosanitaires** depuis la surface du sol jusque dans les eaux des nappes, plus particulièrement les interactions eaux-roches où interviennent les processus de régulation tels que la volatilisation, les phénomènes de dégradation, la sorption et la désorption ;
- des **méthodologies d'évaluation des risques de contamination des nappes** combinant les connaissances sur les propriétés physico-chimiques et toxicologiques des substances phytosanitaires d'une part, les résultats des études des mécanismes déterminant le devenir des pesticides dans le contexte sols/sous-sols d'autre part, notamment dans les compartiments zone racinaire/zone non saturée/zone saturée où l'eau intervient comme vecteur et agent chimique ;
- des **informations** :
 - sur les **produits phytosanitaires les plus couramment utilisés** et l'évolution de leurs usages lors de ces dernières années en terme de nature et de quantité des matières actives ;
 - sur les **méthodes utilisées** dans les laboratoires pour les rechercher dans les eaux selon les exigences de la directive européenne 98/83, incluant les règles à respecter depuis la conception du plan d'échantillonnage jusqu'à l'édition des résultats pour fournir des données fiables ;
 - sur la **couverture des méthodes d'analyses par la normalisation**, sur le nombre de pesticides pouvant être analysés avec fiabilité et les méthodes utilisées pour contourner la difficulté de ne pouvoir les rechercher de manière exhaustive ;

- sur les **métabolites et les difficultés matérielles et méthodologiques** rencontrées par les laboratoires pour les analyser ;
- les **lignes directrices pour la mise en place des réseaux de surveillance** de la qualité des eaux de nappes dans le contexte de la caractérisation des pollutions ponctuelles et diffuses.

Un certain nombre de questions préalables se posent à l'ingénieur chargé de la mise en place d'un réseau de surveillance de la qualité des eaux : Quelles sont les substances phytosanitaires utilisées sur le bassin versant à étudier ? Quelles quantités sont utilisées ? À quelle période ? Pour quelle application ? Quelles sont leurs propriétés physico-chimiques ? Quel est le niveau de risque de les retrouver dans les eaux souterraines (leur rang SIRIS ou autres critères) ? Quelles molécules rechercher au laboratoire ? Quels métabolites pourrait-il être intéressant de rechercher ? Quel laboratoire choisir pour les analyses ? Sur quels critères le choisir ? Quelle organisation mettre en place pour assurer la qualité des résultats sur toute la chaîne, depuis l'échantillonnage jusqu'à la remise des résultats ? Quelle stratégie d'échantillonnage mettre en place ? Quel est le type de l'aquifère à étudier ? Quelles sont les caractéristiques du sol ? Quel est le type de pollution (ponctuelle ? diffuse ?) ? Quelle est la nature géologique des formations aquifères ? Quelles informations sur la vulnérabilité de la nappe ? Y a-t-il des possibilités d'échanges nappe/rivière ? Comment sélectionner et implanter les points de mesures ? Quelle fréquence définir pour les prélèvements ? Quelles informations recueillir sur l'environnement (occupation des sols, climat, pratiques agricoles...) ?

Cet ouvrage vise à aider la prise de décision consécutive à ces questions.

Les phytosanitaires appliqués à la surface du sol subissent différents processus complexes pouvant conduire soit à un transport par ruissellement notamment vers les eaux de surface, soit à une réduction du risque de contamination des eaux souterraines par volatilisation, exportation par les plantes, dégradation, transformation ou sorption. Différents processus régulent la dispersion des phytosanitaires dans chacun des trois compartiments représentés par le sol, la zone non saturée et la zone saturée. Ces processus fondamentaux sont : la volatilisation, la dégradation (la biodégradation, la photodégradation, la dégradation abiotique), les phénomènes de sorption, l'absorption par les plantes, la formation des résidus liés.

Le devenir des phytosanitaires, dans les différents compartiments représentés par la zone racinaire, la zone au-delà de la racinaire non saturée et saturée, est régi par différents phénomènes : écoulements préférentiels, dégradation, sorption.

À grande échelle, le devenir des phytosanitaires est étroitement lié au fonctionnement hydrodynamique des systèmes hydrologiques qui reste souvent mal connu d'un point de vue quantitatif. Il convient donc de caractériser et quantifier les échanges nappe/rivière, les modalités particulières d'infiltration susceptibles d'être rencontrées en milieu karstique ou encore les vitesses de circulation en milieu poreux suivant les types d'aquifère rencontrés.

Du fait de l'impossibilité de réaliser des travaux en laboratoire pour étudier le devenir de tous les produits phytosanitaires dans une grande diversité de milieux environnementaux, les risques de contamination des aquifères sont appréhendés par différentes méthodes visant à établir des indices de vulnérabilité.

La surveillance de la qualité des eaux souterraines requiert la recherche, l'identification et le dosage des substances phytosanitaires et de leurs métabolites à des niveaux de concentrations permettant de vérifier l'application de la directive européenne 98/43, soit la conformité avec l'exigence d'une concentration maximale de 0,1 µg/l pour chaque substance individualisée. Chaque étape du processus d'analyse doit faire l'objet de procédures et de consignes spécifiques visant à préserver l'information d'origine. Ces étapes comprennent : l'échantillonnage, le stockage et le transport des échantillons, les méthodes analytiques et les méthodes d'identification.

Les méthodes utilisées pour l'analyse du plus grand nombre possible de substances susceptibles d'être retrouvées dans les eaux, regroupent des méthodes normalisées et des méthodes internes. Ces dernières, pour avoir une crédibilité technique, doivent avoir fait l'objet d'une validation préalable, entérinée par un organisme d'accréditation indépendant.

À ce jour, un maximum d'environ 300 substances sont analysées, dont une trentaine de métabolites, nombre restant insuffisant pour apprécier de façon exhaustive la qualité des eaux souterraines.

Ces méthodes sont mises en œuvre dans le cadre de réseaux de surveillance ayant pour objectif soit la caractérisation de pollutions diffuses, soit la caractérisation de pollutions ponctuelles.

Dans la mise en place du suivi de la pollution des eaux souterraines, différents critères doivent être pris en compte :

- le type d'aquifère, à vitesse d'écoulement lent ou à vitesse de circulation rapide ;
- la vulnérabilité des nappes en relation avec le pouvoir filtrant du réservoir, l'épaisseur de la zone non saturée du réservoir, la vitesse d'écoulement des eaux souterraines, la protection naturelle du réservoir aquifère, le type de nappe ;
- la sélection des points de mesure dépendant de la nature géologique des formations aquifères, l'environnement (climat, occupation des sols...), les usages de l'eau (irrigation, AEP, industriel...) et la nature des points d'eau (forage, puits, source) ;
- la fréquence des prélèvements ;
- l'implantation des points de mesure et la profondeur et l'équipement (hauteur crépinée) des ouvrages.

Sommaire

1. Introduction	11
2. Principaux mécanismes intervenant dans le transfert des substances phytosanitaires depuis la surface du sol jusque dans les nappes.....	15
2.1. Les processus fondamentaux qui régulent la dispersion des produits	15
2.1.1. La volatilisation.....	15
2.1.2. La dégradation	17
2.1.3. Phénomènes de sorption.....	24
2.1.4. Absorption par les plantes	30
2.1.5. Formation des résidus liés.....	30
2.1.6. Solubilité dans l'eau.....	31
2.2. Devenir des phytosanitaires dans les différents compartiments : zone racinaire/zone non saturée/ zone saturée.....	32
2.2.1. Zone racinaire	32
2.2.2. Flux au-delà de la zone racinaire.....	33
2.2.3. Zone non saturée, au-delà de la zone racinaire.....	33
2.2.4. Dans la zone saturée.....	35
2.3. De l'échelle de la parcelle à l'échelle du bassin versant	39
2.3.1. Les échanges nappe/rivière.....	39
2.3.2. Les systèmes karstiques	40
2.3.3. Les systèmes à porosité d'interstices	42
2.4. Comment évaluer les risques de contamination d'une nappe ?	43
2.4.1. Quelques indices de vulnérabilité	43
2.4.2. La méthode SIRIS	45
2.5. Indications pratiques en vue de l'analyse des substances phytosanitaires.....	45
2.5.1. L'échantillonnage, le flaconnage, la conservation.....	47
2.5.2. L'extraction à partir d'échantillons d'eaux	51
2.5.3. Les analyses des extraits	55
2.5.4. La démarche analytique	64
2.5.5. Les méthodes rapides de terrain	66
2.5.6. Les méthodes normalisées existantes pour les eaux.....	66
2.5.7. Les molécules (incluant certains métabolites) couvertes par les méthodes normalisées	70
2.5.8. Les molécules nécessitant des développements.....	70
2.5.9. Le problème des métabolites.....	73

2.5.10. Synthèse des données de performances des méthodes les plus couramment utilisées : les limites de détection et l'incertitude des mesures	77
3. Les réseaux de surveillance	81
3.1. Les différents types de pollutions	81
3.1.1. Les pollutions diffuses	81
3.1.2. Les pollutions ponctuelles.....	81
3.2. La géologie du site, les principaux types d'aquifères	81
3.3. La vulnérabilité des nappes	83
3.4. Sélection des points de mesure	85
3.5. Fréquence de prélèvements et paramètres à mesurer.....	87
3.6. Guide méthodologique d'implantation d'ouvrages de suivi de la qualité d'une nappe	88
3.6.1. Identification de la position des points de mesure.....	88
3.6.2. Identification de la profondeur des ouvrages	90
4. Conclusion	91
5. Bibliographie.....	93

Liste des figures

Fig. 1 - Les processus fondamentaux régulant la dispersion des phytosanitaires....	15
Fig. 2 - Les différentes voies de dégradation biologique (flèches noires) et physico-chimique (flèches grises) de l'atrazine et de ses produits dérivés (Kruger <i>et al.</i> , 1993, cité dans Moreau-Kervévan, 1997).	18
Fig. 3 - Les voies de biodégradation aérobiques et anaérobiques du DDT (Aislabie et Lloyd-Jones, 1995).	21
Fig. 4 - Proposition du mécanisme de formation des produits de dégradation de l'alachlore après irradiation UV (Hapeman-Somich, 1991).	23
Fig. 5 - Influence de la valeur de la constante n dans les isothermes de Freundlich.	25

Fig. 6 - Les différentes formes d'isothermes d'adsorption (Calvet, 1989).	28
Fig. 7 - Évolution dans le temps des différentes formes de disponibilités des résidus ¹⁴ C d'isoproturon en conditions contrôlées - Cas de l'horizon supérieur d'un sol brun (Perrin-Ganier, 1995).	31
Fig. 8 - Isothermes d'adsorption et de désorption (calc = calculé selon l'équation de Freundlich) de l'atrazine au contact de 2 horizons de sol (S1 et S2) et d'un matériau d'aquifère (Aq).	36
Fig. 9 - Valeurs de K _{oc} mesurées pour des solides provenant de différents profils de sols jusqu'à des niveaux touchés par les battements de nappe (d'après Johnson et Sims, 1993).	36
Fig. 10 - Évolution 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 ; Mouvet, 1997).	37
Fig. 11 - Concentration en MCPP en fonction du temps dans des solides d'aquifères sableux.	38
Fig. 12 - Valeurs du K _d de l'isoproturon mesurées pour des solides provenant de différentes parcelles et profondeurs jusqu'à la craie de la zone saturée (adapté de Johnson <i>et al.</i> , 1998).	38
Fig. 13 - Suivi des concentrations en atrazine et du débit moyen journalier des sources d'un système hydrogéologique karstique (Trois Fontaines, Loiret) (Baran <i>et al.</i> , 2001).	41
Fig. 14 - Suivi des concentrations en isoproturon et du débit moyen journalier des sources d'un système hydrogéologique karstique (Trois Fontaines, Loiret) (Baran <i>et al.</i> , 2001).	41
Fig. 15 - Concentrations en atrazine et dééthylatrazine entre octobre 1999 et juin 2001 dans la source de Montreuil-sur-Epte, 95 (Mouvet <i>et al.</i> , 2001).	42
Fig. 16 - Teneurs en atrazine, dééthylatrazine, isoproturon et chlortoluron observées en mars 2001 dans plusieurs piézomètres d'un même bassin hydrogéologique (Montreuil-sur-Epte, 95), d : détecté mais non quantifié, nd : non détecté (Mouvet <i>et al.</i> , 2001).	43
Fig. 17 - Chromatogramme obtenu en chromatographie liquide haute performance associée à un détecteur ultraviolet à barrette de diodes à la longueur d'onde $\lambda = 220$ nm, sur une solution étalon de substances phytosanitaires à 10 mg/l, équivalent à 5 µg/l dans un échantillon.	57
Fig. 18 - Chromatogramme obtenu en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec une solution à 10 mg/l, équivalent à 5 µg/l dans un échantillon.	58
Fig. 19 - Spectre de masse de référence du lindane (pesticide organochloré) obtenu en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.	59
Fig. 20 - Superposition de spectres ultra-violet obtenus sur une solution étalon de diuron et sur un extrait provenant d'un échantillon d'eau superficielle. ...	60

Fig. 21 - Chromatogrammes sur ions spécifiques obtenus en chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse avec un échantillon d'eau superficielle.....	61
Fig. 22 - Spectre de masse de référence obtenu en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse : diuron.	62
Fig. 23 - Chromatogramme d'une solution étalon (1 µg/ml de chaque composé dans le méthanol) obtenu en CL/APCI/SM/SM.....	63
Fig. 24 - Enregistrement obtenu par électrophorèse capillaire avec un détecteur ultra-violet (longueur d'onde 230 nm) sur une eau souterraine contenant 1 µg/l de chaque substance après extraction sur phase solide composée de silice greffée avec des groupements à 18 carbones à pH 2 (facteur de concentration 500).	65
Fig. 25 - Chromatogramme d'un mélange de 10 métabolites de chloroacétanilides (1 mg/l dans l'extrait soit 1 µg/ml dans l'échantillon d'eau) obtenu en CL/SM (d'après Lee, Kish and Thurman, 2001).....	76
Fig. 26 - Analyse de AMPA, glufosinate et glyphosate par chromatographie liquide après dérivation avec le réactif Fmoc (concentrations de chaque composé dans l'eau : 0,5 µg/L) (BRGM, 2001).....	78
Fig. 27- Liste des principales molécules présentes dans les eaux superficielles en France en 2000, tous réseaux de mesure confondus (IFEN, Études et travaux n° 36 : les pesticides dans les eaux - bilan annuel 2002).....	82
Fig. 28 - Liste des principales molécules présentes dans les eaux souterraines en France en 2000, tous réseaux de mesure confondus (IFEN, Études et travaux n° 36 : les pesticides dans les eaux - bilan annuel 2002).....	82
Fig. 29 - Les différents terrains aquifères (Pollution des eaux souterraines en France, Manuels et méthodes n° 23, Éditions du BRGM).....	84
Fig. 30 - Les différents terrains aquifères et les vitesses d'écoulement associées.....	85
Fig. 31 - Sens d'écoulement d'une nappe et localisation du tube de courant issue de l'origine du point de pollution.	89

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Quelques exemples des principales substances détectées dans des réseaux de surveillance.....	12
Tabl. 2 - Exemples de pertes par volatilisation de différents phytosanitaires (d'après Jury <i>et al.</i> , 1987).....	16
Tabl. 3 - Exemples de temps de demi-vie (d'après Jury <i>et al.</i> , 1987).....	22
Tabl. 4 - Les différentes forces de liaison en jeu suivant le type de phytosanitaires (d'après Hamaker et Thompson, 1972).	27
Tabl. 5 - Exemples de K_{oc} pour différentes molécules (Jury <i>et al.</i> , 1987).....	29

Tabl. 6 - Influence du pH sur l'adsorption de certains phytosanitaires (Hamaker et Thomson, 1972).....	29
Tabl. 7 - Exemples de solubilité dans l'eau de certaines molécules phytosanitaires (Gouy, 1993).....	32
Tabl. 8 - Comparaison des temps de demi-vie des phytosanitaires dans des sols de surface et des horizons profonds (Dictor et Mouvet, 2001).....	34
Tabl. 9 - Principales caractéristiques physico-chimiques de la fraction sèche inférieure à 2 mm des niveaux de sol S1 et S2 (Moreau et Mouvet, 1997).....	35
Tabl. 10 - Principales causes d'erreurs liées à l'échantillonnage.	48
Tabl. 11 - Exemples de quelques contaminations possibles par les matériaux au contact.	50
Tabl. 12 - Flaconnages, méthodes de conservation et temps de conservation pour les analyses de substances phytosanitaires.....	50
Tabl. 13 - Les principales méthodes d'extraction et d'analyses des substances phytosanitaires et de leurs produits de transformation dans les eaux (CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse, HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance, CCM : Chromatographie sur Couches Minces) (d'après Jeannot, 2000a).	55
Tabl. 14 - Molécules appartenant aux listes nationales de substances phytosanitaires prioritaires pour la surveillance de la qualité des eaux : ESU Tox, ESU Ecotox et ESO Tox (Comité de liaison « Eau - Produits antiparasitaires », mai 1994).	71
Tabl. 15 - Molécules appartenant à la liste SIRIS pour les eaux souterraines en Poitou-Charente (établie à partir des données d'enquête sur les pratiques agricoles de l'année 2000) (Origine : DRAF/SRPV Poitou-Charente).....	72
Tabl. 16 - Listes principales des substances actives phytosanitaires à surveiller en priorité dans les eaux superficielles et souterraines de la Région Centre (1998) (Origine : GREPPES Région Centre).....	73
Tabl. 17 - Les principaux produits de dégradation recherchés (d'après Meyer et Thurman, 1996).....	75
Tabl. 18 - Les principaux métabolites détectés aux USA dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines (d'après Meyer et Thurman, 1996).....	75

Liste des annexes

Ann. 1 - Méthodes d'analyse normalisées par substances phytosanitaires.....	101
---	-----

1. Introduction

Le développement agricole depuis les années 1950 a entraîné une profonde transformation des pratiques et une utilisation croissante des pesticides.

Pesticide : produit issu de la synthèse chimique possédant les propriétés toxiques permettant de lutter contre les organismes nuisibles. On distingue selon leurs effets des insecticides, des herbicides et des fongicides.

Les pesticides utilisés pour la protection des végétaux sont dénommés « produits phytopharmaceutiques ou agropharmaceutiques » ou « produits phytosanitaires ». Ils désignent la ou les matières actives entrant dans la composition des préparations commerciales.

Matière active : substance qui détruit ou empêche l'ennemi de la culture de s'installer.

En France, les produits utilisés annuellement représentent, selon les données de l'UIPP pour l'année 1999, environ 110 000 t de substances actives réparties en :

- fongicides (62 000 t en 1999) ;
- herbicides (42 000 t dont 4 000 t de triazines et 6 000 t d'urées substituées avec une évolution vers les sulfonylurées et certains chloroacétanilides : alachlore, métolachlore ;
- insecticides (4 000 t).

Quatre à cinq cents substances actives sont couramment utilisées, représentant environ 7 000 formulations commerciales appartenant :

- pour les insecticides aux familles chimiques suivantes : organo-phosphorés, carbamates et pyréthréinoïdes de synthèse ; les pesticides organochlorés étant quasiment abandonnés du fait de la réglementation ;
- pour les herbicides aux familles chimiques suivantes : triazines, dérivés de l'urée et carbamates ;
- pour les fongicides aux familles chimiques minérales et organiques (benzimidazoles et triazoles).

L'usage agricole représente 95 % des utilisations globales, les 5 % restants étant liés à des usages par les collectivités territoriales et les organismes publics (services de l'équipement, ONF, communes...), les grandes sociétés publiques (SNCF) et les particuliers.

La quantité de produits phytosanitaires entraînée par ruissellement est estimée à 1 % pour les usages agricoles et à environ 50 % pour les usages non agricoles.

Évolution et tendances

Les pesticides organochlorés, les plus persistants dans l'environnement, possèdent une forte tendance à la fixation et à l'accumulation dans les graisses animales ; de ce

fait, ils ne sont pratiquement plus utilisés. Une autre tendance forte des dernières années est la décroissance des quantités appliquées à l'hectare, notamment par substitution de nouvelles molécules plus efficaces, à durée de vie plus courte et moins toxiques, aux substances actives plus anciennes (cas des sulfonilurées ou de certains fongicides). Parallèlement une évolution des pratiques agricoles prenant mieux en compte la protection de l'environnement, se traduit par le développement de programmes de traitements raisonnés des cultures, avec mise en place de dispositifs de protection des eaux (enherbages).

Contamination des eaux

Les bilans établis par l'IFEN depuis 1998 montrent une contamination généralisée des eaux superficielles en France (94 % des points de suivi sont contaminés par les pesticides à un niveau incompatible avec le développement sans risque de la vie aquatique ou avec une consommation d'eau potable sans traitement préalable). Pour le cas des eaux souterraines, le bilan partiel réalisé à ce jour sur les données existantes, révèle une contamination pour la partie nord de la France (bassins hydrographiques de la Seine, Rhin-Meuse et Artois-Picardie) de 75 % des points d'eaux souterraines faisant l'objet de suivi analytique, mais à un niveau qui n'est pas forcément incompatible avec l'usage « eau potable » (soit une concentration dans l'eau inférieure à 0,1 µg/l).

Les substances responsables de cette contamination des eaux sont principalement les triazines et leurs produits de dégradation (atrazine, DEA le produit le plus fréquemment détecté, DIA, simazine, terbuthylazine), dans une moindre mesure, certaines urées (diuron, isoproturon, chlortoluron) et plus rarement le lindane. Le tableau 1 donne des exemples des principales molécules détectées dans les réseaux de mesure.

Origine des informations	Principales substances détectées	Niveaux de concentration - Fréquence
DRASS Région Centre 1992-1996 (Eaux souterraines)	Atrazine, Simazine, Dééthylatrazine, Déisopropylatrazine	16,6 % des captages positifs à 0,1-0,5 µg/l, 2 % des captages au-dessus de 0,5 µg/l.
Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse 1992-1993 (Eaux souterraines)	Atrazine, Simazine, Dééthylatrazine, Terbuthylazine	75 % des points de prélèvement contenant au moins une molécule.
Agence de l'Eau Seine- Normandie 1991-1995 (Eaux de surface)	Atrazine, Simazine	79 % des points de prélèvement positifs au-dessus du seuil de détection dont 43 % au-dessus de 0,1 µg/l.
CORPEP Bretagne 1990-1995 (Eaux de surface)	Atrazine, Simazine, Lindane	98 % des points positifs pour atrazine.
GREPPES CENTRE 1992-1996 (Eaux souterraines)	Atrazine, Simazine, Dééthylatrazine, Terbuthylazine	79 % des points positifs en atrazine et dééthylatrazine, dont 36 % au-dessus de 0,1 µg/l.

Tabl. 1 - Quelques exemples des principales substances détectées dans des réseaux de surveillance.

La plupart des molécules retrouvées dans les eaux sont donc des herbicides, molécules appliquées directement sur les sols et susceptibles de migrer dans les eaux

par infiltration ou ruissellement contrairement aux fongicides et insecticides utilisés sur les plantes, donc moins susceptibles de se retrouver dans les eaux.

Réglementation

La directive européenne 98/83 fixe les concentrations maximales admissibles à 0,1 µg/l pour chaque substance individualisée à l'exception de aldrine, dieldrine, heptachlore et heptachlore époxyde, substances pour lesquelles les concentrations maximales admissibles sont fixées à 0,03 µg/l. La somme des substances détectées incluant leurs métabolites (pertinents) doit être inférieure à 0,5 µg/l. On entend par métabolite tout produit de dégradation ou de réaction.

Cette directive fixe pour les laboratoires les exigences de performances à atteindre, en termes de limites de quantification (25 % de la valeur réglementaire) et de fidélité des mesures (25 % au niveau de la limite de quantification).

Ces valeurs recommandées sont comparables à celles de la directive de 1980, établies sur le principe de précaution en raison de données insuffisantes sur la toxicité réelle vis-à-vis de l'homme.

Les valeurs guides proposées par l'Organisation Mondiale de la Santé, basées sur une approche toxicologique par substance, sont 2 µg/l pour simazine et atrazine, 20 µg/l pour alachlore.

À titre comparatif, la démarche suivie aux USA a conduit à prescrire des concentrations maximales admissibles pour une liste de substances et pour chacune des substances de cette liste ; on peut relever les valeurs suivantes : atrazine 3 µg/l, simazine 4 µg/l, alachlore 2 µg/l.

Dans un texte récent publié au Journal Officiel du 27 novembre 2001, le ministère de l'Agriculture et de la Pêche a décidé :

- le retrait d'autorisation de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques contenant de l'atrazine, de la cyanazine et de la simazine pour tous les usages agricoles et non agricoles ;
- le retrait d'autorisation de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques contenant de l'amétryne pour le désherbage du maïs ;
- le retrait d'autorisation de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques contenant de la terbuthylazine pour les désherbages de jardins et désherbages d'arbres à ornement, pommiers, maïs, sorgho.

À compter du 30 septembre 2002, toute utilisation de ces produits sera interdite. Pour l'atrazine, la dose appliquée est limitée depuis 1997 et son utilisation sera interdite à compter de juin 2003. Parallèlement, plusieurs dizaines de molécules ont été retirées du marché.

D'une façon générale, les homologations sont attribuées pour 10 ans et les autorisations de vente peuvent être retirées par le ministre de l'Agriculture et de la Pêche, sur avis de la « commission des toxiques » ou de la « commission des produits antiparasitaires ».

La directive 91/414/CE harmonise à l'échelle européenne le principe de délivrance d'autorisation de mise sur le marché des substances actives. Elle introduit notamment le principe de réexamen des substances actives déjà autorisées sur le marché.

Par exemple, une substance ne peut être inscrite sur la liste positive de l'annexe I de cette directive que si les scénarios prenant en compte la toxicité, l'écotoxicité, l'étude du comportement et du devenir dans l'environnement permettent d'exclure un risque de contamination des eaux souterraines à des concentrations supérieures à 0,1 µg/l.

Cet ouvrage traite du comportement, de la mesure analytique et du monitoring des phytosanitaires, en vue de la préservation des eaux souterraines. Il présente un état bibliographique sur les mécanismes intervenant dans le transfert des phytosanitaires depuis le sol jusque dans la nappe, puis détaille les étapes de l'analyse des phytosanitaires dans les échantillons d'eaux et aborde l'aspect des réseaux de surveillance.

2. Principaux mécanismes intervenant dans le transfert des substances phytosanitaires depuis la surface du sol jusque dans les nappes

Les phytosanitaires appliqués à la surface du sol subissent différents processus qui vont se surimposer et conduire, dans certains cas, à une réduction du risque de contamination des eaux souterraines (fig. 1). Dans chacun des trois compartiments distingués (sol, zone non saturée et zone saturée), les processus prépondérants diffèrent. Les processus fondamentaux sont d'abord décrits de manière générale puis des exemples sont donnés pour chaque compartiment.

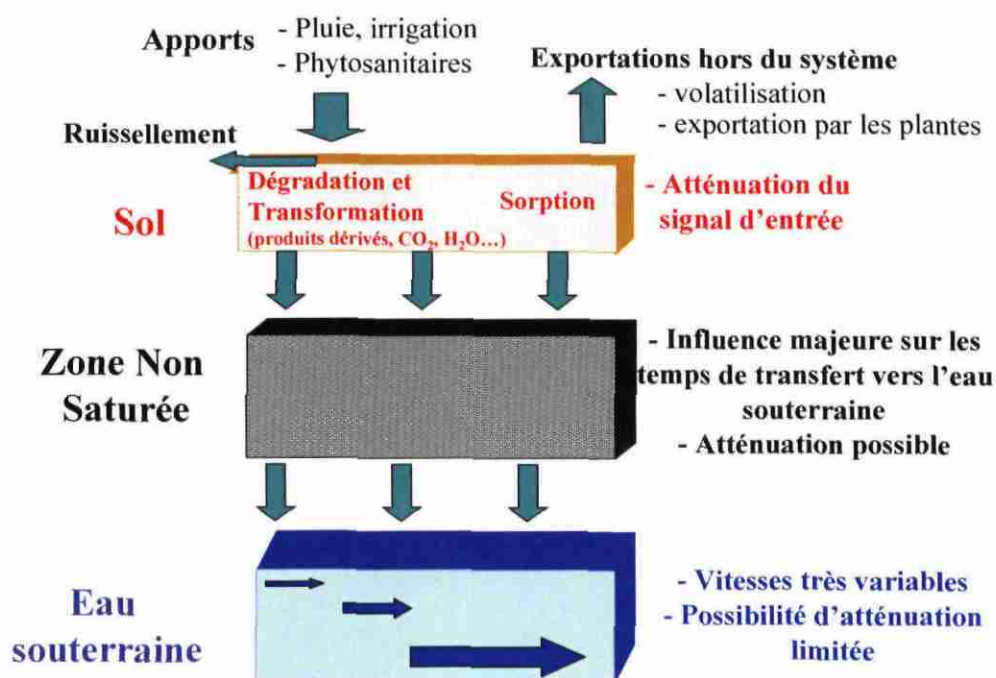


Fig. 1 - Les processus fondamentaux régulant la dispersion des phytosanitaires.

2.1. LES PROCESSUS FONDAMENTAUX QUI RÉGULENT LA DISPERSION DES PRODUITS

2.1.1. La volatilisation

La volatilisation correspond au passage à l'état gazeux d'une substance déposée sur le sol ou les végétaux. Généralement, le terme de volatilisation fait référence à une remobilisation du produit appliqué ; toutefois il est probable qu'une partie non négligeable de la volatilisation a lieu au moment même de l'application du phytosanitaire. En effet, les phytosanitaires appliqués par pulvérisation forment des

aérosols et peuvent, sous cette forme, être transportés dans l'atmosphère (Jury *et al.*, 1987). Après l'application, l'érosion éolienne favorise également le transfert de phytosanitaires par transport de particules de sols contaminés.

La volatilisation est fortement dépendante de la tension de vapeur des molécules. Les composés présentant une constante de Henry élevée sont plus volatils.

Le taux de renouvellement de l'air au-dessus de la surface d'évaporation joue également un rôle important. À cela s'ajoutent la concentration du produit phytosanitaire et le taux d'adsorption, la température et l'humidité du sol (Gouy, 1993).

D'une manière générale, tous les processus qui favorisent la diffusion de vapeur, comme l'augmentation de la température ou l'augmentation de la concentration des phytosanitaires, contribuent à augmenter la volatilisation. À l'inverse, les processus qui limitent la diffusion de vapeur, comme l'adsorption, réduisent la volatilisation (Chesters *et al.*, 1989). La volatilisation est généralement plus importante pour un sol donné lorsqu'il est humide plutôt que sec (Spencer *et al.*, 1995).

La volatilisation des molécules est difficilement prédictible de manière quantitative car elle est tributaire des processus d'adsorption, du mouvement des molécules dans le sol et de leur persistance. Trois phases séquentielles peuvent être identifiées dans la volatilisation des produits phytosanitaires. Le taux de volatilisation est d'abord fonction de la pression de vapeur du composé qui elle-même est modifiée par les phénomènes d'adsorption. Ensuite, le mouvement des molécules phytosanitaires dépend du mouvement des molécules d'eau sous l'effet des processus de diffusion et de convection. Enfin, lorsque les molécules d'eau s'évaporent, il y a création d'un gradient de potentiel de pression qui favorise la remontée de l'eau et des solutés vers la surface du sol (tabl. 2) (Spencer *et al.*, 1995).

Molécules	Conditions d'application	Pourcentage de perte	Durée du suivi
Trifluraline	Incorporation à 2,5 cm	22	120 jours
	Incorporation à 7,5 cm	3,4	90 jours
	Sol sec en surface	2-25	50 heures
	Sol humide	50	3-7,5 heures
		90	22,5 heures à 7 jours
Heptachlore	Incorporation à 7.5 cm	7	167 jours
	Verger	90	7 jours
	Sol sec en surface	14-40	50 heures
	Sol humide	50	6 jours
Lindane	Sol sec en surface	12	50 heures
	Sol humide	90	6 heures
		90	6 jours
Chlordane	Sol sec en surface	2	50 heures
	Sol humide	50	2,5 jours

Tabl. 2 - Exemples de pertes par volatilisation de différents phytosanitaires (d'après Jury *et al.*, 1987).

Les pertes par volatilisation sont donc très variables d'une molécule à une autre et suivant les caractéristiques du sol (Jury *et al.*, 1987). Le flux de volatilisation augmente au cours du temps pour certaines molécules alors qu'il décroît pour d'autres (Spencer *et al.*, 1995).

Whang *et al.* (1993) ont également montré que les pratiques culturales (labour ou non-labour), qui jouent sur l'état de surface du sol, influent sur le taux de volatilisation. Ils montrent de plus que les flux les plus importants se produisent en milieu de journée lorsque l'activité solaire et l'intensité du vent sont les plus importants ; les sols secs ne semblent pas être un facteur limitant de la volatilisation. Après 4 jours, les pertes en atrazine sont inférieures à 1 % pour les 2 parcelles étudiées et atteignent 48 % pour le fonofos dans la parcelle non labourée, une partie des pertes de ce dernier produit pouvant être attribuée à son instabilité.

Wienhold *et al.* (1993), à l'aide d'expériences menées dans des chambres de volatilisation, prouvent que la formulation de l'atrazine et de l'alachlore modifient fortement le taux de volatilisation. Dans le cas de l'atrazine, après 35 jours, le taux de volatilisation à 15 °C est inférieur à 1 % pour une application sous forme de granulés enrobés alors qu'il est de 14 %, à 35 °C, dans le cas d'une solution commerciale liquide. Pour l'alachlore, les résultats obtenus varient de moins de 2 % à 32 %, les pertes les plus importantes étant observées, contrairement à l'atrazine, dans le cas d'une application sous forme de granulés enrobés. Pour les 2 molécules, et quelle que soit la formulation, la volatilisation augmente lorsque la température augmente.

La volatilisation est en fait un processus qui a été peu étudié jusque maintenant et par un nombre très limité de laboratoires, notamment car les méthodes d'échantillonnage et de dosage de l'air sont très délicates. Les expérimentations de volatilisation en conditions contrôlées sont par ailleurs très lourdes à mettre en place.

2.1.2. La dégradation

a) Les voies de dégradation

La dégradation regroupe les phénomènes de biodégradation et de transformations chimiques.

L'exemple de la dégradation de l'atrazine et de ses produits dérivés (Kruger *et al.*, 1993, cité dans Moreau-Kervévan, 1997) suivant des voies biologiques et physico-chimiques illustre la diversité des schémas possibles et le grand nombre de produits susceptibles d'apparaître dans l'environnement (fig. 2). La dégradation peut donc conduire à une pollution diversifiée dont l'effet n'est pas toujours aisément apprécié. En effet, les données toxicologiques et écotoxicologiques relatives aux métabolites sont relativement rares. Ludl *et al.* (1996) ont testé 18 bases de données bibliographiques et constatent que 8 permettent d'obtenir des informations sur la toxicité des substances actives. L'INRA a développé une base de données AGRITOX, consultable sur Internet (www.inra.fr/agritox) qui rassemble en plus des données toxicologiques et écotoxicologiques, des informations sur les propriétés physico-chimiques des molécules phytosanitaires, mais pas sur les produits de dégradation.

La molécule la plus fréquemment retrouvée, et très souvent à des niveaux de concentrations élevés, dans les eaux souterraines en France est d'ailleurs la dééthylatrazine, produit de dégradation de l'atrazine.

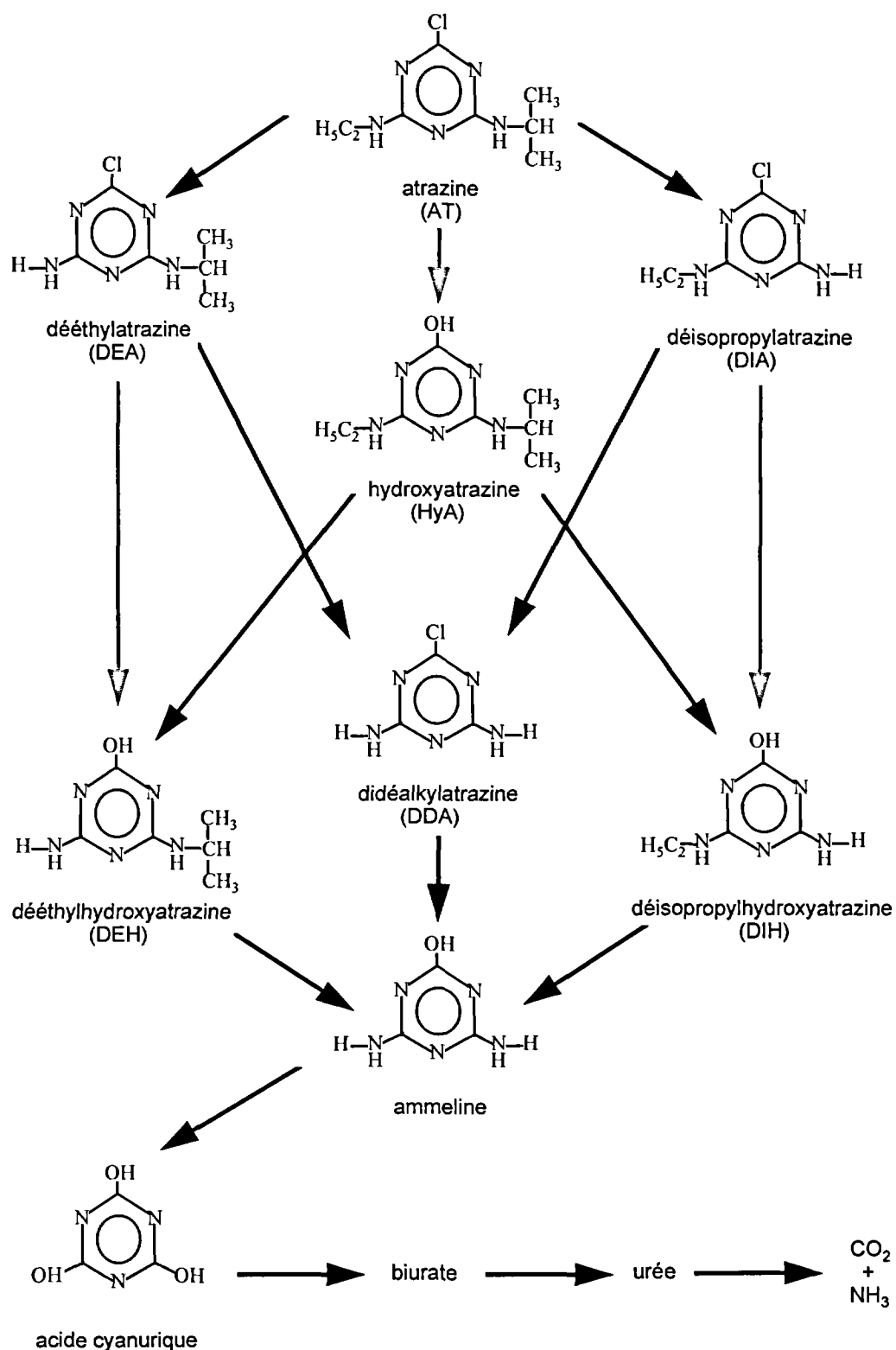


Fig. 2 - Les différentes voies de dégradation biologique (flèches noires) et physico-chimique (flèches grises) de l'atrazine et de ses produits dérivés (Kruger et al., 1993, cité dans Moreau-Kervévan, 1997).

La législation européenne prévoit que le devenir des métabolites majeurs sera également étudié lors des phases d'homologation des nouvelles substances phytosanitaires.

b) La biodégradation

La biodégradation est la voie de transformation qui conduit à une disparition des phytosanitaires sous l'action des micro-organismes du sol. Dans la majorité des cas, elle n'aboutit pas à une disparition totale (libération de CO₂, H₂O, N₂...) de la molécule mère. Il ne s'agit donc généralement pas de processus de type métabolique, qui conduiraient à une minéralisation ou disparition totale des produits mères, mais plutôt de processus de co-métabolisme qui se traduisent par la production de nombreux métabolites.

La biodégradation dépend du nombre et du taux d'activité des bactéries présentes dans le sol possédant une capacité enzymatique appropriée. En conditions naturelles, la dégradation n'est généralement pas liée à une unique espèce microbienne, mais à un consortium.

L'activité microbienne dépend des sources énergétiques disponibles pour les bactéries. Ainsi, la disponibilité de nutriments essentiels comme le carbone, l'azote et le phosphore et d'un accepteur d'électrons comme l'oxygène influe fortement sur le taux de dégradation. Des effets de concurrence entre la matière organique naturelle et celle constituée par les phytosanitaires de synthèse peuvent être observés. Par exemple, dans un sol offrant une forte source de carbone, le carbofuran ou le 2,4-D seront moins dégradés que dans un sol plus pauvre en carbone. Lorsque des pesticides sont appliqués sous forme de mélange le taux de dégradation peut dans certains cas être diminué, et dans d'autres cas être augmenté (Aislabie et Lloyd-Jones, 1995).

La concentration initiale en pesticide est également importante ; en effet, de fortes doses peuvent avoir un effet toxique sur certaines souches microbiennes.

De nombreux paramètres environnementaux tels que le type de sol, l'humidité, la température ou le pH influent fortement sur le taux de dégradation.

À titre d'exemple, Jurado-Exposito et Walker (1998) ont montré que la dégradation de l'isoproturon, de la propyzamide et de l'alachlore est accrue de manière significative lorsque la température du sol ou l'humidité du sol augmente. Des essais en conditions contrôlées et stables sur deux sols présentant des propriétés physico-chimiques voisines à l'exception du pH, leur ont également permis de mettre en évidence le rôle du pH dans les processus de biodégradation. Mojasevic *et al.* (1996) ont également prouvé que la dégradation pour le carbofuran, la cyanazine, la métribuzine, l'alachlore, l'atrazine, l'éthoprop et le métolachlore était plus importante lorsque l'humidité augmente.

La formulation du pesticide semble être également un facteur important. En effet, Mojasevic *et al.* (1996) suggèrent que l'accroissement de la dégradation du carbofuran par rapport à d'autres phytosanitaires soit lié au fait qu'il soit appliqué sous forme de granulés alors que les autres phytosanitaires considérés dans cette étude le sont sous forme liquide. L'augmentation de l'humidité conduirait à une augmentation de la

disponibilité du carbofuran par dissolution du granulé le rendant ainsi plus dégradable après que la population microbienne se soit adaptée.

À priori, toutes les molécules sont susceptibles d'être dégradées, car elles peuvent potentiellement servir de substances de croissance aux micro-organismes. Toutefois, les pesticides qui sont des molécules de synthèse contiennent des groupements fonctionnels comme les substitutions chlorées ou des arrangements de structure qui existent rarement dans la nature. Ces éléments tendent à rendre la molécule beaucoup plus persistante. Ainsi la dieldrine et l'aldrine ont une forte persistance attribuée à leurs substitutions chlorées. Cette prise de conscience dans les années 70 a conduit à privilégier, pour une même cible, l'usage de pesticides organophosphorés au détriment des organochlorés (Aislabie et Lloyd-Jones, 1995).

La biodégradation a principalement été étudiée sous conditions aérobies. Toutefois, des études récentes montrent que la dégradation en conditions anaérobies existe pour certaines molécules. Larsen *et al.* (2001) ont ainsi montré que le mécoprop est dégradé aussi bien en conditions aérobies qu'anaérobies, alors que l'isoproturon et le metsulfuron-méthyl semblent seulement être dégradés en conditions aérobies. Même si la biodégradation existe quelles que soient les conditions redox, il est probable que les voies de dégradation diffèrent selon que le milieu est aérobique ou anaérobique comme l'illustrent Aislabie et Lloyd-Jones (1995) (fig. 3).

Pour être dégradé, le phytosanitaire doit être disponible. Cette bio-disponibilité peut être affectée par des phénomènes de sorption ou à cause d'une faible solubilité du composé.

c) Les cinétiques de biodégradation

Le taux de dégradation varie généralement au cours du temps : la dégradation est souvent lente juste après l'application du pesticide, puis son taux augmente parallèlement à une augmentation de la population des micro-organismes susceptibles de dégrader le pesticide. Le temps d'adaptation de la population microbienne, c'est-à-dire la période avant laquelle la dégradation est observée, est raccourcie lorsqu'une substance est appliquée régulièrement. En effet, la population microbienne est dans ce cas déjà adaptée.

La biodégradation des phytosanitaires suit généralement une cinétique d'ordre 1 qui peut être exprimée de la manière suivante :

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

avec C_t = concentration du phytosanitaire à un moment t ,
 C_0 = concentration du phytosanitaire au temps t_0 ,
 K = constante d'ordre 1 exprimée en jours⁻¹,
 T = temps en jours.

Le temps de demi-vie $T_{1/2}$ encore appelé DT50 (Disappearance time for 50 % loss) correspond à la durée nécessaire pour que 50 % de la quantité appliquée soit dégradée. Ce paramètre est relié à la constante de dégradation par la relation :

$$T_{1/2} = \ln 2 / k \quad (2)$$

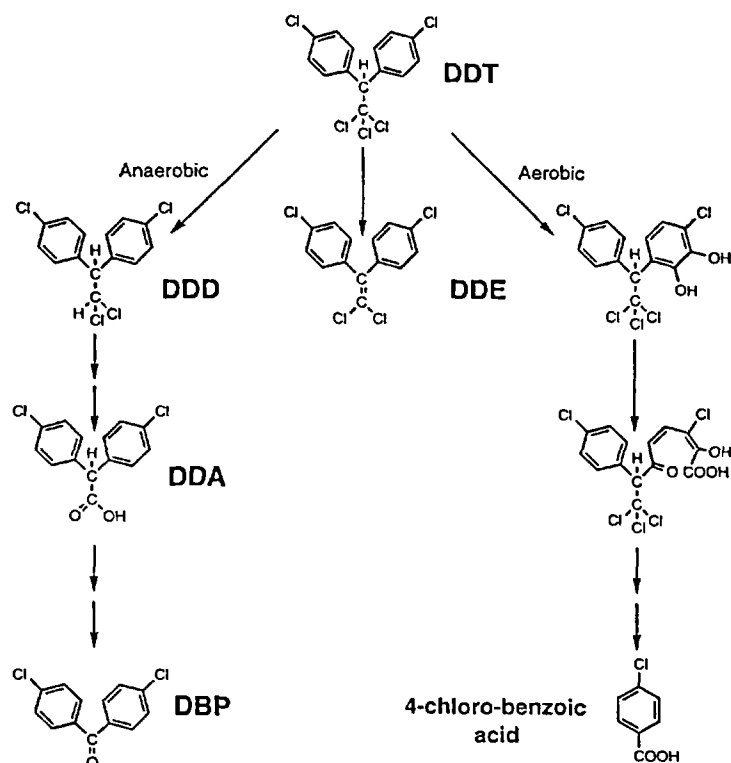


Fig. 3 - Les voies de biodégradation aérobiques et anaérobiques du DDT (Aislabie et Lloyd-Jones, 1995).

avec DDT : 1,1,1-trichloro-2,2-(p-chlorophényl) éthane,
 DDD : 1,1-dichloro-2,2-bis (p-chlorophényl) éthane,
 DDE : 1,1-bis (p-chlorophényl)-2-dichloroéthylène,
 DDA : bis (p-chlorophényl) acide acétique,
 DBP : p,p-dichlorobenzophénone.

Les valeurs de DT50 peuvent varier de quelques jours à plusieurs mois voire plusieurs années selon la molécule. Jury *et al.* (1987) citent par exemple le cas de l'oxamyl avec un $T_{1/2}$ de 6 jours et celui du lindane à 266 jours (tabl. 3).

Du fait de la forte influence notamment des teneurs en eau et de la température, pour une même molécule, le temps de demi-vie peut fortement varier. Jurado-Exposito et Walker (1998) ont montré que pour un même sol, une augmentation de température de 10 °C (passage de 10 à 20 °C) conduit à réduire par 3 le temps de demi-vie de l'alachlore.

d) La photodégradation

La photodégradation englobe les processus de photolyse et de phototransformation. En phase aqueuse, dans les premiers millimètres superficiels de sols ou à la surface des végétaux, les phytosanitaires peuvent être dégradés sous l'effet de la lumière. L'intensité de la lumière et la proportion de rayonnement ultraviolet de longueur d'onde comprise entre 10 et 400 nanomètres influent fortement sur le taux de dégradation. L'énergie ainsi transmise aux molécules entraîne des hydroxylations et des pertes de chaîne aliphatique qui sont les mécanismes les plus fréquents de photodégradation.

Molécule	T _{1/2} (jours ⁻¹)	Molécule	T _{1/2} (jours ⁻¹)
Alachlore	18	Fonofos	60
Aldicarbe	70	Heptachlor	2000
Atrazine	64	Lindane	266
Bromacil	350	Linuron	75
Captan	3	Malathion	1
Carbaryl	22	Methyl parathion	15
Carbofuran	40	Metolachlore	42
Chlordane	3500	Metribuzine	37
Chlorthalonil	70	Monuron	166
Chlorpyrifos	63	Napropamide	7
Chlortal dimethyl	100	Oxamyl	6
Cyanazine	13,5	Parathion	18
2,4-D	7,1	Penthachlorophenol	48
DBCP	225	Phorate	82
DDT	3837	Picloram	100
Diazinon	32	Prometryne	60
Dicamba	14	Propachlore	7
Dichloropropene	16	Propylene dichloride	55
Dieldrin	868	Simazine	75
Disulfoton	5	2,4,5-T	33
Diuron	328	Terbacil	50
EDB	3650	Toxaphene	9
EPTC	30	Triallate	100
Ethoprophos	50	Trifluraline	132

Tabl. 3 - Exemples de temps de demi-vie (d'après Jury et al., 1987).

Hapeman-Somich (1991) propose le schéma suivant pour la formation des produits de dégradation de l'alachlore (fig. 4).

La photolyse peut être directe ou indirecte. Lorsque l'énergie absorbée par la molécule phytosanitaire induit une transformation directe de la molécule, il s'agit d'une photolyse directe. Dans certains cas, l'énergie est absorbée par les autres constituants du milieu (l'eau ou le sol) ; les espèces excitées transfèrent cette énergie à la substance phytosanitaire en induisant par exemple un transfert d'électrons. Il s'agit alors d'une photolyse indirecte.

Konstantinou *et al.* (2001) ont montré que la photodégradation des molécules appartenant à trois familles d'herbicides (triazines, acétanilides et thiocarbamates) suit des cinétiques de premier ordre. Toutefois, l'établissement de coefficient de photodégradation pour des sols de surface, dans des conditions naturelles, est délicat dans la mesure où la disparition du phytosanitaire peut être liée à toute une série d'autres processus comme la biodégradation ou l'adsorption.

La photodégradation des triazines, sous une lumière solaire simulée, se produit lentement ; Sanlaville *et al.* (1996) montrent que la présence de substances humiques peut avoir des effets sur la photodégradation de la terbuthylazine ; les substances humiques semblent favoriser les processus de photodégradation de cette molécule contrairement aux acides fulviques.

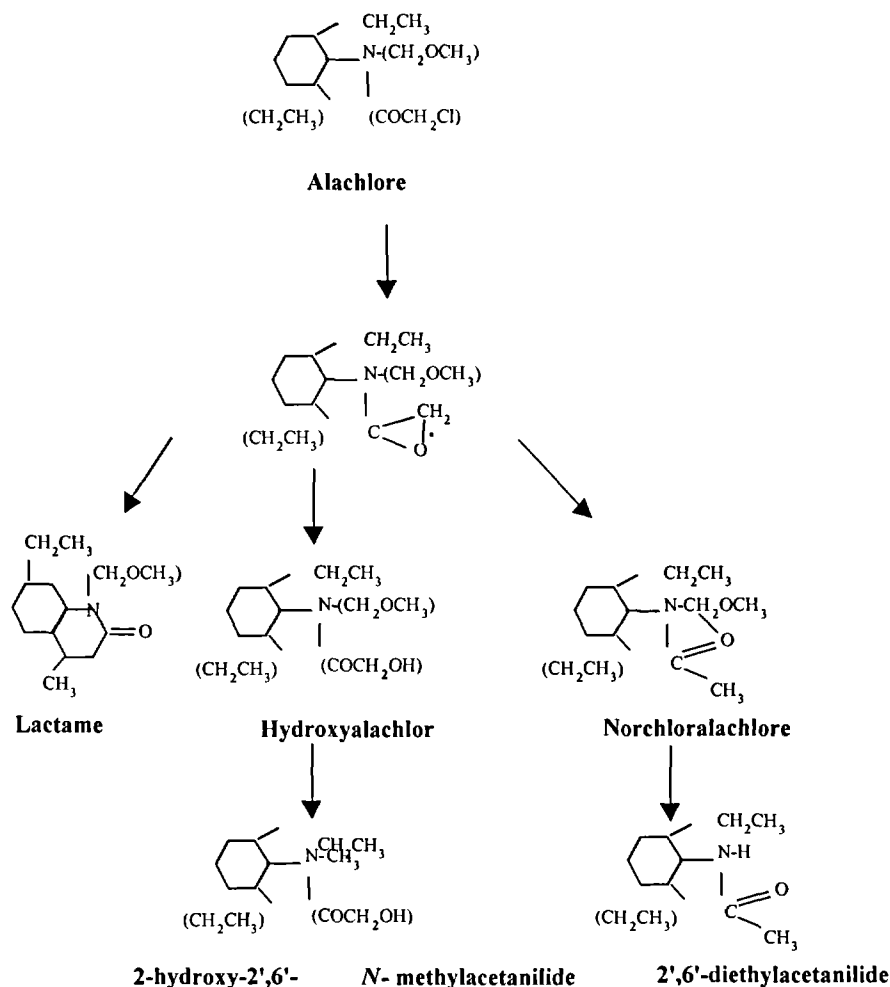


Fig. 4 - Proposition du mécanisme de formation des produits de dégradation de l'alachlore après irradiation UV (Hapeman-Somich, 1991).

e) La dégradation abiotique

La dégradation biotique est souvent considérée comme le processus majeur de la dégradation pour un grand nombre de pesticides bien que, comme évoqué ci-dessus, d'autres processus de dégradation puissent intervenir. Dans les zones où l'activité biologique est réduite, comme les horizons de sol profonds ou les eaux souterraines, ces processus peuvent alors être importants.

Les voies de transformation abiotiques majeures sont l'hydrolyse, les réactions d'oxydo-réduction, la déhydrohalogénéation et la photolyse (Wolfe *et al.*, 1990, cités dans Kookana *et al.*, 1998).

L'hydrolyse dépend fortement du pH du milieu et peut se produire dans les eaux ou les sols.

La matière organique et les argiles servent de catalyseur de surface et favorisent l'hydrolyse ou les réactions d'oxydo-réduction. L'oxydation se produit

préférentiellement dans la partie supérieure de la zone vadose alors que dans les eaux souterraines, les réactions de réduction peuvent se produire de manière plus probable dans les eaux souterraines (Kookana *et al.*, 1998).

2.1.3. Phénomènes de sorption

a) Les processus

L'adsorption a été définie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme l'enrichissement d'une ou plusieurs espèces chimiques sur une interface (Calvet, 1989). Dans le milieu naturel, il y a peu d'exemples d'adsorption de phytosanitaires sous forme gazeuse parce que, pour ce faire, les surfaces solides doivent être accessibles directement. Toutefois, pour des sols très secs et des molécules à fortes tensions de vapeurs (DDT, trifluraline), l'adsorption de gaz intervient parfois (Calvet, 1989). Le cas le plus fréquent de sorption des phytosanitaires correspond donc à l'adsorption à partir d'une phase liquide sur une phase solide.

L'adsorption correspond à un phénomène de surface impliquant des interactions plus ou moins fortes. Lorsque l'interaction est faible (10-40 kJ/mol), l'adsorption est dite physique ; lorsque des forces plus importantes (> 80 kJ/mol) sont impliquées, le terme d'adsorption chimique ou chimisorption est retenu (Banton et Bangoy, 1997).

La désorption, processus inverse de l'adsorption, n'est pas toujours totalement réversible, des phénomènes d'hystérésis étant fréquemment observés. Ils sont généralement attribués à des processus de dégradation, de fixation chimique ou d'artefacts expérimentaux qui induiraient des erreurs d'observation. Leake *et al.* (2001) suggèrent que la plupart des différences observées entre des mesures de terrain et des simulations réalisées à l'aide de différents modèles soient liées à la non prise en compte par les modèles du temps nécessaire à la désorption des molécules et à des effets d'hystérésis classiquement observés.

b) Les isothermes d'adsorption

Afin de déterminer des coefficients d'adsorption, c'est-à-dire de caractériser la quantité de molécules susceptibles d'être adsorbée, des isothermes d'adsorption sont établies en laboratoire. Réalisés à l'équilibre pour différentes concentrations initiales, ils permettent, par comparaison entre la concentration initiale dans le liquide et la concentration à l'équilibre dans le liquide, de déterminer la concentration adsorbée sur le solide.

Différentes formes d'isothermes sont observées pour les phytosanitaires. Les relations de Freundlich et Langmuir sont les plus communément utilisées pour les caractériser.

L'isotherme de Langmuir a été initialement développée pour décrire l'adsorption de gaz sur des solides en admettant que i) l'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte, ii) l'adsorption est localisée sur des sites spécifiques et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, iii) que le maximum d'adsorption correspond à une complète mono-couche. Il s'exprime de la manière suivante :

$$C_{ads} = k K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

avec k = concentration maximale adsorbée,
 K_L = coefficient d'adsorption,
 C_e = concentration à l'équilibre de la solution (mg/l),
 C_{ads} = quantité adsorbée (mg/kg).

L'équation empirique de Freundlich, qui est la plus largement usitée, s'écrit de la manière suivante :

$$C_{ads} = K C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

où C_{ads} = concentration adsorbée sur le solide (mg/kg),
 C_{eq} = concentration en solution (mg/l),
 K et n = constantes empiriques.

Exprimée sous forme logarithmique, cette équation devient linéaire. La constante n joue fortement sur l'allure de l'isotherme. Lorsque cette valeur est égale à 1, l'isotherme est une droite. Des valeurs de n supérieures à 1 indiquent que la concentration adsorbée sur le solide augmente rapidement pour une faible augmentation de la concentration en solution (fig. 5).

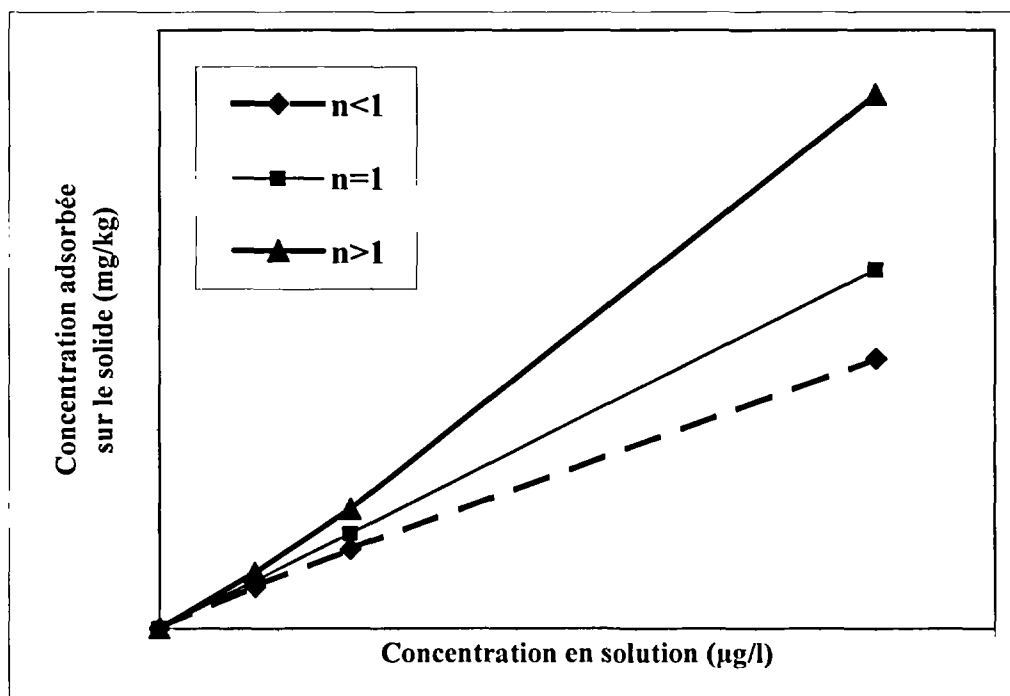


Fig. 5 - Influence de la valeur de la constante n dans les isothermes de Freundlich.

Généralement, les isothermes de Langmuir s'appliquent bien aux surfaces homogènes (l'adsorption doit être homogène sur toute la surface) et concernent plutôt les molécules non-ioniques. Les adsorbants naturels, dont les sols, ayant souvent une surface avec des sites d'adsorption présentant une énergie de liaison différente les uns des autres, c'est l'isotherme de Freundlich qui restitue généralement le mieux la distribution observée des valeurs expérimentales.

c) Les cinétiques d'adsorption

L'adsorption et la désorption ne sont pas des processus instantanés. Les cinétiques d'adsorption traduisent le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la quantité adsorbée sur le solide et la quantité en solution. Généralement l'adsorption est plus rapide que la désorption, sans doute à cause des phénomènes de fixation chimique. La structure du sol et la diffusion moléculaire ont une influence sur les cinétiques car elles conditionnent l'accessibilité aux sites d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption peuvent être divisées en 4 processus séquentiels : le macro transport (mouvement du soluté dans la solution vers la surface du sol), le micro transport (mouvement à travers les micropores), l'adsorption physique (association rapide nécessitant peu d'énergie) et la sorption chimique (augmentation lente de l'adsorption avec formation de liaisons chimiques fortes). Les 2 premiers processus s'apparentent à la diffusion.

Trois modèles sont classiquement proposés pour décrire les cinétiques d'adsorption : i) réaction de surface seulement, instantanée ou non -modèles à un site- ; ii) modèles prenant en compte non seulement la surface mais également le transport depuis la surface jusque et dans les agrégats -modèles à deux sites-, et iii) modèles de type boîte noire. Les modèles considérant deux sites d'adsorption sont de plus en plus utilisés ; ils considèrent que le premier site est facilement accessible, donc l'adsorption y est instantanée, alors que le deuxième site est moins accessible, engendrant une adsorption plus lente.

d) Les mécanismes d'adsorption

Différentes interactions sont possibles entre l'adsorbé et l'adsorbant : échanges d'ions, interactions avec les cations, interactions polaires, transfert de charges, forces de Van Der Waals (tabl. 4).

Pour les échanges d'ions, le cas le plus fréquent se produit entre un soluté sous forme cationique et des cations de l'adsorbant. C'est le cas correspondant à l'adsorption de certains produits organiques ionisés sur des argiles ou les substances humiques du sol.

e) Facteurs influençant l'adsorption

Les facteurs influençant l'adsorption sont nombreux et peuvent être répartis entre les propriétés de la molécule adsorbée, les propriétés de l'adsorbant, et les facteurs externes.

- **Propriétés de la molécule adsorbée et de l'adsorbant**

La structure de la molécule qui conditionne la répartition des charges et donc la polarité de la molécule, la solubilité, le coefficient de partition eau/solvant organique, la taille et forme de la molécule sont autant de paramètres qui influencent l'adsorption.

Type d'interactions	Forces en jeu	Formes des liaisons et molécules généralement concernées
London - van der Waals	Forces électrostatiques	Liaison faible
Liaison hydrophobe	Entropie	Forte liaison, se produit entre les zones non polaires des pesticides et les régions hydrophobes des constituants du sol comme les humines
Transfert de charge	Forces électrostatiques	s-triazines, groupes aromatiques des acides humiques et humines
Liaison hydrogène	Forces électrostatiques	s-triazines, notamment
Echange de ligant	Forces électrostatiques	s-triazines, bipyridines, organo-phosphatés
Echange d'ion	Forces électrostatiques	
Ion-dipôle direct ou induit et forces dipôle-dipôle	Forces électrostatiques	Pesticides polaires ou ioniques
Sorption chimique	Forces électrostatiques	Liaison forte
Liaison magnétique	Forces magnétiques	Généralement insignifiantes, plus importantes pour les molécules de grande taille

Tabl. 4 - Les différentes forces de liaison en jeu suivant le type de phytosanitaires (d'après Hamaker et Thompson, 1972).

L'adsorption sur les sols est liée aux constituants minéraux (argiles, oxydes et hydroxydes) et organiques des sols. Le fait que l'adsorption sur les argiles se passe en surface ou entre les feuillets pourrait expliquer les différentes formes d'isothermes pouvant être observés (notés S, L, C ou H ; Calvet, 1989).

La forme des isothermes renseigne sur les mécanismes impliqués (fig. 6) (Calvet, 1989). Les isothermes de type S indiquent que l'adsorption devient plus facile lorsque la concentration dans le liquide augmente ; ils sont souvent observés pour des argiles et plus particulièrement les smectites. Les isothermes L correspondent à une décroissance de la disponibilité des sites d'adsorption lorsque la concentration de la solution augmente. Les isothermes C correspondent à une répartition constante entre la solution et l'absorbant. Les isothermes de type H, rarement observés, indiquent une très forte affinité de l'adsorbant pour le soluté.

De nombreuses études ont mis en évidence l'adsorption de pesticides (les molécules hydrocarbonées chlorées, DDT ; molécules polaires, atrazine, monuron ; les molécules cationiques ou anioniques, diquat) sur des argiles pures et plus particulièrement la kaolinite et la montmorillonite.

Le rôle de la matière organique est également largement reconnu et souvent prépondérant, notamment pour toutes les molécules non ionisées aux pHs naturels des sols. Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer un coefficient d'adsorption K_d spécifique d'un sol et d'une molécule, dans les conditions expérimentales utilisées pour son obtention. Afin de pouvoir comparer les molécules entre elles, il est préférable de s'intéresser à la concentration du matériel adsorbé par unité de carbone organique, celle-ci s'obtient en utilisant la relation suivante :

$$K_{oc} = (K_d \times 100) / \text{fraction de carbone organique} \quad (5)$$

Plus le K_{oc} est élevé, plus l'adsorption est importante (tabl. 5).

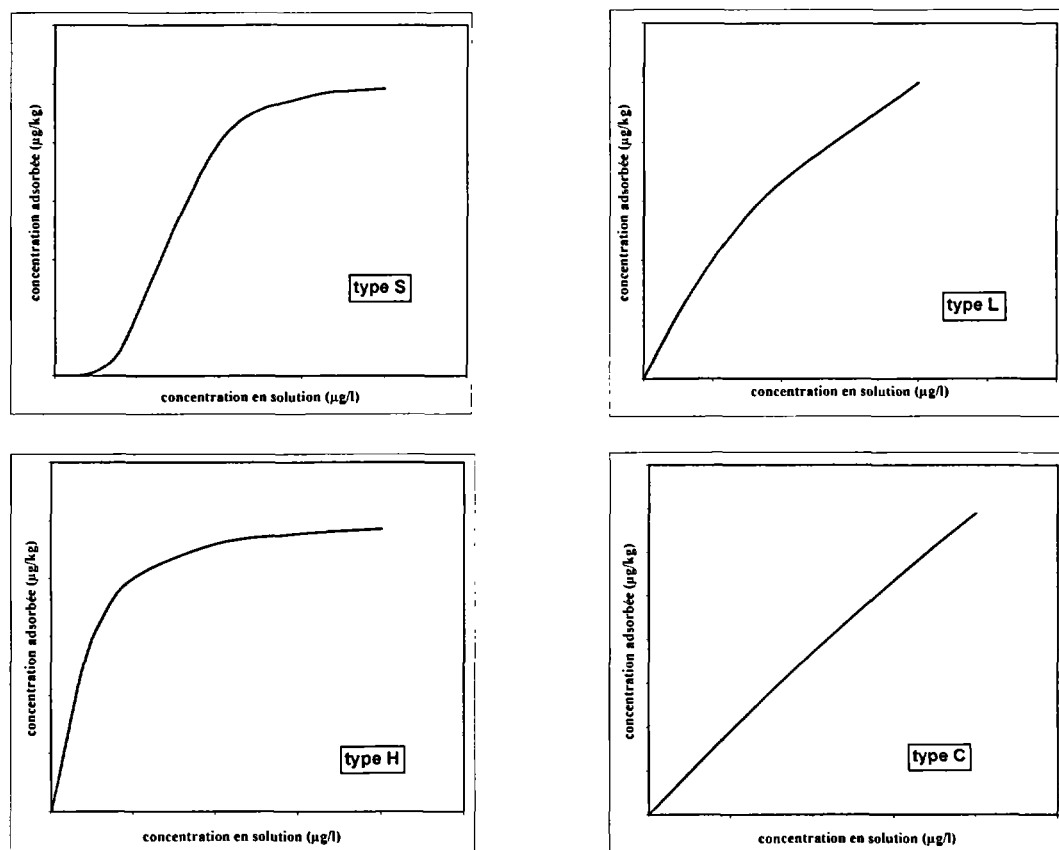


Fig. 6 - Les différentes formes d'isothermes d'adsorption (Calvet, 1989).

Dans la mesure où d'une part le K_{oc} prend en compte le taux de matière organique et où d'autre part la matière organique s'est souvent révélée le facteur contrôlant la sorption des phytosanitaires neutres, on pourrait s'attendre à obtenir des valeurs constantes pour une molécule donnée quel que soit le sol ; ce n'est pas le cas. En fait, la nature exacte de la matière organique est également importante, les substances humiques ayant vraisemblablement un rôle prépondérant (Dousset *et al.*, 1994).

- **Les facteurs externes**

La composition ionique de la phase liquide est importante notamment parce qu'elle joue sur le pH de la solution et que les ions minéraux en solution peuvent entrer en concurrence avec les phytosanitaires chargés.

La forme ionique de la molécule dépend du pH. En effet, suivant que le pH sera inférieur ou supérieur au pK_a de la molécule, les formes neutre, protonée et déprotonée coexistent en proportions différentes (tabl. 6).

Molécule	$K_{oc} (m^3.kg^{-1})$	Molécule	$K_{oc} (m^3.kg^{-1})$
Alachlore	0,12	Fonofos	0,068
Aldicarbe	0,036	Heptachlor	24
Atrazine	0,16	Lindane	1,3
Bromacil	0,072	Linuron	0,863
Captan	0,033	Malathion	1,796
Carbaryl	0,229	Methyl parathion	5,1
Carbofuran	0,028	Metolachlore	0,181
Chlordane	38	Metribuzine	0,024
Chlorthalonil	1,38	Monuron	0,18
Chlorpyrifos	6,07	Napropamide	0,3
Chlortal dimethyl	4	Oxamyl	0,006
Cyanazine	0,168	Parathion	11
2,4-D	0,02	Penthachlorophenol	14,29
DBCP	0,07	Phorate	0,66
DDT	240	Picloram	0,048
Diazinon	0,085	Prometryne	0,61
Dicamba	0,0022	Propachlore	0,42
Dichloropropene	0,068	Propylene dichloride	0,043
Dieldrin	12	Simazine	0,14
Disulfoton	1,6	2,4,5-T	0,08
Diuron	0,38	Terbacil	0,041
EDB	0,044	Toxaphene	21
EPTC	0,28	Triallate	3,6
Ethoprophos	0,12	Trifluraline	7,3

Tabl. 5 - Exemples de K_{oc} pour différentes molécules (Jury et al., 1987).

Classes	Exemples	Formes de la molécule		Effet du pH
		pH < pKa	pH > pKa	
Acide fort	alkyl-sulfonates linéaires	Anion	Anion	Faible
Acide faible	Picloram	Acide libre	Anion	Forte adsorption quand le pH est proche du pKa
Base forte	Diquat	Cation	Cation	Adsorption diminuée à très faible pH
Base faible	Amétryne	Cation	Base libre	Adsorption augmente quand que le pH approche du pKa (4-5) puis diminue
Molécules polaires	Diuron	Non ionique	Non ionique	Faible effet
Molécules neutres (au pH naturel des sols)	DDT, atrazine	Non ionique	Non ionique	Sans effet

Tabl. 6 - Influence du pH sur l'adsorption de certains phytosanitaires (Hamaker et Thomson, 1972).

Les paramètres du milieu naturel comme la température ou l'humidité du sol modifient également l'adsorption. Généralement, on considère que le taux d'adsorption augmente lorsque la teneur en eau diminue. L'adsorption étant un processus exothermique, l'adsorption est plus importante à basse température qu'aux hautes températures (Hamaker et Thomson, 1972).

Le peu de données disponibles suggère que les molécules adsorbées soient moins biodégradables que si elles restent en solution. Si les molécules adsorbées sont moins

facilement accessibles aux enzymes produits par les micro-organismes du sol, ces molécules restent toutefois potentiellement dégradables par voie chimique. Des adsorbants comme les argiles ou les acides humiques pourraient même catalyser certaines transformations (Calvet, 1989).

2.1.4. Absorption par les plantes

Les phytosanitaires peuvent être absorbés par les plantes ; une partie des phytosanitaires ne sera pas métabolisée. À la mort des végétaux, les phytosanitaires sont restitués au milieu et peuvent à nouveau être mobilisés (Gouy, 1993). Un métabolisme partiel peut intervenir dans la plante engendrant la création de produits moins phytotoxiques.

Appliquée sous forme d'atrazine sur du blé d'hiver, environ 60 % de la radioactivité retrouvée dans la plante une semaine après l'application correspondent à des métabolites (Trapp *et al.*, 1990 cités dans Nair *et al.*, 1993).

Nair *et al.* (1993), à l'aide d'essais menés sur des peupliers en pot et d'atrazine marquée au carbone 14, montrent que dans un sol limoneux et dans un sol sableux, le taux de radioactivité présent dans les plantes est fortement variable. Ce taux est de 11 % après 126 jours pour le sol limoneux étudié, et de 91 % après 22 jours pour le sol sableux. Les mesures effectuées sur les différentes parties de végétaux montrent de plus que l'accumulation n'est pas homogène et qu'elle a lieu préférentiellement au niveau des feuilles.

2.1.5. Formation des résidus liés

Depuis une vingtaine d'années l'immobilisation d'une fraction des phytosanitaires dans les sols a été mise en évidence. C'est notamment l'utilisation de molécules marquées radioactivement qui a permis de mettre en évidence l'existence de ces résidus liés. Les résidus liés ou non extractibles ont été définis ainsi par l'U.S. Environmental Protection Agency (1975) : « résidus non extractibles par les solvants organiques, non identifiables chimiquement » et restant, après extraction exhaustive, au sein des fractions « acides fulviques », « acides humiques » et « humines » (Dousset, 1994). Telle qu'ainsi définie, la fraction non extractible comporte non seulement la molécule mère mais aussi ses produits de dégradation.

Le vieillissement des résidus dans le sol se traduit par une diminution de leur disponibilité notamment pour repasser sous forme dissoute. En revanche, leur transport à l'état adsorbé peut être favorisé.

La formation de résidus liés contribue, au moins temporairement, à réduire le risque de transfert d'une substance vers les eaux souterraines ; cette réduction peut s'avérer non négligeable.

Perrin-Ganier (1995) a montré que la proportion de résidus liés de l'isoproturon dans un sol évolue au cours du temps (fig. 7). Elle augmente d'abord de 3 à 6 mois après le traitement puis se stabilise, voire diminue légèrement. Il semble que les résidus liés soient parfois à nouveau mobilisable et donc potentiellement lessivable mais puissent également être volatilisés et dégradés en gaz carbonique. Les acides humiques et

fulviques sont les fractions de matière organique qui sont associées à la plus grande part des résidus radioactifs. Des expériences de dégradation en conditions contrôlées ont permis à Perrin-Ganier (1995) de montrer que l'immobilisation de la radioactivité d'une molécule d'isoproturon dans le sol était importante puisque après 140 jours d'incubation la proportion de résidus liés peut atteindre 70 %.

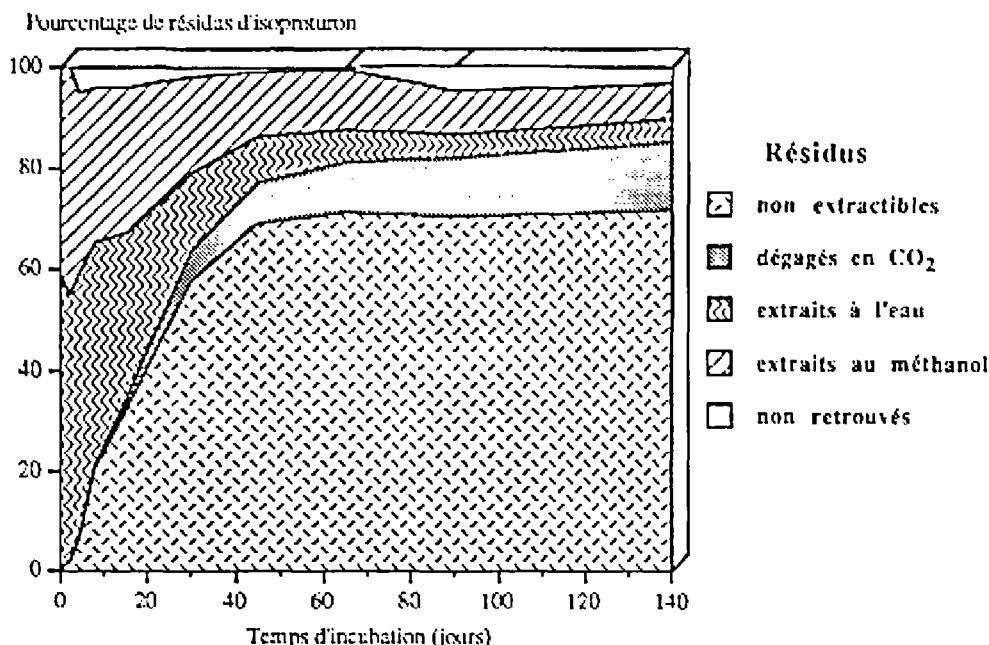


Fig. 7 - Évolution dans le temps des différentes formes de disponibilités des résidus ^{14}C d'isoproturon en conditions contrôlées - Cas de l'horizon supérieur d'un sol brun (Perrin-Ganier, 1995).

2.1.6. Solubilité dans l'eau

La solubilisation d'un pesticide résulte des interactions des molécules avec l'eau. La mise en solution suppose la rupture d'associations des molécules de solutés entre elles d'une part, des molécules de solvant entre elles d'autre part, et leur remplacement par des associations soluté-solvant. Les associations peuvent être de différents types : liaisons ioniques, liaisons hydrogènes, liaisons de Van der Waals ou liaisons d'orientation entre les molécules polarisées.

La solubilité dépend de la nature chimique de la molécule, de la température, de la composition de la solution qui, elle, influe notamment sur le pH, et de la présence d'autres phases notamment organiques ou colloïdales.

La solubilité des phytosanitaires, qui est généralement faible, intervient directement sur la quantité de produit susceptible d'être véhiculée par l'eau. Il faut noter que plusieurs phytosanitaires génèrent des produits de dégradation plus polaires, et donc plus solubles dans l'eau que les produits mères ; c'est notamment le cas de la dééthylatrazine et des dérivés acides des chloroacétanilides. Enfin, le tableau 7 montre que les concentrations observées dans les eaux souterraines, limitées à quelques microgrammes par litre, ne sont pas contrôlées par la solubilité dans l'eau qui est presque toujours de l'ordre du mg/l ou de la dizaine de mg/l.

Famille chimique	Nom	Solubilité dans l'eau (mg/l)
Acides phénoxyacétiques	MCPA	825
	2,4-D	620
	2,4,5-T	251
s-triazines	Simazine	5
	Atrazine	30
	Cyanazine	171
	Prométryne	48
	Atratone	1800
Urées substituées	Fénuron	3850
	Monuron	230
	Diuron	40
	Néburon	5
Thiocarbamates	EPTC	375
	Triallate	4
Toluidine	Trifluraline	1
Organochlorés	Lindane	10
Organophosphorés	Méthidathion	240
Dérivés picoliniques	Piclorame	430

Tabl. 7 - Exemples de solubilité dans l'eau de certaines molécules phytosanitaires (Gouy, 1993).

2.2. DEVENIR DES PHYTOSANITAIRES DANS LES DIFFÉRENTS COMPARTIMENTS : ZONE RACINAIRE/ZONE NON SATURÉE/ZONE SATURÉE

2.2.1. Zone racinaire

a) Les écoulements préférentiels

Les processus, comme l'adsorption ou la dégradation, susceptibles de se produire au sein du sol ne sont généralement pas instantanés. Leur importance dépend donc directement de la vitesse de transit du phytosanitaire au sein du sol. Le transfert de l'eau et des solutés dépend de la texture du sol mais la structure du sol joue également un rôle qui peut être prépondérant. Déjà en 1882, Lawes cité dans Steenhuis *et al.* (1994) propose de distinguer des écoulements préférentiels (drainage direct) des écoulements matriciels (drainage lent). Beven et German (1982) considèrent que les écoulements préférentiels s'effectuent au sein des macropores qu'ils distinguent suivant que leurs origines seraient biologiques (action de la faune du sol ou formés par les racines des plantes) ou non biologiques (fissures résultant de la dessiccation des argiles par exemple). Vu que la circulation au sein de ces macropores est rapide, les processus de sorption et de dégradation sont réduits, favorisant ainsi le lessivage des phytosanitaires au-delà de la zone racinaire.

L'influence des macropores dans le devenir des phytosanitaires est largement reconnue (Richard et Steenhuis, 1988 ; Beck *et al.*, 1995).

Certains modèles de transfert de solutés dans le sol ont donc été développés de manière à prendre en compte l'existence de deux types d'eau présentant des mobilités différentes (Grochulska et Kladvko, 1994 ; Jarvis, 1994 ; Ahuja *et al.*, 1995). Ces modèles ont généralement été validés par leurs auteurs à l'aide de simulation portant sur des bromures (traceur de l'eau) et de l'atrazine.

2.2.2. Flux au-delà de la zone racinaire

Qu'il s'agisse d'expérimentations de laboratoire à l'aide de colonnes de sol non remanié, ou de travaux de terrain, différentes études ont montré que les flux de phytosanitaires susceptibles de dépasser le premier mètre de sol sont la plupart du temps au maximum de l'ordre du pour cent de la quantité appliquée. Kookana *et al.* (1998), à l'occasion d'une synthèse bibliographique, rappellent que de nombreuses études allant des colonnes de sols remaniés aux expérimentations de terrain ont mis en évidence l'existence de flux de phytosanitaires susceptibles de dépasser la zone racinaire.

À l'aide de plaques lysimétriques installées à 60 cm de profondeur, Baran (1999) a montré des flux d'isoproturon, mesurés sur 70 jours, de 0,85 et 1,3 % dans des sols lessivés et dégradés. Les résultats à l'exutoire d'un réseau de drainage agricole, collectant les eaux d'environ 135 ha de sols dégradés, sont cohérents puisque le flux d'isoproturon est de 0,75 % de la dose appliquée (Baran, 1999).

Dousset *et al.* (1995), en utilisant des lysimètres de sols non remaniés placés en conditions climatiques réelles, ont montré que le lessivage de l'atrazine après 10 mois, soit 502 mm de précipitations, est de 3,3, 0,9 et 1,1 % pour un sol argilo-calcaire, un limon argileux et une argile respectivement.

Les pertes en phytosanitaires au-delà de la zone racinaire sont dépendantes des conditions météorologiques qui suivent l'application du pesticide. Flury (1996, cité dans Kookana *et al.*, 1998), sur la base d'une étude bibliographique, conclut que les pertes varient de moins de 0,1 % à 1 %, lorsque aucune pluie importante n'intervient après l'application du phytosanitaire, alors qu'elles peuvent dépasser 5 % dans les cas les plus défavorables.

2.2.3. Zone non saturée, au-delà de la zone racinaire

La prépondérance de la recherche agronomique, dans les problèmes de pollution diffuse d'origine agricole, a conduit à mettre l'accent sur le compartiment sol. Les données relatives à la zone au-delà de la zone racinaire sont donc plus rares. Les deux principaux processus intervenant au-delà de la zone racinaire sont la dégradation et les processus de sorption.

a) Dégradation

Les études de dégradation au-delà de la zone racinaire sont très souvent des études menées au laboratoire ; des échantillons de solides sont prélevés à différentes profondeurs, traités par des phytosanitaires, puis incubés en laboratoire à différentes conditions de température et d'humidité. Il y a peu d'études réalisées *in situ*.

Vaughan *et al.* (1999), en comparant la dégradation d'acétochlore marqué dans des sols de surface et des sols profonds, au laboratoire et *in situ*, montrent que les temps de demi-vie obtenus sont comparables dans les deux cas.

Pour un sol considéré, la population microbienne et les sources de nutriments diminuent avec la profondeur. Les phytosanitaires migrant au-delà de la zone racinaire sont donc plus difficilement métabolisables. Toutefois, des études ont révélé la présence d'une microflore active dans les horizons profonds même si la dégradation des pesticides est plus longue. Dictor et Mouvet (2001) ont regroupé des informations sur ce thème à l'occasion d'une synthèse bibliographique (tabl. 8).

Molécule	Profondeur (m)	Texture	Conditions rédox	CO (%)	[Cphyto] (mg.kg ⁻¹)	[Cbactéries] (UFC.g ⁻¹ sol)	Temps 1/2 vie
Atrazine	0-0,23	argilo-sableux sablo-limoneux	Aérobie		2	2,6 x 10 ⁶	< 5 mois
	0,91-1,22		Aérobie		1	3 x 10 ⁵	> 41 mois
Atrazine	5,2	Sableux	Aérobie				0,14 j ⁻¹ (a)
	18,3	Sableux	Aérobie				0,09 j ⁻¹ (a)
Atrazine	0-0,3	limono-sableux limono-sableux	Aérobie	2,7	5	nd	41 jours
	0,9-1,2		Aérobie	1,6	5	nd	231 jours
Atrazine	0,9-1,5	Sableux	Aérobie	0,1	0,4	1,6 x 10 ⁷	5,2 années
	3,3-4,0		Aérobie	0,1	0,4	1,4 x 10 ⁶	récalcitrant
Atrazine	0,7-1,1	limono-argileux limono-sableux	Aérobie	1,5	0,4	4,9 x 10 ⁷	1,4
	2,0-2,7		Aérobie	0,3	0,4	2,7 x 10 ⁶	récalcitrant
Metribuzine	0-0,01	limono-argileux	Aérobie	1,40	1	6,6 x 10 ⁵	5 j
	0,125-0,150		Aérobie	0,75	1	2 x 10 ⁵	45 j
Alachlore	0-0,5	limono-sableux sableux	Aérobie	Nd	10	ndb	4 % en 30 j
	5		Aérobie	Ndb	10	ndb	non minéralisé
Alachlore	0-0,6	limono-sableux	Aérobie	0,12	1,56	9,0 x 10 ⁵	23 j
	4,3-6,3	sablo-limoneux	Aérobie	0,14	1,56	6,6 x 10 ³	> 116 j
	13,1-15,2	limono-sableux	Aérobie	0,08	1,56	2,5 x 10 ⁶	> 320 j
2,4-D	0-0,23	argilo-sableux sablo-limoneux	Aérobie	4,8	2	2,6 x 10 ⁶	< 5 mois
	0,91-1,22		Aérobie	0,8	1	3 x 10 ⁵	< 5 mois
2,4-D	0-0,2	limono-argileux argilo-sableux	Aérobie	1,43	0,33	2,6 x 10 ⁶	80 j
	2-2,2		Aérobie	0,17	0,33	3,2 x 10 ⁵	> 100 j
Méthyl parathion	0-0,3	limono-sableux	Aérobie	0,5	0,001	nd	9,2 j
	1,2-3,0	limono-sableux	Aérobie	0,3	0,001	nd	17 j
Alachlore	0-0,6	limono-sableux	Anaérobie	0,12	1,56	9,0 x 10 ⁵	100 j
	4,3-6,3	sablo-limoneux	Anaérobie	0,14	1,56	6,6 x 10 ³	> 53 j
	13,1-15,2	limono-sableux	Anaérobie	0,08	1,56	2,5 x 10 ⁶	> 553 j

CO : Carbone organique - [Cphyto] : concentration en phytosanitaire - [Cbactéries] : concentration en bactéries - (a) : activité métabolique de la microflore déterminée par la minéralisation du glucose (constante du premier ordre) - nd^b : non déterminé

Tabl. 8 - Comparaison des temps de demi-vie des phytosanitaires dans des sols de surface et des horizons profonds (Dictor et Mouvet, 2001).

Le temps de séjour, plus important dans la zone non saturée au-delà de la zone racinaire que dans la zone racinaire, peut se traduire par une dégradation à long terme des phytosanitaires non négligeable, même si celle-ci est plus lente que dans un sol de surface.

b) Les phénomènes de sorption

Les données relatives aux horizons superficiels sont abondantes, mais très peu d'études ont été réalisées sur des horizons au-delà de la couche de labour.

Vu que l'adsorption dépend fortement des teneurs en carbone organique des solides et que cette dernière décroît généralement fortement avec la profondeur, on considère classiquement que l'adsorption est moins importante, voire négligeable en profondeur.

Les travaux réalisés par Moreau et Mouvet (1997) sur deux solides provenant de la zone non saturée d'un aquifère situé en Allemagne vont dans ce sens. La teneur en carbone organique est de 0,65 % pour le solide S1 (horizon 0-33 cm) et de 0,12 % pour le solide S2 (90 à 105 cm) (tabl. 9) ; les isothermes révèlent une adsorption plus importante pour le solide S1 (fig. 8).

Paramètres		S1	S2
Profondeur	(m)	0-0,33	0,90-1,05
Sables	(%)	14	24
Limons	(%)	70	57
Argiles	(%)	14	19
Kaolinites	(%)	3,5	1,9
Illites	(%)	3,5	2,8
Smectites	(%)	7,1	14,0
CEC	(méq 100 g ⁻¹)	8,2	10,1
SSA	(m ² g ⁻¹)	11	27
Corg.	(%)	0,65	0,12
CaCO ₃	(%)	0,2	0,5
Fe ₂ O ₃	(%)	2,7	4,0
Al ₂ O ₃	(%)	7,9	10,6
MnO	(%)	0,07	0,11
SiO ₂	(%)	79	73
pH (eau)		7,2	8,0

Tabl. 9 - Principales caractéristiques physico-chimiques de la fraction sèche inférieure à 2 mm des niveaux de sol S1 et S2 (Moreau et Mouvet, 1997).

Toutefois, l'adsorption dépend également des teneurs en argiles et oxydes de fer et manganèse des solides. Dans certains cas, les horizons profonds peuvent donc avoir la même capacité d'adsorption que des horizons superficiels (fig. 9) comme l'a montré l'étude de Johnson et Sims (1993). Un profil vertical du coefficient d'adsorption de l'atrazine et de la teneur en carbone organique de solides depuis la surface du sol jusqu'à un matériau constitutif de l'aquifère (fig. 10) illustre également la possible irrégularité de la diminution en profondeur de l'adsorption (Mouvet, 1997).

2.2.4. Dans la zone saturée

a) La dégradation

La plupart des études menées sur les sols ont montré que la dégradation est plus faible en conditions anaérobies qu'en conditions aérobies. Les molécules phytosanitaires sont donc généralement considérées comme persistantes dans les eaux souterraines peu oxygénées.

Des travaux, réalisés sur des matériaux sableux prélevés dans la zone saturée d'un aquifère français, à partir de forages distants de quelques centaines de mètres, montrent, qu'après 2 mois d'incubation, le MCPP est dégradé de manière significative pour certains échantillons. L'atrazine, la dééthylatrazine et l'isoproturon semblent en revanche être résistants à la dégradation dans les conditions aérobies des eaux

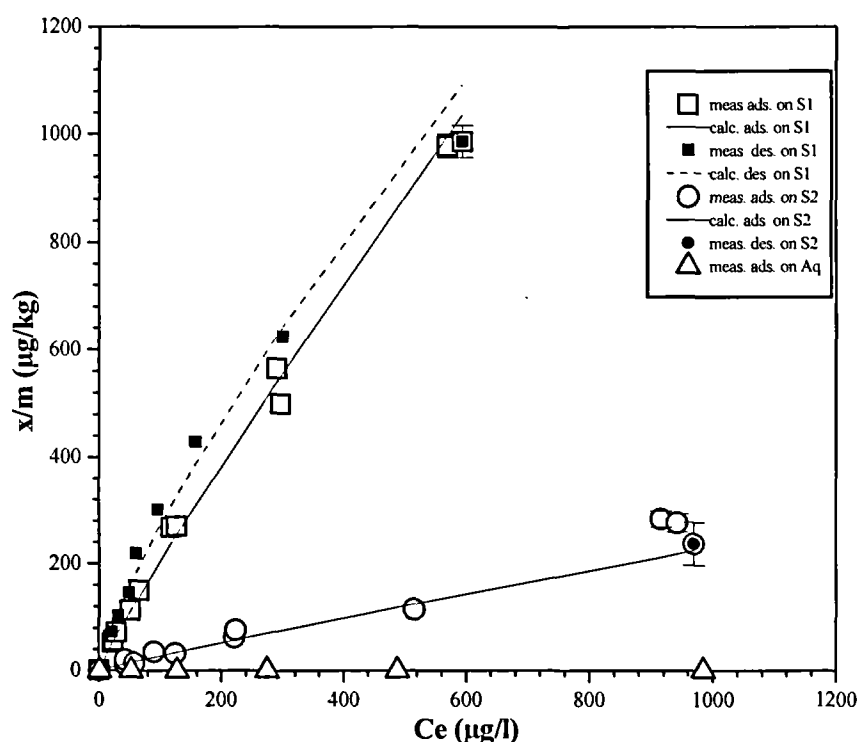


Fig. 8 - Isothermes d'adsorption et de désorption (calc = calculé selon l'équation de Freundlich) de l'atrazine au contact de 2 horizons de sol (S1 et S2) et d'un matériau d'aquifère (Aq).

Chaque point est la moyenne de trois répétitions avec son écart type. Les barres d'erreur n'apparaissent pas quand elles sont plus petites que le symbole pour la moyenne (Moreau-Kervéan, 1997).

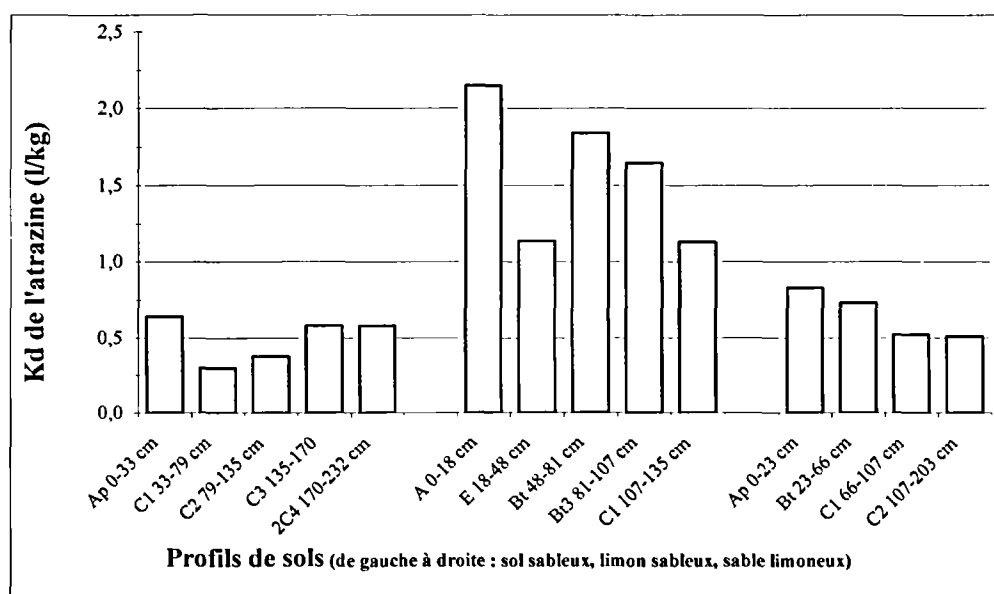


Fig. 9 - Valeurs de K_{oc} mesurées pour des solides provenant de différents profils de sols jusqu'à des niveaux touchés par les battements de nappe (d'après Johnson et Sims, 1993).

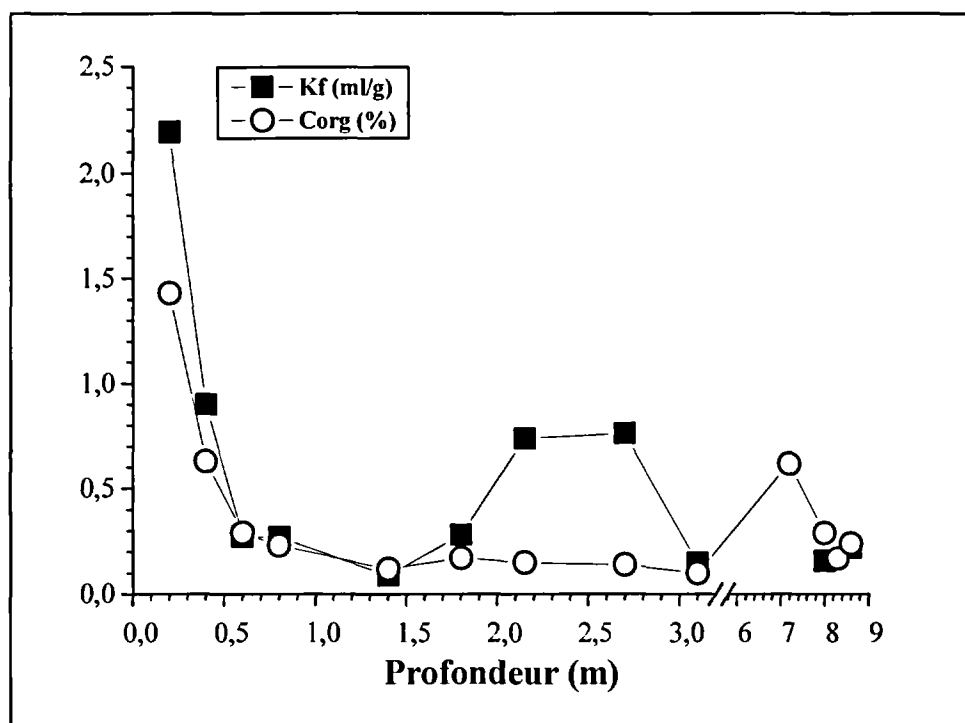


Fig. 10 - Évolution du coefficient d'adsorption de l'atrazine et de la teneur en carbone organique des solides depuis la surface du sol jusqu'au matériau constitutif de l'aquifère (forage B22, site de Krauthausen ; Mouvet, 1997).

souterraines. La comparaison avec des échantillons préalablement passés à l'autoclave permet de conclure que la dégradation est microbienne (fig. 11) (Pedersen et Albrechtsen, 2001).

Le taux de dégradation est donc plus faible dans la zone saturée que dans la zone non saturée mais les temps de séjour y sont généralement beaucoup plus élevés. Par conséquent, il est possible que pour certains phytosanitaires, la dégradation dans les nappes oxygénées et à long temps de renouvellement soit importante.

b) La sorption

Très peu d'études ont été menées sur ce thème. Travaillant sur les calcaires de Champigny (Bassin parisien), Bersillon *et al.* (1994) ont montré que l'adsorption de l'atrazine était négligeable. D'autres travaux (Johnson *et al.*, 1998) sur un aquifère crayeux du Sud de l'Angleterre (fig. 12) ont montré que l'isoproturon est adsorbé sur des solides profonds (jusque 9,9 m) même peu riches en carbone organique (moins de 0,3 %).

Les auteurs ont toutefois constaté que les mesures d'adsorption étaient très variables. Ils attribuent cette variabilité à une distribution hétérogène de la matière organique localisée préférentiellement dans les microfractures de la craie. Bien que l'adsorption sur la craie soit bien évidemment beaucoup moins importante que celle ayant lieu sur

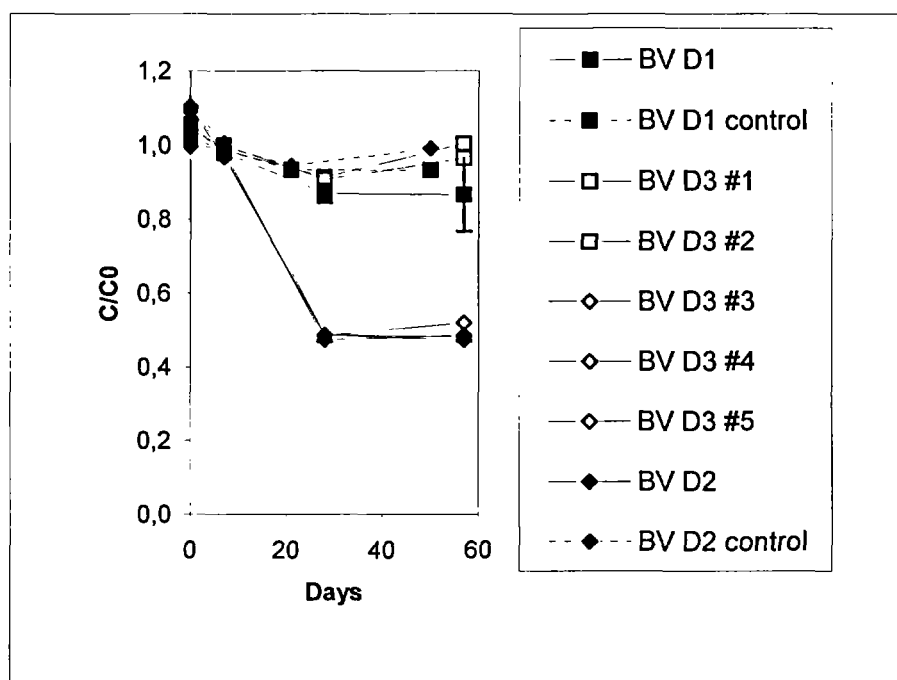


Fig. 11 - Concentration en MCPP en fonction du temps dans des solides d'aquifères sableux.

BV-D1, BV-D2 et BV-D3 #1 à 5 correspondent à des échantillons prélevés sur une verticale d'un même forage ; BV-D1 control et BV-D2 control sont des échantillons préalablement passés à l'autoclave (Pedersen et Albrechtsen, 2001).

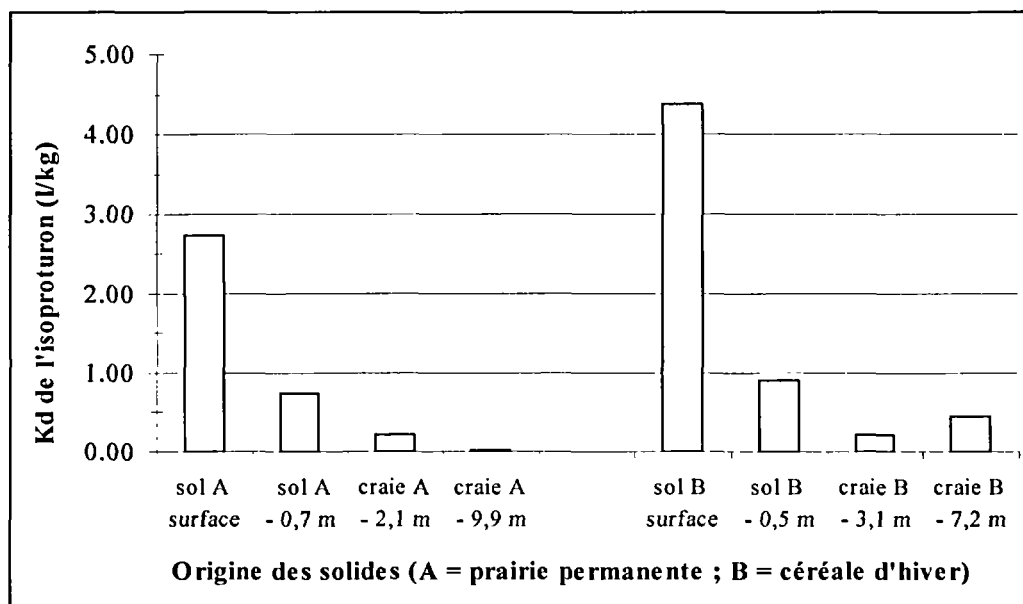


Fig. 12 - Valeurs du K_d de l'isoproturon mesurées pour des solides provenant de différentes parcelles et profondeurs jusqu'à la craie de la zone saturée (adapté de Johnson et al., 1998).

des sols de surface, il est toutefois possible qu'elle soit non négligeable à l'échelle du système. En effet, l'épaisseur généralement très importante (plusieurs dizaines de mètres) des aquifères crayeux doit être mise en rapport avec la beaucoup moindre épaisseur (quelques dizaines de centimètres) des sols.

2.3. DE L'ÉCHELLE DE LA PARCELLE A L'ÉCHELLE DU BASSIN VERSANT

2.3.1. Les échanges nappe/rivière

Les échanges entre une nappe alluviale et une rivière peuvent s'opérer dans un sens comme dans l'autre, en fonction des niveaux d'eau respectifs des deux milieux, niveaux fluctuant selon la période de l'année. En période d'étiage, la rivière est souvent alimentée par la nappe alors que lorsque le débit augmente dans la rivière, une partie de l'eau est susceptible de s'infiltrer vers la nappe.

Duncan *et al.* (1991) ont utilisé l'atrazine comme traceur de la recharge de la nappe alluviale de la rivière Platte (Nebraska, USA). En effet, cette molécule n'est pas appliquée à proximité des forages dans lesquels elle est retrouvée. De plus, les forages situés à proximité de la rivière réagissent plus rapidement en terme de concentrations en phytosanitaires que les forages les plus éloignés et un gradient de concentrations est observé en fonction de l'éloignement à la rivière. Les auteurs concluent donc que l'atrazine qui atteint la partie amont de la rivière, lors d'épisodes de ruissellement consécutifs à des périodes de traitement agricole, transite depuis la rivière vers la nappe.

Pereira et Hostettler (1993) ont travaillé sur la rivière Mississippi et ses affluents. En utilisant l'indice DAR (Deethylatrazine Atrazine Ratio) sur les échantillons d'eau prélevés dans les cours d'eau, ils ont montré que la contribution de l'eau souterraine au débit de la rivière et donc à sa contamination variait au cours du temps. En juillet-août 1991, c'est-à-dire peu de temps après les périodes de traitement, le DAR est assez constant, proche de 0,2 ; cette faible valeur indique que l'atrazine n'a pas eu le temps d'être dégradée et les auteurs concluent que les concentrations observées résultent d'une forte contribution des eaux de ruissellement. En octobre-novembre 1991, période pendant laquelle le ruissellement est moindre, le DAR est de l'ordre de 0,6 résultant, d'après les auteurs, d'un mélange entre eaux de surface et eaux souterraines. Enfin, en avril-mai 1992, en période de basses eaux, le DAR est supérieur à 1. La prépondérance du produit de dégradation par rapport à la molécule mère traduit, selon les auteurs, une forte contribution des eaux souterraines au débit de la rivière.

De la même manière, Thurman *et al.* (1992) ont mis en évidence des échanges nappe-rivière (dans certains cours d'eau du Mid-West américain) variables au cours du temps en utilisant d'une part le DAR et aussi la présence de la déisopropylatrazine, produit de dégradation de l'atrazine, qu'ils considèrent très peu stable. Sa présence dans les eaux de rivière est interprétée par les auteurs comme un indicateur de ruissellement.

Wang et Squillace (1994) ont étudié le fonctionnement de la rivière Cedar (Iowa, USA) et de sa nappe alluviale. Ils ont montré que les échanges d'eau et d'atrazine de la nappe vers la rivière existent en périodes de hautes eaux. Les échanges rapides pourraient être favorisés par les conduits que constituent les racines mortes ou

décomposées et qui peuvent atteindre des profondeurs de plusieurs mètres. De plus, les étangs présents sur le bassin versant pourraient avoir un rôle non négligeable dans la contamination de la nappe. En effet, ces étangs agissent comme des collecteurs d'eaux de ruissellement fortement chargées en phytosanitaires : ils les stockent et les relarguent ensuite lentement vers la nappe sous l'effet de l'infiltration.

Le transfert de phytosanitaires vers une nappe alluviale peut être causé par le débordement de la rivière ou des ruisseaux qui traversent sa plaine inondable. Dans certains cas, le transfert peut se faire à travers le lit des ruisseaux et peut contribuer à la contamination de la nappe avec des flux pouvant excéder de 4 à 5 ordres de grandeur dus à la recharge de la nappe par les pluies (Schoen *et al.*, 2000).

La nappe peut également contribuer à des concentrations élevées de phytosanitaires dans la rivière, spécialement durant la période d'étiage. Dans certains cas, la nappe contribue à 75 % de l'augmentation des concentrations en phytosanitaires dans la rivière, surtout au début de l'étiage, époque à laquelle les apports par les affluents peuvent ne contribuer qu'à hauteur d'environ 25 % (Squillace *et al.*, 1993, 1996).

Une approche intégrée de la contamination par les phytosanitaires nécessite la prise en compte du compartiment « eaux souterraines » au même titre que le compartiment « eaux superficielles » (Czernichowski *et al.*, 2000 ; Schoen *et al.*, 2000).

2.3.2. Les systèmes karstiques

Les systèmes karstiques présentent généralement différentes modalités d'infiltration plus ou moins rapides. Des circulations très rapides présentant des vitesses de plusieurs dizaines de mètres par heure peuvent être observées entre différents points. En contexte karstique, il existe souvent des connections rapides entre les eaux de surface et les eaux souterraines (gouffre, bétoire, perte de ruissellement...). Les eaux de surface qui s'engouffrent peuvent contenir des quantités de phytosanitaires importantes notamment lorsque des épisodes de ruissellement interviennent peu de temps après les périodes de traitement agricole.

Baran *et al.* (2001) ont montré qu'à l'exutoire d'un système hydrogéologique karstique crayeux (Loiret, France), les variations des concentrations pour une molécule donnée et les différences observées entre l'atrazine (fig. 13) et l'isoproturon (fig. 14) enregistrées à l'exutoire du système hydrogéologique étaient non seulement liées aux propriétés physico-chimiques des molécules, mais aussi au fonctionnement hydrodynamique du système. Ainsi des épisodes d'infiltration rapide intervenant peu de temps après les périodes de traitement entraînent une contamination de la source, mais pour une durée assez courte et sous forme de pics de pollution comme c'est le cas pour l'isoproturon.

Pour des molécules persistantes comme l'atrazine, l'évolution des concentrations est différente. Des pics de pollution peuvent être mis en relation avec les épisodes de traitement comme c'est le cas pour l'isoproturon. D'autres en revanche ne peuvent pas l'être ; ils résultent d'une remobilisation de l'atrazine stockée temporairement dans la zone non saturée, et probablement dans le sol, à la suite d'épisodes d'infiltration rapide. À partir de décembre 1994, la recharge devient plus importante suite aux changements climatiques et les épisodes d'infiltration rapide sont moins perceptibles. En effet, ils correspondent à un faible volume d'eau ajouté au fort volume d'eau

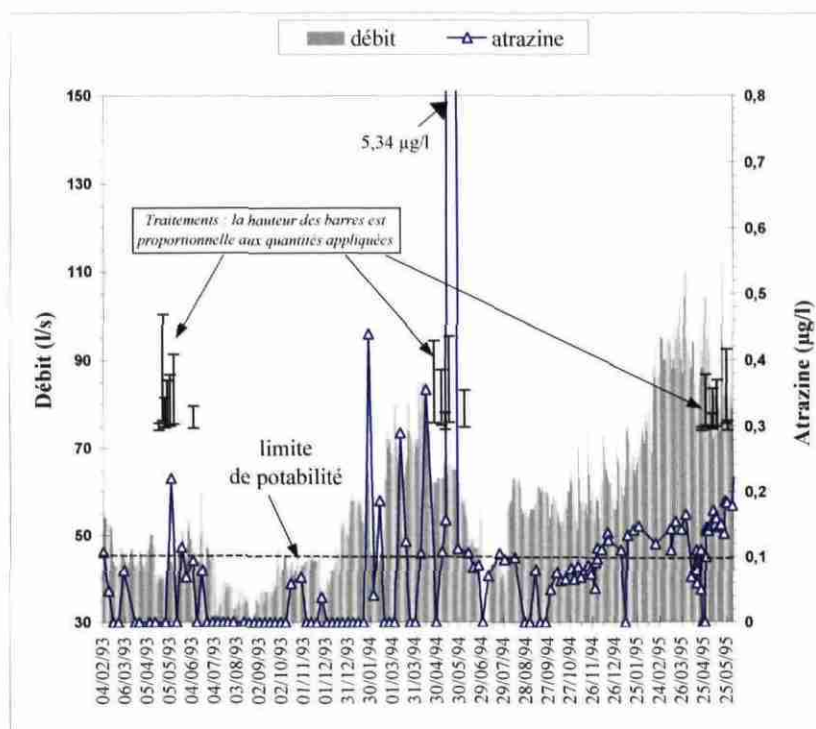


Fig. 13 - Suivi des concentrations en atrazine et du débit moyen journalier des sources d'un système hydrogéologique karstique (Trois Fontaines, Loiret) (Baran et al., 2001).

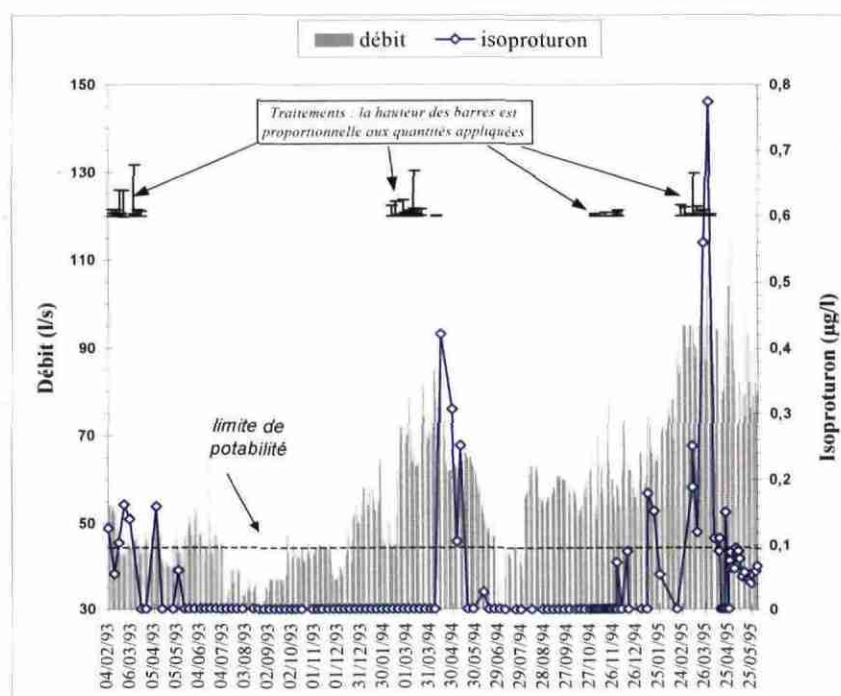


Fig. 14 - Suivi des concentrations en isoproturon et du débit moyen journalier des sources d'un système hydrogéologique karstique (Trois Fontaines, Loiret) (Baran et al., 2001).

s'infiltrant lentement suite à la recharge. Le bruit de fond en atrazine augmente de manière significative depuis que la recharge du système hydrogéologique est plus importante.

2.3.3. Les systèmes à porosité d'interstices

Peu d'aquifères français sont suivis à un pas de temps fin. En effet, les analyses phytosanitaires effectuées notamment par les DDASS présentent rarement une fréquence d'analyses supérieure au trimestre, fréquence qui n'est pas toujours suffisante pour mettre en évidence les mécanismes.

Un aquifère sableux surmonté par des calcaires fissurés dont l'épaisseur peut atteindre une trentaine de mètres (Montreuil-sur-Epte, Val d'Oise) fait l'objet d'un suivi bimensuel dans le cadre du projet européen PEGASE (<http://www.brgm.fr/pegase/>) coordonné par le BRGM.

Les premiers résultats montrent une contamination par l'atrazine et la dééthylatrazine se prolongeant malgré l'arrêt des apports d'atrazine depuis mai 1999 (fig. 15). Les variations de concentrations observées restent à expliquer, mais sont très probablement liées aux conditions climatiques. Les fortes précipitations observées pendant cette période pourraient avoir lessivé en partie le stock d'atrazine et de dééthylatrazine présent dans le sol et la zone non saturée (Mouvet *et al.*, 2001).

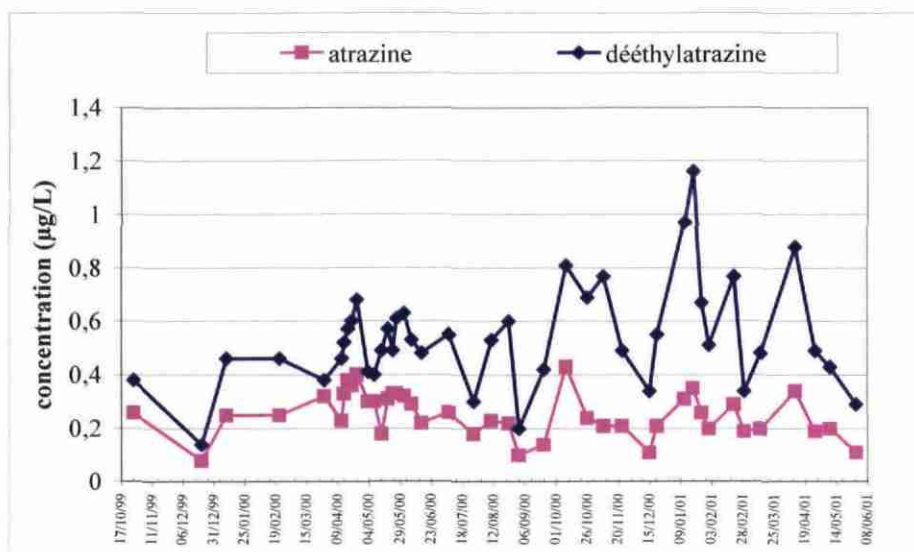


Fig. 15 - Concentrations en atrazine et dééthylatrazine entre octobre 1999 et juin 2001 dans la source de Montreuil-sur-Epte, 95 (Mouvet *et al.*, 2001).

Différents piézomètres installés sur le bassin d'alimentation de cette même source montrent que, à une date donnée, les concentrations observées en différents points de la nappe diffèrent fortement (fig. 16). Certains piézomètres montrent une faible contamination en atrazine, dééthylatrazine, isoproturon et chlortoluron, alors que d'autres révèlent des teneurs pouvant atteindre le µg/l. Les différences observées

pourraient ne pas résulter uniquement des pratiques agricoles de surface, mais aussi d'autres facteurs comme l'épaisseur et la nature de la zone non saturée.

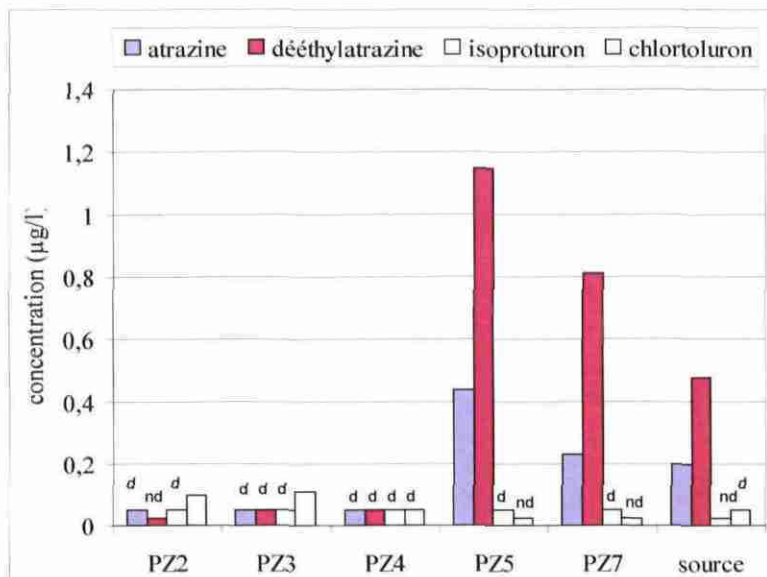


Fig. 16 - Teneurs en atrazine, dééthylatrazine, isoproturon et chlortoluron observées en mars 2001 dans plusieurs piézomètres d'un même bassin hydrogéologique (Montreuil-sur-Epte, 95), d : détecté mais non quantifié, nd : non détecté (Mouvet et al., 2001).

2.4. COMMENT ÉVALUER LES RISQUES DE CONTAMINATION D'UNE NAPPE ?

2.4.1. Quelques indices de vulnérabilité

Devant la multitude des produits existants sur le marché et la diversité des milieux environnementaux, il est impossible de mener des travaux de laboratoire et/ou de terrain pour caractériser le devenir de tous les produits. C'est pourquoi des auteurs proposent d'établir des indices de vulnérabilité en prenant en compte différents critères.

La plupart de ces indices prennent en compte non seulement la mobilité du phytosanitaire mais aussi sa persistance. En effet, le risque de pollution doit être apprécié à court terme (juste après les périodes d'application) mais aussi à long terme.

Les 4 critères majeurs proposés par Ammon (1984) pour apprécier la vulnérabilité des eaux souterraines sont d'une part la mobilité, la persistance et la saison d'application du phytosanitaire, et d'autre part le taux de percolation de l'eau dans le sol. Il précise que la mobilité du phytosanitaire peut être appréciée à partir d'études sur des lysimètres, des colonnes en laboratoire ou sur des couches minces de sol. La persistance est essentiellement liée à la dégradation qui peut être étudiée en laboratoire. La saison d'application est prise en compte parce qu'elle conditionne la

température ; dans son approche, le cumul des précipitations joue sur le taux de dégradation.

Le risque de contamination des aquifères par une molécule est estimé par comparaison des molécules entre elles, mais cette méthode ne donne pas d'indication quant aux teneurs qui pourraient être observées ni de leur évolution probable dans le temps.

Warren et Weber (1994) ont proposé l'utilisation d'un autre indice, le PSRS (Pesticide and Soil Ranking System). Pour les auteurs, la contamination potentielle des eaux souterraines résulte de la combinaison du lessivage susceptible d'intervenir dans un sol (lié aux caractéristiques de celui-ci) et de la mobilité du phytosanitaire liée non seulement à ses propriétés physico-chimiques, mais aussi aux pratiques culturales (taux d'application, par exemple).

Enfin, d'autres auteurs comme Jury *et al.* (1987) proposent l'utilisation de modèles mathématiques assez simples pour estimer le potentiel de contamination. Le modèle développé par ces auteurs permet de distinguer au niveau du sol trois zones avec des activités microbiennes différentes ; il suppose par ailleurs que les phytosanitaires subissent une adsorption linéaire instantanée et que le transfert s'effectue uniquement par convection. À partir des valeurs de K_{oc} et de demi-vie disponible dans la littérature, ces auteurs ont testé leur modèle sur 50 phytosanitaires pour 2 sols théoriques extrêmes (sol sableux avec une forte perméabilité, sol riche en matière organique avec une faible perméabilité). Les résultats obtenus ont montré certaines limites. En effet, alors que le modèle conduit à classer le dicamba et le terbacil comme des molécules contaminantes, les différentes campagnes de surveillance effectuées pour les eaux souterraines aux Etats-Unis ne révèlent pas la présence de ces molécules. À l'inverse, alachlore et cyanazine ont été signalées à plusieurs reprises dans les eaux, mais n'ont pas été classées par le modèle comme molécules à risque.

L'indice GUS (Gustafon Ubiquity Score, Gustafon, 1989) est un autre indice qui est assez couramment utilisé. Il prend en compte deux paramètres classiquement retenus pour les phytosanitaires que sont la demi-vie $T_{1/2}$ et le K_{oc} :

$$GUS = \log (T_{1/2}) \cdot (4 - \log(K_{oc})) \quad (6)$$

Cette formule empirique a été obtenue, pour les eaux souterraines de Californie, de manière à séparer les phytosanitaires classiquement observés de ceux qui ne sont pas détectés. Une classe au comportement intermédiaire est définie. Sur la base des observations, Gustafon propose de considérer que les molécules qui ont un GUS supérieur à 2,8 ont une potentialité très élevée d'atteindre les eaux souterraines et qu'à l'inverse celles qui ont un GUS inférieur à 1,8 ont des potentialités d'entraînement très faibles.

La plupart des méthodes utilisées pour estimer le risque de pollution des eaux souterraines prennent en compte les facteurs chimiques de la molécule ou les facteurs liés au milieu mais rarement les deux. Worral (2001), en travaillant sur des données disponibles provenant de sites anglais ou américains, a cherché à savoir si ces 2 facteurs avaient des effets indépendants. Grâce à une étude statistique, il montre que i) les composés peuvent être classés comme lessivables ou non en fonction des propriétés de la molécule (notamment la taille de la molécule et son arrangement), ii) que l'estimation de la vulnérabilité d'un aquifère peut être faite à l'aide des

observations réalisées sur des forages, mais surtout que iii) la pollution des eaux souterraines est bien contrôlée par des interactions entre les facteurs chimiques et les facteurs du milieu.

2.4.2. La méthode SIRIS

En France, le comité de liaison instauré par les ministères de l'Agriculture, de l'Environnement et de la Santé ont désigné un groupe d'experts qui ont instauré la méthode SIRIS (Système d'Intégration des Risques par Interaction de Scores) pour guider le choix des molécules dans la surveillance de la pollution des eaux superficielles et souterraines par les produits phytosanitaires.

Cette méthode s'appuie sur les effets toxicologiques et écotoxicologiques et sur la possibilité d'exposition, c'est-à-dire la possibilité de trouver une substance dans les eaux superficielles ou souterraines. Cette possibilité d'exposition est liée non seulement aux propriétés intrinsèques de la molécule, mais aussi aux pratiques culturales.

Le rang d'exposition est obtenu en utilisant des grilles de pénalités chiffrées pour différents critères (K_{oc} , DT50, solubilité, dose journalière admissible, critères d'écotoxicité, superficie traitée, produit appliqué, dose à l'hectare) et en additionnant les valeurs obtenues pour chaque critère. Après hiérarchisation des variables, trois niveaux d'incidence sont retenus (non défavorable, moyennement défavorable et défavorable).

L'évaluation d'effets biologiques est réalisée sur la base d'indicateurs de toxicité et d'écotoxicité comme la DJA (Dose Journalière Admissible), ou les effets biologiques sur les organismes aquatiques pour les eaux superficielles.

Le croisement du rang SIRIS et des données de toxicité permet d'identifier les molécules les plus susceptibles d'atteindre les eaux superficielles ou souterraines et présentant un potentiel d'impacts toxicologiques ou écotoxicologiques.

La méthode SIRIS sert notamment à définir la liste des molécules à rechercher prioritairement dans les eaux. Les analyses effectuées par les DDASS sur les forages d'alimentation en eau potable sont généralement orientées par cette méthode.

2.5. INDICATIONS PRATIQUES EN VUE DE L'ANALYSE DES SUBSTANCES PHYTOSANITAIRES

Le processus d'analyses des substances phytosanitaires dans les eaux comprend différentes étapes dont chacune a une incidence déterminante sur la signification et l'interprétabilité des résultats.

Chacune des étapes doit faire l'objet d'attentions particulières devant être exprimées sous forme de procédures et consignes spécifiques. Ces étapes sont les suivantes :

- l'échantillonnage ;
- le stockage et le transport des échantillons d'eau ;

RÉSUMÉ SUR LES PRINCIPAUX MÉCANISMES INTERVENANT DANS LE TRANSFERT DES SUBSTANCES PHYTOSANITAIRES DEPUIS LA SURFACE DU SOL JUSQUE DANS LES NAPPES

Les processus de régulation de la dispersion des produits phytosanitaires

- La volatilisation.
- La solubilisation / précipitation.
- Le ruissellement.
- L'absorption par les plantes.
- La formation de résidus liés : fractions « acides fulviques », « acides humiques », « humines ».
- La dégradation :
 - . la biodégradation,
 - . la photodégradation,
 - . la dégradation abiotique : hydrolyse, oxydation, déhydrohalogénéation, déalkylation, photolyse...
- La sorption : différents types d'interaction et forces en jeu entre adsorbé et adsorbant.

Le devenir des substances phytosanitaires dans les différents compartiments

Les compartiments :

- Zone racinaire : volatilisation, résidus liés, biodégradation, sorption, etc.
Le lessivage dépend notamment du ratio écoulements préférentiels/écoulements matriciels.
- Zone non saturée : dégradation, sorption (cinétiques plus lentes et valeurs à l'équilibre plus faibles que dans les sols, mais temps de séjour plus long -ex. craie-et volumes concernés beaucoup plus importants que dans le sol).
- Zone saturée : dégradation, sorption (cinétiques beaucoup plus lentes et valeurs à l'équilibre beaucoup plus faibles que dans les sols, mais temps de séjour beaucoup plus long et volumes concernés beaucoup plus importants que dans le sol).

De la parcelle au bassin versant

Échanges nappes/rivières	→ échanges dans les deux sens.
Les systèmes karstiques	→ infiltration rapide (pic après les périodes de ruissellement après traitement , pics liés à des remobilisation après des précipitations : cas des molécules persistantes).
Les systèmes à porosité d'interstices	→ concentrations hétérogènes dans la nappe (facteurs climatiques, pratiques agricoles, épaisseur et nature de la zone non saturée).

Évaluation des risques

- Indices de vulnérabilité d'une nappe :
 - . mobilité, persistance et saison d'application des produits phytosanitaires, taux de percolation de l'eau dans le sol,
 - . lessivage du sol (caractéristiques du sol), mobilité des produits phytosanitaires (propriétés physico-chimiques des produits appliqués), pratiques culturales (taux d'application).
- Modèles mathématiques d'estimation du potentiel de contamination.
- Indice GUS : Utilisation de deux propriétés des produits phytosanitaires : demi-vie et K_{oc} .
- Méthode SIRIS : Système d'Intégration des Risques par Interaction de Scores (choix des molécules dans la surveillance des eaux souterraines et superficielles).

- l'extraction des substances contenues dans l'eau ;
- la concentration des extraits avant analyse ;
- la purification des extraits concentrés ;
- les analyses des extraits par méthodes séparatives associées à des techniques d'identification ou de détection ;
- l'identification et la quantification des substances détectées.

Les substances phytosanitaires et leurs métabolites doivent être recherchés à des niveaux de concentration très faibles. La valeur paramétrique fixée dans la directive européenne 98/83 pour chaque substance individualisée est de 0,1 µg/l. De ce fait, pour être détectés avec les techniques analytiques classiquement utilisées dans les laboratoires d'analyse d'eaux, les pesticides doivent être préalablement isolés puis concentrés d'un facteur minimal de 1 000 voir 10 000 dans le cas des milieux très dilués.

L'analyse de ces substances est une opération complexe : il s'agit de rechercher des traces de centaines de substances (quelques centièmes à quelques dixièmes de µg/l) aux propriétés très différentes dans des échantillons d'eaux pouvant contenir un grand nombre d'autres composés organiques à des concentrations très élevées. Des méthodes sélectives et sensibles sont requises pour répondre à ces exigences. Les principales méthodes utilisent les techniques de chromatographie en phase gazeuse et de chromatographie en phase liquide associées à des détecteurs plus ou moins spécifiques ou couplées avec la spectrométrie de masse.

2.5.1. L'échantillonnage, le flaconnage, la conservation

a) L'échantillonnage

L'eau est souvent considérée à tort comme un milieu simple. C'est en fait le lieu d'échanges complexes. Il faut donc, dès le prélèvement sur le terrain et jusqu'au laboratoire d'analyse, respecter des règles strictes de conditionnement, conservation, stockage et transport. Cette étape d'échantillonnage doit être considérée comme une étape fondamentale de l'analyse, car de la qualité de cette opération dépendent la représentativité et la fiabilité du résultat final.

Les normes en vigueur concernant l'échantillonnage des eaux sont :

- NF EN 25667-1 : 1993, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage ;
- NF EN 25667-2 : 1993, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 2 : Guide général sur les techniques d'échantillonnage ;
- NF EN ISO 5667-3 : 1996, Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.

Les opérations d'échantillonnage sont à l'origine de 80 % des erreurs analytiques. La sélection des lieux de prélèvement (positionnement géographique dans un bassin, position amont/aval d'un exutoire...), la fréquence et les périodes d'échantillonnage, la

finalisation des protocoles d'échantillonnage représentent des conditions préalables à la mise en place d'une stratégie de surveillance.

Les principaux risques d'erreur sont liés aux facteurs suivants :

- le matériel de prélèvement et le flaconnage (nature des matériaux, entretien) ;
- le mode d'échantillonnage (choix du mode d'échantillonnage) ;
- la formation du personnel affecté aux prélèvements ;
- les prétraitements de l'échantillon (filtration, ajout de conservateurs, ajout de solvants...).

Les principales causes d'erreurs sont présentées dans le tableau 10. Elles ont fait l'objet d'une étude exhaustive dans le cadre d'une démarche d'étude de risque de type H.A.C.C.P. (Hazardous Analysis Critical Control Point : Analyse des dangers - Points critiques pour leur maîtrise) appliquée aux prélèvements d'eaux.

Lieu de prélèvement	Sélection des points de prélèvement inappropriée
Périodicité et dates	- Pas de liaison à des événements déclencheurs : traitements, précipitations...
Opérations de prélèvement	- Choix d'une mauvaise profondeur ou d'un emplacement inadapté
Conditionnement des échantillons	- Flaconnage non compatible, incorrectement lavé - Mauvaise qualité des bouchons - Prétraitement inapproprié
Personnel affecté aux prélèvements	- Manque de formation - Procédures de prélèvement inexistantes ou insuffisamment explicites
Stockage et transport des échantillons	- Pas de chaîne de froid - Délais d'acheminement au laboratoire trop important

Tabl. 10 - Principales causes d'erreurs liées à l'échantillonnage.

L'analyse des causes des problèmes à l'origine des anomalies de prélèvement prend en compte :

- la matière : les types d'eaux à analyser ;
- la main d'œuvre : les préleveurs, le personnel et les techniciens du laboratoire ;
- le milieu : les sites de prélèvement, l'environnement, le laboratoire ;
- le matériel : les appareils de mesure sur site, les appareils de prélèvement, le flaconnage, les accessoires de réfrigération ;
- les méthodes : les normes, les procédures, les modes opératoires, les enregistrements, les rapports.

Il y a lieu de prendre également en considération le choix des points de prélèvement, les heures de prélèvement, les facteurs environnementaux (événement pluvieux, température, ensoleillement...) et le conditionnement des échantillons.

Dans le cas des analyses de substances phytosanitaires, les résultats seront très différents selon que l'on procèdera dans le cas des eaux superficielles notamment, au prélèvement :

- du film de surface (les concentrations de certaines substances peuvent être plus élevées d'un facteur 10 000 dans ce film) ;
- en profondeur : ce mode d'échantillonnage est approprié à l'étude des interfaces sédiment/eau ;
- en mode lié au débit ;
- de façon aléatoire ;
- en automatique avec choix de la fréquence des prélèvements et des volumes échantillonnés.

De l'examen de l'ensemble de ces faits, on doit considérer que l'analyse commence dès le prélèvement, opération unique et non renouvelable.

b) Le flaconnage

Compte tenu de la multiplicité des phénomènes qui peuvent affecter le résultat dès la mise en flacon de l'échantillon (Barcelò et Hennion, 1998) : adsorption, hydrolyse, photolyse, volatilisation, biodégradation, outre le matériel de prélèvement, une attention particulière devra être portée à la nature du flaconnage et à sa propreté, aux opérations de prétraitement, au temps et aux conditions de son transport.

Le flaconnage utilisé pour l'échantillonnage doit être impérativement fourni par le laboratoire d'analyses qui aura procédé aux nettoyages préalables des flacons et au contrôle de la qualité de ce nettoyage selon des procédures particulières, évitant ainsi tout risque de contamination (nettoyage acide, solvant, traitement au four à 450 °C selon norme AFNOR T90121 : ISO 10695).

La propreté des parois du flaconnage doit être garantie par un lavage rigoureux, le matériau des bouchons qui sera au contact du solvant d'extraction doit être choisi avec soin, car de sa nature peuvent surgir des problèmes de contamination des extraits pour analyses pouvant générer ainsi des erreurs importantes.

D'une façon générale, le flaconnage en verre, de préférence inactinique pour éviter les phénomènes de photolyse, est utilisé. Une exception connue pour les herbicides (tels diquat, paraquat, glyphosate, AMPA, glufosinate, aminotriazole pour lesquels soit le PVC, soit le verre désactivé par silanisation) est prescrit, ceci en raison de l'adsorption irréversible de ces composés sur les groupes silanols du verre.

Des exemples de contaminations des échantillons par les matériaux au contact sont donnés dans le tableau 11.

c) La conservation des échantillons

Durant le stockage des échantillons, diverses réactions chimiques peuvent se développer, engendrant des pertes ou transformations de certaines substances.

On peut citer par exemple les phénomènes suivants (Jeannot, 1994) :

- des réactions d'oxydation : oxydation du dinitroorthocrésol (phénol nitré) par des agents oxydants (agents de désinfection des eaux) ;

Composés pouvant être issus d'une contamination par le matériau de contact	
Composés nitrés :	Benzothiazole, 2(3H)-benzothiazole
Composés phosphorés :	Triphényl phosphate
Esters :	Hexadécanoate de butyle, Octadécanoate de butyle
Phtalates :	Phtalate de di n-butyle, Phtalate de di(2-éthylhexyle)
Siloxanes :	Polydiméthyle siloxane

Tabl. 11 - Exemples de quelques contaminations possibles par les matériaux au contact.

- l'hydrolyse : hydrolyse des pesticides organophosphorés, des carbamates ;
- la photolyse des carbamates : transformation du Carbofuran en 1-Naphtol ;
- les réactions de précipitation et coprécipitation avec des sels métalliques ;
- la volatilisation des substances à bas point d'ébullition ;
- l'adsorption de certaines substances sur les matières en suspension ou sur les parois du verre du flaconnage ;
- la biodégradation en cas de charge bactérienne importante et acclimatée.

Quelques exemples de mode de conditionnement des échantillons avec des informations sur les durées de conservation sont présentés dans le tableau 12.

Substances	Nature du flaconnage	Techniques de conservation	Durée de conservation
Pesticides organochlorés	Verre brun	4 °C obscurité	7 jours
Pesticides organophosphorés	Verre brun	4 °C obscurité	24 heures
Herbicides chlorophénoxyalcanoïques	Verre brun	4 °C obscurité	24 heures
Triazines	Verre brun	4 °C obscurité	48 heures
Urées	Verre brun	4 °C obscurité	48 heures
Dipyridyles quaternaires (Diaquat et Paraquat)	PVC ou verre silanisé	4 °C obscurité ajout acide sulfurique pH = 2	7 jours
Carbamates	Verre brun	4 °C obscurité	48 heures
Substances volatiles	Verre brun serti	4 °C obscurité	48 heures

Tabl. 12 - Flaconnages, méthodes de conservation et temps de conservation pour les analyses de substances phytosanitaires.

Une étude sur la conservation des substances phytosanitaires réalisée par l'EPA en 1994 sur 147 substances (Munch et Frebis, 1992) a mis en évidence une bonne stabilité dans le temps pour 121 d'entre elles jusqu'à 20 jours ; parmi les 26 substances instables, on relève essentiellement des pesticides organophosphorés dégradés selon deux voies : chimique par hydrolyse, biologique par biodégradation. L'ensemble des 147 substances est stable lorsque leur stockage immédiat à 4 °C est effectué après isolement rapide dans le solvant d'extraction.

D'autres études ont mis en évidence l'instabilité de certains carbamates par photolyse.

Une étude menée au BRGM (Mouvet *et al.*, 1997), sur la stabilité de quatre substances dans trois types d'eaux, a montré une bonne stabilité jusqu'à 30 jours de stockage à 4 °C pour atrazine, isoproturon, bentazone et une relative instabilité pour alachlore (perte de 50 % en 14 jours), confirmée par une autre étude. Cette instabilité a été également constatée pour des substances appartenant aux familles des acides phénoxyalcanoniques et aux amides.

Des essais de conservation sur des phases solides (membranes ou cartouches), réalisés dans la perspective d'éviter les phénomènes d'adsorption ou d'hydrolyse dans le flaconnage et d'éviter le transport d'un grand nombre de flacons, ont donné des résultats qui ne garantissent pas une stabilité absolue pour tous les composés étudiés (Crescenzi *et al.*, 1995). L'instabilité de certaines substances est principalement due à des réactions d'hydrolyse en présence de traces d'eau résiduelle présente dans les supports (cas des organophosphorés, notamment phosmet et EPN) (Senseman *et al.*, 1993 ; Sabik et Jeannot, 2000).

2.5.2. L'extraction à partir d'échantillons d'eaux

Les principales méthodes d'extraction existantes, permettant de concentrer d'un facteur 1 000 à 10 000 les substances phytosanitaires dans un volume final de solvant réduit, sont décrites ci-après.

a) L'extraction liquide/liquide

Elle est basée sur le principe d'une distribution des substances phytosanitaires entre la phase aqueuse et un solvant organique non miscible à l'eau. Le choix du solvant s'opère parmi une large gamme de produits de polarité et de densité variables : hexane, éther de pétrole, dichlorométhane, chloroforme, octanol... (Barcelò, 1993).

Les critères de sélection du solvant ou du mélange de solvants sont :

- le coefficient de partage des substances à extraire entre la phase aqueuse et le solvant d'extraction ;
- la sélectivité du solvant ou au contraire son large spectre d'efficacité.

L'extraction peut être réalisée soit en mode discontinu en ampoules à décanter par agitation manuelle ou par agitation mécanique sur de faibles volumes d'eaux (1 l), soit en mode continu à l'aide d'appareils conçus à cet effet pour de grands volumes d'eaux (jusqu'à 20 l).

Un protocole expérimental satisfaisant pour un couple matrice/substance ne convient pas à toutes les matrices, ni à tous les produits de la même famille, ni aux métabolites et aux produits de transformation.

Les principales sources d'erreurs à cette étape sont les suivantes :

- la présence d'impuretés dans les solvants ;
- l'environnement du laboratoire ;
- les transferts de solvants lors des manipulations ;

- les pertes par évaporation.

Quelques-unes des grandes limitations de ce procédé sont :

- la lourdeur des opérations ;
- le coût élevé ;
- les volumes importants de solvants utilisés ;
- la faible productivité ;
- le manque d'efficacité de l'extraction pour les substances polaires ;
- les problèmes de protection de l'environnement et de sécurité dans les laboratoires, posés par l'utilisation de grands volumes de solvants.

b) L'extraction liquide/solide

Du fait des limitations de l'extraction liquide/liquide, des méthodes d'extraction liquide/solide alternatives, éliminant la quasi-totalité des solvants, sont apparues ces cinq dernières années. Trois grands types de méthodes d'extraction liquide/solide sont opérationnels ou en cours d'expérimentation.

- **L'extraction liquide/solide sur cartouche garnie de phase solide aux propriétés extractantes** (Barcelò et Hennion, 1998 ; Thurman et Mills, 1998)

Les phases solides les plus couramment utilisées comme substituant pour les préconcentrations de substances phytosanitaires en milieu aqueux sont les suivantes :

- les **supports composés de silice greffée avec des groupements carbonés** (8 et 18 carbones) : les principales applications sont les extractions des substances apolaires ou de faible polarité (les pesticides organochlorés, pesticides organophosphorés, triazines et leurs produits de dégradation déalkylés, les phénylurées, certains méthylcarbammates, triazoles, herbicides chlorophénoxy-alcanoniques à pH acide. Cependant, les substances polaires dont le coefficient de partage octanol/eau est faible (oxamyl, méthomyl, aldicarbe...), ne sont pas retenues quantitativement sur ces supports ;
- les **supports en polymères poreux** (copolymère vinylbenzène/divinylbenzène) : leur pouvoir de fixation est plus efficace que celui des silices greffées, cette propriété leur étant conférée par les valeurs élevées de leur surface spécifique (400 à 1 000 m²/g). L'extraction des substances polaires ainsi que celle des substances à caractère acide sans acidification préalable des échantillons est possible avec ces supports (Pichon, 1998) ;
- le **carbone graphitisé** : ces derniers supports ont des propriétés voisines de celles des polymères poreux avec une efficacité plus élevée pour les composés phénoliques et les composés polaires et permettent le traitement de grands volumes d'échantillons sans pertes des substances à extraire (Sabik et Jeannot, 1998 ; Pichon, 1998) ;
- les **phases immunoactives** : une étude récente menée sur des supports composés de silice liée à des anticorps antisimazine, antiatrazine et antichlortoluron utilisés en mode d'extraction sur phase solide a montré la sélectivité de ce nouveau procédé pour les triazines et les phénylurées dans le cas de matrices complexes. Ainsi, une

extraction sélective de phénylurées a pu être réalisée sur des eaux prélevées en Seine (Pichon et Bouzige, 1998). La sélectivité de ce procédé d'extraction est liée au mécanisme de chromatographie d'immunoaffinité impliqué dans la fixation des composés. Une extension peut être envisagée à d'autres substances pouvant faire l'objet du même type de fixation.

L'ensemble de ces supports utilisés en préconcentration hors ligne peut aussi être inséré dans un circuit de chromatographie liquide ou gazeuse et être utilisé dans une configuration de préconcentration en ligne ; la totalité des substances fixées sur le support est alors injectée sur la colonne chromatographique. Les limites de quantification analytique peuvent ainsi être nettement améliorées (Hennion, 1998a).

- **L'extraction liquide/solide sur membranes filtrantes**

Les membranes en téflon utilisées comprennent dans leur structure un réseau de fibres en silice greffée avec des groupements octyle, octadécyle ou des copolymères styrène-divinylbenzène ayant des propriétés extractantes similaires à celles des supports en cartouche.

Leur domaine d'application est voisin de celui des cartouches garnies des phases correspondantes, ils autorisent des débits d'extraction plus élevés. Ces supports sont parfois utilisés en combinaison avec l'extraction finale des substances adsorbées sur le réseau de fibres dans la membrane, sans solvant liquide, mais avec un fluide supercritique.

- **La micro-extraction sur fibre en silice imprégnée d'un film de phase extractante (SPME : Solid Phase Micro-Extraction) ou l'extraction sur barrette d'agitation recouverte d'un film de phase extractante (SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction)**

Le principe général de la technique SPME très récente, mise au point au Canada (Pawliszyn, 1998 ; Miège et Dugay, 1998) au début de la dernière décennie, repose sur l'adsorption des composés organiques présents dans un faible volume d'eau sur une fibre imprégnée d'une micro-couche de phase solide (7 μm à 100 μm d'épaisseur).

La phase déposée sur une fibre en silice fondue comprend divers supports dont voici les principaux :

- le **polydiméthylsiloxane (PDMS)** utilisé sous forme de films de 7 ou 100 μm d'épaisseur pour les substances apolaires ou faiblement polaires (pesticides organochlorés, organophosphorés...) ;
- la **phase copolymérique vinyl/divinylbenzène** pour les triazines et triazoles ;
- le **polyacrylate** pour les substances polaires (phénols, chlorophénols, pesticides organophosphorés...).

Cette technique associée sans étape intermédiaire à la chromatographie en phase gazeuse ou à la chromatographie en phase liquide (HPLC) avec tous les types de détecteurs y compris la spectrométrie de masse, possède les caractéristiques d'une méthode d'analyse en ligne sans opérations d'extraction et sans solvant.

Ces fibres peuvent être utilisées pour échantillonner directement sur le terrain. Cependant, une étude préalable de l'efficacité de l'extraction combinée avec celle de la sensibilité de la mesure et celle de la stabilité des substances extraites doit être menée.

Une autre technique d'extraction spécifique sur phase solide (MIP : Molecularly - Imprinted Polymer) utilise un support composé de polymères organiques dans lesquels l'empreinte de(s) molécule(s) de substances à extraire est imprimée (Chapuis *et al.*, 2001). Le mode d'extraction est basé sur l'interaction polymère-molécule. Un polymère synthétisé à partir du monomère « acide méthacrylique » a donné des résultats intéressants pour l'extraction de quelques triazines.

La SBSE (Bicchi, 2001) est une variante de la SPME ; la fibre est remplacée par une barrette d'agitation qui est introduite dans un dispositif d'injection chromatographique après contact par agitation avec l'échantillon.

Une normalisation des différentes méthodes d'extraction sur phase solide est en cours.

c) L'extraction par fluide supercritique

Le mode d'extraction par fluide supercritique a reçu de nombreuses applications en association avec l'extraction solide/liquide (SPE), notamment avec les membranes filtrantes pour certaines substances organiques semi-volatiles (HAP, pesticides). Cependant, cette technique est encore expérimentale pour l'extraction directe des substances phytosanitaires dans les eaux (Camel, 1998).

Les caractéristiques de l'anhydride carbonique à l'état supercritique lui confèrent des propriétés extractantes proches de celles des solvants usuels, de l'hexane au dichlorométhane, en faisant varier sa densité à l'état supercritique (liée à la température et à la pression).

Un certain nombre de publications fait état de très bons taux de recouvrement pour les substances phénoliques et certains acides chlorophénoxyacétiques dérivés en esters méthyliques.

Cependant, pour que cette méthode sorte du domaine de la recherche et devienne opérationnelle dans les laboratoires, l'instrumentation devrait évoluer vers des dispositifs mettant en contact des volumes d'eau importants avec l'anhydride carbonique, ceci en mode dynamique.

L'extrême facilité d'élimination du solvant supercritique lorsqu'il est ramené à pression atmosphérique et l'absence d'impuretés liées au solvant devraient permettre d'augmenter les facteurs de concentration des traces et ainsi contribuer à l'abaissement des limites de détection.

Un dernier obstacle pratique pour cette technique réside dans la solubilité de l'eau dans l'anhydride carbonique (quelques g/l).

Les principales méthodes d'extraction et d'analyses sont présentées dans le tableau 13.

EXTRACTION	Méthodes	Phases actives d'extraction
	Liquide/liquide	Solvants liquides : dichlorométhane, hexane, éther de pétrole, hexane/éther éthylique...
	Liquide/solide sur cartouches	- Silice greffée avec des groupements C18, C8... - Polymères - Carbone graphité
	Liquide/solide sur membranes	- Silice greffée avec des groupements C18, C8... - Polymères.
	Liquide/solide sur fibre imprégnée (SPME)	Fibres silice avec revêtement d'un film de : - polydiméthylsiloxane - polymère - carbone
	Liquide/fluide supercritique	Solvant supercritique : anhydride carbonique à l'état supercritique
ANALYSE	Méthodes	Détecteurs
	CPG	Capture d'électrons, thermoionique, spectrométrie de masse
	HPLC	Ultra-violet, fluorescence, électrochimie spectrométrie de masse
	CCM	Ultra-violet
	Electrophorèse capillaire	Ultra-violet, fluorescence, spectrométrie de masse
	Méthodes immunoenzymatiques	Substrat pour enzyme et spectrophotométrie

Tabl. 13 - Les principales méthodes d'extraction et d'analyses des substances phytosanitaires et de leurs produits de transformation dans les eaux (CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse, HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance, CCM : Chromatographie sur Couches Minces) (d'après Jeannot, 2000a).

d) La purification des extraits

Les différentes méthodes d'extraction ci-dessus sont parfois suivies d'une étape complémentaire dite de purification (cas des eaux très chargées en matières organiques) qui consiste à éliminer des substances coextraites susceptibles de gêner les analyses par interférence sur le signal de mesures.

Les méthodes les plus utilisées sont :

- la purification par élution des extraits sur des phases solides telles que le gel de silice, l'alumine, le silicate d'aluminium, qui permettent la rétention des substances par adsorption ;
- la partition liquide/liquide qui met en jeu des différences d'affinité des substances extraites pour différents solvants ;
- la séparation fondée sur la taille des molécules coextraites dite perméation de gel.

2.5.3. Les analyses des extraits

L'analyse des résidus de substances phytosanitaires et de leurs produits de dégradation requiert une haute technicité des opérateurs ; il s'agit de rechercher des traces de centaines de substances ou de métabolites aux propriétés très différentes au seuil de détection analytique de 0,025 µg/l, dans des échantillons d'eaux contenant un grand nombre d'autres composés organiques à des concentrations très supérieures à

ce seuil de mesures. Des méthodes sélectives et sensibles sont requises pour atteindre cet objectif.

Les méthodes normalisées utilisent les techniques de chromatographie en phase gazeuse et de chromatographie liquide haute performance associées à des détecteurs de plus ou moins grande spécificité (Barcelò et Hennion, 1998) :

- pour la **chromatographie en phase gazeuse**, le pouvoir de résolution des colonnes capillaires associé à la sensibilité et à la sélectivité du détecteur à capture d'électrons (ECD) pour les substances organohalogénées, au détecteur thermoïonique NPD spécifique des molécules comprenant dans leur structure des atomes de phosphore et d'azote confère à cette méthode une supériorité de performance pour les molécules volatilisables et thermostables ;
- pour la **chromatographie liquide haute performance**, le détecteur ultra-violet (UV) à barrettes de diodes et le détecteur fluorimétrique sont les plus couramment utilisés ; cette technique est adaptée aux substances polaires, non volatilisables et thermolabiles (fig. 17).

Ces méthodes supposent la validation des résultats par une répétition de l'analyse sur une deuxième colonne de polarité différente.

Cette exigence de confirmation liée à l'assurance de la qualité des essais a favorisé l'émergence et la diffusion notamment ces cinq dernières années, de techniques nouvelles d'identification fiables ne nécessitant pas de répétition de l'analyse, telles que :

- le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse : l'interface d'ionisation la plus utilisée entre le chromatographe et le spectromètre de masse étant la source d'ions à impact électronique ; l'identification des substances est alors assurée par l'obtention d'un spectre de masse spécifique, sorte d'empreinte génétique de la molécule (voir les exemples dans les figures 18 et 19) ;
- l'association de la chromatographie liquide haute performance avec la détection UV à barrette de diodes : cette dernière technique de détection fournit le spectre ultra-violet des substances détectées ; bien que l'identification d'une substance par son spectre ultra-violet ne soit pas une méthode d'identification absolue, cette technique a été normalisée sans qu'il soit nécessaire de confirmer les résultats par analyse sur une deuxième colonne. La seule contrainte est la vérification de la pureté du spectre de la substance détectée (fig. 20).

On assiste ces trois dernières années à un accroissement des publications scientifiques traitant de l'utilisation de la chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse dans les analyses environnementales (Jeannot *et al.*, 2000b ; Hogenboom *et al.*, 1998 ; Hogenboom *et al.*, 1999). La diversité des interfaces d'ionisation (particle-beam, thermospray, électrospray, APCI : Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) permet d'accéder à l'identification d'un large éventail de substances aux propriétés très différentes, analysables par chromatographie liquide haute performance (pesticides polaires, herbicides et leurs produits de dégradation) et pour certaines non identifiables par chromatographie en phase gazeuse sans dérivation préalable (fig. 21 et 22). Les principaux progrès ont pour origine la diversification et la mise au point d'interfaces d'ions atmosphériques.

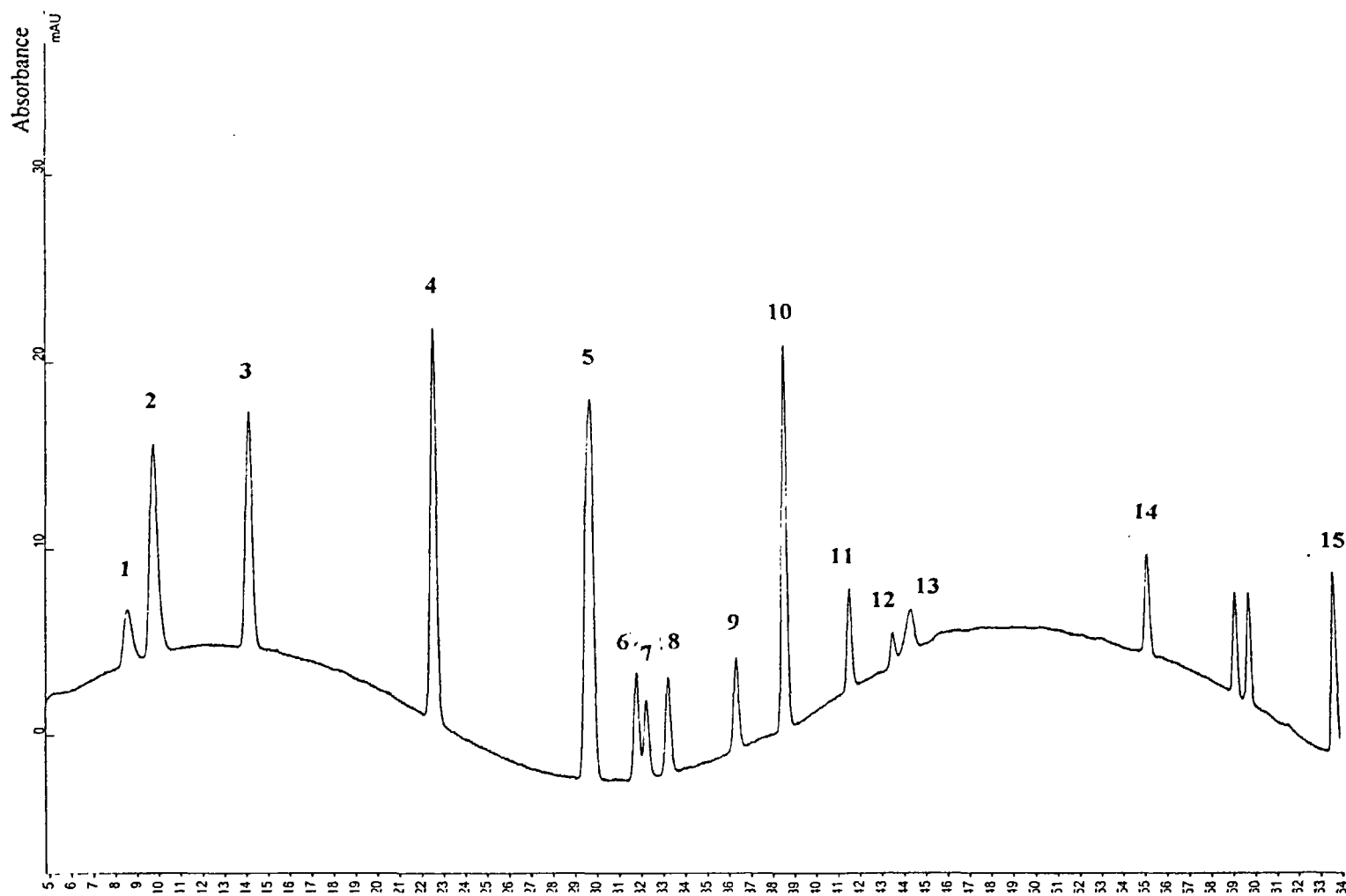


Fig. 17 - Chromatogramme obtenu en chromatographie liquide haute performance associée à un détecteur ultraviolet à barrette de diodes à la longueur d'onde $\lambda = 220$ nm, sur une solution étalon de substances phytosanitaires à 10 mg/l, équivalent à 5 $\mu\text{g/l}$ dans un échantillon.

- (1) Méthomyl, (2) Déisopropylatrazine, (3) Dééthylatrazine, (4) Simazine, (5) Atrazine, (6) Chlortoluron, (7) Isoproturon, (8) Métazachlore, (9) Diuron, (10) Terbutylazine (11) Alachlore, (12) Tébutame, (13) Trifluraline, (14) Diflufénicanil, (15) Lambdacyhalothrine.

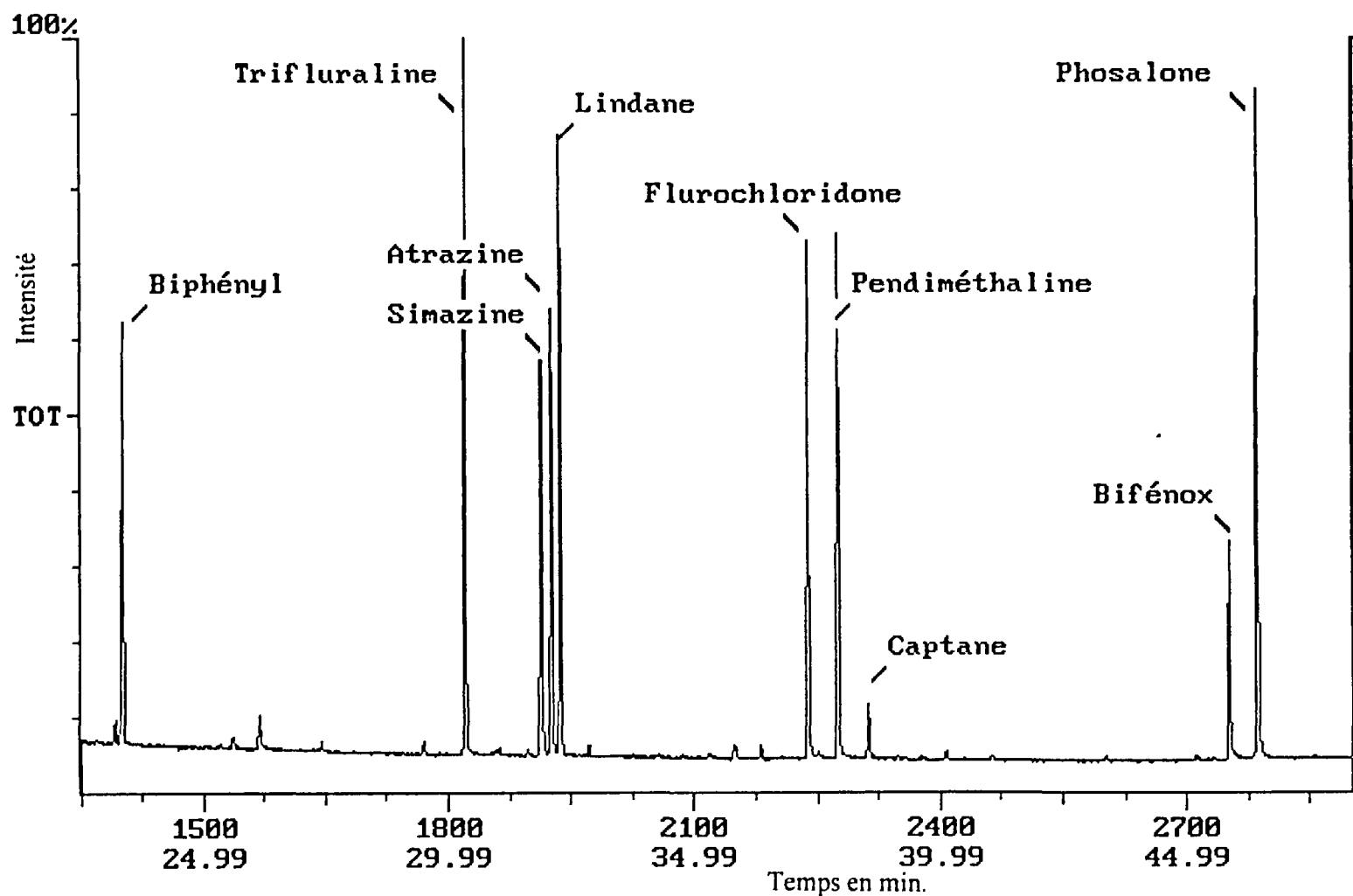


Fig. 18 - Chromatogramme obtenu en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec une solution à 10 mg/l, équivalent à 5 µg/l dans un échantillon.

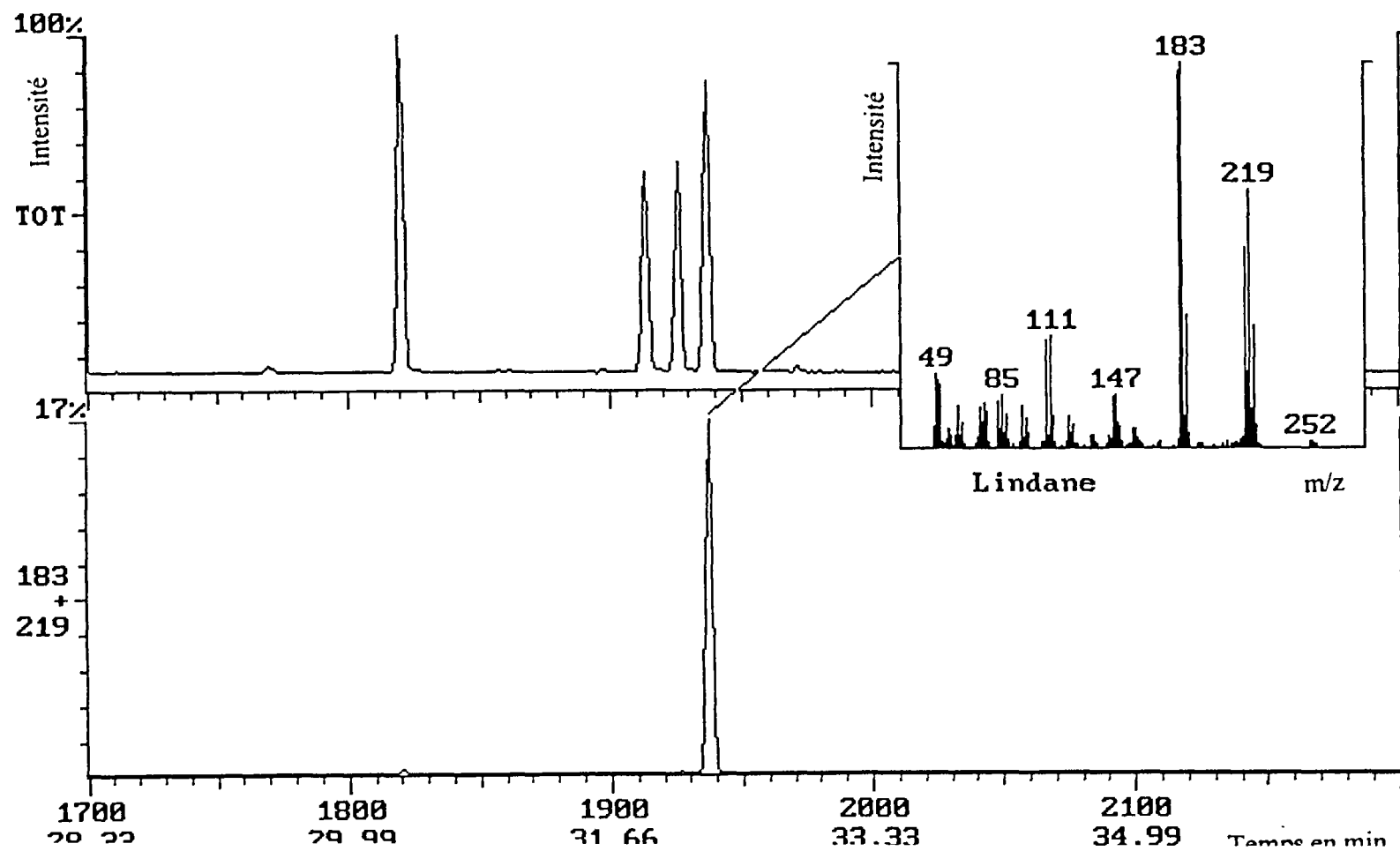


Fig. 19 - Spectre de masse de référence du lindane (pesticide organochloré) obtenu en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

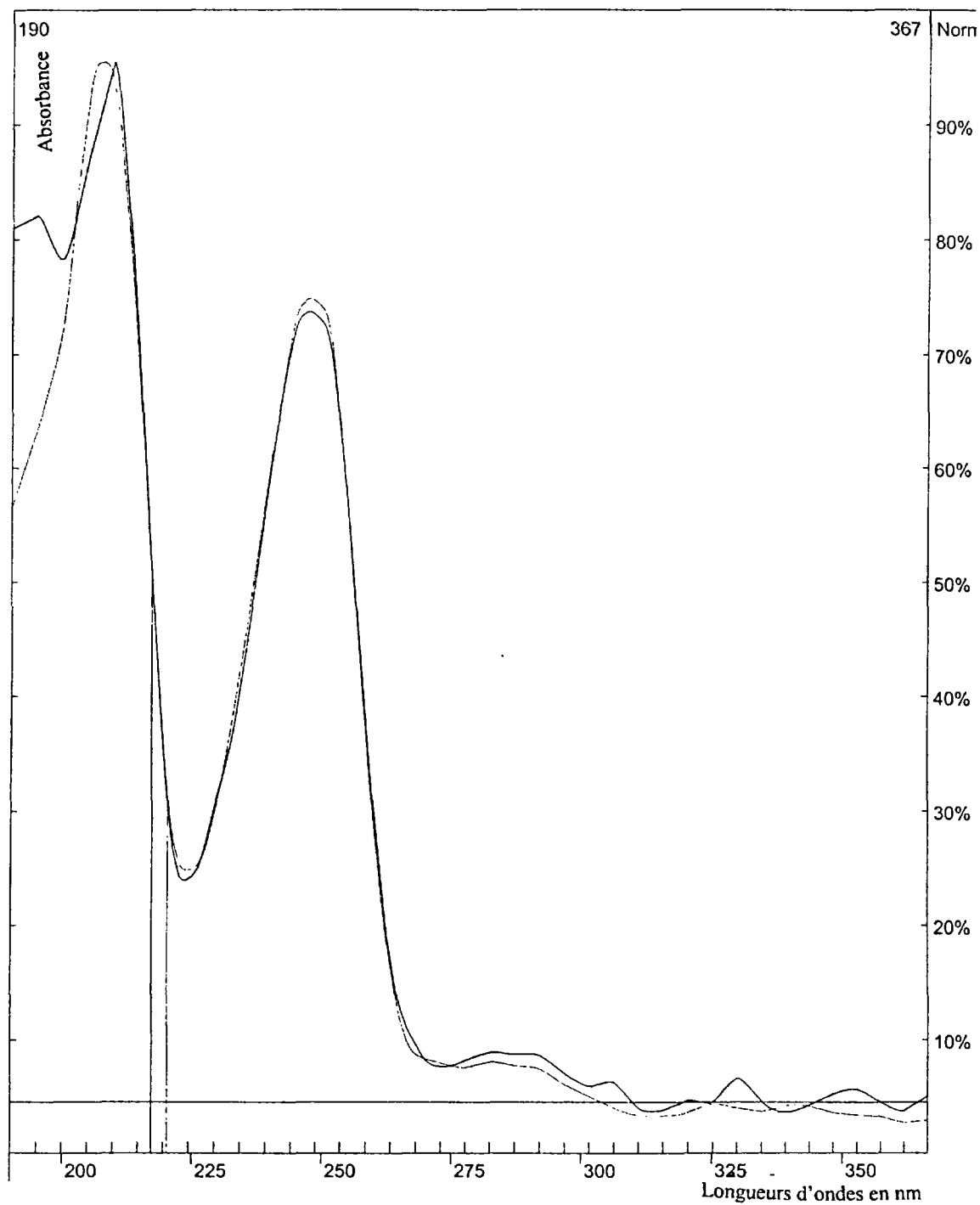


Fig. 20 - Superposition de spectres ultra-violets obtenus sur une solution étalon de diuron et sur un extrait provenant d'un échantillon d'eau superficielle.

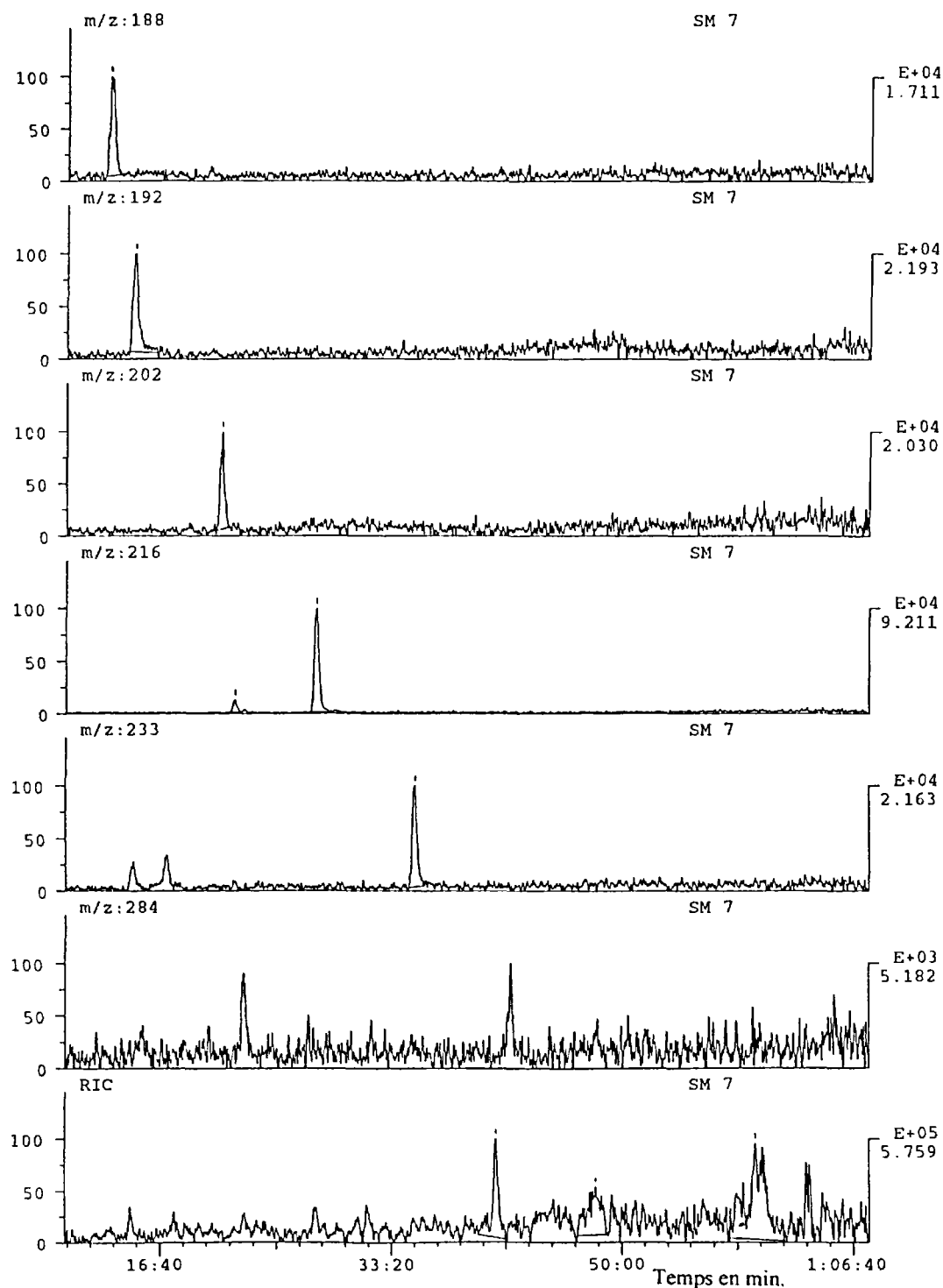


Fig. 21 - Chromatogrammes sur ions spécifiques obtenus en chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse avec un échantillon d'eau superficielle.

Substances détectées : m/z 188 : dééthylatrazine (0,120 µg/l),
 m/z 192 : carbendazime (0,14 µg/l), m/z 202 : simazine (0,05 µg/l),
 m/z 216 : atrazine (0,18 µg/l), m/z 233 : diuron (0,72 µg/l), m/z 284 : penconazole (0,02 µg/l).

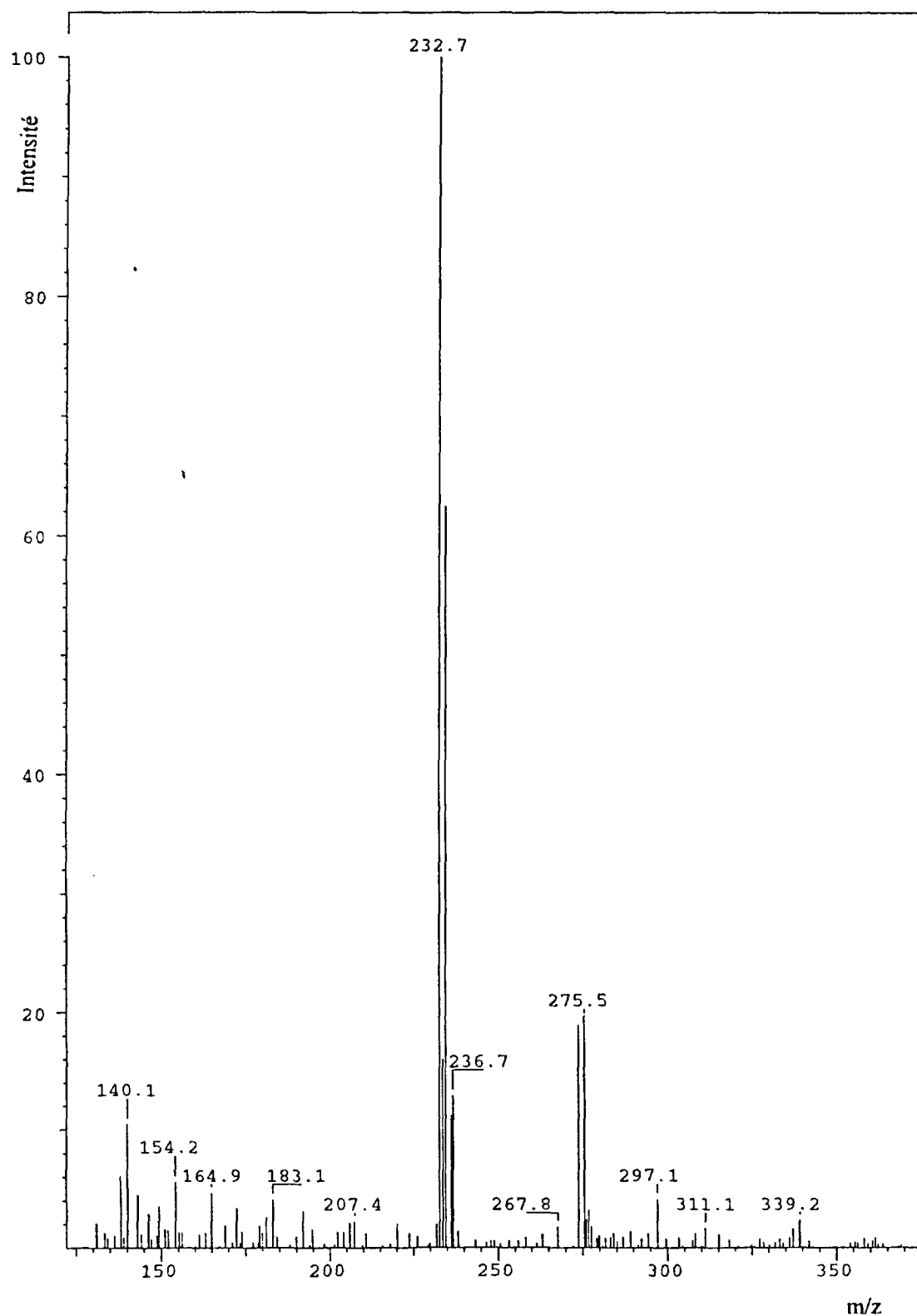


Fig. 22 - Spectre de masse de référence obtenu en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse : diuron.

Les substances phytosanitaires des listes prioritaires nationales (CORPEN ESU : Eaux superficielles TOX : Toxicité) les plus polaires sont identifiables et quantifiables avec cette technique.

On assiste parallèlement aux développements précédents à une évolution des couplages de la chromatographie en phase gazeuse et de la chromatographie liquide haute performance, avec le tandem spectromètre de masse/spectromètre de masse, c'est-à-dire comprenant soit en série deux spectromètres de masse séparés par une cellule de collision, soit une trappe d'ions de conception récente (fig. 23). La puissance d'identification de ces systèmes permet en sélectionnant un ion parent de la substance détectée et en procédant à la quantification sur un ion résultant de sa fragmentation une amélioration du rapport signal/bruit et par voie de conséquence un abaissement des limites de détection des substances phytosanitaires dans les matrices difficiles.

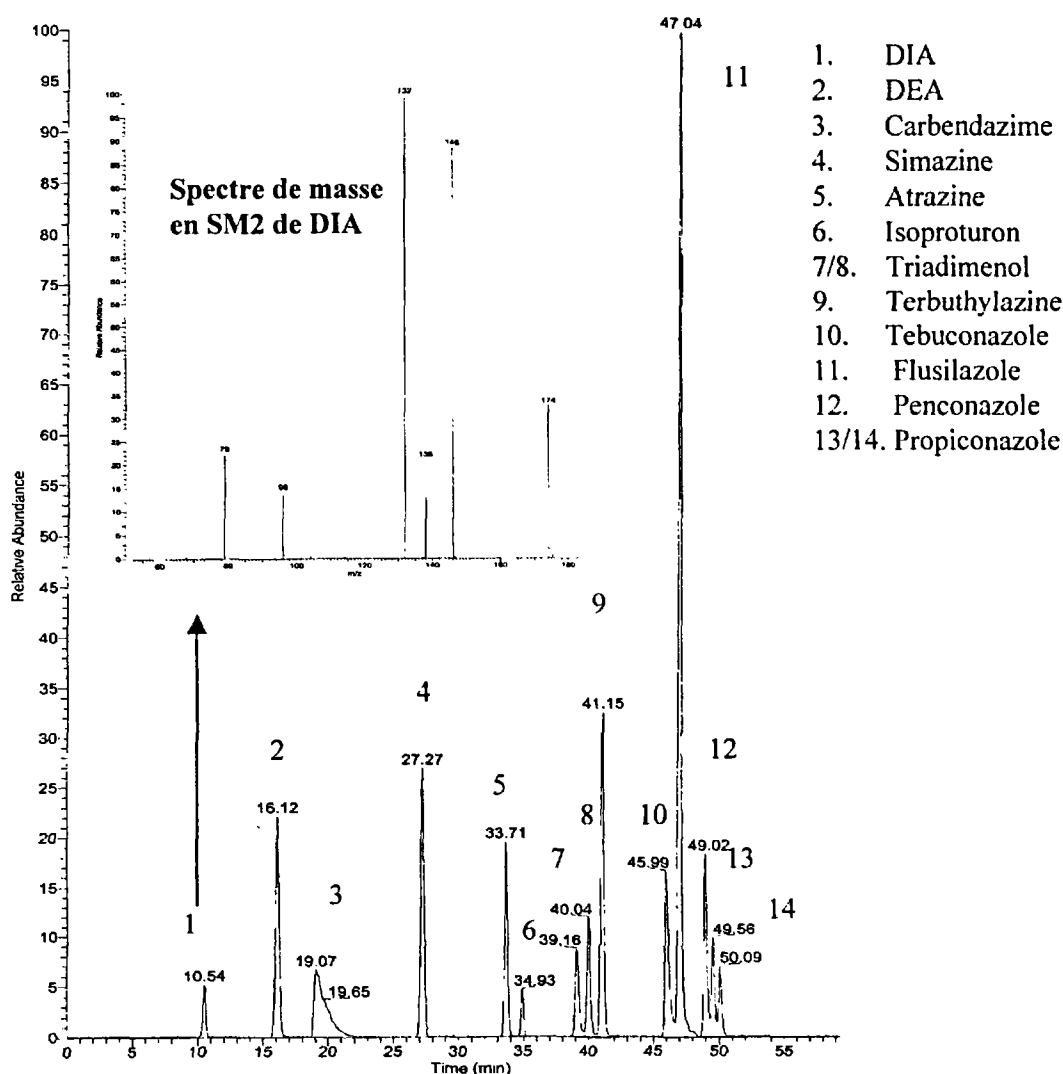


Fig. 23 - Chromatogramme d'une solution étalon (1 µg/ml de chaque composé dans le méthanol) obtenu en CL/APCI/SM/SM.

D'autres méthodes chromatographiques comme la Chromatographie en Couches Minces Haute Performance (HPTLC) associée au Mode de détection par développement multiple (AMD), peu utilisées en France, sont très répandues en Allemagne. La détection des substances est réalisée dans le domaine ultra-violet.

L'électrophorèse capillaire très répandue en analyses d'ions et en biochimie fait l'objet de publications en analyse environnementale pour les analyses de certains herbicides. Elle fait l'objet d'évaluations notamment pour le dosage de certains herbicides (triazines, herbicides chlorophénoxyalcanoniques, ammonium quaternaires, substances phénoliques). Un exemple de séparation réalisé sur un mélange d'herbicides par cette technique est présenté sur la figure 24 (Pignon, 1999).

Des améliorations au niveau de la sensibilité (détection, préconcentration) sont nécessaires pour atteindre des limites de détection en accord avec les exigences environnementales.

Les avantages de cette technique sont sa rapidité (quelques minutes), sa puissance de séparation en particulier pour les isomères optiques et son faible coût.

Le couplage électrophorèse capillaire/spectrométrie de masse devrait connaître des développements en analyse environnementale grâce aux études menées sur l'interface utilisant l'ionisation par électrospray.

Pour des séparations complexes en chromatographie en phase gazeuse, des phases stationnaires spécifiques de type chirale permettent également la séparation d'énantiomères, dans le cas des pyrèthrine.

2.5.4. La démarche analytique

On distingue pour les analyses chromatographiques de résidus de substances phytosanitaires les démarches globales suivantes.

a) Les méthodes multirésidus

Ce concept recouvre des démarches permettant en une seule opération d'extraire, analyser et identifier un grand nombre de substances appartenant à différentes familles chimiques, extraites simultanément. Ces méthodes ne sont cependant pas exhaustives ; certaines substances ne sont pas extraites, d'autres présentent un mauvais rendement d'extraction ou sont transformées par solvolysé. Il est nécessaire de prendre en compte les diverses combinaisons méthode d'extraction/méthode analytique avec leurs domaines d'applications respectifs.

La combinaison de méthodes d'extraction liquide/liquide ou liquide/solide suivie ou non de réactions de dérivation, avec les techniques chromatographiques en phase gazeuse et liquide permet l'analyse simultanée d'une centaine de substances avec des sensibilités différentes pour chacune d'entre elles (triazoles, triazines, urées, carbamates, amides, pyrèthrine, organochlorés, organophosphorés) (Barcelò et Hannon, 1998 ; Pichon, 1998).

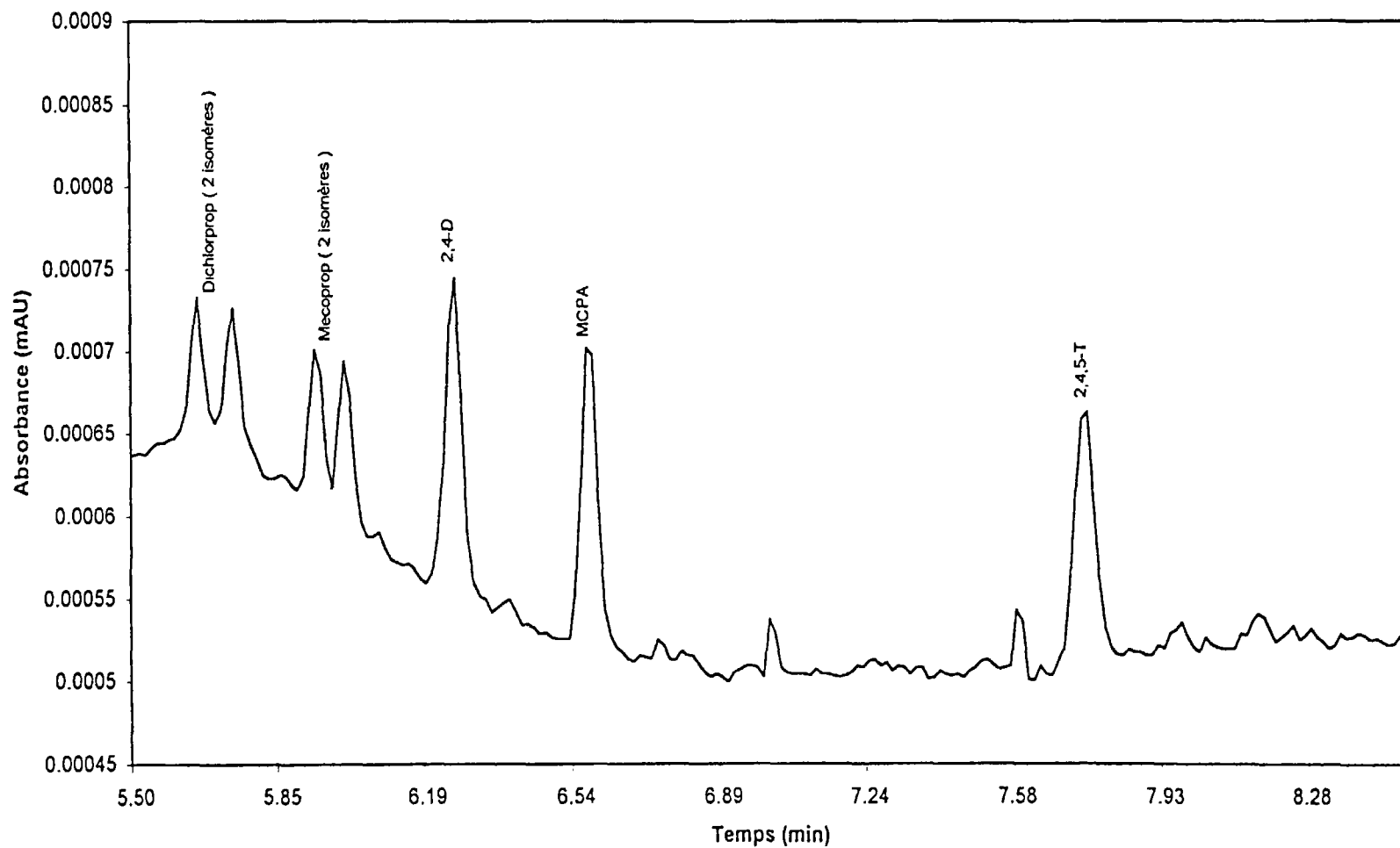


Fig. 24 - Enregistrement obtenu par électrophorèse capillaire avec un détecteur ultra-violet (longueur d'onde 230 nm) sur une eau souterraine contenant 1 µg/l de chaque substance après extraction sur phase solide composée de silice greffée avec des groupements à 18 carbones à pH 2 (facteur de concentration 500).

Un groupe de travail européen a étudié (voir 2.5.6.d) la faisabilité de normaliser une méthode multirésidus applicable à une liste européenne d'une quarantaine de substances résultant d'une synthèse de différentes listes de substances prioritaires nationales. Les travaux ont abouti à la validation vers une méthode d'extraction liquide/solide sur phases polymériques, combinée avec deux techniques chromatographiques : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, la chromatographie liquide haute performance associée à la détection ultraviolette et couplée à la spectrométrie de masse.

b) Les méthodes spécifiques

Contrairement à la méthodologie précédente, l'objectif dans ce cas est l'extraction sélective d'une substance précise ou d'une famille chimique de substances. Cette démarche est celle adoptée classiquement par les organismes de normalisation. Il existe des méthodes normalisées pour les substances phytosanitaires appartenant aux groupes suivants : organochlorés, organophosphorés, triazines, carbamates ou aux substances individualisées suivantes : diquat, glyphosate.

2.5.5. Les méthodes rapides de terrain

Des méthodes rapides issues de la chimie clinique sont disponibles : il s'agit des méthodes immunoenzymatiques dont le principe de base est la compétition pour la fixation sur des sites anticorps monoclonaux ou polyclonaux entre un antigène conjugué lié à une enzyme et la substance recherchée. Ces méthodes sont regroupées sous la dénomination ELISA : Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay (Hennion, 1998b).

Une trentaine de tests sont disponibles pour les analyses de pesticides, mais leur sélectivité n'est pas totale et leur capacité à traduire un état qualitatif des eaux est limité en principe à une (ou quelques) substance(s) (Mouvet *et al.*, 1995). Ces kits présentent un intérêt certain dans le cadre du suivi sur le terrain d'un pesticide identifié, par exemple dans le cas d'une pollution accidentelle ou lors des périodes d'épandage.

Parmi les méthodes de terrain à réponse rapide, le développement de biocapteurs (association d'un capteur biologique et d'un transducteur) représente un autre axe intéressant pour le suivi en continu de la teneur en certains pesticides dans les ressources en eau (Marty *et al.*, 1998). Des expérimentations sont en cours pour le suivi de certaines triazines dans les eaux.

2.5.6. Les méthodes normalisées existantes pour les eaux

a) Normes françaises et européennes : AFNOR/ISO/CEN (référencées a.1 à a.8)

Les principales méthodes suivantes, référencées a.1 à a.8, sont utilisées dans un cadre normatif et réglementaire. Elles sont issues de travaux de normalisation nationaux ou internationaux et sont généralement orientées vers des familles chimiques de pesticides (organochlorés, organoazotés, organophosphorés...) :

- a.1. NF EN ISO 6468 (AFNOR T 90-120) : Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.
- a.2. NF EN ISO 10695 (AFNOR T 90-121) : Qualité de l'eau - Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse.
- a.3. NF EN ISO 11369 (AFNOR T 90-123) : Qualité de l'eau - Dosage de certains agents de traitement des plantes - Méthode par chromatographie en phase liquide (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide.
- a.4. NF EN 12918 (AFNOR T 90-128) : Qualité de l'eau - Dosage du parathion, méthylparathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse.
- a.5. ISO 15913 : Qualité de l'eau - Dosage de certains herbicides phénoxyalcanœiques, y compris bentazones et hydroxybenzonitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivatisation.
- a.6. NF EN 12673 (AFNOR T 90-126) : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux.
- a.7. ISO/DIS 17945 : Qualité de l'eau - Dosage de nitrophénols sélectionnés - Méthode par extraction en phase solide et chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse.
- a.8. ISO 11370 : Qualité de l'eau - Dosage d'agents phytosanitaires organiques sélectionnés - Méthode automatisée par développement multiple (AMD).

b) Normes US EPA (référéncées b.1 à b.12)

- b.1. EPA Method 507 : Determination of nitrogen and phosphorus-containing pesticides in water by GC-NPD.
- b.2. EPA Method 508 : Determination of chlorinated pesticides in ground water by GC-ECD.
- b.3. EPA Method 515.1 : Determination of chlorinated acids in ground water by GC-ECD.
- b.4. EPA Method 524.2 : Measurement of purgeable organic compounds in water by GC-MS.
- b.5. EPA Method 504 : Determination of 1,2-dibromoethane, 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by microextraction and GC-ECD.
- b.6. EPA Method 548 : Determination of endothal in drinking-water by aqueous derivatization, liquid-solid extraction and GC-ECD.
- b.7. EPA Method 525 : Determination of organic compounds in drinking-water by liquid-solid extraction and GC-MS.
- b.8. EPA Method 552 : Determination of haloacetic acids in drinking-water by liquid-liquid extraction with MTBE, derivatization with diazomethane and GC-ECD.

- b.9. EPA Method 531.1 : Determination of N-methylcarboxyloximes and N-methylcarbamates in ground water by direct-aqueous-injection-LC, post-column derivatization and fluorescence detection.
- b.10. EPA Method 555 : Determination of chlorinated acids in water by LC with UV diode-array detector.
- b.11. EPA Method 547 : Determination of glyphosate in drinking-water by direct-aqueous-injection-LC, postcolumn derivatization and fluorescence detection.
- b.12. EPA Method 549.1 : Determination of diquat and paraquat in drinking-water by liquid-solid extraction and LC with UV detection.

c) Méthodes utilisées au Québec (références c.1 à c.5)

Les méthodes suivantes, référencées c.1 à c.5, issues des travaux du CEAEQ Sainte-Foy (Centre d'Expertise et d'Analyse des Eaux du Québec), sont utilisées au Québec dans le cadre du suivi de la qualité des eaux superficielles et des eaux souterraines :

- c.1. Méthode M.403-PEST 4.0 - Eaux - Détermination des pesticides de types organophosphorés, triazines, carbamates, urées substituées, phthalimides et pyrèthrinoides. Extraction *in situ* avec dichlorométhane ; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.
- c.2. Méthode M.403-PEST 3.0 - Eaux - Détermination des pesticides de types organophosphorés, triazines, carbamates, urées substituées, phthalimides et pyrèthrinoides. Extraction avec C-18 ; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.
- c.3. Méthode MA.403-OCL 4.0 - Eaux - Détermination des pesticides de types organochlorés, extraction avec de l'hexane et du dichlorométhane. Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.
- c.4. Méthode MA.403-P.CHLP 2.0 - Eaux - Détermination de pesticides de type aryloxyacide. Extraction avec C-18 suivie d'une estérification ; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.
- c.5. Méthode MA.403-D.P.1.1 - Eaux - Détermination du diquat et du paraquat. Dosage par chromatographie en phase liquide.

d) European Project "optimization and evaluation of multiresidue methods for priority pesticides in drinking and related waters" (références d1 à d3)

Ce projet européen avait pour objectif de développer sur la base d'une liste noire de substances établie à l'échelle européenne, des méthodes d'extraction des pesticides et de métabolites, d'analyses qualitatives et quantitatives de ces pesticides, écartant tout usage de solvant halogéné et répondant en termes de performances (limites de quantification, fidélité), aux exigences de la directive européenne 98/83.

Dans ce cadre, les méthodes suivantes, référencées d.1 à d.3, ont été validées :

n'est pas couverte par les méthodes normalisées et nécessite, de la part des laboratoires concernés, le développement de méthodes internes. Avant toute application dans le cadre des programmes de surveillance, ces méthodes internes devraient nécessairement avoir fait l'objet d'une validation préalable, vérifiée et attestée lors d'un audit par un organisme d'accréditation. Cette démarche constitue le seul moyen de conférer fiabilité et valeur scientifique aux résultats obtenus, interprétés et publiés avec ces méthodes.

2.5.7. Les molécules (incluant certains métabolites) couvertes par les méthodes normalisées

L'annexe 1 présente un état des pesticides et de certains de leurs métabolites dont la recherche dans les eaux est couverte par des méthodes analytiques normalisées, en cours de normalisation ou validées par les laboratoires français¹.

Les substances sont classées par familles chimiques (organochlorés, organophosphorés, triazines, urées...) et par mode d'action (I : insecticide, H : herbicide, F : fongicide, N : nématicide). Pour chacune des substances, les méthodes existantes pour leur analyse quantitative dans les eaux sont répertoriées dans les colonnes concernées du tableau de l'annexe 1 avec indication du document de référence par les lettres indexées a.n à e.n.

2.5.8. Les molécules nécessitant des développements

Ne sont pas traitées dans ces documents normatifs des molécules telles les dithiocarbamates (manèbe, zirame, thirame...), certains ammoniums quaternaires, fosétyl-aluminium, et un grand nombre de métabolites.

D'autres molécules ne sont pas quantifiables ou détectables aux seuils requis par la directive européenne.

Sans être exhaustive, cette énumération de problèmes analytiques montre que des développements sont nécessaires pour combler ces insuffisances dans la mesure où les substances concernées représentent un risque pour la santé humaine et l'environnement.

La mise en place de plans de surveillance et de contrôle des phytosanitaires dans les eaux se heurte donc à des difficultés liées à la diversité des pesticides à analyser et également à la grande variabilité temporelle des teneurs de ces phytosanitaires dans les eaux.

Afin de contourner les difficultés analytiques, diverses tentatives d'élaboration de listes prioritaires de substances ont été engagées (listes noires) ; on peut citer les exemples suivants :

- des listes EPA aux USA ;

¹ Les laboratoires français suivants participant au Groupe de Travail AFNOR sur le projet de méthode multi-résidus XPT 90-130, ont communiqué des informations complémentaires relatives aux méthodes analytiques appliquées aux déterminations de pesticides et de leurs métabolites dans les eaux : CARE, Strasbourg ; CARSO, Lyon ; CIRSEE, Suez-Lyonnaise des Eaux, Le Pecq ; Centre de Génie Industriel, Guidel ; Institut Pasteur, Lille ; IDAC, Nantes ; BRGM, Orléans ; Laboratoires Wolff – Environnement, Evry ; Laboratoire Départemental de la Drôme, Valence.

- des listes nationales spécifiques à chaque pays européen ;
- la liste noire du projet européen PL 953327 SMT4-CT96-2142 résultant d'une combinaison de listes prioritaires nationales ;
- les listes prioritaires résultant de la démarche SIRIS (démarche de classement par ordre de risque pour l'homme et la faune aquatique) établies par le CORPEN (Comité d'Orientation pour la Réduction de la Pollution des Eaux par les Nitrates et les Produits Phytosanitaires) : listes nationales ESU Tox (eaux superficielles et toxicité pour l'homme), ESO Tox (eaux souterraines et toxicité pour l'homme), ESU Ecotox (eaux superficielles et écotoxicité pour les organismes aquatiques) (tabl. 14) : ces listes sont destinées à orienter la surveillance des eaux à l'échelle nationale, elles permettent d'adapter sur la base de réflexions concertées à l'échelle régionale ou locale la surveillance de la qualité des eaux ;
- les listes prioritaires régionales (tabl. 15 et 16).

EAUX SOUTERRAINES	EAUX SUPERFICIELLES	
ESO Tox	ESU Tox	ESU Ecotox
Alicarbe	Aldicarbe	Aldicarbe
Atrazine	Atrazine	Atrazine
Dinoterbe	Dinoterbe	Dinoterbe
Diuron	Diuron	Diuron
Endosulfan	Endosulfan	Endosulfan
Lindane	Lindane	Lindane
Trifluraline	Trifluraline	Trifluraline
Alachlore	Alachlore	
Aminotriazole	Aminotriazole	
Cyanazine	Cyanazine	
Ioxynil	Ioxynil	
Isoproturon	Isoproturon	
Linuron	Linuron	
Oxydéméton-méthyl	Oxydéméton-méthyl	
Simazine	Simazine	
Terbutylazine	Terbutylazine	
	Chlorpyriphos-éthyl	Chlorpyriphos-éthyl
	Diquat	
	Fenpropimorphe	
	Flusilazole	
	Triallate	
		Captane
		Carbendazine
		Chlortoluron
		Cyproconazole
		Fluroxypyr
		Folpel
		Méthomyl
		Pendiméthaline
		Tridémorphe

Tabl. 14 - Molécules appartenant aux listes nationales de substances phytosanitaires prioritaires pour la surveillance de la qualité des eaux : ESU Tox, ESU Ecotox et ESO Tox (Comité de liaison « Eau - Produits anti-parasitaires », mai 1994).

Substances		
Atrazine	Imidaclopride	Pyridate
Tébutame	Isoproturon	Benfuracarbe
Carbofuran	Métazachlore	Simazine
2,4-MCPA (Sels)	Triclopyr (ester)	Cyproconazole
Aminotriazole	Imazaquine	Pyriméthanil
Fosetyl-Aluminium	Alachlore	Paclobutrazol
Imazamethabenz-méthyl	Flutriafol	Diméfuron
Sulcotrione	Triadiménol	Chlorprophame
Métolachlore	Méthabenzthiazuron	Nicosulfuron
Bentazone	Terbuméton	2,4-D (esters)
Mécoprop (toutes formes)	Nuarimol	Aclonifen
Cymoxanil	Chlorméquat chlorure OU CCC	EPTC
Diuron	Diméthénamide	Métamitrone
1,3-Dichloropropène	Carbendazime	Trinéxapac-éthyle
Hexazinone	Flurtamone	Chloridazone
Bromacil	Glyphosate	Métosulam
Oxadixyl	Diméthomorphe	Vamidothion
Haloxyp-R	Ioxynil (ester, sel)	Formothion
Piclorame (sels, ester)	Mercaptodiméthur	Pendiméthaline
Chlorsulfuron	Metsulfuron méthyle	Fenpropimorphe
2,4-D (sels)	Carbétamide	Ethéphon
Prochloraz	Aldicarbe	Tébuconazole
Thifensulfuron méthyle	Tribénuron méthyle	Bénoxacor
Glufosinate	Oxydéméton-méthyl	Diéthofencarbe
Méthomyl	Diméthoate	Tétraconazole
Clopyralid	Mévinphos	Parathion-méthyl
Métalaxyl	Acéphate	Amétryne
Dalapon	Trifluraline	Cyanazine
Asulame	Vinchlozoline	Ethofumésate
2,4-MCPB (sel de sodium)	Dichlorprop ou 2,4-DP (sels)	Triadiméfon
Triasulfuron	Captane	Flusilazole
DNOC (sels, phénol)	Triticonazole	
Dicamba (dont acide)	Métam-sodium	

Tabl. 15 - Molécules appartenant à la liste SIRIS pour les eaux souterraines en Poitou-Charente (établie à partir des données d'enquête sur les pratiques agricoles de l'année 2000) (Origine : DRAF/SRPV Poitou-Charente)

Ces démarches ont permis de définir des cahiers des charges pour les laboratoires chargés du contrôle de la qualité des eaux, comprenant des listes types accompagnées des exigences en termes de performances analytiques : les délais de réalisation des extractions, les rendements d'extraction, les incertitudes sur les résultats, les méthodes de détermination et de confirmation, les limites de quantification et de détection, les différents contrôles de qualité interne et externe (dopages des matrices analysées, ajouts de traceurs analytiques, contrôles des étalonnages par des solutions de référence, participation à des essais d'inter comparaison...).

Eaux souterraines	Eaux superficielles	
Liste substances actives relative à la toxicité pour l'homme	Liste substances actives relative à la toxicité pour l'homme	Liste substances actives relative à la toxicité pour les organismes aquatiques
Alachlore	Alachlore	Alachlore
Atrazine	Atrazine	Atrazine
Chlorpyrifos éthyl	Chlorpyrifos éthyl	Chlorpyrifos éthyl
Diuron	Diuron	Diuron
Endosulfan	Endosulfan	Endosulfan
Esfenvalérate	Esfenvalérate	Esfenvalérate
Fenpropiidine	Fenpropiidine	Fenpropiidine
Ioxynil	Ioxynil	Ioxynil
Isoproturon	Isoproturon	Isoproturon
Lindane	Lindane	Lindane
Mercaptodiméthur	Mercaptodiméthur	Mercaptodiméthur
Oxydéméton méthyl	Oxydéméton méthyl	Oxydéméton méthyl
Phosphamidon	Phosphamidon	Phosphamidon
Simazine	Simazine	Simazine
Terbuthylazine	Terbuthylazine	Terbuthylazine
Aminotriazole	Aminotriazole	
Flusilazole	Flusilazole	
	Formétanate	Formétanate
	Linuron	Linuron
Metconazole	Metconazole	
Sulcotrione	Sulcotrione	
	Thiométon	Thiométon
	Zirame	Zirame
Parathion-méthyl	Fénoxaprop-éthyl	Acronifène
Vadimothion	Fenpropimorphe	Captane
	Hexaconazole	Carbendazime
		Chlorothalonil
		Chlortoluron
		Cyproconazole
		Deltaméthrine
		DNOC (sels, phénol)
		Lambda cyalothrine
		Méthomyl
		Métribuzine
		Metsulfuron méthyl
		Oryzaline
		Phosmet
		Prochloraze
		Thirame

Tabl.16 - Listes principales des substances actives phytosanitaires à surveiller en priorité dans les eaux superficielles et souterraines de la Région Centre (1998) (Origine : GREPPES Région Centre).

2.5.9. Le problème des métabolites

Les métabolites constituent un autre volet évoqué dans la directive européenne en ces termes : « Par pesticides, on entend : les insecticides organiques, les herbicides organiques et leurs métabolites, produits de dégradation et de réaction pertinents ».

Ces produits résultent de phénomènes naturels de transformation des produits parents, incluant les processus de biodégradation, d'hydrolyse, de photolyse. Ils participent au devenir des pesticides dans l'environnement et proviennent de transformations telles que l'hydroxylation, la déalkylation, l'élimination de groupements carbonyle, l'hydrolyse de la fonction urée ou des acides phénoxyalcanoïques, l'oxydation...

Leur toxicité est mal connue, les substances-étalons ne sont pas toujours disponibles, leur plus petite taille et leur polarité plus élevée rendent leur analyse plus difficile et leur élimination dans les filières de potabilisation des eaux plus délicate.

Les principaux produits de dégradation recherchés et détectés proviennent des molécules-mères de triazines, d'urées substituées, de chloroacétanilides, de sulfonylurées, d'acides phénoxyalcanoïques, de carbamates (tabl. 17).

Ces produits de dégradation sont des triazines déalkylées ou (et) hydroxylées, des amines aromatiques, des chloroanilines, des chlorophénols, le phénol, des acides oxaniliques et éthanes sulfoniques... (Montiel et Duguet, 2000).

Certains de ces métabolites sont analysés dans le cadre de l'application des méthodes normalisées présentées en 2.3. ; il s'agit notamment de métabolites dont les propriétés physico-chimiques sont voisines des produits parents, permettant l'extension aisée du domaine d'application des normes existantes pour leur recherche.

D'autres métabolites plus polaires nécessitent la mise en œuvre de méthodes spécifiques faisant appel à des techniques d'extraction liquide-solide utilisant des phases solides polymériques ou en carbone graphité en association avec la chromatographie liquide couplée avec la spectrométrie de masse ou avec le tandem masse-masse. C'est notamment le cas des dérivés des chloroacétanilides faisant l'objet de travaux de validation aux USA par l'EPA (fig. 25).

D'une façon générale, des développements analytiques sont nécessaires, depuis l'extraction jusqu'aux dosages finaux. Se pose le problème de la disponibilité des étalons pour réaliser ces développements et subséquemment les contrôles dans le cadre des programmes de surveillance.

Au total, une trentaine de métabolites peuvent être classiquement identifiés et quantifiés dans les eaux.

L'EPA a détecté parmi les métabolites recherchés dans les eaux aux USA : 3-hydroxy-carbofuran, aldicarbe sulfone, aldicarbe sulfoxyde, dééthylatrazine, déisopropylatrazine (= dééthylsimazine), les formes acides de DCPA, endosulfan sulfate, éthylène thiourée, molinate sulfoxide (tabl. 18).

En France, les principaux métabolites détectés dans le cadre des différents programmes de surveillance sont déséthylatrazine et déisopropyl atrazine (= dééthylsimazine) ; la déséthylatrazine étant la plus fréquemment détectée de toutes les substances (incluant les molécules mères) dans les eaux souterraines.

Molécules-mères	Produits de dégradation
Atrazine, simazine, cyanazine	Dééthylatrazine, déisopropylatrazine ou dééthylsimazine, dééthylidéisopropylatrazine Hydroxyatrazine, hydroxydééthylatrazine, hydroxydéisopropylatrazine, hydroxydééthylidéisopropylatrazine, cyanazine amide, cyanazine 2-méthylpropionique
Terbuthylazine	Dééthylterbuthylazine, hydroxyterbuthylazine
Isoproturon	Monodesméthylisoproturon, didesméthylisoproturon, 4-isopropylaniline
Diuron	3,4-Dichloroaniline
Chlortoluron	3-chloro-4-méthylaniline
Glyphosate	AMPA
Alachlore, métolachlore, acétochlore	2,6-Diéthylaniline, formes acides sulfoniques, formes oxanilliques
Herbicides phénoxyalcanoïques (Mécoprop, MCPA, 2,4-D)	Chlorophénols (4-chloro-2-méthylphénol ; 2,4-dichlorophénol)
Sulfonylurées	Sulfonamide, sulfonamide acide acétique, triazines, pyrimidine amine
Trifluraline	Trifluorométhylidinitroaniline
Carbofuran	3-Hydroxy-carbofuran, 3-céto-carbofuran, 2-naphtol
Dicamba	3-hydroxy-dicamba
Aldicarbe	Adicarbe sulfone, aldicarbe sulfoxyde
Déméton	Déméton sulfone
Endosulfan	Endosulfan sulfate
Manèbe, Zinèbe, mancozèbe,...	Ethylène thiourée
Fénamiphos	Fénamiphos sulfone, fénamiphos sulfoxyde
Malathion	Malaoxon
Parathion méthyl	Paraaxon méthyl
Molinate	Molinate sulfoxyde
Phorate	Phorate sulfoxyde, phorate sulfone, phoratoxon sulfone, phoratoxon sulfoxyde, phoratoxon
Pirimicarbe	Pirimicarbe sulfone
Terbufos	Terbufos sulfone
Pronamide	Acide dichloro-3,5-benzoïque

Tabl. 17 - Les principaux produits de dégradation recherchés (d'après Meyer et Thurman, 1996).

Produits de dégradation	Fréquence de détection
Aldicarbe sulfone	5070/37652
Aldicarbe sulfoxyde	4991/37593
3-hydroxy-carbofuran	42/22314
3-céto-carbofuran	3/839
Formes acides de DCPA	59/118
Déthylatrazine	27/689
Déisopropylatrazine	24/689
Endosulfan sulfate	6/1969
Molinate sulfoxyde	1/196
Ethylène thiourée	1/183

Tabl. 18 - Les principaux métabolites détectés aux USA dans le cadre de la surveillance des eaux souterraines (d'après Meyer et Thurman, 1996).

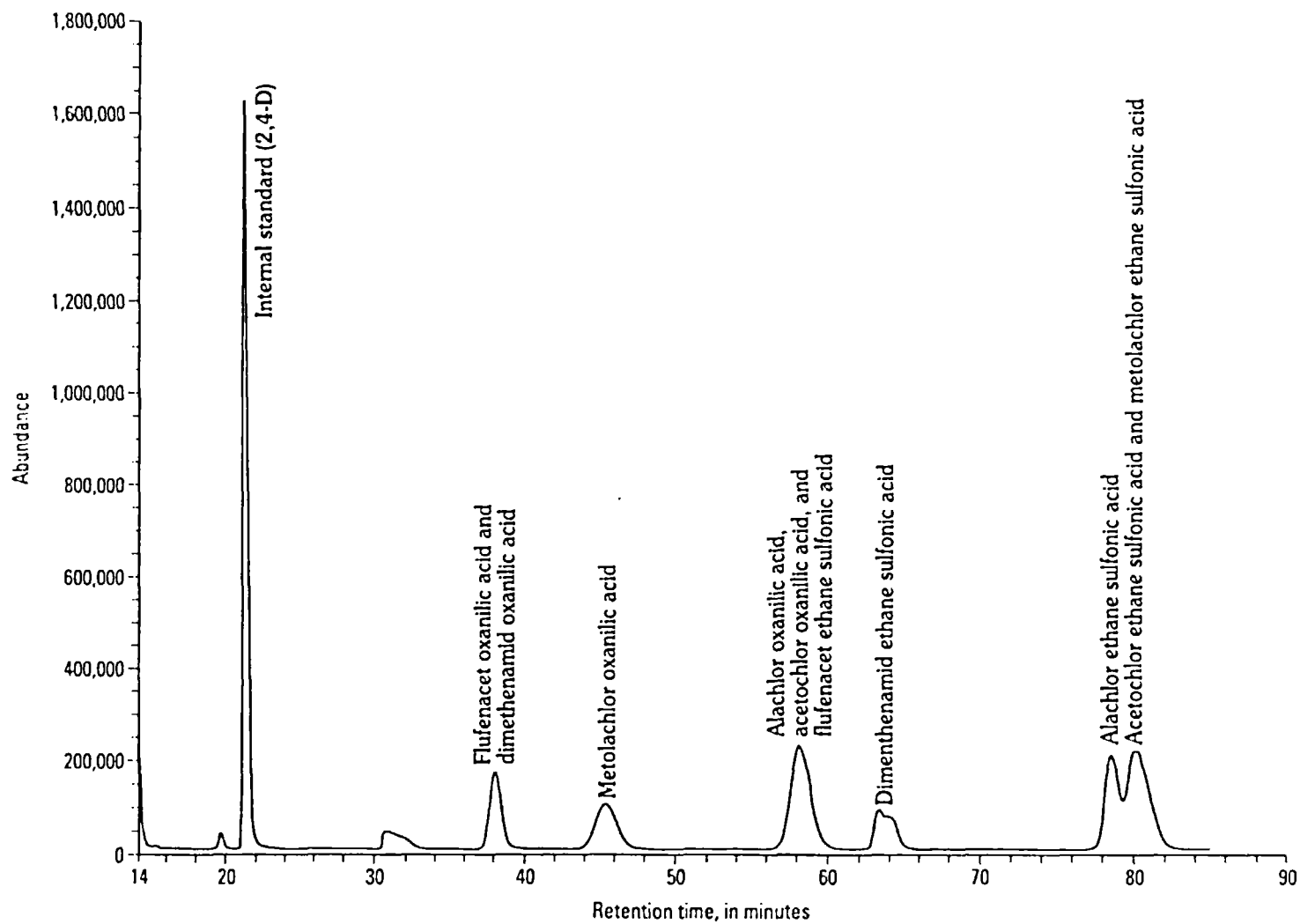


Fig. 25 - Chromatogramme d'un mélange de 10 métabolites de chloroacétanilides (1 mg/l dans l'extrait soit 1 µg/ml dans l'échantillon d'eau) obtenu en CL/SM (d'après Lee, Kish and Thurman, 2001).

D'autres composés font l'objet d'études dans des contextes visant à l'amélioration des connaissances des mécanismes de dégradation et de transfert dans les milieux hydriques.

Il s'agit notamment de AMPA, métabolite du glyphosate (fig. 26), et des dérivés oxaniliques et sulfoniques des chloroacétanilides, notamment les métabolites d'acétochlore (Dagnac *et al.*, 2001a ; Dagnac *et al.*, 2001b ; Dagnac *et al.*, 2001c ; Dagnac *et al.*, 2002 ; Mouvet *et al.*, 2001), alachlore et métolachlore.

2.5.10. Synthèse des données de performances des méthodes les plus couramment utilisées : les limites de détection et l'incertitude des mesures

Les limites de détection analytique sont fonction du type d'échantillon, de la méthode d'extraction et de la technique analytique. Elles sont en règle générale comprises entre 0,01 µg/l et 0,1 µg/l.

L'incertitude des mesures est de l'ordre de 5 à 10 % (coefficient de variation intra-laboratoires) pour des concentrations comprises entre 0,1 et 1 µg/l, de 10 à 25 % (coefficient de variation intra-laboratoires) pour des concentrations situées dans l'intervalle 0,01-0,05 µg/l.

Les données recueillies dans le circuit d'inter comparaison AGLAE (Association des Laboratoires d'Analyses en Environnement regroupant 150 laboratoires) révèlent pour les données de fidélité des résultats obtenus entre laboratoires différents, des coefficients de variation de reproductibilité de 10 à 40 % pour des concentrations se situant dans l'intervalle 0,1-1 µg/l.

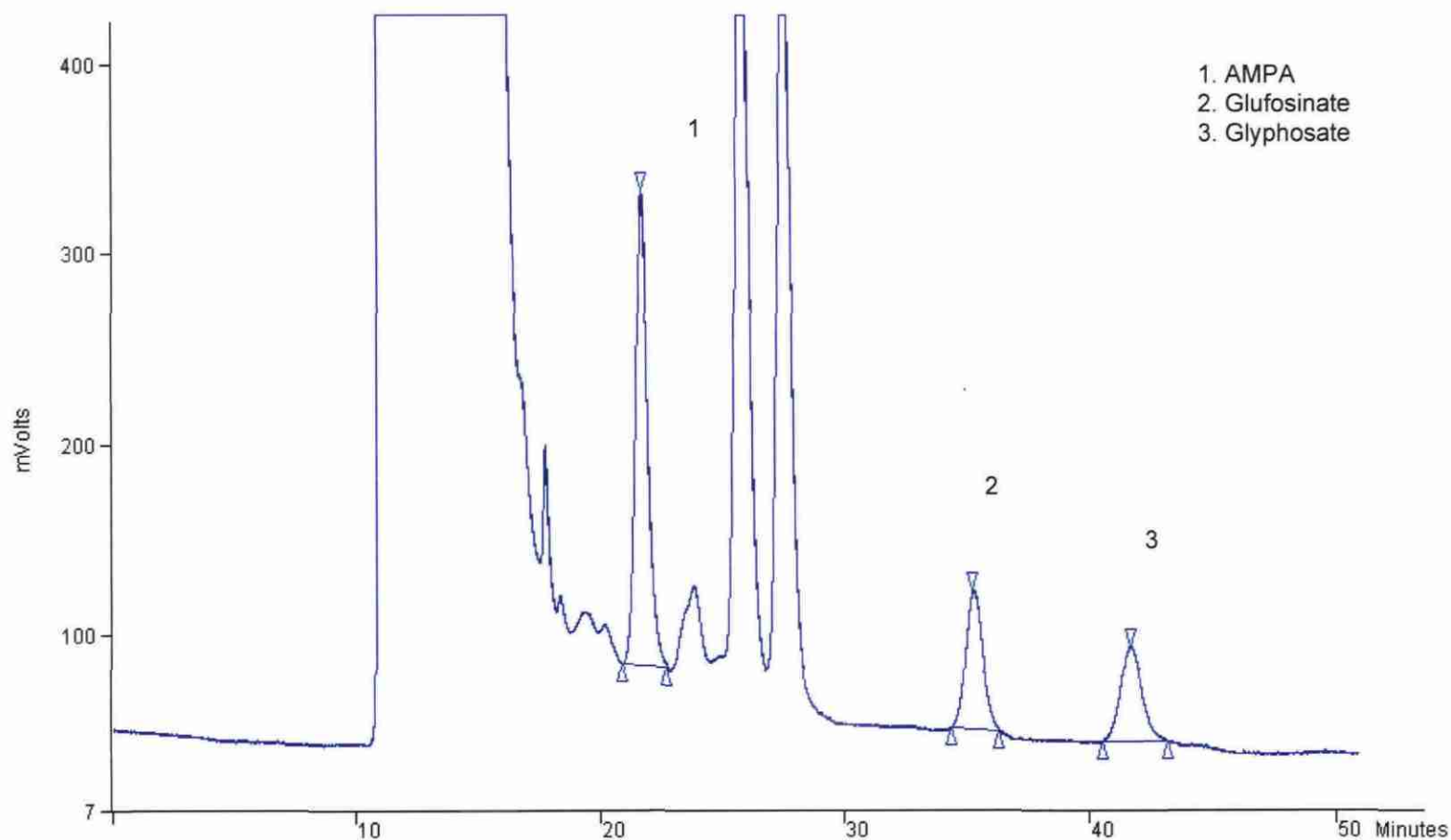


Fig. 26 - Analyse de AMPA, glufosinate et glyphosate par chromatographie liquide après dérivation avec le réactif FMOC (concentrations de chaque composé dans l'eau : 0,5 µg/L) (BRGM, 2001).

Conditions opératoires : Phase mobile : ACN/0,03M KH₂PO₄ (pH 5,75) (45/55 v/v). - Volume d'injection : 50 µL. - Débit phase mobile : 0,35mL/min. - λ excitation = 258 nm - λ émission = 310 nm. - Colonnes de séparation : Equisorb NH2 5 µm 250 x 4.6 mm ID - Macherey-Nagel NH2 5 µm 250 x 3 mm ID)

RESUME SUR ANALYSE DES SUBSTANCES PHYTOSANITAIRES

Les principales étapes clés de l'analyse

- | | | |
|---|---|---|
| L'échantillonnage | → | - sélection des points de prélèvement
- périodicité, méthode de prélèvement
- flaconnage, matériel de prélèvement |
| Le transport des échantillons et la conservation | → | température, obscurité, délais |
| La préparation des échantillons en vue de l'analyse | → | choix des méthodes |
| Les analyses | → | sélection des méthodes, validation, limites de quantification, fiabilité, incertitudes |

Les méthodes

- Les méthodes normalisées : AFNOR, CEN, ISO, EPA.
- Les méthodes internes : validation.
- Les méthodes multirésidus : liste des molécules concernées avec les performances (rendement d'extraction, limites de quantification, incertitudes).
- Les méthodes spécifiques pour certains produits.
- Les méthodes de terrain : méthodes immunoenzymatiques (ELISA), biocapteurs.
- Accréditation des laboratoires.

Les métabolites

- Difficulté d'approvisionnement des étalons.
- Difficultés analytiques.
- Un nombre réduit analysé parmi une importante liste potentielle.

3. Les réseaux de surveillance

3.1. LES DIFFÉRENTS TYPES DE POLLUTIONS

Dans la définition d'un réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines, il est nécessaire de préciser si l'objectif suivi est de caractériser une pollution diffuse ou une pollution ponctuelle.

Les contaminations se rencontrent presque exclusivement dans les nappes libres qui ne sont pas toujours bien protégées vis-à-vis des activités anthropiques. On distingue les pollutions diffuses, assez largement répandues sur le territoire national, des pollutions ponctuelles.

3.1.1. Les pollutions diffuses

L'utilisation croissante d'engrais et de produits phytosanitaires depuis une trentaine d'années est la cause d'une contamination à grande échelle des aquifères libres. Depuis le début des années 1980, de nombreuses études et recherches ont été réalisées pour déterminer l'origine, la répartition et l'évolution des nitrates dans les eaux souterraines. Ces études ont démontré la concordance entre taux de contamination des nappes et occupation des sols. Ainsi, en Alsace, dans la région de Colmar, en 1988, on relevait des teneurs moyennes en nitrates de 9 mg/l sous les zones forestières, de 20 mg/l sous les zones de prairies et de 32 mg/l sous les zones de culture. On a constaté également que ces valeurs ont augmenté de 6 à 7 % sous les prairies et les cultures, et ont peu varié sous les forêts (Pollution des eaux souterraines en France - Manuels et méthodes n° 23 - Éditions du BRGM). En ce qui concerne les pesticides, un bilan des principales substances présentes dans les eaux superficielles et dans les eaux souterraines, établi par IFEN en 2000 sur la base de 320 molécules recherchées dans les eaux superficielles et 292 molécules dans les eaux souterraines, montre la présence de 148 et 60 substances quantifiées au moins une fois respectivement dans les eaux superficielles et les eaux souterraines, les 10 molécules les plus fréquemment détectées étant listées dans les figures 27 et 28 (IFEN, les pesticides dans les eaux, bilan annuel 2002).

3.1.2. Les pollutions ponctuelles

Les pollutions ponctuelles ont souvent pour origine des causes accidentelles ou liées à une négligence : vidange de fonds de cuve dans un puisard, absence de clapet anti-retour sur les pulvérisateurs, ruissellement depuis l'aire de remplissage, etc.... Elles peuvent être très localisées et présenter de fortes concentrations en produit indésirable et plus difficile à caractériser.

3.2. LA GÉOLOGIE DU SITE, LES PRINCIPAUX TYPES D'AQUIFÈRES

Dans le suivi de la pollution des eaux souterraines, il est nécessaire de préciser le type d'aquifère rencontré.

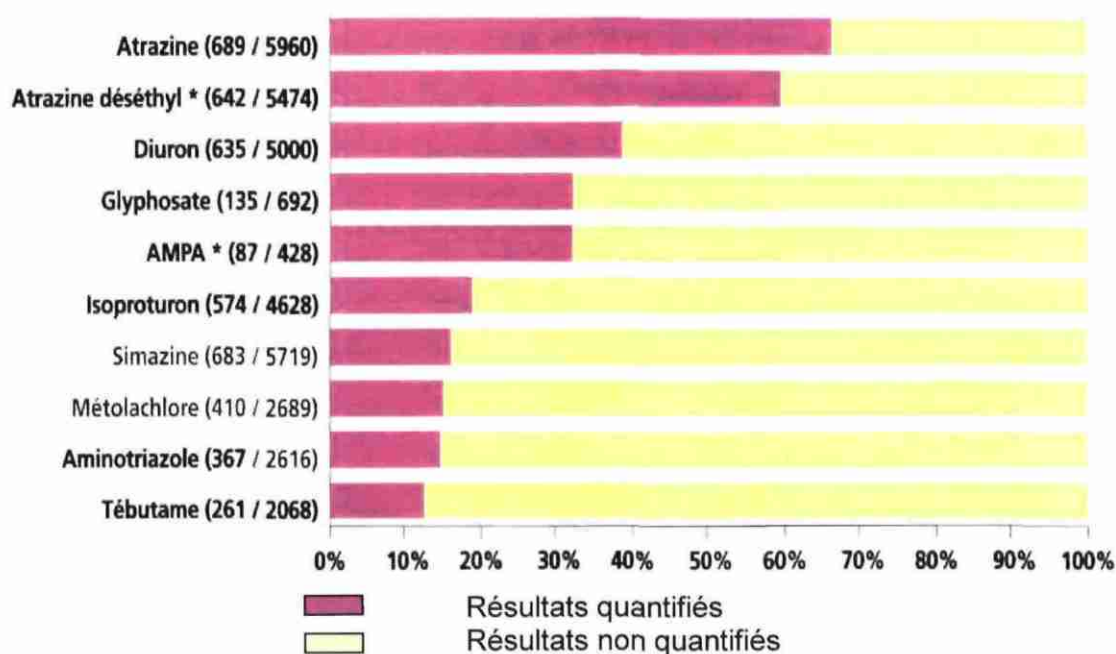


Fig. 27 - Liste des principales molécules présentes dans les eaux superficielles en France en 2000, tous réseaux de mesure confondus (IFEN, Études et travaux n° 36 : les pesticides dans les eaux - bilan annuel 2002)

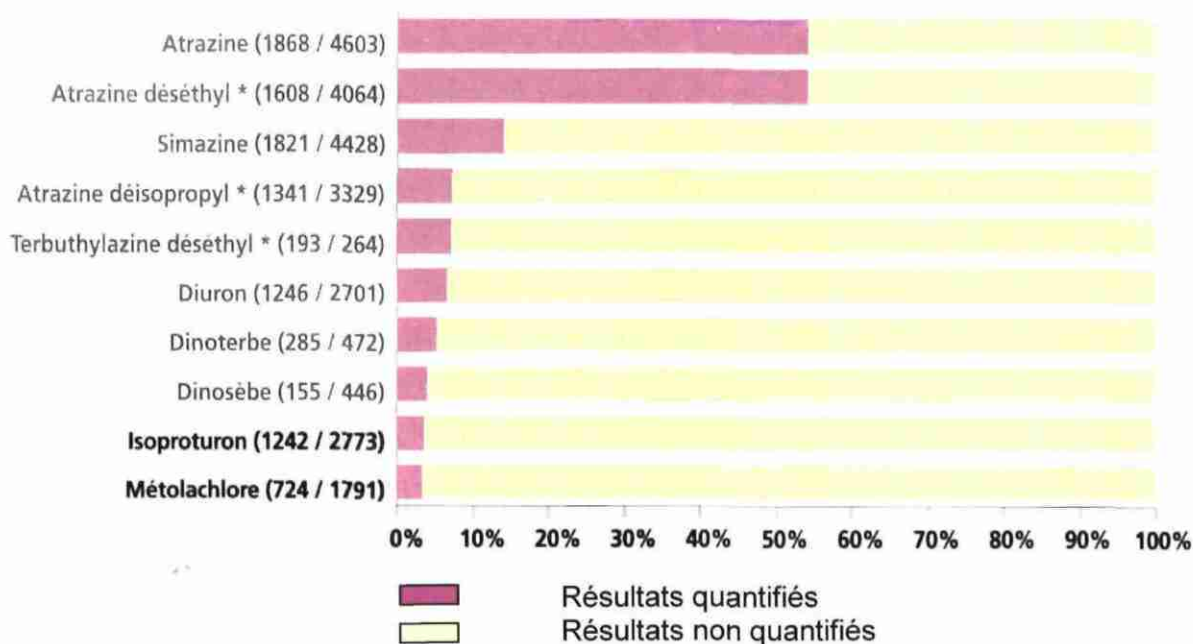


Fig. 28 - Liste des principales molécules présentes dans les eaux souterraines en France en 2000, tous réseaux de mesure confondus (IFEN, Études et travaux n° 36 : les pesticides dans les eaux - bilan annuel 2002)

On distingue deux types principaux de réservoirs d'eau souterraine :

- les aquifères à perméabilité d'interstices, constitués de sables, graviers, grès... : c'est le cas des nappes alluviales et d'une partie des nappes des grands bassins sédimentaires (bassin de Paris, Bassin aquitain). Les vitesses d'écoulement y sont, en général, lentes ;
- les aquifères à perméabilité de fissures, sont constitués soit de calcaires, de roches volcaniques, granitiques ou gréseuses. Dans les massifs calcaires, les fissures peuvent être ouvertes (aquifères de type karstique), et constituent de véritables conduits souterrains dans lesquels la vitesse de circulation des eaux est très rapide.

Dans certaines roches (craie du bassin de Paris), les deux types de perméabilité (interstices et fissures) peuvent coexister, avec une prédominance de la perméabilité de fissures sous les vallons.

La figure 29 présente un schéma représentatif des différents types d'aquifères (poreux, fissuré ou karstique) ; la figure 30 montre l'ordre de grandeur des vitesses d'écoulement que l'on peut rencontrer en fonction du type d'aquifère.

Les vitesses d'écoulement souterrain vont dépendre de la perméabilité des terrains, de leur porosité et du gradient hydraulique de la nappe. Pour les terrains à porosité d'interstices, les vitesses peuvent être de l'ordre de 1 km/an. Pour les terrains fissurés, où les cheminements sont plus courts et où les porosités sont plus faibles, les vitesses peuvent être de l'ordre de 1 km parcouru en 3 à 6 mois. Tandis que dans les terrains karstiques où les pertes de charges sont faibles, les écoulements dans les cavités peuvent être très rapides et les vitesses atteindre des valeurs de l'ordre de 1 km parcouru en 1 à 30 h.

Il s'ensuit que les pollutions des terrains poreux seront plus faciles à contrôler. Tandis qu'à l'extrême, les pollutions en terrains karstiques seront plus difficiles à cerner, car le polluant se déplacera rapidement, et dans des directions qu'il sera difficile à évaluer dans la mesure où les conduits karstiques ont des contours et des communications inconnues.

3.3. LA VULNÉRABILITÉ DES NAPPES

La contamination des eaux souterraines va dépendre d'un ensemble de facteurs qui définissent la vulnérabilité de la nappe. Celle-ci est conditionnée par les facteurs suivants :

- le pouvoir filtrant du réservoir : il existe dans les aquifères à perméabilité d'interstices de manière variable selon la granulométrie, mais il est faible ou nul dans les terrains à perméabilité de fissures ;
- l'épaisseur de la zone non saturée du réservoir : dans cette dernière, l'eau s'infiltre sous l'influence d'une composante verticale jusqu'au moment où elle atteint la surface de la nappe ;
- la vitesse d'écoulement des eaux souterraines : elle conditionne les phénomènes de transfert de la pollution. Elle est assez lente en aquifère à perméabilité d'interstices, mais peut être rapide en milieu karstique. Dans les terrains karstiques, la pollution

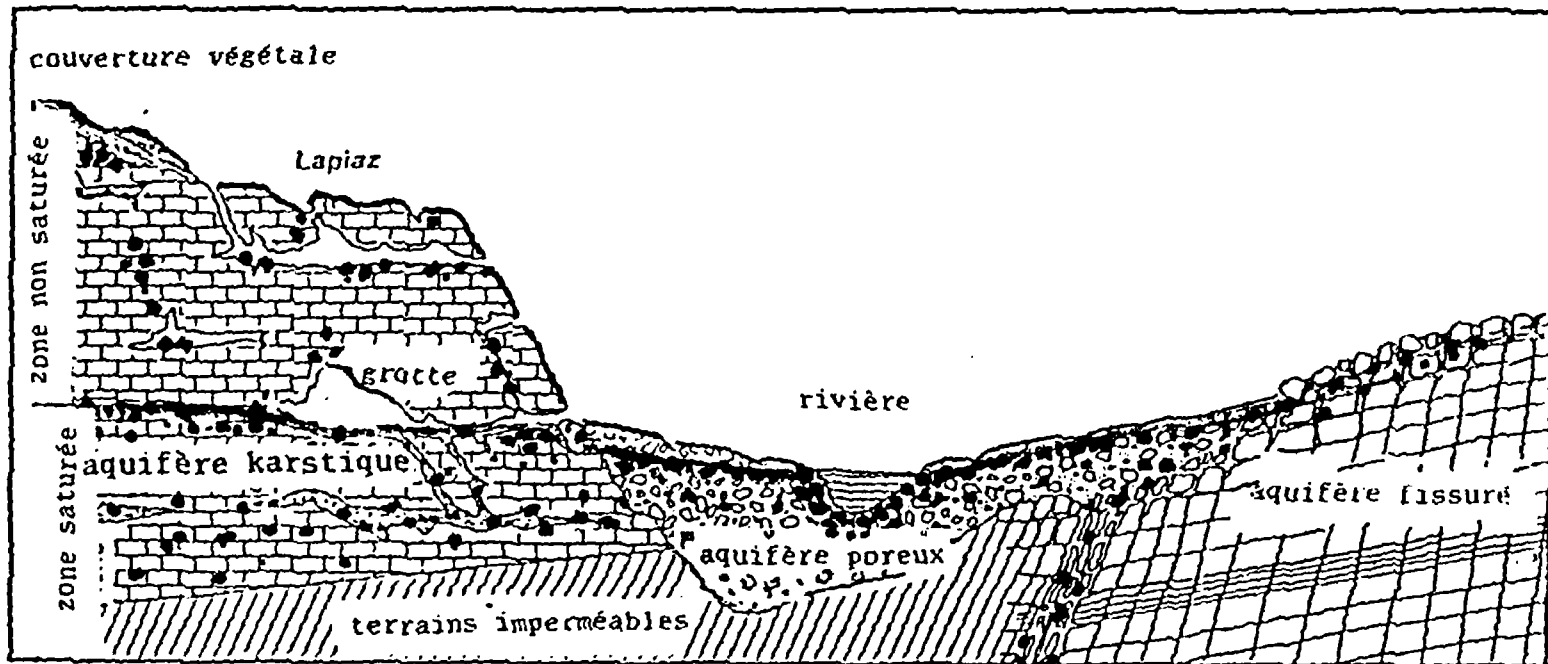


Fig. 29 - Les différents terrains aquifères (Pollution des eaux souterraines en France, Manuels et méthodes n° 23, Éditions du BRGM).

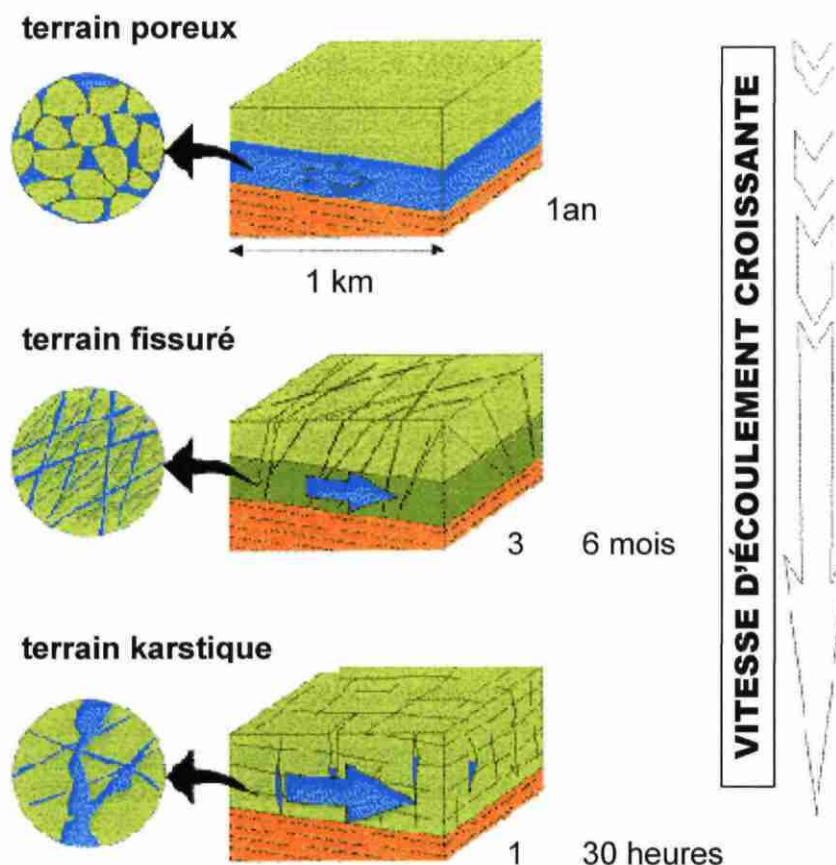


Fig. 30 - Les différents terrains aquifères et les vitesses d'écoulement associées.

se déplace rapidement, et en l'absence de filtration peut se propager sur de grandes distances ;

- la protection naturelle du réservoir aquifère : la présence au-dessus du réservoir d'une couverture imperméable ou peu perméable assure une protection naturelle aux eaux souterraines dans la mesure où elle constitue un écran contre les pollutions de surface ;
- le type de nappe : on distingue les nappes libres et les nappes captives. Les nappes libres, si elles ne bénéficient pas d'une couverture de formations superficielles imperméables peuvent être très vulnérables aux pollutions. Les nappes captives au contraire, parfois profondes et situées sous un toit imperméable, bénéficient d'une protection naturelle.

3.4. SÉLECTION DES POINTS DE MESURE

La sélection des points de mesure d'un réseau doit reposer sur une base de différents critères que l'on peut rassembler en trois groupes :

- des critères relatifs aux caractéristiques du milieu aquifère ;

- des critères relatifs à l'environnement en terme de pollutions potentielles, ou de qualité constatée de l'eau (ces deux critères sont associés du fait de leur interdépendance. La qualité de l'eau a deux origines : une origine naturelle propre au contexte géologique, et une origine anthropique) ;
- des critères d'usage et de nature (forages, puits, sources) du point d'eau destiné aux prélèvements de l'eau souterraine à analyser.

Les deux premiers groupes de critères doivent être pris en compte dans un premier temps pour sélectionner les zones « stratégiques » sur lesquelles devront se situer les points de surveillance. Dans un second temps, le dernier groupe de critères est pris en compte pour choisir les points du réseau.

Critères relatifs aux caractéristiques du milieu : nature géologique des formations aquifères, répartition géographique de la recharge, hydraulique du milieu souterrain (zones de recharges, axes de drainage, exutoires), vulnérabilité de l'aquifère...

Critères relatifs à l'environnement : aspects climatiques, occupations du sol, localisation des sources importantes de pollutions ponctuelles...

Critères d'usage, d'état et de nature du point : usage AEP, industriel, irrigation, particulier, abandonné mais équipé en moyens de pompage, abandonné mais « déséquipé », forages, puits, source...

Les deux premiers groupes de critères servent à « balayer » la diversité des contextes sans aucune hiérarchisation entre ces critères. Le but est de zoner géographiquement ces contextes, afin que chacun d'entre eux, pour une même typologie, soit affecté d'au moins un point de surveillance.

Le dernier groupe, au contraire des précédents, est constitué de critères hiérarchisés entre eux vis-à-vis du choix des points. Ainsi, pour les usages, l'AEP est prépondérant dans la sélection du point par rapport aux autres usages et ce pour des raisons notamment d'accessibilité, d'assurance de pompages fréquents et d'existence d'un historique sur la qualité de l'eau, de même pour ce qui concerne l'état « abandonné » mais avec un équipement de pompage. Enfin, un point d'eau de type « source » sera retenu préférentiellement, du fait du renouvellement permanent de l'eau.

Il n'existe pas de réponse simple à la question « ce point de prélèvement est-il représentatif de la qualité moyenne de l'ensemble de la nappe? ». Dans tous les cas, il sera nécessaire de s'intéresser de près au fonctionnement hydrodynamique de la nappe étudiée avant de conclure à la plus ou moins bonne représentativité du point suivi. Seules les sources et des points captant des grands aquifères captifs peuvent être considérés *a priori* comme assez représentatifs du milieu étudié, sans que cela dispense d'un minimum de caractérisation des modalités de circulation de l'eau. Dans la plupart des cas, il faudra donc, pour avoir une mesure représentative de la qualité de la nappe, multiplier les points de prélèvements qui seront implantés sur la base d'une étude hydrogéologique.

Une recommandation sur la densité de points de prélèvements ne peut être donnée de manière figée.

Elle peut varier selon les situations typologiques (type de nappe, type de sols et de pratiques agricoles sur la zone d'alimentation de la nappe...) et selon les objectifs précis de l'étude. Il va de soi que la représentativité des valeurs et l'interprétation fine des résultats bénéficieront du nombre de points d'étude le plus élevé possible, dans la mesure où ces points seront suffisamment bien caractérisés pour que les résultats associés soient réellement interprétables.

3.5. FRÉQUENCE DE PRÉLÈVEMENTS ET PARAMÈTRES À MESURER

Ces deux aspects sont liés dans la mesure où les paramètres à rechercher ne sont pas systématiquement les mêmes suivant les campagnes de prélèvement.

La définition des fréquences de prélèvements va dépendre du type de pollution que l'on voudra suivre.

Le diagnostic d'une pollution accidentelle nécessitera un suivi limité dans le temps, qui s'arrêtera une fois identifiées l'origine, l'extension et les conséquences de cette pollution.

Le suivi d'une pollution diffuse doit nécessairement s'effectuer sur plusieurs années. Cela permet notamment que l'interprétation des données prenne en compte les changements de conditions climatiques qui influent fortement sur la recharge. Les fréquences de prélèvement doivent rester élevées notamment dans des aquifères fissurés voire karstiques pour lesquels les signaux enregistrés peuvent fortement fluctuer dans le temps (moins d'un mois). De la même manière, le comportement connu ou supposé de la molécule recherchée doit permettre d'affiner la cadence d'échantillonnage. En effet, certaines molécules sont connues comme n'étant mobilisables que pendant des courtes périodes après l'application. Un suivi plus fin à ces dates peut s'avérer judicieux.

Dans plusieurs réseaux existants, la fréquence d'échantillonnage est de 4 par an, dont 2 campagnes en hautes et basses eaux, le calendrier précis des opérations de prélèvement étant fixé au coup par coup, en fonction des conditions climatiques et de recharge des aquifères. Il faut admettre que cette fréquence "forfaitaire" traduit d'une part l'état limité des connaissances actuelles sur ce qu'il est réellement optimum d'adopter comme fréquence, et d'autre part le coût élevé des investigations liées aux phytosanitaires. Dans les systèmes karstiques, des prélèvements hebdomadaires peuvent se révéler nécessaires pour intercepter certains épisodes de contamination (Baran *et al.*, 2000). En contexte de nappe alluviale fortement influencée par le cours d'eau, des cadences de prélèvement très rapprochées (hebdomadaires) peuvent également être nécessaires (Schoen *et al.*, 2000). Pour des nappes plus profondes où des suivis bi-hebdomadaires sont en place, des fluctuations de 50 % des concentrations entre 2 échantillons successifs peuvent également être observées (Mouvet *et al.*, 2001). En dehors des aquifères captifs profonds à très long temps de réponse, des fréquences au moins mensuelles plutôt que trimestrielles semblent donc souhaitables.

La question du positionnement des périodes de prélèvement en eaux souterraines par rapport aux périodes d'application n'a pas non plus de réponse simple. En effet, elle nécessite de connaître les temps de transit depuis la surface du sol jusqu'au point

d'observation, paramètre éminemment variable, de manière générale en fonction des types de sol, de zone non saturée et de nappe, mais également à l'échelle interannuelle en fonction des conditions climatiques spécifiques. Par ailleurs, les temps de transit les plus courants sont supérieurs à l'année, et l'observation d'une valeur en nappe ne pourra jamais (sauf cas particulier d'une première application sur le bassin) être mise en relation directe avec l'année n , ou $n-1$ ou $n-x$. En dehors des nappes connues pour leur temps de réponse très rapide, suggérer des prélèvements en lien direct avec les périodes d'application n'est donc pas évident. Des campagnes peu de temps après l'application peuvent toutefois se révéler utiles, car si on observe une apparition rapide de phytosanitaires dans un système dont la réponse est *a priori* lente, on aura alors une indication précieuse soit d'un mode de fonctionnement différent (transferts préférentiels sur l'ensemble du continuum sol/zone non saturée/nappe) de celui suspecté (transferts essentiellement matriciels), soit d'une mauvaise qualité du point d'observation (contamination directe depuis la surface).

3.6. GUIDE MÉTHODOLOGIQUE D'IMPLANTATION D'OUVRAGES DE SUIVI DE LA QUALITÉ D'UNE NAPPE

Le réseau doit être implanté de telle sorte qu'une éventuelle pollution dans la nappe soit interceptée par le réseau de surveillance. Pour cela, il faut sélectionner des forages existants, ou en créer de nouveaux, chacun d'eux devant :

- être positionné sur les axes d'écoulement préférentiels des eaux souterraines ;
- avoir une profondeur et une hauteur crépinée adéquates.

3.6.1. Identification de la position des points de mesure

La figure 31 indique les éléments qui vont permettre de définir la localisation des points de prélèvement capables d'intercepter la pollution :

- on connaît la piézométrie de la nappe et le sens d'écoulement de celle-ci vers son exutoire qui est en l'occurrence une rivière ;
- le point d'injection de la pollution (diffuse ou accidentelle) ;
- la trajectoire du tube de courant, perpendiculaire aux isopièzes de la nappe.

Les points de prélèvement devront se situer sur le chemin emprunté par le tube de courant.

Les axes et le sens des écoulements de la nappe peuvent être modifiés lors de modifications importantes de la situation hydrogéologique. Il est donc important de connaître la position de la nappe en situation de hautes eaux (HE) et de basses eaux (BE).

La technique employée pour le prélèvement peut conditionner fortement le résultat de l'analyse. En effet, l'existence potentielle d'un gradient de concentrations au sein de l'aquifère peut conduire à des résultats très différents en fonction du niveau échantillonné. Même s'il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode standardisée pour effectuer les prélèvements (des groupes de réflexion y travaillent), quelques grands principes s'imposent. Le prélèvement est généralement effectué après un pompage

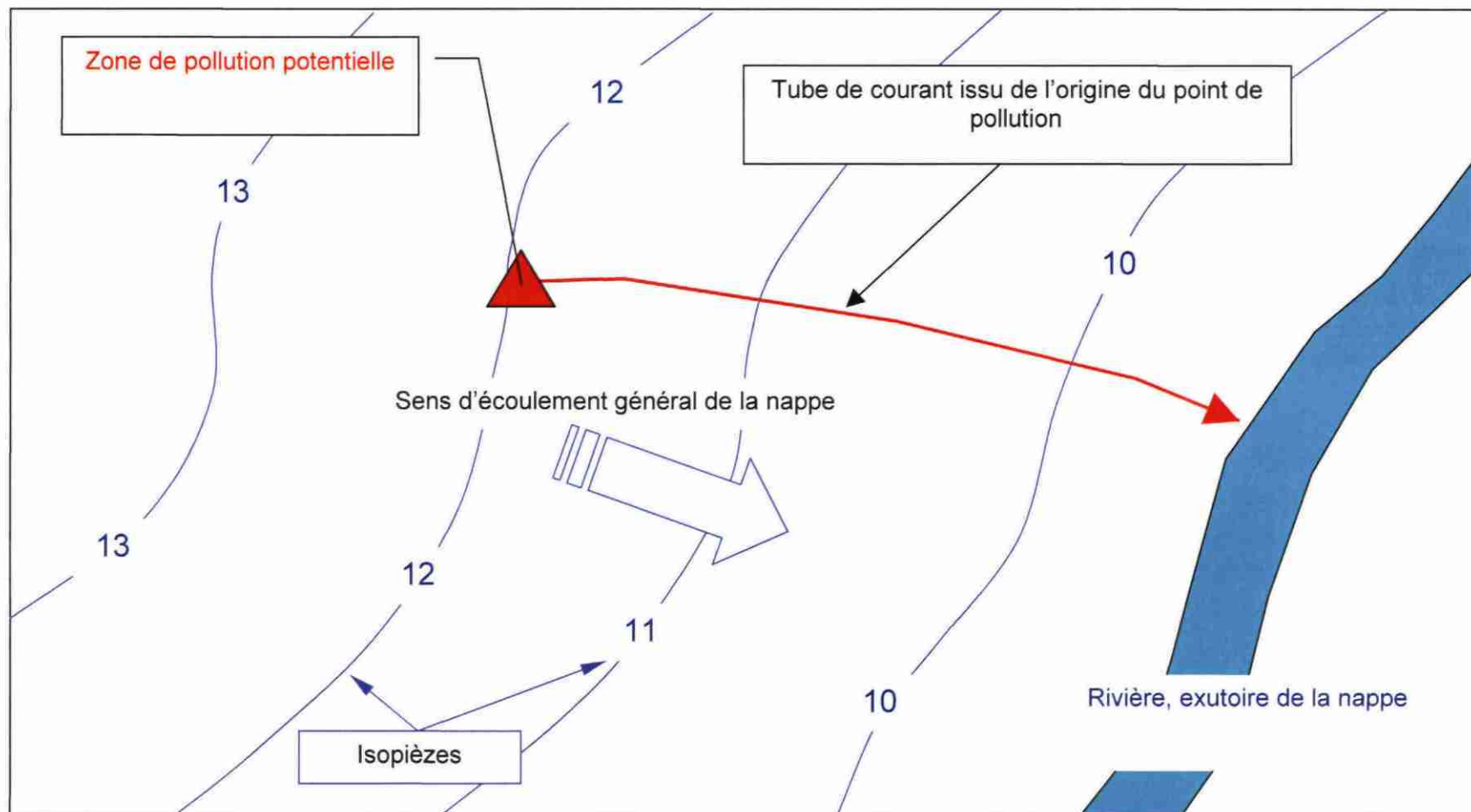


Fig. 31 - Sens d'écoulement d'une nappe et localisation du tube de courant issue de l'origine du point de pollution.

d'au moins trois fois le volume du puits ou, mieux, lorsque les paramètres physico-chimiques, tels que le pH, la conductivité ou l'oxygène dissous sont stabilisés. Les prélèvements sans pompage, réalisés à la surface de l'aquifère, sont généralement proscrits. Dans le cadre des réseaux de suivi, les opérateurs devront surtout s'attacher à réaliser tous les prélèvements dans les mêmes conditions de pompage et toujours à la même profondeur.

Alors que la circulation de l'eau dans la zone d'évapotranspiration et la zone non saturée est dominée par une composante verticale, elle est animée dans la zone saturée, sous l'effet de la gravité, par une composante horizontale.

Les discontinuités géologiques locales (fissures, fractures) peuvent également orienter de façon difficilement prévisible la direction des écoulements de la nappe.

3.6.2. Identification de la profondeur des ouvrages

Les points retenus pour le suivi de la pollution devront dans la mesure du possible capter toute la hauteur de l'aquifère ; les crépines devront donc se trouver sur toute la hauteur mouillée. Des résultats préliminaires montrent l'existence possible de gradients de concentration au sein même de la zone saturée, même si les produits sont présents généralement à des concentrations largement inférieures à leur solubilité dans l'eau.

Ce gradient peut résulter notamment des hétérogénéités de perméabilité de l'aquifère qui conduisent à des niveaux plus ou moins productifs et donc des renouvellements plus ou moins rapides et des taux de mélange plus ou moins importants.

RÉSUMÉ SUR LES RÉSEAUX DE SURVEILLANCE

Points à prendre en compte lors de la mise en place des réseaux de surveillance

- **Le type de pollution** à étudier : ponctuelle, diffuse.
- **Le type d'aquifère** : à perméabilité d'interstices (vitesses d'écoulement lentes), à perméabilité de fissures (vitesses de circulation rapides).
- **La vulnérabilité des nappes** :
 - . terrain poreux, fissuré, karstique,
 - . pouvoir filtrant du réservoir,
 - . épaisseur de la zone non saturée du réservoir,
 - . vitesse d'écoulement des eaux souterraines,
 - . protection naturelle du réservoir : couverture imperméable ou peu perméable,
 - . type de nappe : nappe libre ou nappe captive.
- **La sélection des points de mesure** selon les critères suivants :
 - . le milieu aquifère : géologie, hydraulique, vulnérabilité,
 - . l'environnement : occupation des sols, climat, les sources de pollutions ponctuelles,
 - . les usages, l'état et la nature des points : irrigation, AEP, industriel...,
 - . la fréquence,
 - . l'implantation des ouvrages de suivi de la qualité d'une nappe : interception de la pollution, position, profondeur.

4. Conclusion

Les exemples d'études exposés dans cet ouvrage ont illustré les mécanismes physico-chimiques régulant le transfert des substances phytosanitaires depuis leur épandage à la surface du sol jusque dans les eaux des nappes. Des méthodologies d'évaluation des risques de contamination des nappes reposant sur la mise en place d'indices de vulnérabilité ou la méthode SIRIS sont décrites. Enfin, un état de l'art sur l'analyse de ces substances dans les eaux et une présentation des lignes directrices pour la mise en place des réseaux de surveillance de la qualité des eaux de nappes sont présentés. La présente synthèse a permis de clarifier les différents points à prendre en compte dans le cadre des études sur le devenir des substances phytosanitaires et devrait constituer une aide pour la conception et la mise en place des réseaux de surveillance. Celles-ci doivent inclure la recherche d'information sur les aquifères, la connaissance des propriétés physico-chimiques des substances phytosanitaires, les études de vulnérabilité des nappes, la mise en place de la stratégie d'échantillonnage et les analyses au laboratoire.

L'évaluation des risques liés à la contamination des eaux souterraines, provenant de l'utilisation des produits phytosanitaires, est rendue possible grâce à la connaissance des mécanismes de leur dispersion depuis la surface du sol jusque dans les nappes. Ces mécanismes dépendent des propriétés physico-chimiques des substances, de la texture du sol dans la zone racinaire ainsi que des processus de dégradation et de sorption intervenant au-delà de la zone racinaire dans la zone non saturée et dans la zone saturée mais aussi des processus hydrodynamiques rencontrés dans le sol, la zone non saturée et la zone saturée.

La connaissance du fonctionnement hydrodynamique d'un ensemble nappe/rivière est particulièrement importante pour évaluer les échanges non seulement d'eau mais aussi de solutés. L'importance de ces échanges fluctue au cours du temps et le long de la zone d'échange (des zones peuvent être entièrement colmatées), le sens de ces échanges (nappe vers rivière ou rivière vers nappe) pouvant même s'inverser au cours de l'année.

Les systèmes karstiques présentent un fonctionnement hydrodynamique particulier qui génère des signaux différents de ceux observés dans les milieux poreux. L'existence de circulations rapides depuis la surface jusqu'à la nappe par l'intermédiaire notamment des pertes de ruissellement (gouffres, bétoires) peut conduire à l'apparition de pics de contamination en relation directe avec les périodes de traitement. En fonction de la plus ou moins grande persistance des molécules (c'est-à-dire leur potentiel à être mobilisé), des pics liés à l'infiltration rapide pourront être décelés ou non en dehors des périodes de traitement. L'infiltration plus lente au travers de la zone non saturée étroitement liée à la recharge et donc au contexte climatique peut donner naissance à un signal plus continu (Baran *et al.*, 2000).

Les systèmes poreux, même s'ils sont souvent considérés comme homogènes en terme d'écoulement de l'eau, peuvent toutefois présenter une très forte hétérogénéité latérale et verticale de la contamination par les phytosanitaires. L'hétérogénéité spatiale dépend bien évidemment de l'occupation du sol et des pratiques agricoles à l'aplomb du site et à l'amont des zones de prélèvement, mais aussi de la nature et de

l'épaisseur de la zone non saturée. L'hétérogénéité verticale sur un forage donné est probablement liée à l'hétérogénéité des propriétés hydrauliques régnant au sein de la zone saturée même si elle n'est constituée que d'une seule formation géologique (des fortes différences de perméabilité peuvent rendre lente l'homogénéisation verticale).

La multitude des produits utilisés et la diversité des contextes environnementaux ont nécessité des approches de la vulnérabilité des aquifères par établissement d'indices basés soit sur la mobilité, soit sur la persistance et le taux de percolation de l'eau dans le sol ou encore sur l'appréciation du lessivage du sol, la mobilité de la substance et les pratiques culturales ou la demi-vie et le K_{oc} de la substance.

Une dernière approche (SIRIS : Système d'Intégration des Risques par Interaction de Scores) orientée vers le choix des molécules à surveiller dans les eaux souterraines et superficielles, prend en compte les effets toxicologiques et écotoxicologiques des molécules et la possibilité d'exposition à celles-ci.

L'étude des mécanismes de transfert des produits phytosanitaires, l'évaluation des risques d'exposition à ces produits ou à leurs métabolites et la quantification de ces produits dans les eaux souterraines, supposent la mise en place de réseaux de surveillance en association avec des programmes d'échantillonnage et d'analyses adaptés.

Pour caractériser des pollutions diffuses ou ponctuelles, le suivi doit être adapté aux types d'aquifères, selon qu'ils sont à vitesse d'écoulement lente ou rapide. La sélection des points de mesure et la fréquence des prélèvements reposent sur les caractéristiques du milieu, l'environnement et l'usage de l'eau. Le réseau de mesure, localisation et profondeur des ouvrages, doit être implanté de manière à permettre la détection de toute pollution éventuelle.

Les méthodes d'échantillonnage, les conditions de transport et les méthodes d'analyses doivent être choisies de telle sorte que les produits phytosanitaires et leurs métabolites, soient détectés, identifiés et quantifiés aux niveaux de concentration minimaux exigés par la directive européenne. En outre, du fait de la difficulté liée à l'impossibilité matérielle de réaliser l'analyse de l'ensemble des substances actives ou de leurs produits de dégradation, il est nécessaire d'établir des listes prioritaires nationales ou régionales, basées sur une approche du type SIRIS et de s'assurer que le laboratoire dispose pour leur analyse des méthodes soit normalisées, soit internes ayant fait l'objet de validation, reconnues par un système d'accréditation.

5. Bibliographie

- ACTA (2000) - Index phytosanitaire, ACTA, 602 p.
- Agence de l'Eau Loire-Bretagne (2001) - Pesticides dans les eaux du bassin Loire-Bretagne (données 1998-1999). Agence de l'Eau Loire-Bretagne, Orléans (F), 29 p.
- Ahuja L.R., Johnsen K.E., Heathman G.C. (1995) - Macropore transport of surface-applied bromide tracer: model evaluation and refinement. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **59**, p. 1234-1241.
- Aislabie J., Loyd-Jones G. (1995) - A review of bacterial degradation of pesticides. *Aust. J. soil Res.*, **33**, p. 925-942.
- Ammon H.U. (1984) - Parameters governing the leaching of chemicals in the soil. *Colloques de l'INRA*, **31**, p. 105-116.
- Banton O., Bangoy L.M. (1997) - Hydrogéologie. Multiscience environnementale des eaux souterraines. Presse de l'Université du Québec/AUPELF, 121 p.
- Baran N. (1999) - Transit de l'isoproturon et de l'atrazine dans un système hydrologique karstique de la craie (Gâtinais, France) : de la station pédologique à l'échelle du système. Documents BRGM n° 284, 329 p.
- Baran N., Mouvet C., Lepiller M. (2000) - Transfert de phytosanitaires à l'échelle d'un système hydrologique karstique. *Hydrogéologie*, **1**, p. 73-80.
- Barcelò D. (1993) - Environmental analysis, techniques, applications and quality assurance. Elsevier, 646 p.
- Barcelò D., Hennion M.C. (1998) - Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Elsevier, 542 p.
- Beck A.J., Harris G.L., Howse K.R., Johnston A.E.J., Jones K.C. (1995) - Effect of crop residue management and drainage on the persistence and movement of isoproturon in a structured clay soil over the growing season of a winter barley crop. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, p. 1368-1376.
- Bersillon J.L., Detay M., Feuardent J.P., Vignier V. (1994) - Adsorption-désorption de l'atrazine en zone saturée. Applications aux roches aquifères de la région parisienne : craie sénonienne et calcaire de Champigny. *C.R. Acad. Sci. Fr.*, **t. 318**, série II, p. 1357-1363.
- Beven K., Germann P. (1982) - Macropores and water flow in soils. *Water resour. Res.*, **18**, p. 2311-2325.
- Bicchi C. (2001) - Techniques d'échantillonnage à haute capacité de concentration pour l'analyse d'espace de tête de matrices végétales. Actes du congrès SEP'01, Conférence C1.

- British Crop Protection Council (1997) - The Pesticide Manual. 11^e édition, 1141 p.
- Camel V. (1998) - Supercritical fluid as a useful method for pesticide determination. *Analysis*, **26**, 6, M99-M111.
- Calvet R. (1989) - Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental health perspectives*, **83**, p. 145-177.
- Chapuis F., Bertoncini-Delaunay N., Pichon V., Hennion M.C. (2001) - Étude des polymères à empreinte moléculaire pour l'extraction sélective de triazines dans des matrices environnementales. Actes du congrès SEP 2001, Poster A 65.
- Chesters G., Simsiman G.V., Levy J., Alhajar B.J., Fathulla R.N., Harkin J.M. (1989) - Environmental fate of alchlor and metolachlor. *Review of environmental contamination and toxicology*, **110**, p. 1-74.
- CORPEN (1996) - Qualité des eaux et produits phytosanitaires. Propositions pour une démarche de diagnostic. Ministère de l'Environnement/Ministère de l'Agriculture, 120 p.
- Crescenzi T.C., Di Corcia A., Madbouly M.D., Samperi R. (1995) - Pesticide stability studies storage in a cartridge. *Env. Sci. Technol.*, **29**, p. 2185-2190.
- Czernichowski-Lauriol I., Bazergue M.F., Groell F., Beaudoin N., Mary B., Normand B., Mouvet C. (2000) - Transferts de nitrates et de pesticides à l'échelle d'un bassin versant : synthèse des suivis réalisés au niveau de la zone racinaire, de la zone non saturée, de la nappe et de la rivière dans le bassin pilote de l'Hallue (Somme). Actes du colloque Eaux souterraines en Région Agricole, ESRA'2000. Poitiers, 13-15 septembre 2000, S5-19 - S5-22.
- Dagnac T., Jeannot R., Mouvet C., Baran N. (2001a) - Determination of chloroacetanilide metabolites in waters by LC/ESI-MS. 2nd MGPR international symposium of pesticides in food and the environment, Valencia (Spain), 9-12 mai 2001.
- Dagnac T., Jeannot R., Mouvet C., Baran N. (2001b) - Determination of chloroacetanilides and its oxanilic acid metabolites in soils by LC/ESI-MS. 8th Symposium on the chemistry and fate of modern pesticides, Copenhagen (Denmark), 21-24 août 2001.
- Dagnac T., Jeannot R., Huau J.C., Mouvet C., Baran N. (2001c) - Determination of ureas, triazines and chloroacetanilides and their metabolites in soils by LC/APCI-MS and GC/MS/MS. Extech 2001, Barcelona (Spain), 17-19 septembre 2001.
- Dagnac T., Jeannot R., Mouvet C., Baran N. (2002) - Determination of oxanilic and sulfonic metabolites of acetochlor in soils by LC/ESI-MS. *J. Chromatogr. A*, Netherl., **957**, p. 69-77.
- Dictor M.C., Mouvet C. (2001) - Dégradation naturelle en terrains agricoles de l'acétochlore, du métolachlore et de l'alachlore. Rapport BRGM provisoire, 47 p.

- Dousset S. (1994) - Évaluation des potentialités de lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région Centre. Thèse INPL/ENSAIA, Nancy, 161 p.
- Dousset S., Mouvet C., Schiavon M. (1994) - Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of the three soils. *Chemosphere*, **28**, p. 467-476.
- Dousset S., Mouvet C., Schiavon M. (1995) - Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soil types. *Chemosphere*, **30**, p. 511-524.
- Duncan D., Pederson D.T., Shepherd T.R., Carr J.D. (1991) - Atrazine used as a tracer of induced recharge. *Ground water monitoring review*, p. 144-150.
- Flury M. (1996) - Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. *J. Environ. Qual.*, **25**, p. 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 l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 349 p.
- Grochulska J., Klavivko E.J. (1994) - A two-region model of preferential flow of chemicals using a transfer function approach. *J. environ. Qual.*, **23**, p. 498-507.
- Gustafon D.I. (1989) - Groundwater ubiquity score : a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxic. and chem.*, **8**, p. 339-357.
- Hamaker J.W., Thompson J.M. (1972) - Adsorption. Organic chemicals in the soil environment. Vol. 1, ed. C.A.I. Goring and J.W. Hamaker, p. 49-143.
- Hapeman-Sovich C.J. (1991) - Mineralization of pesticide products. In Pesticide transformation products. Ed. L. Somasundaram et J.R. Coats, ACS, Washington DC, p. 133-147.
- Hennion M.-C. (1998a) - Automation in multiresidue analysis of pesticides using on-line solid-phase extraction and liquid chromatography. *Analysis*, **26**, 6, M137-M143.
- Hennion M.-C. (1998b) - Applications and validation of immunoassays for pesticides analysis. *Analysis*, **26**, 6, M149-M157.
- Hogenboom A.C., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.Th. (1998) - Rapid target analysis of microcontaminants in water by on-line single short-column liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization ion-trap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A, Netherl.*, **794**, 1+2, p. 201-210.
- Hogenboom A.C., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.Th. (1999) - On-line solid-phase extraction short-column liquid chromatography combined with various tandem mass spectrometric scanning strategies for the rapid study of transformation of pesticides in surface waters. *J. Chromatogr. A, Netherl.* **841**, p. 33-44.

- IFEN (2001) - Les pesticides dans les eaux. Bilan des données 1998 et 1999 réalisé en 2000. Institut Français de l'Environnement, Orléans (F), 117 p.
- IFEN (2002) - Les pesticides dans les eaux. Bilan annuel 2002. Études et Travaux n° 36. Institut Français de l'Environnement, Orléans (F), 23 p.
- Jarvis N. (1994) - The MACRO model (Version 3.1). Technical description and sample simulations. Report and dissertations 19. Department of soil sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.
- Jeannot R. (1994) - Preservation techniques for analysis of organics in water samples. *A review. Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **57**, p. 231-236.
- Jeannot R., Sauvard E. (2000a) - Les dosages des substances phytosanitaires et de leurs produits de dégradation dans les eaux. Situation, tendances et perspectives. *Hydrogéologie*, **1**, p. 13-29.
- Jeannot R., Sabik H., Sauvard E., Génin E. (2000b) - Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters. *J. Chromatogr. A, Netherl.* **818**, p. 51-71.
- Johnson A.C., Hughes C.D., Williams R.J., Chilton P.J. (1998) - Potential for aerobic isoproturon degradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a chalk aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, **30**, p. 281-297.
- Johnson R.M., Sims J.T. (1993) - Influence of surface and subsoil properties on herbicide sorption by atlantic coastal plain soils. *Soil Science*, **5**, p. 339-348.
- Jurado-Exposito M., Walker A. (1998) - Degradation of isoproturon, propyzamide and alachlor in soil with constant and variable incubation conditions. *Weed Research*, **38**, p. 309-318.
- Jury W.A., Winer A.M., Spencer W.F., Focht D.D. (1987) - Transport and transformation of organic chemicals in the soil-air-water ecosystem. *Rev. Environ. Contam. Toxicology*, **99**, p. 120-164.
- Jury W.A., Focht D.D., Farmer W.J. (1987) - Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.*, **16**, p. 422-428.
- Konstantinou I.K., Zarkadis A.K., Albanis T.A. (2001) - Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. *J. Environ. Qual.*, **30**, p. 121-130.
- Kookana R.S., Baskaran S., Naidu R. (1998) - Pesticide fate and behaviour in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water : a review. *Aust. J. Soil Res.*, **36**, p. 715-764.

- Kruger E.L., Somasundaram R.S., Kanwar R.S., Coats J.L. (1993) - Persistence and degradation of ^{14}C atrazine and ^{14}C DIA as affected by soil depth and moisture conditions. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**, p. 1959-1967.
- Larsen L., Jorgensen C., Aamand J. (2001) - Potential mineralization of four pesticides in a ground water-fed wetland area. *J. Environ. Qual.*, **30**, p. 24-30.
- Lawes J.B., Gilbert J.H., Warrington R. (1882) - On the amount and composition of the rain and drainage water collected at Rothamstead. Williams Clowes and Sons, Ltd, London.
- Leake C.R., Burr C.M., Hardy I.A.J., McMillan-Staff S.L., Reinken G., Wicks R.J. (2001) - The measurement of time-dependant desorption and its influence on modelling movement of a pesticide metabolite through soil to groundwater. BCPC, symposium proceedings, **78**, p. 33-38.
- Lee E.A., Kish J.L., Thurman A.M. (2001) - Methods of analysis by the Geological Survey organic geochemistry research group- update and additions to the determination of chloroacetanilide herbicide degradation compounds in water using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Lawrence, Kansas (USA), 15 p.
- Ludl H., Schöpe K., Mangelsdorf I. (1996) - Searching for information on toxicological data of chemical substances in selected bibliographic databases - Selection of essential databases for toxicological researches. *Chemosphere*, **32**, p. 867-880.
- Marty J.L., Leca B., Noguer T. (1998) - Biosensors for the detection of pesticides. *Analysis*, **26**, M144-M148.
- Meyer M.T., Thurmann E.M. (1996) - Herbicide metabolites in surface water and groundwater. *American Chemical Society*, 318 p.
- Miège C., Dugay J. (1998) - Solid-phase microextraction and gas chromatography for rapid analysis of pesticides. *Analysis*, **26**, 6, M137-M143.
- Mojasevic M., Helling C.S., Gish T.J., Doherty M.A. (1996) - Persistence of seven pesticides as influenced by soil moisture. *J. Environ. Sci. Health*, **31**, p. 469-476.
- Montiel A., Duguet J.P. (2000) - Les métabolites de pesticides et leur présence dans les eaux souterraines. Communication orale aux Journées Informations Eaux, Poitiers, 13-15 septembre 2000, Association de Professionnels du Traitement des Eaux et des Nuisances de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (F). Recueil de conférences, p. 3-1/3-16.
- Moreau C., Mouvet C. (1997) - Stability of isoproturon, bentazone, terbutylazine and alachlor in natural groundwater, surface waste and soil water samples stored under laboratory conditions. *J. Environ. Qual.*, **26** (2), p. 416-424.
- Moreau-Kervéan C. (1997) - Adsorption et désorption de l'atrazine, la dééthylatrazine et l'hydroxyatrazine au contact de sols, de solides d'aquifères et de constituants isolés des sols. Documents du BRGM n° 269, 184 p.

- Mouvet C., Broussard S., Jeannot R., Maciag C., Abuknesha R., Ismail G. (1995) - Validation of commercially available ELISA microtiter plates for triazines in water samples. *Analytica Chimica Acta*, **311**, 3, p. 331-339.
- Mouvet C., Jeannot R., Riolland H., Maciag C. (1997) - Validation of commercially available ELISA microtiter plates for triazines in water samples. *Chemosphere*, **35**, 5, p. 1083-1097.
- Mouvet C. (1997) - La problématique du transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines. Actes du Séminaire National GIP Hydrosystèmes « Produits phytosanitaires : processus de transfert et modélisation dans les bassins versants ». CEMAGREF Éditions, p. 141-149.
- Mouvet C. (2001) - Pesticides in European Groundwaters : detailed study of representative Aquifers and simulation of possible Evolution scenarios. PEGASE. Fresenius 3rd International Conference on the Behaviour of Pesticides in Plants, Soils, Ground and Surface Waters. Bonn, Septembre 2001, communication n° 7.
- Mouvet C., Baran N., Morvan X. (2001) - PEGASE Project, contract EVK1-CT1999-00028 ; 1st annual report, p. 33-37.
- Mouvet C., Baran N., Dagnac T., Jeannot R. (2001) - Infiltration of acetochlor and major metabolites in two contrasted soil types. BCPC Conference 2001, Brighton (UK), 12-15 novembre 2001.
- Munch D.J., Frebis C.P. (1992) - Analyte stability studies conducted during the national pesticide survey. *Environ. Sci. Technol.*, **67**, p. 3064-3068.
- Nair D.R., Burken J.G., Licht L.A., Schnoor J.L. (1993) - Mineralization and uptake of triazine pesticide in soil-plant systems. *J. Environ. Engng.*, **119**, p. 842-854.
- Pawlizszyn J. (1998) - Solid Phase Microextraction. Wiley-Veirt, 215 p.
- Pedersen P.G., Albrechtsen H.J. (2001) - PEGASE Project, contract EVK1-CT1999-00028. 1st annual report, p. 55-58.
- Pereira W.E., Hostettler F.D. (1993) - Nonpoint source contamination of the Mississippi river and its tributaries by herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, p. 1542-1552.
- Perrin-Ganier C. (1995) - Dispersion et transformation de l'isoproturon dans le sol et l'eau. Thèse de l'Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, 157 p.
- Pichon V. (1998) - Multiresidue solid-phase extraction for trace-analysis of pesticides and their metabolites in environmental water. *Analysis*, **26**, 6, M91-M98.
- Pichon V., Bouzige M. (1998) - Immunoextraction of pesticides at the trace level in environmental matrices. *Analysis*, **26**, 6, M112-M117.

- Pignon V. (1999) - Analyse de substances phytosanitaires à caractère acide par couplage chromatographie liquide/spectrométrie de masse et par électrophorèse capillaire. Mémoire CNAM, Centre Régional Associé, Orléans (F), 78 p.
- Richard T.L., Steenhuis T.S. (1988) - Tile drain sampling of preferential flow on a field scale. *J. Contam. Hydrology*, **3**, p. 307-325.
- Sabik H., Jeannot R. (1998) - Determination of organonitrogen pesticides in large volumes of surface water by liquid-liquid and solid-phase extraction using gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection and liquid chromatography with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, Netherl., **818**, p. 516-519.
- Sabik H., Jeannot R. (2000) - Stability of organophosphorus insecticides on graphitized carbon black extraction cartridges used for large volumes of surface water. *J. Chromatogr. A*, Netherl., **879**, p. 73-82.
- Sabik H., Jeannot R., Sauvard E. (2000) - Stability of herbicides and their degradation products on graphitized carbon black extraction cartridges used for large volumes of surface water. *Analysis*, **28**, p. 835-842.
- Sanlaville Y., Guittonneau S., Mansour M., Feicht E.A., Meallier P., Kettrup A. (1996) - Photosensitized degradation of terbuthylazine in water. *Chemosphere*, **33**, p. 353-362.
- Schoen R., Petelet E., David A., Cubizolles J., Mouvet C. (2000) - Echanges nappe-rivière et transport de pesticides : cas des alluvions de l'Hérault, en présence et en absence de pompages. Actes du colloque Eaux souterraines en Région Agricole, ESRA'2000. Poitiers, 13-15 septembre 2000, S5, p. 15-18.
- Senseman S.A., Lavy T.L., Attice J.D., Yers B.J., Skulman B.W. (1993) - Stability of various pesticides on membranous solid-phase extraction media. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, p. 516-519.
- Spencer W.F., Cliath M.M., Yates S.R. (1995) - Soil-pesticide interactions and their impact on the volatilization process. In *Environmental impact of soil component interactions*. Huang P.M. and Berthelin J., CRC Press, p. 371-381.
- Squillace P.J., Thurman E.M., Furlong E.T. (1993) - Ground water as a nonpoint source of atrazine and deethylatrazine in a river during base-flow conditions. *Water Res. Res.*, **29**, p. 1719-1729.
- Squillace P.J., Caldwell P.M., Schulmeyer P.M., Harvey C.A. (1996) - Movement of Agricultural chemicals between surface water and ground water, Lower Cedar basin, Iowa. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2448, 59 p.
- Steenhuis T.S., Boll J., Shalit G., Selker J.S., Merwin I.A. (1994) - A simple equation for predicting preferential flow solute concentrations. *J. Environ. Qual.*, **23**, p. 1058-1064.

- Thurman E.M., Goolsby D.A., Meyer M.T., Mills M.S., Pomes M.L., Kolpin D.W. (1992) - A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, p. 2440-2447.
- Thurman E.M., Mills M.S. (1998) - Solid-Phase Extraction. Principles and Practice. John Wiley and Sons, INC., 344 p.
- Trapp S., Matthies M., Scheunert I., Topp E.M. (1990) - Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, p. 1246-1252.
- Vaughan P.C., Verity A.A.A, Mills M.S., Hill I.R., Newcombe A.C., Simmons N.D. (1999) - Degradation of the herbicide acetochlor in surface and sub-surface soils under field and laboratory conditions. Proceedings of the XI symposium Pesticide Chemistry, september 11-15, Cremona, Italia, p. 481-490.
- Wang J.M., Schomburg C.J., Glotfelty D.E., Taylor A.W. (1993) - Volatilization of fonofos, chlorpyrifos, and atrazine from conventional and no-till surface soils in the field. *J. Environ. Qual.*, **22**, p. 173-180.
- Wang W., Squillace P. (1994) - Herbicide interchange between a stream and the adjacent alluvial aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, p. 2336-2344.
- Warren R.L., Weber J.B. (1994) - Evaluating pesticide movement in North Carolina soils. Soil Science society of North Carolina Proceedings, **37**, p. 23-35.
- Wienhold B.J., Sadeghi A.M., Gish T.J. (1993) - Effect of starch encapsulation and temperature on volatilization of atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.*, **22**, p. 162-166.
- Wolfe N.L., Mingelgrin U., Miller G.C. (1990) - Abiotic transformations in water, sediments and soils. In Pesticides in the soil environment : processes impacts and modelling. Ed. H.H. Cheng, p. 103-168.
- Worrall F. (2001) - Towards a generalised linear model of groundwater pollution by pesticides. BCPC symposium, proceedings 78, p. 19-24.

ANNEXE 1

Méthodes d'analyse normalisées par substances phytosanitaires

Les substances sont classées par familles chimiques (organochlorés, organophosphorés, triazines, urées...) et par mode d'action (I : insecticide, H : herbicide, F : fongicide, N : nématicide). Pour chacune des substances, les méthodes existantes pour leur analyse quantitative dans les eaux sont répertoriées dans les colonnes concernées du tableau avec indication du document de référence par les lettres indexées a.n à e.n.

n.i. : Pas d'informations sur les limites de quantification d'origine normative ou en provenance d'enquête laboratoires.

Signification des abréviations de la colonne « Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document » :

- L/L : Extraction liquide/liquide,
- SPE : Extraction solide/liquide,
- CG-SM : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse,
- LC-SM ESI⁻ : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse avec source d'ionisation électrospray en ions négatifs,
- LC-SM ESI⁺ : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse avec source d'ionisation électrospray en ions positifs,
- LC-SM APCI⁺ : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse avec source d'ions par ionisation chimique à pression atmosphérique en ions positifs,
- CG-TSD : Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur thermo-ionique.

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
Insecticides organochlorés								
Aldrine	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
Chlordane	I		b.2 ; b.7	c.3				0,01
Chlorobenzilate	I		b.2 ; b.7					0,17
DDD 2,4'	I	a.1						0,02
DDD 4,4'	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
DDE 2,4'	I	a.1						0,02
DDE 4,4'	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
DDT 2,4'	I	a.1						0,02
DDT 4,4'	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
1,2-dibromoéthane	N		b.4 ; b.5					0,05
1,2-dichloropropane	N		b.4					0,05
1,2-Dibromo-3- Chloropropane	N		b.4 ; b.5					0,05
1,3-Dichloropropène (cis, trans)	N		b.4					0,05
Dicofol	I					e		0,025
Dieldrine	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
Endosulfan alpha	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3	d.1	e		0,025
Endosulfan bêta	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3	d.1	e		0,025
Endosulfan sulfate	I		b.2 ; b.7					0,093
Endrine	I	a.1	b.7	c.3				0,04
Endrine aldéhyde	I		b.2 ; b.7					0,15
HCH alpha	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
HCH bêta	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
HCH delta	I	a.1	b.2 ; b.7					0,02
HCH gamma (lindane)	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3	d.1	e		0,02
Heptachlore	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
Heptachlore	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
Epoxyde								
Hexachlorobenzène	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,02
Métoxychlore	I	a.1	b.2 ; b.7	c.3				0,06
Mirex	I			c.3				0,04
Pentachloronitroben zène (Quintozène)	I	a.1						0,02
Toxaphène	I		b.2, b.7					1,0

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
Insecticides organophosphorés								
Acéphate	I	a.8				e	L/L CG-SM	0,1
Azinphos ethyl	I	a.4				e		0,025
Azinphos methyl	I	a.4		c.1; c.2		e		0,025
Bromophos	I	a.4						0,02
Chlorfenvinphos	I	a.4 ; a.8		c.1 ; c.2				0,02
Chlorméphos	I							0,02
Chlorpyriphos-éthyl	I	a.4	b.7	c.1 ; c.2	d.1	e		0,025
Chlorpyriphos- méthyl	I	a.4	b.7	c.1 ; c.2	d.1	e		0,025
Coumaphos	I	a.8						0,1
Diazinon	I	a.4	b.1 ; b.7	c.1 ; c.2		e		0,025
Dichlorvos	I	a.4	b.1 ; b.7	c.1 ; c.2			0,02	
Diméthoate	I	a.2 ; a.4		c.1 ; c.2	d.1	e	0,025	
Disulfoton	I		b.1 ; b.7	c.1 ; c.2			0,10	
Disulfoton sulfoxide	I		b.1 ; b.7				0,15	
Disulfoton sulfone	I		b.1 ; b.7				0,068	
Ethoprophos	I		b.1 ; b.7			e	0,025	
Fénamiphos	N		b.1 ; b.7				0,24	
Fénitrothion	I	a.4		c.1 ; c.2		e	0,025	
Fenthion	I	a.4 ; a.8					0,02	
Fonofos	I			c.1 ; c.2			0,06	
Heptenophos	I					e	0,025	
Isophenphos	I	a.8					0,05	
Malathion	I	a.4		c.1 ; c.2			0,02	
Merphos	I		b.1 ; b.7				0,25	
Methidathion	I			c.1 ; c.2			0,09	
Méthyl paraoxon	I		b.1 ; b.7				2,50	
Mevinphos	I	a.4	b.1 ; b.7	c.1 ; c.2		e	0,025	
Ométhoate	I					e	0,05	
Oxydéméton méthyl	I					e	0,1	
Parathion éthyl	I	a.2 ; a.4 ; a.8		c.1 ; c.2		e	0,025	
Parathion méthyl	I	a.2 ; a.4 ; a.8		c.1 ; c.2		e	0,025	
Phorate	I			c.1 ; c.2		e	0,025	
Phosalone	I	a.4		c.1 ; c.2			0,06	
Phosmet	I			c.1			0,10	
Phoxime	I	a.8					0,1	

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
Propetamphos	I	a.4						0,02
Stiropfos	I		b.1 ; b.7					0,76
(Tetrachlorvinphos)								
Terbuphos	I		b.1 ; b.7	c.1 ; c.2		e		0,025
Thiométon	I					e		0,025
Triazophos	I	a.4						n.i.
Trichlorfon	I						L/L CG-SM	0,05
Triazines								
Amétratón	H		b.1					0,60
Amétryne	H		b.1 ; b.7					0,02
Atratone	H		b.7					0,12
Atrazine	H	a.2 ; a.3 ; a.8	b.1 ; b.7	c.1 ; c.2	d.1 ; d.2	e		0,025
Cyanazine	H	a.2 ; a.3 ; a.8	b.7	c.1 ; C.2	d.1 ; d.2	e		0,025
Déséthylatrazine	H	a.3		c.1 ; c.2	d.1 ; d.2	e		0,025
Déisopropylatrazine	H	a.3		c.1 ; c.2	d.1 ; d.2	e		0,025
Desmétryne	H						L/L CG-SM	0,02
Hydroxyatrazine	H				d.2 ; d.3			0,02
Prometone	H		b.1 ; b.7					0,20
Prométryne	H		b.1 ; b.7			e		0,025
Propazine	H	a.2 ; a.3 ; a.8	b.1 ; b.7		d.1 ; d.2			0,02
Sébuthylazine	H	a.2 ; a.3 ; a.8						0,02
Secbumeton	H						L/L CG-SM	0,025
Simazine	H	a.2 ; a.3 ; a.8	b.1 ; b.7	c.1 ; c.2	d.1 ; d.2	e		0,025
Simétryne	H		b.1 ; b.7					0,042
Terbuméton	H					e	L/L CG-SM	0,025
Terbuthylazine	H	a.2 ; a.3 ; a.8			d.1 ; d.2	e		0,025
Terbutryne	H	a.3	b.1 ; b.7		d.1 ; d.2	e		0,025
Urées								
Chloroxuron	H			c.2				0,26
Chlortoluron	H	a.3 ; a.8		c.1 ; c.2	d.2 ; d.3	e		0,05
Desméthylméthabenzthiazuron	H	a.8						0,10

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
Diflubenzuron	I						SPE / LC-MS ESI +	0,02
Diuron	H	a.3 ; a.8		c.1 ; c.2	d.2 ; d.3	e		0,025
Ethidimuron	H	a.8						0,02
Flufenoxuron	I					e		0,05
Isoproturon	H	a.3 ; a.8			d.2 ; d.3	e		0,025
Linuron	H	a.3		c.1 ; c.2	d.2	e		0,025
Méthabenzthiazuron	H	a.3 ; a.8			d.2	e		0,025
Métobromuron	H	a.3 ; a.8			d.2 ; d.3	e		0,025
Métoxuron	H	a.3 ; a.8			d.2 ; d.3			0,02
Monolinuron	H	a.3						0,02
Monuron	H	a.8						0,02
Néburon	H					e		0,025
Pencycuron	F	a.8						0,05
Tebuthiuron	H		b.1 ; b.7	c.1 ; c.2				0,15
Sulfonylurées								
Chlorsulfuron	H						SPE/LC-MS ESI+	0,05
Flazasulfuron	H						SPE/LC-MS ESI+	0,05
Metsulfuron-méthyle	H					e	SPE/LC-MS ESI+	0,05
Nicosulfuron	H						SPE/LC-MS ESI+	0,05
Rimsulfuron	H						SPE/LC-MS ESI+	0,05
Thibensulfuron- méthyle	H						SPE/LC-MS ESI+	0,05
Triasulfuron	H						SPE/LC-MS ESI+	0,05
Triazolopyrimidines								
Metosulam	H						SPE/LC-MS ESI+	0,05
Phénoxy nicotinanilides								
Diflufénicanil	H						L/L CG-SM	0,05
Chloroacétanilides								
Acétochlore	H						L/L ou SPE CG-SM	0,05
Alachlore	H	a.8	b.1 ; b.7		d.1	e		0,025

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
Butachlore	H		b.1 ; b.7					0,24
Diméthénamide	H			c.1 ; c.2				0,02
Flufenacet	H						EPA : L/L ou SPE CG-SM	0,05
Métazachlore	H	a.2 ; a.3 ; a.8			d.1			0,05
Métolachlore	H	a.2 ; a.3 ; a.8	b.1 ; b.7	c.1 ; c.2	d.1	e		0,025
Prétilachlore	H						L/L CG-SM	0,025
Propachlore	H		b.2 ; b.7					0,14
Tébutame	H						L/L / CG-SM L/L : LC-MS APCI+	0,02
Carbamates								
Aldicarbe	I	a.8	b.9		d.3	e		0,05
Aldicarbe sulfone	I		b.9					0,2
Aldicarbe sulfoxyde	I		b.9					0,2
Baygon (propoxur)	I	a.8	b.9					0,2
Bendiocarbe	I			c.2				0,11
Bénomyl	F	a.8						0,05
Carbaryl	I		b.9	c.1 ; c.2		e		0,05
Carbétamide	H	a.3						0,02
Carbofuran	I	a.8	b.9	c.1		e		0,05
Chlorprophame	H	a.8	b.1 ; b.7					0,10
Hydroxy-carbofuran	I		b.9					2,0
Mercaptodiméthur	I					e		0,05
Methiocarb	I	a.8	b.9					0,20
Méthomyl	I		b.9		d.2 ; d.3	e		0,05
Oxamyl	I		b.9					2,0
Phenmédiphame	H	a.8						0,05
Pirimicarbe	I			c.1	d.1 ; d.2	e		0,025
Thiocarbamates								
Butilate	H		b.1 ; b.7	c.1 ; c.2				0082
Cycloate	H		b.1 ; b.7					0,12
Diallate	H						L/L CG-SM	0,02
EPTC	H		b.1 ; b.7	c.1 ; c.2				0,12
Molinate	H		b.1 ; b.7					0,086
Pebulate	H		b.1 ; b.7					0,10
Prosulfocarbe	H					e		0,025
Triallate	H					e		0,025
Vernolate	H		b.1 ; b.7					0,14

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
Diphényléthers								
Aclonifen	H					e		0,025
Acifluorène	H		b.3 ; b.10					0,10
Bifénox	H					e		0,05
Uraciles								
Bromacile	H	a.3 ; a.8	b.1 ; b.7			e		0,025
Lénacile	H	a.8						0,05
Terbacile	H		b.1 ; b.7					0,22
Benzimidazole								
Carbendazime	F	a.8			d.1	e		0,10
Dérivés du benzène								
Chloroneb	F		b.2 ; b.7					0,13
Chlorothalonil	F		b.2 ; b.7	c.1 ; c.2		e		0,025
Dérivé du benzofurane								
Ethofumésate	H	a.8			d.1	e		0,05
Amides, Amines								
Carboxine	F		b.1 ; b.7					0,38
Cymoxanil	F					e		0,10
Difénamide	H		b.1 ; b.7					0,11
Isoxaben	H					e		0,05
Napropamide	H		b.1 ; b.7					0,20
Oxadixyl	F					e		0,025
Pronamide	H		b.1 ; b.7					0,089
Propanil	H						L/L CG-SM	0,10
Propyzamide	H					e		0,025
Anilopyrimidines								
Cypronidil	F					e		0,025
Oxadiazoles								
Dimefuron	H					e		0,05
Oxadiazon	H					e		0,025
Thiadiazoles								
Etridiazole	F		b.2 ; b.7					0,12
Morpholines								
Fenpropimorphe	F	a.2				e		0,05
Tridémorphe	F					e		0,05
Pipéridines								
Fenpropidine	F					e		0,05
Pyridones								
Fluridone	H		b.1 ; b.7					0,18

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
Triazinones								
Métamitron	H	a.3 ; a.8			d.2 ; d.3			0,02
Métribuzine	H	a.8	b.1 ; b.7	c.1 ; c.2	d.1 ; d.2			0,02
Hexazinone	H	a.3 ; a.8	b.1 ; b.7					0,14
Tricétones								
Sulcotrione	H						SPE/LC-MS ESI+	0,10
Pyrolidones								
Fluorochloridone	H						L/L CG-SM	0,02
Diazines								
Bentazone	H	a.5 ; a.8	b.3 ; b.10	c.4		e		0,025
Chloridazone	H	a.3 ; a.8			d.2 ; d.3			0,02
Fénarimol	F		b.1 ; b.7					0,25
Isochloridazone	H	a.2						0,02
Pyrazophos	F					e		0,025
Norflurazon	H		b.1 ; b.7			e		0,025
Pyréthroides								
Bifentrine	I					e		0,025
Cyfluthrine	I					e		0,025
Cyperméthrine	I			c.1				0,16
Deltaméthrine	I			c.1		e		0,025
Esfenvalerate	I					e		0,025
Perméthrine cis et trans	I		b.2 ; b.7	c.1				0,04/0, 07
Lamba-cyhalothrine	I			c.1		e		0,025
Téfluthrine	I					e		0,025
Tralométhrine	I					e		0,025
Dinitroanilines								
Benfluraline	H						L/L / CG-SM	0,025
Pendiméthaline	H	a.2 ; a.8			d.1	e		0,025
Trifluraline	H	a.2 ; a.8	b.2 ; b.7	c.1 ; c.2	d.1	e		0,025
Oryzaline	H					e		0,05
Triazoles								
Aminotriazole	H						Dérivation LC- Fluorimétrie	0,10
Bitertanol	F	a.8						0,20
Cyproconazole	F					e		0,025
Difenoconazole	F					e		0,05

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l	
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e			
Epoxiconazole Fenbuconazole Flusilazole Flutriafol	F F F F					e e e	L/L / CG-TSD /SM ou LC- SM APCI+	0,025 0,05 0,05 0,10	
Hexaconazole Myclobutanil Penconazole Propiconazole	F F F F			c.1 ; c.2		e e e		0,05 0,05 0,05 0,10	
Tebuconazole	F							L/L / CG- TSD/SM ou LC-SM APCI + L/L / CG- TSD/SM ou LC-SM APCI+	0,10
Triadimefon Triadimenol	F F	a.4 a.8	b.1 ; b.7			e			0,10 0,10
Dérivés du phénol									
Dinocap	F						SPE / LC-MS ESI-	0,05	
Carbamyl triazoles									
Triazamate	I					e		0,05	
Imidazoles									
Prochloraze	F					e		0,02	
Ammoniums quaternaires									
Diquat	H		b.12	c.5				1,0	
Paraquat	H		b.12	c.5				1,5	
Tricyclazoles									
Tricyclazole	F		b.1 ; b.7					0,31	
Dicarboximides									
Captane	F			c.1		e	L/L CG-SM L/L CG-SM	0,025	
Captafol	F			c.1				0,17	
Folpel	F					e		0,02	
Iprodione	F							0,01	
Procymidone	F							0,02	
Vinclozoline	F	a.2 ; a.8				e		0,05	

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
Acides phénoxyalacanoïques								
2,4-D : Acide (2,4-dichlorophénoxy)acétique	H	a.5 ; a.8	b.3 ; b.10	c.4		e		0,025
2,4-DB : acide (2,4-dichlorophénoxy)butanoïque	H	a.5	b.3 ; b.10	c.4				0,09
2,4-DP : Dichlorprop	H	a.5	b.10	c.4		e		0,025
Diclofop	H	a.5		c.4				0,08
DCPA	H		b.2 ; b.7					0,12
DCPA métabolites	H		b.3					0,02
2,4-TP : Fénoxyprop (Silvex)	H	a.5		c.4				0,04
Fenoxaprop	H	a.5				e		0,025
Fluazifop	H	a.5						n.i.
Haloxypop-R	H					e		0,10
MCPA	H	a.5 ; a.8	b.10			e		0,025
MCPB	H	a.5		c.4		e		0,06
MCPB : Mecoprop	H	a.5	b.10	c.4		e		0,025
2,4,5-T : acide (2,4-trichlorophénoxy)acétique	H	a.5 ; a.8	b.3 ; b.10	c.4		e		0,025
2,3,6-TBA : acide (2,3,6-trichlorophénoxy)butanoïque	H	a.5						n.i.
2, 4, 5-TP	H		b.3 ; b.10					0,08
Acides organiques halogénés								
Dalapon	H		b.3					1,3
Acide trichloroacétique	H		b.8					0,08
Acides carboxyliques								
Endothal	H		b.6					11,5
Chloronicotiniles								
Imidaclopride	I	a.8						0,05
Imidazolinones								
Imazamethabenz	H	a.5				e		0,10
Imazamethabenz Méthyl	H	a.5				e		0,025
Imazapyr	H	a.5						n.i.

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
Dérivés de l'acide benzoïque								
Benazoline	H	a.5						n.i.
Chloamben	H		b.3 ; b.10					0,09
Dicamba	H	a.5	b.3 ; b.10	c.4		e		0,025
Hydoxydicamba	H		b.10					0,04
Acide 3,5 - dichlorobenzoïque	H		b.10					0,06
Benzonitriles								
Dichlobénil	H				d.1			0,01
Hydroxy-benzonitriles								
Bromoxynil	H	a.5		c.4		e		0,05
loxynil	H	a.5				e		0,05
Dérivés phtaliques								
Chlorthal	H	a.5		c.3				0,01
Dérivés picoliniques								
Clopyralide	H	a.5		c.4				0,11
Fluroxypyr	H	a.5				e		0,05
Picloram	H	a.5	b.3 ; b.10	c.4				0,06
Triclopyr	H	a.5		c.4				0,06
Amino phosphonates								
AMPA	H		b.11					0,10
Glyphosate	H		b.11					0,10
Glufosinate- ammonium	H						Dérivation LC- Fluorimétrie	0,10
Phénols								
1-Naphtol	H			c.2				0,19
Chlorophénols								
Pentachlorophénol	IF	a.5 ; a.6	b.3 ; b.7 ; b.10			e		0,026
2,4,6- Trichlorophénol	H	a.6	b.8					0,05
Nitrophénols								
DNOC	H	a.5				e		0,025
Dinoseb	H	a.8	b.10	c.4				0,05
Dinoterb	H	a.7						0,05
2-Nitrophénol		a.7						n.i.
3-Nitrophénol		a.7						n.i.
4-Nitrophénol		a.7	b.3 ; b.10					0,13
4-Méthyl-2- nitrophénol		a.7						n.i.

Substances (incluant les métabolites)	Famille	AFNOR /ISO/CEN	EPA	Méthodes utilisées au Québec	Étude européenne	Projet AFNOR	Méthodes pour les molécules supplémentaires analysées par les laboratoires français consultés dans le cadre du projet AFNOR et dans le cadre de l'élaboration du présent document	Limites de quantification µg/l
		Méthodes référéncées a.1 à a.8	Méthodes référéncées b.1 à b.12	Méthodes référéncées c.1 à c.5	Méthodes référéncées d.1 à d.3	Méthodes multirésidus référéncée e		
3-Méthyl-4-nitrophénol		a.7						n.i.
5-Méthyl-2-nitrophénol		a.7						n.i.
3-Méthyl-2-nitrophénol		a.7						n.i.
2,4-Dinitrophénol		a.7						n.i.
2,5-Dinitrophénol		a.7						n.i.
2,6-Dinitrophénol		a.7						n.i.
2,4-Dinitro-6-méthylphénol		a.7						n.i.
2,6-Dinitro-4-méthylphénol		a.7						n.i.
2,4-Dichloro-6-nitrophénol		a.7						n.i.
2,6-Dichloro-4-nitrophénol		a.7						n.i.

- a.1. NF EN ISO 6468 (AFNOR T 90-120) :** Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.
- a.2. NF EN ISO 10695 (AFNOR T 90-121) :** Qualité de l'eau - Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse.
- a.3. NF EN ISO 11369 (AFNOR T 90-123) :** Qualité de l'eau - Dosage de certains agents de traitement des plantes - Méthode par chromatographie en phase liquide (CLHP) avec détection UV après extraction solide-liquide.
- a.4. NF EN 12 918 (AFNOR T 90-128) :** Qualité de l'eau - Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction au dichlorométhane et analyse par chromatographie en phase gazeuse.
- a.5. ISO 15913 :** Qualité de l'eau - Dosage de certains herbicides phénoxy-alcanoïques, y compris bentazones et hydroxybenzonitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivation.

- a.6. **NF EN 12673 (AFNOR T 90-126)** : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux.
- a.7. **ISO/DIS 17945** : Qualité de l'eau - Dosage de nitrophénols sélectionnés - Méthode par extraction en phase solide et Chromatographie en Phase Gazeuse avec détection par spectrométrie de masse.
- a.8. **ISO 11370** : Qualité de l'eau - Dosage d'agents phytosanitaires organiques sélectionnés - Méthode automatisée par développement multiple (AMD).

- b.1. **EPA Method 507** : Determination of nitrogen- and phosphorus-containing pesticides in water by GC-NPD.
- b.2. **EPA Method 508** : Determination of chlorinated pesticides in ground water by GC-ECD.
- b.3. **EPA Method 515.1** : Determination of chlorinated acids in ground water by GC-ECD.
- b.4. **EPA Method 524.2** : Measurement of purgeable organic compounds in water by GC-MS.
- b.5. **EPA Method 504** : Determination of 1,2-dibromoethane, 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by microextraction and GC-ECD.
- b.6. **EPA Method 548** : Determination of endothal in drinking-water by aqueous derivatization, liquid-solid extraction and GC-ECD.
- b.7. **EPA Method 525** : Determination of organic compounds in drinking-water by liquid-solid extraction and GC-MS.
- b.8. **EPA Method 552** : Determination of haloacetic acids in drinking-water by liquid-liquid extraction with MTBE, derivatization with diazomethane and GC-ECD.
- b.9. **EPA Method 531.1** : Determination of N-methylcarboxyloximes and N-methylcarbamates in ground water by direct-aqueous-injection-LC, post-column derivatization and fluorescence detection.
- b.10. **EPA Method 555** : Determination of chlorinated acids in water by LC with UV diode-array detector.
- b.11. **EPA Method 547** : Determination of glyphosate in drinking-water by direct-aqueous-injection-LC, postcolumn derivatization and fluorescence detection.
- b.12. **EPA Method 549.1** : Determination of diquat and paraquat in drinking-water by liquid-solid extraction and LC with UV detection.

- c.1. **Méthode M.403-PEST 4.0** - Eaux - Détermination des pesticides de types organophosphorés, triazines, carbamates, urées substituées, phthalimides et pyréthriinoïdes. Extraction *in situ* avec dichlorométhane ; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.
- c.2. **Méthode M.403-PEST 3.0** - Eaux - Détermination des pesticides de types organophosphorés, triazines, carbamates, urées substituées, phthalimides et pyréthriinoïdes. Extraction avec C-18 ; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

- c.3. **Méthode MA.403-OCL 4.0** - Eaux - Détermination des pesticides de types organochlorés, extraction avec de l'hexane et du dichlorométhane. Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.
- c.4. **Méthode MA.403-P.CHLP 2.0** - Eaux - Détermination de pesticides de type aryloxyacide. Extraction avec C-18 suivie d'une estérification ; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.
- c.5. **Méthode MA.403-D.P.1.1** - Eaux - Détermination du diquat et du paraquat. Dosage par chromatographie en phase liquide.

- d.1. **PL 95-3327 SMT4-CT96-2142** : Determination of priority herbicides and insecticides by gas chromatography with mass spectrometry detection after solid-liquid extraction.
- d.2. **PL 95-3327 SMT4-CT96-2142** : Determination of priority herbicides, insecticides and fongicides by high performance liquid chromatography with UV detection after solid-liquid extraction.
- d.3. **PL 95-3327 SMT4-CT96-2142** : Determination of priority herbicides, insecticides and fongicides by high performance liquid chromatography with mass spectrometric detection after solid-liquid extraction.

- e. **Projet XP T 90-130** : Qualité de l'eau - Dosage de molécules phytosanitaires – Méthode multi-résidus.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Centre scientifique et technique
Service Analyse et Caractérisation minérale
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France
Tél. : 02 38 64 34 34