



DIRECTION DÉPARTEMENTALE
DES AFFAIRES SANITAIRES ET SOCIALES

PRÉFECTURE DU HAUT-RHIN

DOCUMENT PUBLIC

*Devenir de phytosanitaires
(en particulier les s-triazines)
au-delà de la zone racinaire*

Etude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 98-J-200

décembre 1999
R 40928





DIRECTION DÉPARTEMENTALE
DES AFFAIRES SANITAIRES ET SOCIALES

PRÉFECTURE DU HAUT-RHIN

DOCUMENT PUBLIC

*Devenir de phytosanitaires
(en particulier les s-triazines)
au-delà de la zone racinaire*

Etude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 98-J-200

*Rédigé sous la responsabilité de
C. Mouvet et P. Elsass
avec la collaboration de
M.C. Dictor et N. Baran*

décembre 1999
R 40928



Mots clés : Phytosanitaires, s-triazines, Zone racinaire, Eaux superficielles, Eaux souterraines, Contamination, Alsace.

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

Mouvet C., Elsass P., Dictor M.C., Baran N. (1999) – Devenir de phytosanitaires (en particulier les s-triazines) au-delà de la zone racinaire. Rap. BRGM R 40928, 96 p., 36 fig., 8 tabl.

© BRGM, 1999, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Les problèmes environnementaux liés aux phytosanitaires, utilisés à des fins agricoles ou non-agricoles, concernent essentiellement les eaux superficielles et souterraines. La présence de phytosanitaires dans les eaux destinées à la consommation constitue aujourd'hui un réel sujet de préoccupation d'autant que l'origine des teneurs observées est rarement bien comprise et que les évolutions probables sont actuellement impossibles à prédire.

La présente étude bibliographique, qui concerne uniquement les eaux souterraines, a été effectuée à la demande de la DDASS du Haut Rhin et rassemble un certain nombre d'études pour lesquelles le devenir (lessivage, sorption/désorption, dégradation) des phytosanitaires a été étudié au-delà de la zone racinaire, et si possible dans sa globalité (sol, zone racinaire, zone non saturée -ZNS- et zone saturée -ZS-), depuis l'application jusqu'aux eaux souterraines.

Les études de terrain qui ont suivi l'évolution des concentrations en phytosanitaires dans l'eau souterraine après modifications notables des signaux d'entrée (modifications des usages de phytosanitaires) montrent que les molécules utilisées auparavant, et notamment l'atrazine, continuent d'être détectées plusieurs années après l'arrêt des apports et ne montrent qu'une diminution lente des concentrations. La présence des produits de dégradation constitue un frein supplémentaire au retour rapide à une situation normale. L'amélioration de la situation ne peut donc être observée qu'après un temps de latence qui, dans certains systèmes naturels avec par exemple une ZNS importante, pourra dépasser la décennie. Les travaux de terrain montrent également que l'usage de produits de substitution peut entraîner l'apparition de nouveaux problèmes que les travaux de laboratoire ne sont pas toujours suffisants pour prévoir, notamment parce que certains mécanismes de transfert, comme les écoulements préférentiels, ne sont pas suffisamment pris en compte à l'échelle du laboratoire.

Ce rapport comporte également un bilan des connaissances sur les phénomènes de dégradation et de sorption au-delà de la zone racinaire. Bien que nettement plus limités que dans la zone racinaire, ces processus ne peuvent être ignorés dans la mesure où le temps de séjour des molécules dans la ZNS et la ZS est très supérieur à celui dans la zone racinaire. Les capacités de biodégradation et de rétention de la ZNS et la ZS varient énormément suivant les molécules. De la même manière, le processus d'adsorption, qui s'avère parfois partiellement irréversible, est étroitement lié aux molécules mais aussi au type de matériau aquifère.

D'une manière générale, ce rapport met en évidence le manque de données sur le devenir des phytosanitaires au-delà de la zone racinaire, alors que leur comportement dans ce compartiment a été très largement étudié.

Sommaire

Introduction	11
1. Evolution pluriannuelle des concentrations en phytosanitaires dans certains systèmes aquifères, parcelles drainées ou lysimètres	13
1.1. Cas de la plaine d'Alsace.....	13
1.1.1. La situation pour les captages du Bas-Rhin.....	13
1.1.2. Captages du Haut-Rhin.....	18
1.1.3. Les variations saisonnières	18
1.1.4. Les résultats de l'inventaire de la qualité des eaux souterraines en 1997	20
1.2. Cas d'étude dans les Länder riverains de l'Alsace	22
1.2.1. La situation au Bade-Wurtemberg.....	22
1.2.2. La situation en Rhénanie-Palatinat	25
1.2.3. Exemples d'évolution des teneurs en atrazine au Pays de Bade	28
1.2.4. Evolution de la contamination des eaux souterraines par un fongicide après interdiction d'utilisation dans le périmètre de protection.....	30
1.2.5. Evolution des concentrations en triazines à différentes profondeurs sur une période de 7 ans.....	32
1.3. Evolution des concentrations en atrazine dans des puits très superficiels de la nappe d'Alsace.....	34
1.3.1. Description générale du système et des conditions de suivi.....	34
1.3.2. Résultats.....	34
1.4. Le système aquifère de la Voulzie.....	35
1.4.1. Description générale du système et des conditions de suivi.....	35
1.4.2. Actions, recherches et résultats.....	35
1.5. Le système hydrogéologique des Trois-Fontaines (St Loup de Gonois, Loiret).....	37
1.5.1. Description générale du système et conditions de suivi	37
1.5.2. Les résultats hydrologiques	43
1.5.3. Résultats relatifs à l'atrazine et ses produits de dégradation	45
1.5.4. Conclusion	45
1.6. Evolution des concentrations en herbicides d'origine urbaine sur une période de 5 ans	46

1.7. Les parcelles drainées de la ferme expérimentale de la Bouzule	48
1.7.1. Description générale du système et des conditions de suivi.....	48
1.7.2. Résultats.....	48
1.7.3. Conclusion	50
1.8. Suivi pluriannuel du lessivage de la terbuthylazine en lysimètre après une seule application	50
2. Dégradation des phytosanitaires à des profondeurs supérieures à la zone racinaire.....	53
2.1. Rappels généraux.....	53
2.2. Facteurs physiques et chimiques du sous-sol influençant la biodégradation	55
2.2.1. La température	55
2.2.2. La texture du sol	55
2.2.3. L'oxygène	56
2.2.4. Le carbone organique	56
2.3. La microflore du sous-sol.....	56
2.4. Rappels sur les mécanismes de dégradation des phytosanitaires	58
2.5. Influence de la profondeur sur la biodégradation en conditions aérobies	60
2.5.1. Les s-triazines	60
2.5.2. Les triazinones	61
2.5.3. Les carbamates.....	61
2.5.4. Les acides phénoxyacétiques.....	63
2.5.5. Les acétamides.....	64
2.6. Influence de la profondeur sur la biodégradation en conditions anaérobies	64
2.6.1. Les s-triazines	64
2.6.2. Les carbamates.....	65
2.6.3. Les acides phénoxyacétiques.....	65
3. Sorption de phytosanitaires au-delà des horizons superficiels de sol	69
3.1. Solides de l'aquifère	69
3.2. Profils en profondeur depuis les horizons superficiels jusqu'aux matériaux d'aquifère.....	71

3.2.1. Travaux américains.....	71
3.2.2. Travaux français	73
3.2.3. Synthèse.....	80
4. La question des molécules de substitution.....	83
4.1. Travaux de laboratoire.....	83
4.2. Travaux de terrain à l'échelle du système hydrogéologique.....	85
5. Conclusion	87
Bibliographie.....	89

Liste des figures

Fig. 1 - Localisation des points d'observation de la qualité de l'eau de la nappe d'Alsace.	14
Fig. 2 - Evolution des teneurs en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Beinheim.....	15
Fig. 3 - Evolution des teneurs en atrazine et simazine ($\mu\text{g/l}$) à la Robertsau.....	16
Fig. 4 - Evolution des teneurs en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Hilsenheim.....	17
Fig. 5 - Evolution des teneurs en atrazine et simazine ($\mu\text{g/l}$) à la sortie de la station de traitement de Mommenheim.....	18
Fig. 6 - Variations saisonnières des teneurs en atrazine ($\mu\text{g/l}$) et amplitude des variations de la nappe (m/10) aux forages de Beinheim et Munchhouse.....	19
Fig. 7 - Teneurs en atrazine (inventaire qualité 1997) et occupation du sol - Région Alsace.	21
Fig. 8 - Graphique de corrélation entre déséthylatrazine et atrazine dans les eaux souterraines de la vallée du Rhin supérieur - partie Alsace.....	22
Fig. 9 - Résultats des tests d'assurance-qualité sur les nitrates et les phytosanitaires au Bade-Wurtemberg.	23
Fig. 10 - Evolution de la fréquence des occurrences d'atrazine et de déséthylatrazine dans des puits suivis sans discontinuité entre 1990 et 1996.....	24
Fig. 11 - Evolution des teneurs en bentazone ($\mu\text{g/l}$) à Bobenheim-Roxheim.....	26
Fig. 12 - Evolution entre 1985 et 1996 des concentrations en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Meckenheim.	27
Fig. 13 - Evolution des concentrations en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Eckartsweier	28
Fig. 14 - Evolution des concentrations en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Forchheim.....	29
Fig. 15 - Evolution des concentrations en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Bad-Krozingen	29
Fig. 16 - Evolution des concentrations de métalaxyl ($\mu\text{g/l}$) dans les eaux d'un puits de la station de pompage de Kuppenheim (services de la ville de Gaggenau).	32

- Fig. 17 - Evolution en fonction du temps de la concentration ($\mu\text{g/l}$) en certaines triazines dans les eaux souterraines à trois profondeurs d'un puits de Rheinau.....33
- Fig. 18 - Evolution en fonction du temps des concentrations en atrazine ($\mu\text{g/l}$) dans les eaux d'un puits d'une parcelle en maïs captant le niveau supérieur (2 à 4 m de profondeur) de la nappe d'Alsace (adapté de Mirgain *et al.*, 1993).....34
- Fig. 19 - Evolution en fonction du temps des concentrations en atrazine, alachlore, métolachlore et propazine dans les eaux de la source des Pigeons (groupe des sources du Dragon ; données AGPM, D. Bloc, 1997, comm. pers.).38
- Fig. 20 - Evolution en fonction du temps des concentrations en atrazine, alachlore, métolachlore et propazine dans les eaux de la source de Glatignys (groupe des sources du Dragon ; données AGPM, D. Bloc, 1997, comm. pers.).39
- Fig. 21 - Evolution en fonction du temps des concentrations en atrazine, alachlore, métolachlore et propazine dans les eaux de la source des Vieux Moulins (groupe des sources du Dragon ; données AGPM, D. Bloc, 1997, comm. pers.).....40
- Fig. 22 - Evolution en fonction du temps des concentrations en atrazine, alachlore, métolachlore et propazine dans les eaux de la source des Gauthières (groupe des sources du Dragon ; données AGPM, D. Bloc, 1997, comm. pers.).41
- Fig. 23 - Suivi des pluies efficaces (P-ETP) et du débit moyen journalier des sources du système hydrogéologique des Trois Fontaines entre 1992 et 1995.....44
- Fig. 24 - Suivi des concentrations en atrazine et du débit moyen journalier des sources du système hydrogéologique des Trois Fontaines entre 1993 et 1995.....44
- Fig. 25 - Evolution des concentrations en atrazine, simazine et diuron en deux points du réseau de suivi des eaux souterraines de l'Université de Louvain-la-Neuve (adapté de Pussemier, 1997).47
- Fig. 26 - Evolution des concentrations en atrazine et déséthylatrazine dans les eaux de drainage de deux parcelles de la Bouzule en fonction du temps écoulé depuis l'arrêt de l'application de l'atrazine sur ces parcelles (adapté de Schiavon, 1998).....49
- Fig. 27 - Evolution en fonction du temps (jours) du flux de terbuthylazine (exprimé en % de la dose appliquée) dans 3 lysimètres contenant des sols sableux.....51
- Fig. 28 - Evolution le long d'un profil de 5 m de profondeur de l'abondance (CFU = unité formant colonie) des populations bactériennes et fongiques dans un sol cultivé (Cîteaux, 21).54

Fig. 29 - Temps de demi-vie des Résidus de Carbamates Totaux (RCT) dans un sol de Floride en conditions aérobies (d'après Ou <i>et al.</i> , 1988).....	62
Fig. 30 - Valeurs du Kd 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).....	70
Fig. 31 - Valeurs de Kd de l'atrazine mesurées pour des solides provenant de différents profils de sols jusqu'à des niveaux touchés par les battements de la nappe (adapté de Johnson et Sims, 1993).....	71
Fig. 32 - Valeurs du K _{oc} de l'atrazine mesurées pour des solides provenant de différents profils de sols jusqu'à des niveaux touchés par les battements de la nappe (adapté de Johnson et Sims, 1993).....	72
Fig. 33 - 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).	75
Fig. 34 - Isothermes d'adsorption et de désorption (calc = calculé selon l'équation de Freundlich) de la déséthylatrazine au contact de 2 horizons de sol (S1 et S2) et d'un matériau d'aquifère (Aq).	75
Fig. 35 - Isothermes d'adsorption et de désorption (calc = calculé selon l'équation de Freundlich) de l'hydroxyatrazine au contact de 2 horizons de sol (S1 et S2) et d'un matériau d'aquifère (Aq).	76
Fig. 36 - Isothermes d'adsorption de l'atrazine et de la terbuthylazine par trois sols de la région Centre.	84

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Répartition des cultures sur le bassin du Dragon.....	36
Tabl. 2 - Classement de phytosanitaires en fonction de leur persistance dans les sols (d'après Rao et Davidson, 1980).	55
Tabl. 3 - Comparaison des temps de demi-vie des phytosanitaires dans des sols de surface et des horizons profonds.....	67
Tabl. 4 - Principales caractéristiques physico-chimiques de la fraction sèche inférieure à 2 mm des niveaux de sol S1 et S2 et du solide d'aquifère Aq.	73
Tabl. 5 - Coefficients de Freundlich (K_{fads} et n_{ads}) et K_{oc} calculés pour les isothermes d'adsorption de l'AT, la DEA et l'HyA au contact de S1, S2 et Aq.....	76
Tabl. 6 - Coefficients de Freundlich ($K_{fdés}$ et $n_{dés}$) et K_{oc} calculés pour les isothermes de désorption de l'AT, la DEA et l'HyA au contact de S1, S2 et Aq.....	78
Tabl. 7 - Récapitulatif de l'importance de l'adsorption, de la facilité de désorption et de la formation de RNE pour S1, S2 et Aq en suspension dans la solution de $CaCl_2$ 10^{-2} M et pour chacune des trois molécules étudiées.....	80
Tabl. 8 - Récapitulatif de l'importance de l'adsorption, de la facilité de désorption et de la formation de RNE pour l'AT, la DEA ou l'HyA et pour un solide donné en suspension dans la solution de $CaCl_2$ 10^{-2} M.	80

Introduction

Parmi les nombreuses facettes que recouvre le problème de la contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires, il en est une particulièrement peu étudiée, celle du devenir de ces produits au-delà de la zone racinaire. L'essentiel des travaux a en effet été mené sur la zone racinaire, dont le rôle dans les mécanismes de volatilisation, de dégradation physico-chimique et biologique, de prise par les plantes ou d'adsorption a été étudié dans des contextes pédo-climatiques très différents.

Toutefois, les principaux problèmes environnementaux associés aux phytosanitaires ne concernent pas la zone racinaire, mais bien les eaux superficielles ou souterraines (Mouvet, 1997). Cette prépondérance du compartiment eau dans la problématique du transfert des phytosanitaires résulte de deux caractéristiques, une liée aux différences fondamentales entre les compartiments sol et eau, l'autre liée à la différence de législations applicables à ces deux compartiments. En effet, si la structure et la richesse en microorganismes de la zone racinaire lui confèrent un fort potentiel d'atténuation des flux de phytosanitaires (Calvet, 1998), ce n'est pas le cas du compartiment eau (Landreau *et al.*, 1998). Par ailleurs, si une directive spécifique existe pour les teneurs maximales en phytosanitaires présents dans les eaux destinées à la consommation humaine (Anonyme, 1980), l'équivalent n'existe pas pour les sols. Enfin, la prépondérance de la recherche agronomique dans les problèmes de pollution diffuse d'origine agricole a également conduit à mettre l'accent plutôt sur le compartiment sol que sur le compartiment eau.

La présence de phytosanitaires (molécules mères et produits de dégradation) dans les eaux superficielles et souterraines (DRASS Centre, 1997 ; GREPPES, 1998 ; IFEN, 1998 ; Legrand *et al.*, 1991) est aujourd'hui un important sujet de préoccupation pour les gestionnaires des eaux souterraines. Dans la plupart des cas, ces constats sont difficilement reliables à des sources bien identifiées (apports diffus, apports ponctuels ?) et localisées (parcelles à risques, zones d'infiltration préférentielle ?).

Une des questions les plus importantes est celle de l'évolution probable des contaminations observées dans certains milieux si un changement radical de pratiques agricoles était mis en place (arrêt d'utilisation, substitution de molécules...). Malgré tous les travaux disponibles sur la zone racinaire, les actions à mettre en œuvre pour, sinon résorber, du moins arrêter la dégradation de la qualité des ressources en eau, sont difficiles à calibrer et à mettre en œuvre. Une des raisons du décalage actuel entre l'état des connaissances et les besoins exprimés par les gestionnaires des milieux tient au fait que la plupart des approches scientifiques sur ce sujet ont été fragmentaires, alors que la réponse des systèmes naturels aux apports anthropiques est une réponse globale ; dans son parcours vers les nappes, l'eau ne distingue pas spécifiquement le sol de surface, la zone racinaire, la zone non-saturée profonde ou le milieu aquifère. Une meilleure connaissance des phénomènes dans leur globalité, ainsi qu'un renforcement des connaissances sur les milieux plus profonds que la zone racinaire sont donc nécessaires.

C'est dans cet objectif qu'a été réalisée la présente étude bibliographique à la demande de la DDASS du Haut-Rhin. L'accent a été mis sur les données en conditions naturelles disponibles au niveau national et international. Par ailleurs, pour répondre à la problématique la plus importante en Alsace, ce sont les travaux consacrés aux triazines qui ont été recherchés en priorité (le lecteur constatera plus loin que les travaux relatifs à d'autres molécules sont nettement plus rares). Enfin, le manque de document de synthèse sur le compartiment "eaux souterraines" étant encore plus évident que pour les eaux superficielles, c'est sur le seul volant "eau souterraine" que porte la présente étude.

Ce rapport comporte quatre grands volets.

Le premier traite des études globales où des suivis des eaux souterraines dans des milieux aquifères assez bien caractérisés ont permis d'étudier l'évolution de la situation sur plusieurs années, éventuellement après un changement radical du signal d'entrée. Vu le très faible nombre de données de ce type, des travaux relatifs aux eaux de drainage en milieu naturel et des résultats obtenus à partir de lysimètre de grande taille ont également été inclus.

Le deuxième volet s'adresse spécifiquement au phénomène de biodégradation dans les couches profondes du sol, la zone non saturée et les matériaux d'aquifère sous différentes conditions de milieu (oxydantes ou réductrices). Aucune donnée de terrain n'ayant été trouvée sur cet aspect important du devenir des phytosanitaires au-delà de la zone racinaire, seuls sont présentés les résultats d'études de laboratoire.

Le troisième volet est celui de l'adsorption sur des solides d'horizons plus profonds que les sols de la zone de labour classiquement étudiés. Ici aussi, il s'agit uniquement de travaux de laboratoire.

Le dernier volet concerne la question des molécules de substitution, avec des résultats de travaux de laboratoire et d'études de terrain à l'échelle du système hydrogéologique.

1. Evolution pluriannuelle des concentrations en phytosanitaires dans certains systèmes aquifères, parcelles drainées ou lysimètres

1.1. CAS DE LA PLAINE D'ALSACE

1.1.1. La situation pour les captages du Bas-Rhin

La DDASS du Bas-Rhin fait réaliser des analyses régulières de phytosanitaires sur un certain nombre d'unités de distribution du département du Bas-Rhin. Nous avons sélectionné quelques points particuliers pour en examiner l'évolution.

Ces points d'observation sont replacés sur la carte des nitrates de l'inventaire qualité 1991-1992, publiée sous la maîtrise d'ouvrage de la Région Alsace dans le cadre du projet INTERREG de cartographie hydrogéologique transfrontalière (fig. 1).

Forage de Beinheim

Du nord vers le sud, on rencontre d'abord le forage de Beinheim (numéro national 01992X0071), qui se situe en bordure de la terrasse de sables pliocènes de Haguenau et est donc sous l'influence double des eaux du Rhin et des eaux acides du Pliocène. Les teneurs moyennes sur la période 1993-1998 sont de 24 mg/l pour les chlorures, 10 mg/l pour les nitrates, 0,11 µg/l pour l'atrazine ; on ne dispose que de quelques analyses de déséthylatrazine (0,13 µg/l), et de simazine (0,02 µg/l) (fig. 2). Ces données ont pu être complétées par des données provenant d'une série d'analyses mensuelles effectuées par IRH-Environnement pour le Conseil Régional Alsace de septembre 1995 à août 1996 (Ruiz, 1998).

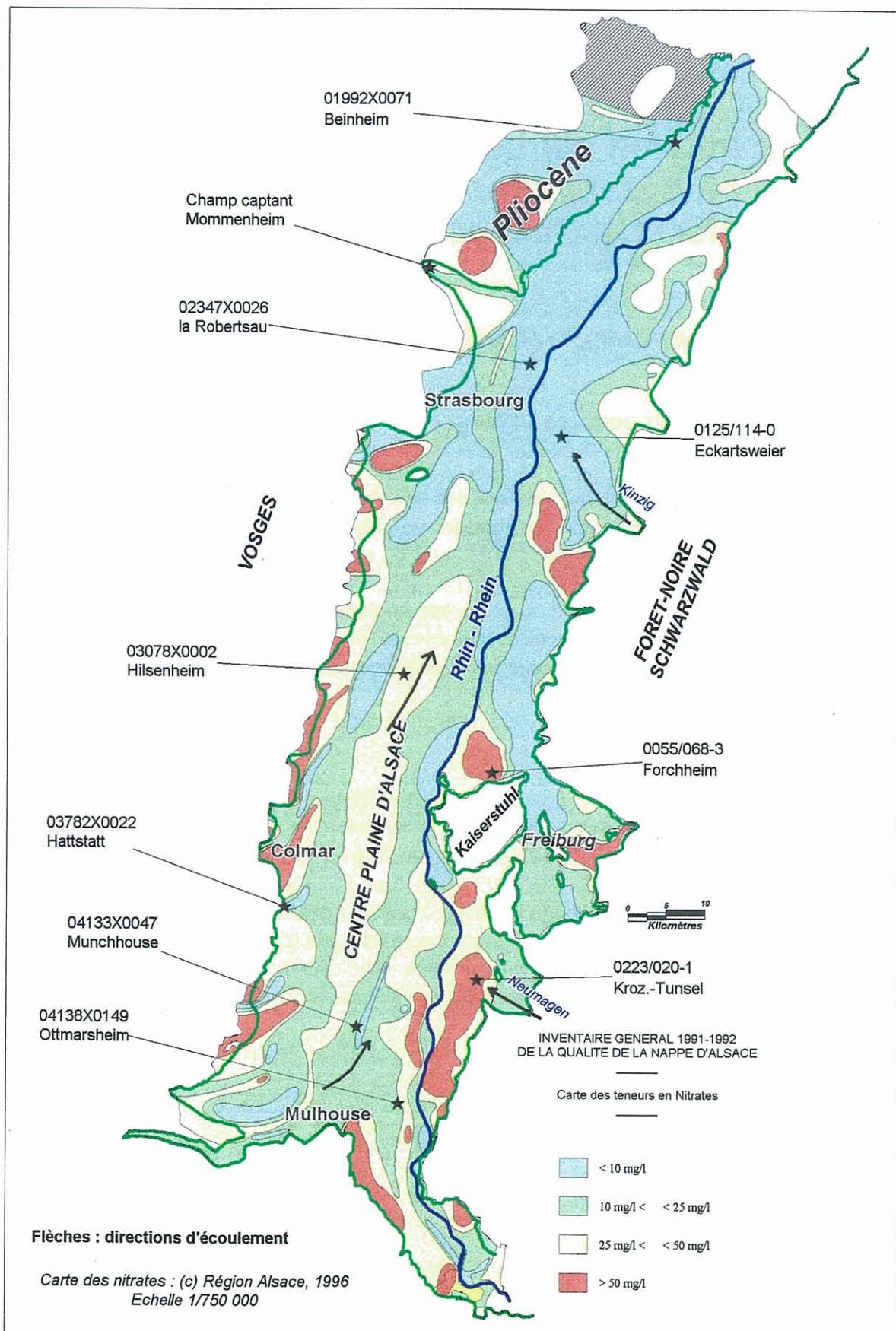


Fig. 1 - Localisation des points d'observation de la qualité de l'eau de la nappe d'Alsace.

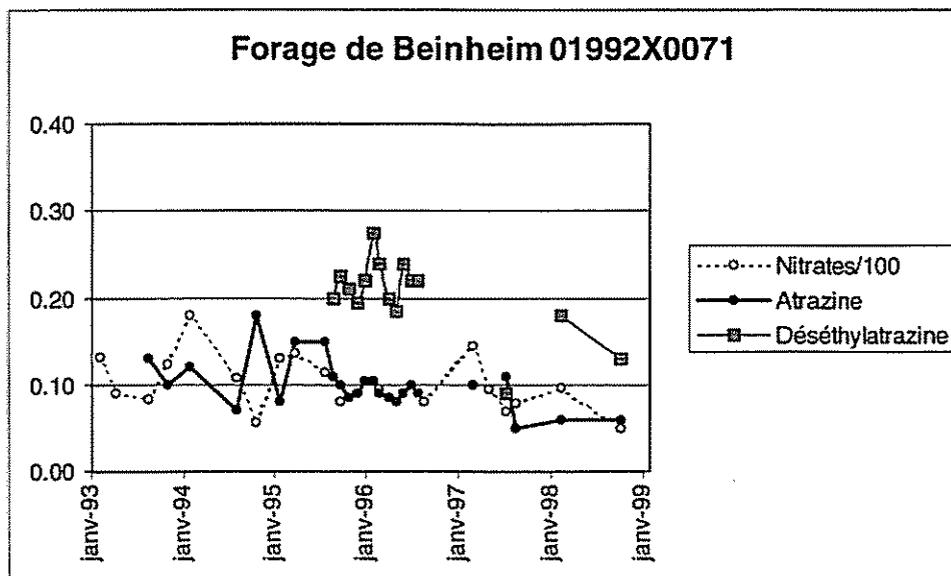


Fig. 2 - Évolution des teneurs en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Beinheim.

Ce suivi mensuel sur un an ne met pas en évidence de variations saisonnières très significatives pour l'atrazine ; par contre, la déséthylatrazine aux teneurs en général deux fois plus fortes que l'atrazine fluctue beaucoup plus, avec un maximum en février. Ceci est à comparer aux fluctuations de la courbe des nitrates (en mg/l divisé par 100 sur la figure 2), qui présente généralement un maximum en début d'année, correspondant à une période de forte recharge de la nappe.

Les teneurs en atrazine semblent avoir diminué en 1998 et se situent aux alentours de $0,05 \mu\text{g/l}$.

Forage de la Robertsau

Le point suivant est le puits de la Robertsau (numéro national 02347X0026), qui se situe en bordure du Rhin dans une zone de la nappe sous influence prédominante des eaux du Rhin, qui sont relativement élevées en chlorures (aux environs de 100 mg/l) et faibles en nitrates. Aussi les teneurs moyennes du puits de la Robertsau sont-elles fortes en chlorures (90 mg/l) et très faibles en nitrates (5 mg/l) sur la période 1993-1998. Les phytosanitaires sont présents : l'atrazine à $0,09 \mu\text{g/l}$, la déséthylatrazine à $0,06 \mu\text{g/l}$, et la simazine à $0,04 \mu\text{g/l}$ respectivement, en moyenne sur la période.

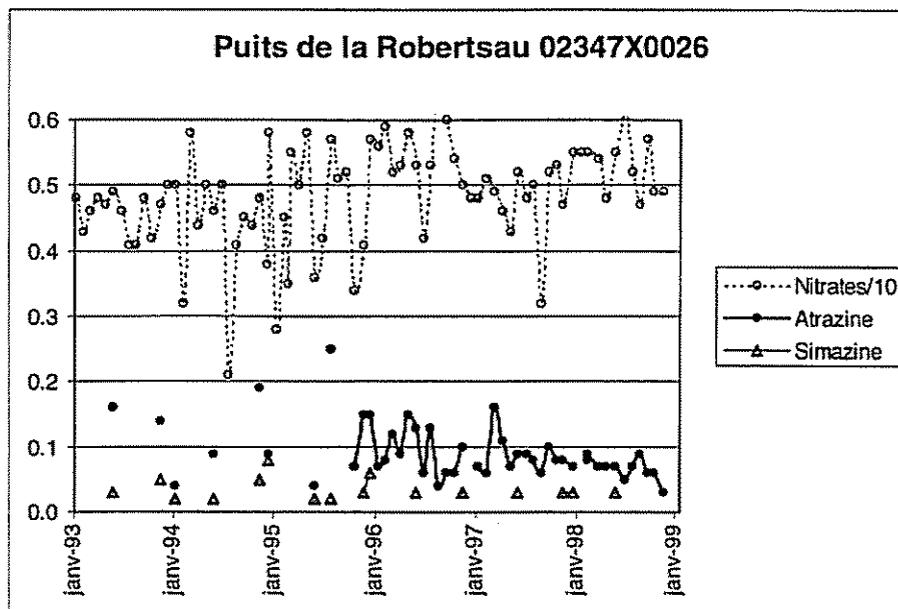


Fig. 3 - Évolution des teneurs en atrazine et simazine ($\mu\text{g/l}$) à la Robertsau.

Le graphique d'évolution montre des fluctuations des teneurs en atrazine en 1996 (fig. 3) et des variations plus faibles en 1997-1998, avec une légère tendance décroissante, alors que les nitrates auraient plutôt tendance à augmenter. La diminution des fluctuations pourrait être liée aux procédures analytiques : en effet, le laboratoire de l'ULP qui a réalisé l'ensemble des analyses, applique des contrôles internes beaucoup plus serrés (reprise d'un échantillon sur 4) depuis son accréditation en 1996.

Les teneurs en simazine et en déséthylatrazine n'ont pas été mesurées assez fréquemment pour pouvoir en faire un graphique d'évolution significatif.

Forage de Hilsenheim

Le forage de Hilsenheim se situe au niveau de Sélestat dans le centre de la plaine d'Alsace, qui est affectée par une pollution diffuse en nitrates. Une campagne de sensibilisation au problème des pollutions diffuses (nitrates, phytosanitaires) a été menée de 1991 à 1994 par la Chambre d'Agriculture pour informer les agriculteurs dans les périmètres de protection rapprochée et éloignée de ce captage afin de les amener à mieux contrôler leur utilisation des engrais et des phytosanitaires, en limitant les intrants et en diversifiant les cultures.

Les teneurs en chlorures (moyenne 35 mg/l sur 1993-1998) et en nitrates (moyenne 40 mg/l) varient peu. Nous disposons de données sur l'atrazine pour la période 1993-1998 (moyenne 0,04 $\mu\text{g/l}$) et sur la déséthylatrazine en 1998 (moyenne 0,06 $\mu\text{g/l}$), que nous avons complétées par les valeurs en déséthylatrazine de l'étude citée plus haut (Ruiz, 1998). Le graphique d'évolution de l'atrazine montre 2 fortes valeurs en 1993, d'importantes fluctuations jusqu'en 1996, puis une relative stabilité à un niveau de 0,03 $\mu\text{g/l}$ (fig. 4). S'il est difficile de démêler les effets de la campagne de sensibilisation

de 1991-1994 de l'amélioration des procédures analytiques de 1996, les teneurs très faibles en atrazine observées depuis 1996 reflètent peut-être un impact positif des mesures agri-environnementales sur les phytosanitaires mais pas sur les teneurs en nitrates qui montrent une tendance continue à l'augmentation.

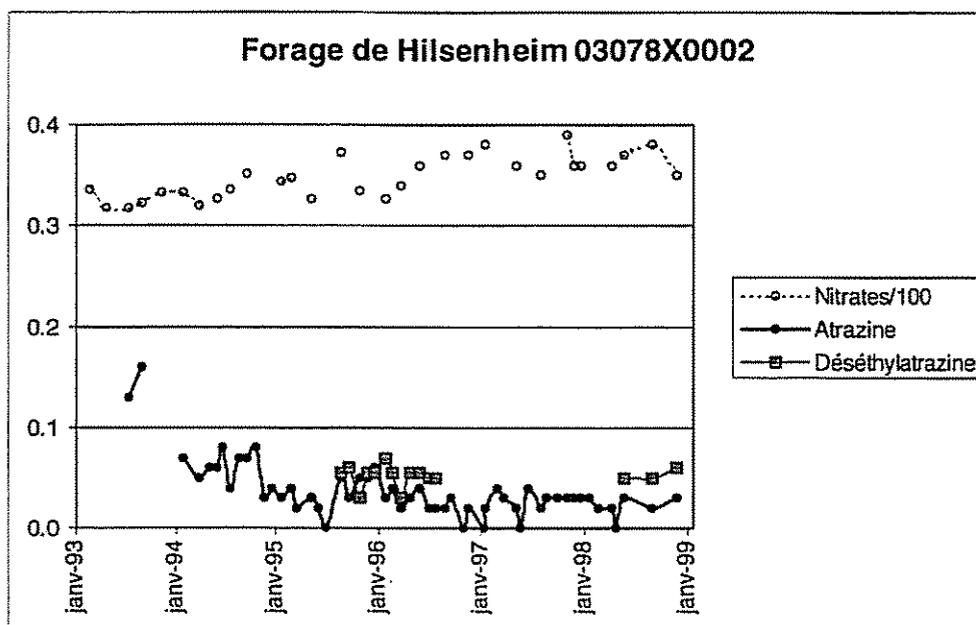


Fig. 4 - Évolution des teneurs en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Hilsenheim.

Comme à Beinheim, les teneurs en déséthylatrazine, faibles dans l'absolu (inférieures ou égales à $0,07 \mu\text{g/l}$), sont plus fortes que celles en atrazine et présentent un maximum en février.

Champ captant de Mommenheim

Le champ captant de Mommenheim, situé au débouché de la vallée de la Zorn dans la plaine d'Alsace, comprend plusieurs puits, qui ont été suivis à certaines périodes. Cependant le seul suivi sur une durée suffisante pour générer une chronique exploitable concerne la sortie de la station de traitement, où l'eau de tous les puits est regroupée et traitée pour éliminer le fer et le manganèse.

Les eaux alimentées en grande partie par les eaux de la Zorn originaires des Vosges ont des teneurs moyennes en chlorures (36 mg/l) et sont peu affectées par les nitrates des cultures du bassin-versant amont (20 mg/l), qui sont remarquablement stables.

Les teneurs en atrazine montrent par contre d'importantes fluctuations (moyenne sur la période $0,23 \mu\text{g/l}$). Le suivi mensuel réalisé en 1995-1996 sur le puits P4 (Ruiz, 1998) montrait également de fortes fluctuations avec un maximum en août. Déséthylatrazine et simazine présentent des teneurs relativement faibles ($0,06$ et $0,04 \mu\text{g/l}$ respectivement en moyenne).

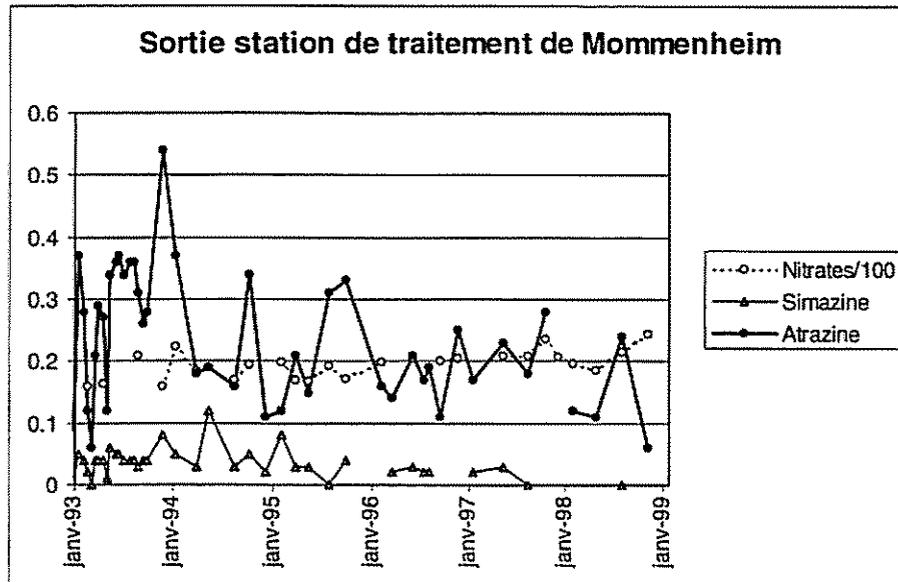


Fig. 5 - Évolution des teneurs en atrazine et simazine ($\mu\text{g/l}$) à la sortie de la station de traitement de Mommenheim.

1.1.2. Captages du Haut-Rhin

Dans le Haut-Rhin, les analyses de phytosanitaires étant pratiquées par roulement sur les eaux potables, nous n'avons pas pu retrouver d'historiques suffisamment longs sur les phytosanitaires. Plusieurs captages ont par contre fait l'objet d'analyses mensuelles en 1995-1996. Les captages d'Ottmarsheim (04138X0149) et de Munchhouse (04133X0047) montrent ainsi des teneurs en atrazine de l'ordre de $0,1 \mu\text{g/l}$ avec un maximum en février et des teneurs très faibles en déséthylatrazine, proches de la limite de quantification de $0,03 \mu\text{g/l}$ (Ruiz, 1998). Le captage de Hattstatt, situé dans les alluvions de bordure du piémont viticole au sud de Colmar, présente un comportement très différent : les teneurs en atrazine, de l'ordre de $0,08 \mu\text{g/l}$, fluctuent peu et ont un maximum en août. La déséthylatrazine n'est pas détectée.

1.1.3. Les variations saisonnières

L'étude de Ruiz (1998) conclut que les variations saisonnières des teneurs en phytosanitaires de huit captages de la plaine d'Alsace sont négligeables. Les variations de concentrations en atrazine restent faibles au cours de la période et généralement proches de la limite de quantification. Pour tester l'hypothèse que cette relative stabilité des concentrations est indépendante des variations du niveau de la nappe, les variations piézométriques enregistrées sur 8 piézomètres situés à proximité des différents captages étudiés ont été comparées aux chroniques des phytosanitaires. Seul le forage de Beinheim montre un pic d'atrazine synchrone d'une remontée de la nappe. Au niveau de Munchhouse, l'augmentation de la teneur en atrazine et celle, plus significative, de la déséthylatrazine, s'inscrit au contraire dans un contexte de baisse du niveau de la nappe.

Les variations des concentrations en phytosanitaires ne sont donc pas directement liées aux variations de niveau de la nappe. Il est possible que l'infiltration d'eaux chargées en phytosanitaires en période hivernale puisse entraîner des variations des concentrations dans les niveaux captés mais que cette recharge soit insuffisante pour engendrer une remontée de la nappe. Cette hypothèse demande toutefois un complément d'investigations qui sort du cadre de cette étude.

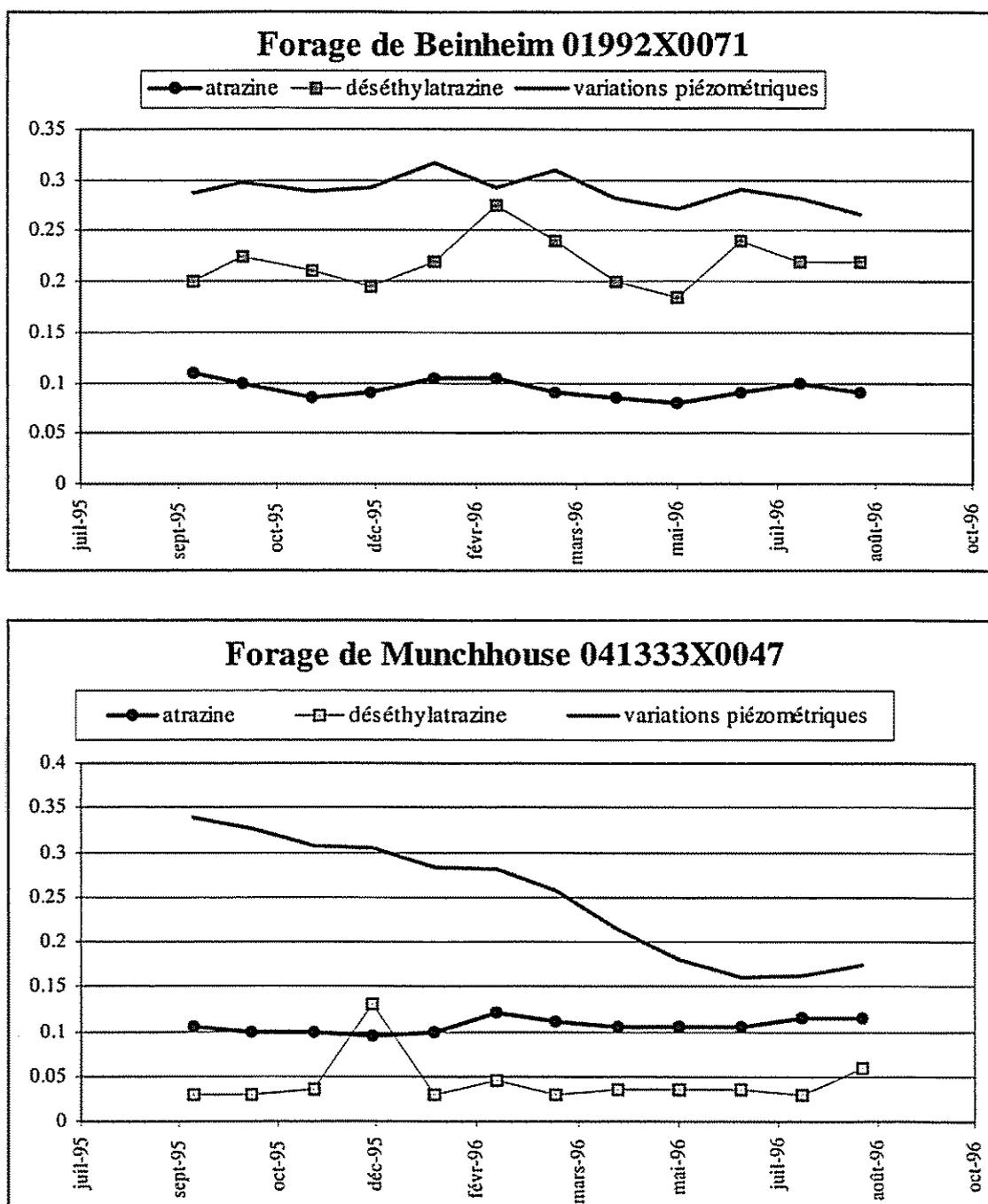


Fig. 6 - Variations saisonnières des teneurs en atrazine (µg/l) et amplitude des variations de la nappe (m/10) aux forages de Beinheim et Munchhouse.

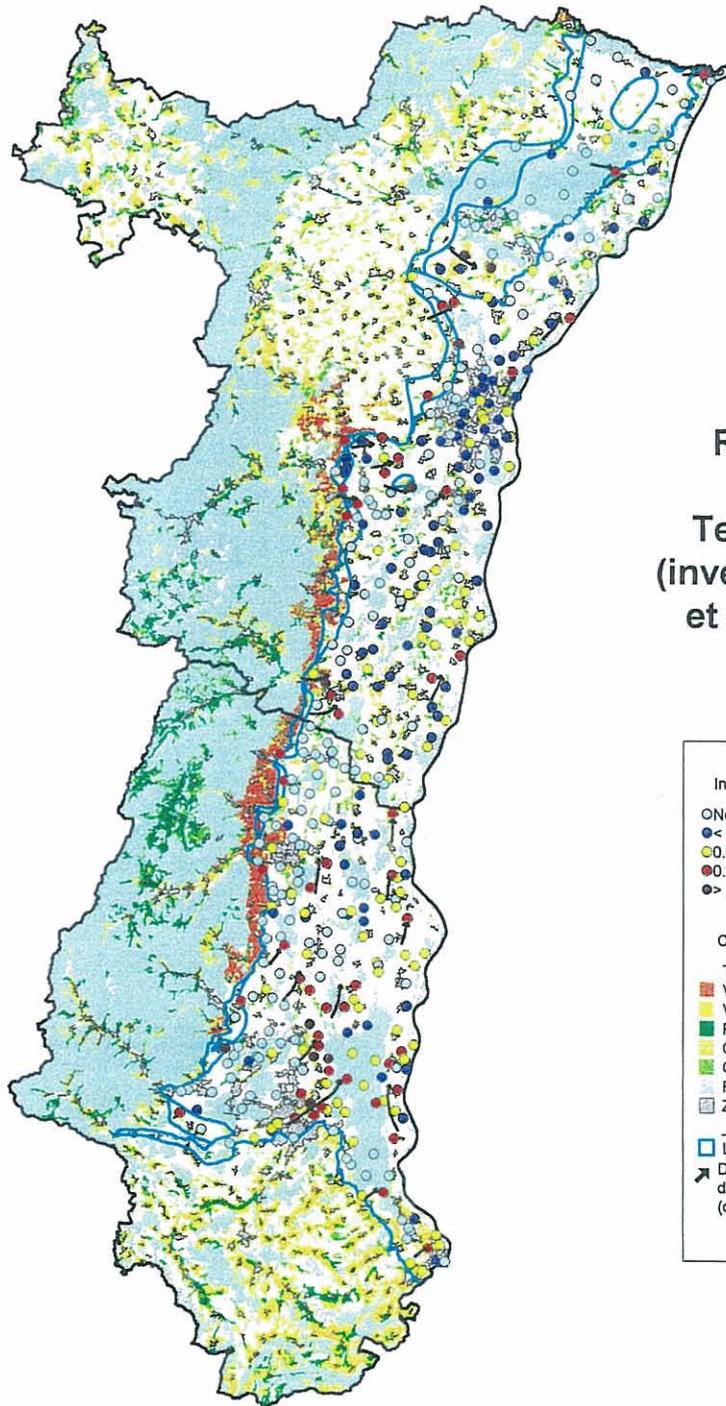
1.1.4. Les résultats de l'inventaire de la qualité des eaux souterraines en 1997

Un inventaire général de la qualité des eaux de la nappe rhénane a été réalisé en 1997 dans le cadre d'un projet INTERREG sous maîtrise d'ouvrage de la Région Alsace, qui a nous en a communiqué les résultats pour l'atrazine. Une sélection de 421 points d'accès à la nappe ont été analysés pour l'atrazine et la déséthylatrazine.

Si l'on examine les teneurs en atrazine, on constate que 59 % des valeurs sont au-dessus de la limite de quantification (62 % dans le cas de la déséthylatrazine). La limite de quantification varie suivant les laboratoires de 0,01 à 0,03 µg/l. Le traitement statistique de ces valeurs est donc délicat. On peut cependant calculer la médiane de toutes les valeurs en attribuant la valeur 0 aux analyses en dessous de la limite de quantification ; on obtient ainsi une valeur de 0,03 µg/l pour l'atrazine et de 0,04 µg/l pour la déséthylatrazine.

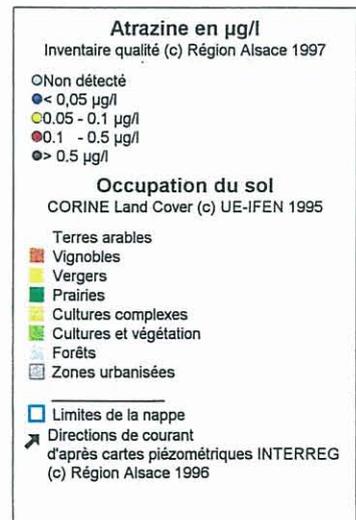
Le report cartographique des valeurs de l'atrazine (fig. 7) montre que les teneurs élevées sont réparties sur l'ensemble de la nappe, mais surtout dans le sud du Haut-Rhin. Les teneurs sont généralement plus basses à l'ouest de la plaine, mais la bordure des collines sous-vosgiennes présente des teneurs élevées ponctuelles. La nappe d'Alsace est donc affectée d'une pollution diffuse généralisée par l'atrazine et son produit de dégradation la déséthylatrazine.

La comparaison globale des teneurs élevées (supérieures à 0,1 µg/l) avec l'occupation du sol, suggère, en tenant compte des sens d'écoulement de la nappe, que l'atrazine a pour origine les cultures de plaine, qui sont aujourd'hui majoritairement le maïs. Les collines sous-vosgiennes occupées par la vigne ne semblent pas être à l'origine d'une pollution généralisée par l'atrazine ; ceci peut refléter une utilisation relativement réduite par rapport à celle mise en œuvre dans la culture de maïs (les données sur les quantités mises en œuvre pour chaque type de culture ne sont pas actuellement disponibles). Les valeurs élevées ponctuellement s'expliquent par la moindre dilution dans les alluvions peu épaisses des zones de bordure de la nappe. Les teneurs élevées rencontrées en aval direct de l'agglomération de Mulhouse sont plus surprenantes : il pourrait s'agir de l'impact de l'utilisation non-agricole de l'atrazine (désherbant de voies de chemin de fer et d'espaces publics).



REGION ALSACE

Teneurs en atrazine (inventaire qualité 1997) et occupation du sol



Echelle 1/750 000



Fig. 7 - Teneurs en atrazine (inventaire qualité 1997) et occupation du sol - Région Alsace.

La déséthylatrazine a une répartition similaire sur le territoire, mais dans le détail la correspondance avec l'atrazine n'est pas évidente. Un graphique de corrélation entre atrazine et déséthylatrazine montre une forte dispersion (fig. 8). Le coefficient de corrélation atteint cependant 0,7 lorsqu'on élimine 3 valeurs élevées en atrazine (supérieures à 1 µg/l). Toutefois, les mécanismes de dégradation et de transfert dans le sol, la zone non saturée et la zone saturée étant complexes et liés à la molécule, il est difficile d'établir une relation simple entre les teneurs en atrazine et les teneurs en déséthylatrazine observées.

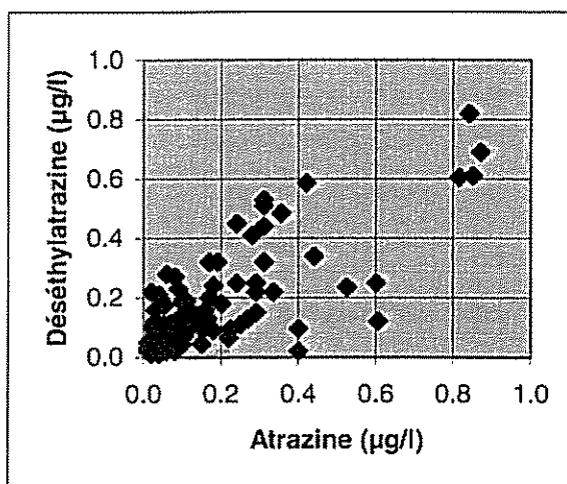


Fig. 8 - Graphique de corrélation entre déséthylatrazine et atrazine dans les eaux souterraines de la vallée du Rhin supérieur - partie Alsace (418 mesures sur l'année 1997).

1.2. CAS D'ÉTUDE DANS LES LÄNDER RIVERAINS DE L'ALSACE

L'Alsace avoisine deux Länder allemands qui sont également riverains du Rhin et utilisent les ressources en eau des alluvions rhénanes. A l'est, la plaine alluviale de la rive droite du Rhin, de Bâle en amont à Mannheim en aval, fait partie du Land du Bade-Wurtemberg (Land Baden-Württemberg). Au nord, la plaine du Fossé rhénan supérieur se prolonge en rive gauche du Rhin jusqu'à Mayence dans le Palatinat (Land Rheinland-Pfalz).

1.2.1. La situation au Bade-Wurtemberg (Anonyme, 1998a)

Les eaux souterraines représentent 75 % des ressources en eau potable du Land du Bade-Wurtemberg. Aussi beaucoup d'efforts sont-ils déployés pour protéger ces ressources. Une réglementation particulière avec des incitations financières régit l'emploi des engrais et des produits phytosanitaires dans les périmètres de protection des captages d'eau potable, en distinguant les différentes zones de protection qui correspondent à nos périmètres immédiats, rapprochés et éloignés. Les limites de

potabilité sont les mêmes qu'en France (0,1 µg/l pour un composé et 0,5 µg/l pour la somme des molécules détectées) et ne sont pas basées sur des données toxicologiques mais sur le principe de précaution.

Les problèmes analytiques sont pris en compte par la réglementation fédérale sur les eaux potables qui prescrit une précision de ± 0,05 µg/l (ce qui représente quand même une incertitude de 50 % pour des valeurs proches de 0,1 µg/l). Un système d'assurance-qualité impliquant des essais inter laboratoires a été mis en place au Bade-Wurtemberg pour pouvoir suivre la qualité des analyses. L'exigence de précision est globalement respectée, notamment pour les triazines (atrazine et déséthylatrazine), même si pour certains produits les divergences entre laboratoires sur des échantillons dopés dépassent encore 100 % (bromacil, désisopropylatrazine, simazine ; fig. 9). La qualité des analyses des triazines a tendance à s'améliorer ces dernières années.

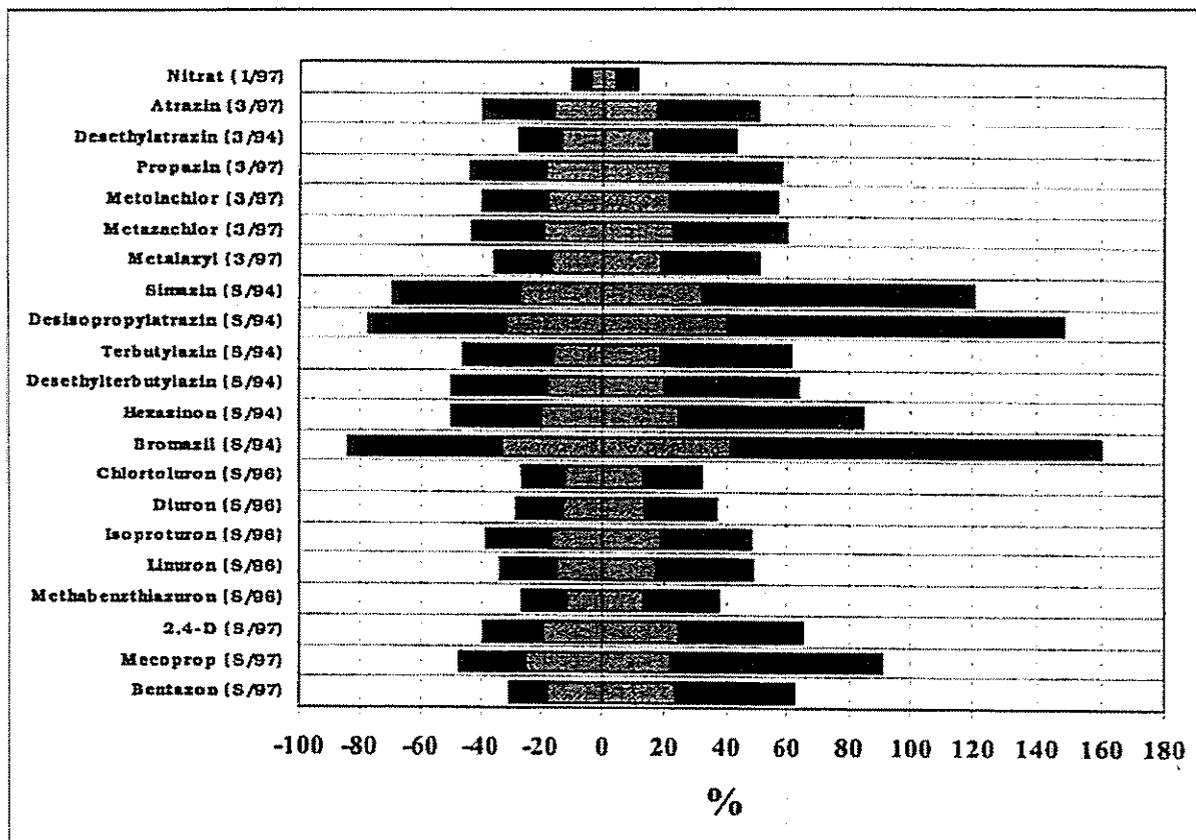


Fig. 9 - Résultats des tests d'assurance-qualité sur les nitrates et les phytosanitaires au Bade-Wurtemberg (en gris : écart-type relatif, en noir : intervalle de confiance).

Bien que l'atrazine, utilisée massivement depuis la fin des années 60 pour la culture du maïs, ait été interdite en 1991 en Allemagne, elle est toujours présente dans les eaux souterraines, notamment dans le Fossé rhénan. Sur près de 450 mesures effectuées depuis 1990, la fréquence des occurrences d'atrazine (l'occurrence est définie comme le pourcentage de points de mesures dont la valeur dépasse 0,05 µg/l) a baissé de 50 % (de

13 % en 1990 à 6 % en 1996), tandis que la fréquence d'occurrence de son produit de dégradation, la déséthylatrazine, a continué à augmenter jusqu'en 1994 avant d'entamer une lente décroissance (fig. 10).

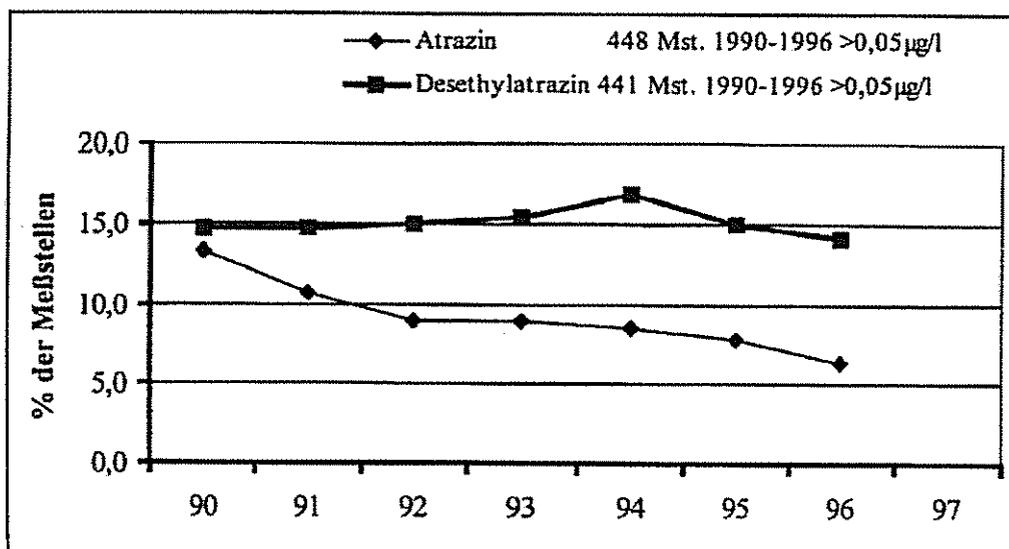


Fig. 10 - Evolution de la fréquence des occurrences d'atrazine et de déséthylatrazine dans des puits suivis sans discontinuité entre 1990 et 1996.

D'autres triazines sont détectées moins souvent (1 à 10 % d'occurrence), ce sont essentiellement la simazine et la terbuthylazine ainsi que leurs produits de dégradation (déséthylsimazine et déséthylterbuthylazine).

Pour des herbicides de la famille des urées substituées et autres composés azotés, la situation est contrastée. Le bromacyl et l'hexazinon sont retrouvés plus fréquemment (4 à 5 % d'occurrence) que le diuron (utilisé le long des voies ferrées jusqu'en 1996), l'isoproturon et le chlortoluron (environ 1 % d'occurrence), ce qui traduit, si les usages sont analogues, une différence de comportement de ces derniers produits dans les systèmes naturels sols (zone racinaire)-zone non saturée-nappe. Les occurrences des produits utilisés comme dés herbants totaux sont localisées préférentiellement aux abords des zones urbanisées, des zones industrielles, des gares ...

Les autres herbicides sont rarement rencontrés :

- mécoprop et dichlorprop sont rares (fréquence d'occurrence inférieure à 1 %) ;
- le glyphosate, rapidement adsorbé dans les sols, est rarement observé (pas d'occurrence en 1997 sur 282 mesures), ainsi que son produit de dégradation l'AMPA (1,4 % d'occurrence en 1997 sur 137 mesures) ;
- le dalapon n'a jamais été décelé ;

- le 2,6-dichlorobenzamide est fréquemment rencontré (plus de 5 % d'occurrence en 1997 sur 2105 analyses) : c'est un produit de dégradation du dichlobénil, un herbicide total employé dans la viticulture notamment ;
- la bentazone, herbicide sélectif employé dans la culture du maïs, du blé, des pommes de terre et des légumes, a été rencontrée à une fréquence de 2,6 % en 1996 .

Le métalaxyl, fongicide employé dans la culture des pommes de terre et des fraises est en augmentation et atteint 2,4 % d'occurrence en 1996.

Les insecticides ont été analysés systématiquement pour la première fois en 1997. Seul le disulfoton atteint la barre des 1 % d'occurrence.

En conclusion, les phytosanitaires les plus rencontrés au Bade-Wurtemberg sont l'atrazine et la déséthylatrazine, suivis par le 2,6-dichlorobenzamide, la bentazone, le bromacil et l'hexazinon. Malgré l'interdiction de son utilisation depuis 1991, l'atrazine continue à être détectée dans 7 % des mesures en 1996 ; la déséthylatrazine est détectée plus fréquemment que l'atrazine, et ne montre aucune tendance à la diminution.

1.2.2. La situation en Rhénanie-Palatinat (Anonyme 1998b)

Le Land de Rhénanie-Palatinat dépend à 95 % des eaux souterraines pour son alimentation en eau potable. Ici aussi, les nitrates et les phytosanitaires représentent les principales pollutions des eaux souterraines. Un programme de suivi systématique des phytosanitaires dans les aquifères vulnérables a été réalisé de 1989 à 1996.

Le réseau de suivi des systèmes aquifères alluvionnaires plioquaternaires comptait ainsi 428 points de mesure qui furent suivis de 1989 à 1994. Ces systèmes aquifères comprennent le Fossé rhénan (rive gauche du Rhin de Lauterbourg à Mayence), les alluvions rhénanes en aval de Koblenz (Coblence) et les alluvions de la Moselle et de la Nahe. La particularité des aquifères alluvionnaires de la Rhénanie-Palatinat réside dans l'existence d'eaux souterraines à caractère réducteur.

Les phytosanitaires sont détectés dans plus de 40 % des points mesurés, 21 % des points dépassent la norme de 0,1 µg/l. Les valeurs les plus élevées (plus de 1 µg/l) sont mesurées dans les piézomètres influencés par les infiltrations du Rhin. Les produits les plus fréquemment rencontrés sont le dikegulac, la bentazone, le mécoprop, et plus rarement le chloridazon et l'isoproturon, et ce jusqu'à 5 km du Rhin. D'après une étude de l'Association des producteurs d'eau, le dikegulac rencontré dans la zone d'influence du Rhin proviendrait de résidus industriels et non de produits phytosanitaires.

Les eaux du Rhin elles-mêmes se sont beaucoup améliorées depuis le début des années 90 grâce à des réglementations plus strictes sur les rejets industriels, aussi observe-t-on également une tendance à la diminution des concentrations en phytosanitaires dans les points d'accès à la nappe proches du Rhin. L'exemple ci-après provient du piézomètre de Bobenheim-Roxheim situé à 100 m du Rhin et environ 5 km en aval de la station d'épuration de BASF, ce qui peut être considéré comme un "worst

case" (fig. 11). Les concentrations en bentazone ont fortement baissé, passant de 15 µg/l en 1989 à environ 1 µg/l en 1994. Depuis 1994 par contre, les concentrations ont arrêté de baisser bien que le Rhin lui-même ne contienne pratiquement plus de bentazone. Ceci illustre le temps de latence de plusieurs années avant de voir disparaître des problèmes de contamination des eaux souterraines, même dans des systèmes à temps de renouvellement relativement courts comme les nappes alluviales.

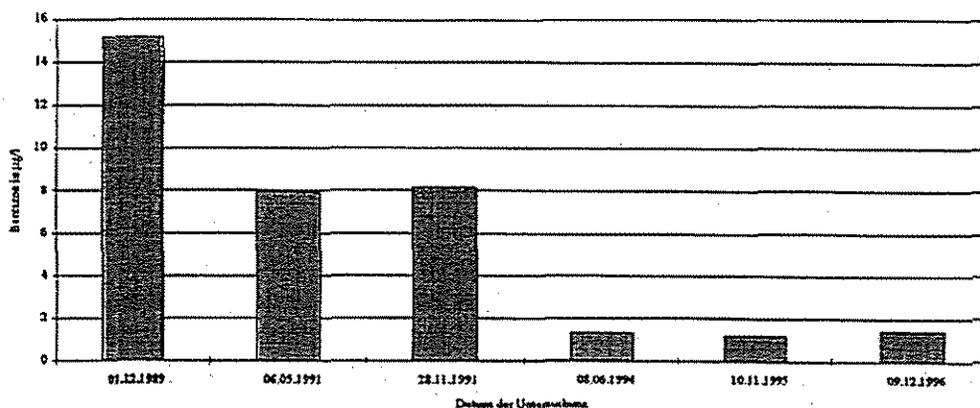


Fig. 11 - Évolution des teneurs en bentazone (µg/l) à Bobenheim-Roxheim.

Si les pollutions en bentazone proches du Rhin s'expliquent par la production des industries chimiques, il existe aussi de nombreuses occurrences en dehors de la zone d'influence du Rhin et qui sont liées à l'utilisation agricole de ce produit. Pour la bentazone, on ne constate pas de différences significatives entre les milieux oxydants et réducteurs.

Bien qu'interdite en Allemagne depuis 1991, l'atrazine, ainsi que la déséthylatrazine et la simazine, restent très répandues dans les eaux souterraines en Rhénanie-Palatinat. On les retrouve dans tous les milieux oxydants soumis ou non à l'influence du Rhin. Par contre on ne les retrouve pas dans les milieux réducteurs ; ceci pourrait résulter de mécanismes d'atténuation particuliers des triazines en milieu souterrain réducteur, ou de mécanismes d'immobilisation dans les couches surmontant ces aquifères.

L'atrazine a décliné entre 1985 et 1994 (fig. 12), mais les concentrations ne baissent plus depuis, et restent à des niveaux de l'ordre de 0,15 µg/l en 1996. Outre l'hypothèse déjà évoquée d'une forte rémanence des molécules phytosanitaires stockées dans divers compartiments du milieu, le maintien d'un signal d'atrazine pourrait également être dû à l'utilisation d'anciens stocks ou à des importations illicites.

D'autres produits sont plus rarement observés : la terbuthylazine (qui remplace l'atrazine depuis 1988) et l'isoproturon ; le bromacil et l'hexazinon sont trouvés près des installations ferroviaires ; le mecoprop et le dichlorprop n'apparaissent pas dans les milieux oxydants ; le métolachlore apparaît sporadiquement en bordure du Rhin, tandis que le métalachlore n'a jamais été détecté.

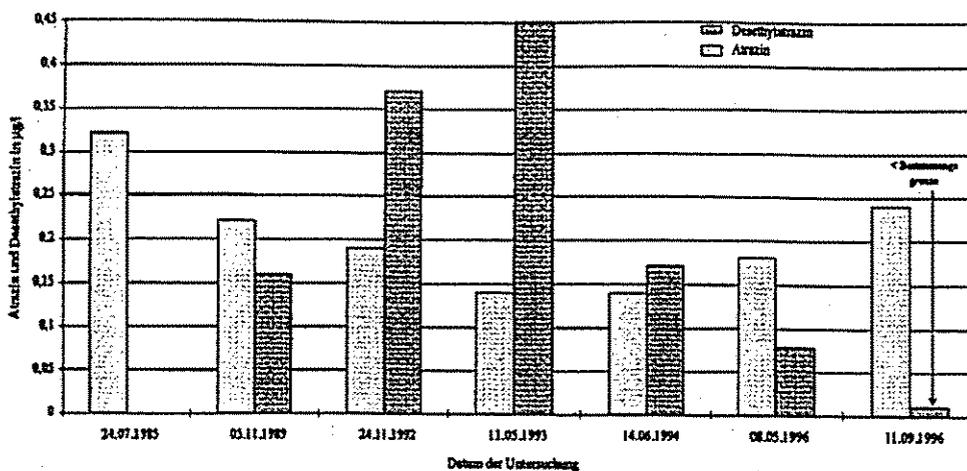


Fig. 12 - Evolution entre 1985 et 1996 des concentrations en atrazine et déséthylatrazine (µg/l) à Meckenheim.

Les conditions réductrices (absence d'oxygène libre) sont très fréquentes dans les eaux souterraines du Land de Rheinland-Pfalz : l'aquifère quaternaire a un caractère multicouche très marqué, avec de nombreux intercalaires argileux si bien que les niveaux inférieurs sont généralement pauvres en oxygène. Par ailleurs, les niveaux les plus superficiels comprennent souvent d'anciens chenaux du Rhin chargés de tourbe et de matière organique qui peuvent d'une part accentuer le caractère réducteur des eaux atteignant la nappe, et d'autre part constituer une zone de très forte adsorption des produits phytosanitaires.

Sur la base des données disponibles dans les eaux souterraines en Rhénanie-Palatinat, il semble que les conditions d'oxydo-réduction des eaux souterraines puissent influencer les concentrations en phytosanitaires dans ces nappes. Les triazines sont détectées en milieu oxydant, pas en milieu réducteur. Inversement le mecoprop et le dichlorprop semblent se dégrader en milieu oxydant et pas en milieu réducteur. Bentazone et dikegulac ne paraissent pas influencés par les conditions oxydo-réductrices des eaux souterraines.

Ces différences de comportement suggérées par les données disponibles partent évidemment de l'hypothèse que l'absence de certains de ces produits dans les nappes traduit bien leur transformation dans les nappes, et pas simplement le fait qu'elles n'atteignent pas ces nappes. En effet, une moindre utilisation en surface ou une forte accumulation dans les couches (argile, dépôts de matière organique) recouvrant ces nappes réductrices aboutirait aussi à des teneurs beaucoup plus faibles dans les nappes. Par ailleurs, les données de laboratoire sur la biodégradation des triazines (voir chapitre 2.6) montrent généralement une dégradation plus efficace en conditions oxydantes. Seule une vision globale des systèmes, avec des échantillons prélevés tout au long du trajet de l'eau, permettrait de vérifier les mécanismes réellement impliqués.

1.2.3. Exemples d'évolution des teneurs en atrazine au Pays de Bade

La Direction de l'Environnement du Bade-Wurtemberg (LfU, Dr Grimm-Strele) nous a communiqué des séries d'analyses sur les trois points du Pays de Bade présentant les teneurs les plus fortes en atrazine.

Le premier point d'observation à Eckartsweier (0125/114-0) est un piézomètre superficiel de 6 m de profondeur situé à 7 km au sud-est de Strasbourg, dans le cône d'épandage de la Kinzig (fig. 13). L'amont hydraulique au sud-est est couvert par une zone d'agriculture intensive (maïs, tabac). Les eaux souterraines, au caractère réducteur, sont sous l'influence des eaux de la Kinzig qui proviennent de la Forêt-Noire comme le montre la très faible teneur en chlorures (16 mg/l en moyenne, alors que les eaux du Rhin sont à 100 mg/l).

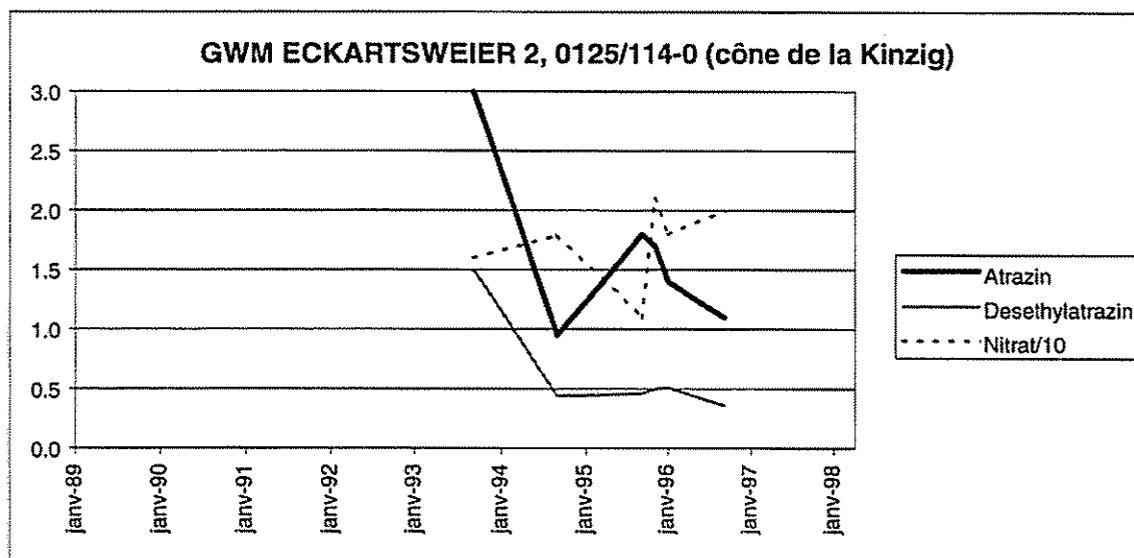


Fig. 13 - Évolution des concentrations en atrazine et déséthylatrazine ($\mu\text{g/l}$) à Eckartsweier.

Dans ce contexte agro-hydrogéologique, les teneurs élevées en atrazine sont difficiles à expliquer. Il n'est pas impossible que malgré l'interdiction, de l'atrazine achetée en France soit encore utilisée.

Le deuxième point d'observation est un ancien puits agricole de 14 m de profondeur situé à Forchheim au nord du massif volcanique du Kaiserstuhl. Il est localisé dans la "zone d'ombre" du Kaiserstuhl, c'est-à-dire que la nappe est partagée entre les influences des eaux souterraines du Rhin venant de l'ouest et des eaux de la Forêt-Noire venant de l'est, et est réalimentée par les eaux de ruissellement du Kaiserstuhl largement dédié à une agriculture intensive, notamment la viticulture.

Les teneurs en atrazine ont décréu en 1990 et 1991, mais fluctuent depuis autour de 0,2 µg/l (fig. 14), ce qui illustre à nouveau une longue persistance de cette molécule une fois présente dans les eaux souterraines.

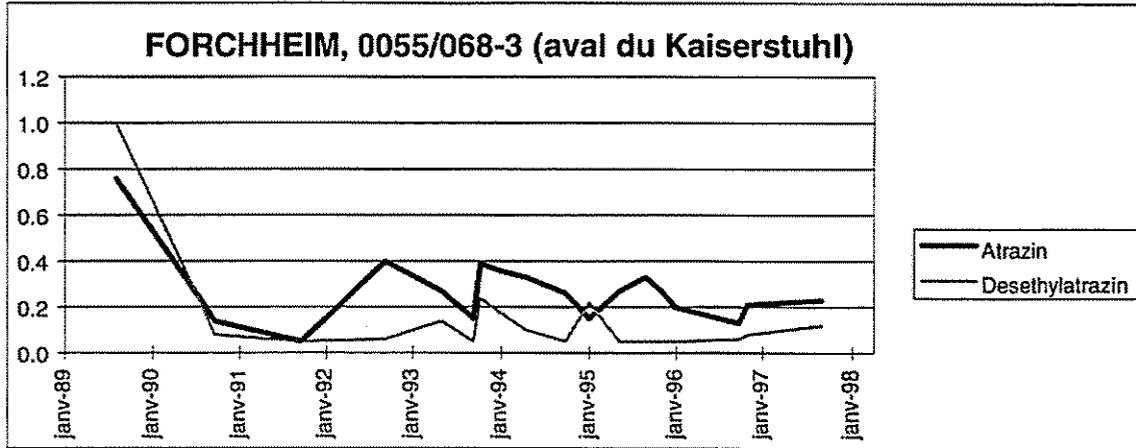


Fig. 14 - Évolution des concentrations en atrazine et déséthylatrazine (µg/l) à Forchheim.

Le troisième point d'observation est un forage d'irrigation profond de 38 m situé au sud du Kaiserstuhl, entre Bremgarten et Bad-Krozingen. Il est proche du piémont de la Forêt-Noire et les eaux souterraines sont réalimentées par la rivière Neumagen provenant du massif proche et par les eaux du piémont consacré à la viticulture. Dans ces systèmes, la recharge par infiltration de surface est négligeable par rapport à la recharge par infiltration au travers des berges des cours d'eau.

La courbe d'évolution (fig. 15) montre une lente décroissance de l'atrazine et de la déséthylatrazine entre 1992 (près de 0,3 µg/l) et 1997 (de l'ordre de 0,05 – 0,1 µg/l).

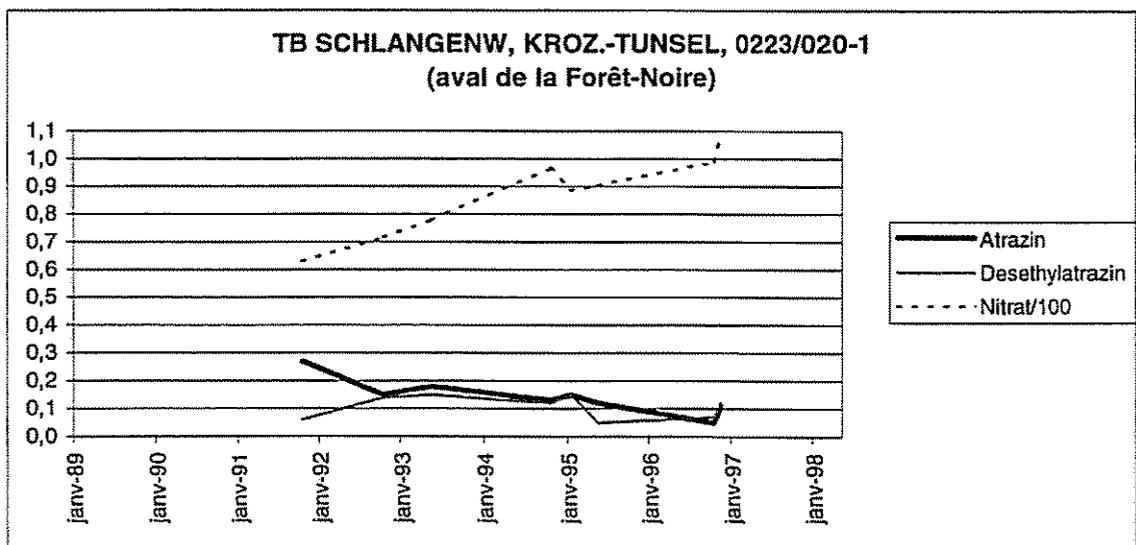


Fig. 15 - Évolution des concentrations en atrazine et déséthylatrazine (µg/l) à Bad-Krozingen.

Les mêmes tendances globales se dessinent donc dans ces trois captages du Pays de Bade : partant d'une eau souterraine où l'atrazine est présente à des concentrations supérieures à 0,1 µg/l, plusieurs années après une interdiction globale de l'utilisation de l'atrazine, les concentrations observées dans les nappes ont diminué mais des traces d'atrazine, parfois à des teneurs qui sont encore supérieures à 0,1 µg/l, sont encore observées systématiquement.

1.2.4. Evolution de la contamination des eaux souterraines par un fongicide après interdiction d'utilisation dans le périmètre de protection

a) Contexte général

Des programmes de recherche effectués par le Centre technologique sur l'eau (TZW) au nom des services de la ville de Baden-Baden et de la ville de Gaggenau ont mis en évidence une forte contamination de l'eau souterraine par le métalaxyl, fongicide utilisé notamment sur les cultures de fraises (Rohmann, 1996). Le puits d'eau potable concerné se trouve dans l'aquifère poreux quaternaire de la plaine du Rhin supérieur, à environ 7 km à l'ouest de la zone de piémont de la Forêt-Noire. Les eaux souterraines sont principalement extraites d'une zone aquifère épaisse d'environ 17 m, généralement à gravier moyen à grossier. Le niveau piézométrique moyen est aux alentours de 8 m. La vitesse de déplacement des eaux souterraines est d'environ 1 m/j. Le taux annuel moyen de recharge des eaux souterraines est d'environ 250 mm.

Dans la région, les sols légers, perméables et sablonneux prédominent. Les cultures spécifiques (fraises, asperges) se concentrent en dehors du périmètre de protection, alors que les surfaces agricoles à l'intérieur de la zone influencée par le pompage sont dominées par les cultures céréalières. La partie médiane du bassin hydrologique entre ces deux zones est composée d'une zone continue de forêt mixte.

Au début, les recherches se sont limitées aux points de mesure présents dans la zone du périmètre de protection des eaux ; des concentrations de métalaxyl de l'ordre de 2 µg/l ont été constatées en un point de mesure situé au centre de la partie boisée de la zone.

Les recommandations officielles d'utilisation du métalaxyl concernent le traitement des semences (seule utilisation autorisée dans les zones de protection des eaux) et la protection contre le mildiou (pommes de terre, houblon, vigne et tabac). Ces cultures ne sont cependant pas représentées dans le secteur du périmètre de protection. Il était donc concevable de rechercher les sources de contamination dans la culture de fraises dans un autre bassin hydrologique, vu que des contaminations analogues avaient été rencontrées dans une autre zone supportant une culture intensive de fraises. Le métalaxyl y a été employé en dépit des recommandations officielles d'utilisation, pour lutter contre la pourriture rouge des racines, en particulier dans les nouvelles plantations.

Pour étudier l'origine et l'extension de la contamination des eaux souterraines, tous les points de mesure officiels et les puits d'irrigation repérables dans l'ensemble du bassin

hydrologique ont donc été analysés. En outre, les services de la ville de Gaggenau ont fait installer trois nouveaux points de mesure multiple dans les zones les moins bien équipées du réseau de points de mesure.

L'origine de la contamination doit être attribuée sans aucun doute aux surfaces consacrées à la culture de fraises situées en dehors du périmètre de protection. Vu le niveau piézométrique assez bas des eaux souterraines, la mobilité et la persistance importantes du métalaxyl sont aussi mises en évidence. Le produit de dégradation potentiel (2,6 diméthyl-aniline) n'a pas pu être décelé dans les eaux souterraines.

L'eau extraite du puits de la station de pompage ne présente aucune trace de métalaxyl, d'une part parce que seule la bordure du panache de pollution en métalaxyl passe à proximité immédiate du puits, et d'autre part parce que l'arrivée d'eaux d'infiltration non contaminées, en particulier en provenance de la zone boisée, diminue la concentration en dessous du seuil de détection.

b) Retour à une qualité normale par l'élimination des sources de contamination

En se basant sur les résultats issus du programme de surveillance des eaux souterraines mené par les services de la ville, le service officiel de la défense des végétaux au bureau gouvernemental de Karlsruhe, avec le soutien de l'organisme du Land pour la défense des végétaux à Stuttgart, a vivement recommandé aux exploitants de fraises concernés de renoncer immédiatement à toute utilisation d'agents contenant du métalaxyl. L'expérience montre que le respect de l'interdiction d'utilisation demande une surveillance concomitante.

Dans les eaux souterraines près des puits privés directement concernés, on devrait, après 3-4 ans, dans des conditions normales de recharge, sentir une diminution significative de la concentration en raison de la forte perméabilité des formations superficielles. Avec une vitesse de déplacement des eaux souterraines de 1 m/j en moyenne et une distance de 4 km entre les sources de contamination et le bord septentrional du périmètre de protection, il devrait falloir encore 10-12 ans pour que les traces de métalaxyl disparaissent des eaux souterraines dans toute la zone d'exploitation (si aucun mécanisme, e.g. adsorption, susceptible de retarder le polluant n'intervient). Cette amélioration de la qualité des eaux a été atteinte beaucoup plus vite dans la zone de protection des eaux de Kuppenheim où il a été mis un terme, fin 1988, à l'utilisation du métalaxyl (Rohmann, 1996). En raison du niveau piézométrique assez élevé (environ 2,5 m) et de la localisation des surfaces consacrées aux fraises à proximité des puits d'extraction, la qualité des eaux a été restaurée en l'espace de 3 ans. Depuis juin 1991, aucune trace de métalaxyl n'a plus été décelée dans les eaux des puits (fig. 16).

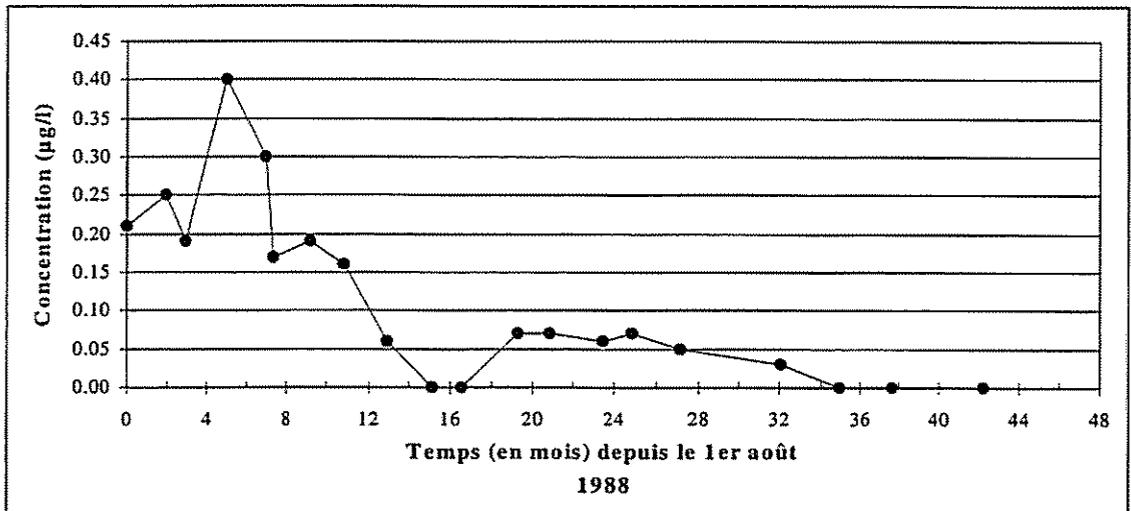


Fig. 16 - Évolution des concentrations de métalaxyl ($\mu\text{g/l}$) dans les eaux d'un puits de la station de pompage de Kuppenheim (services de la ville de Gaggenau).

1.2.5. Evolution des concentrations en triazines à différentes profondeurs sur une période de 7 ans

Le Centre Technologique sur l'Eau du DVGW, Karlsruhe (Rohmann et Rödelsperger, 1997) réalise, au nom de la station énergétique et de pompage Rhein-Neckar AG de Mannheim, des travaux dans le périmètre de protection de la station de pompage de Rheinau. Cette station de pompage se trouve dans l'espace Rhin-Neckar, entre Mannheim, Heidelberg et Schwetzingen. Elle dispose de 28 puits d'une profondeur aménagée entre 35 et 50 m.

Les puits exploitent le niveau supérieur de l'aquifère du graben du Rhin supérieur, qui présente dans cette zone une épaisseur d'aquifère d'environ 30-40 m, avec un niveau piézométrique moyen d'environ 10 m. La base de l'aquifère supérieur est formé par l'argile, qui présente cependant des brèches selon les secteurs, ce qui rend possible un échange avec les eaux souterraines sous-jacentes. Les précipitations moyennes annuelles sont de 650 mm/an et l'évapotranspiration de 450 à 550 mm/an. La recharge moyenne des eaux souterraines est donc de l'ordre de l'ordre de 200 mm/an. Pour les surfaces agricoles et les prés, la recharge moyenne est de 130 à 250 mm/an, pour les zones boisées, 30 à 150 mm/an, pour les surfaces construites, de 65 à 125 mm/an. En tenant compte de l'occupation des sols dans le périmètre de protection, on peut donc considérer un taux de recharge moyen, pondéré selon l'occupation des sols, entre 80 et 190 mm/an.

La figure 17 montre l'évolution en fonction du temps de la concentration en certaines triazines dans les eaux provenant des trois niveaux supérieurs de prélèvement d'un puits équipé d'un système de prélèvements à profondeurs multiples. Depuis le début des mesures (janvier 1989), on observe aux trois profondeurs une baisse significative des concentrations uniquement pour l'atrazine ; entre 1989 et 1993, de fortes variations sont

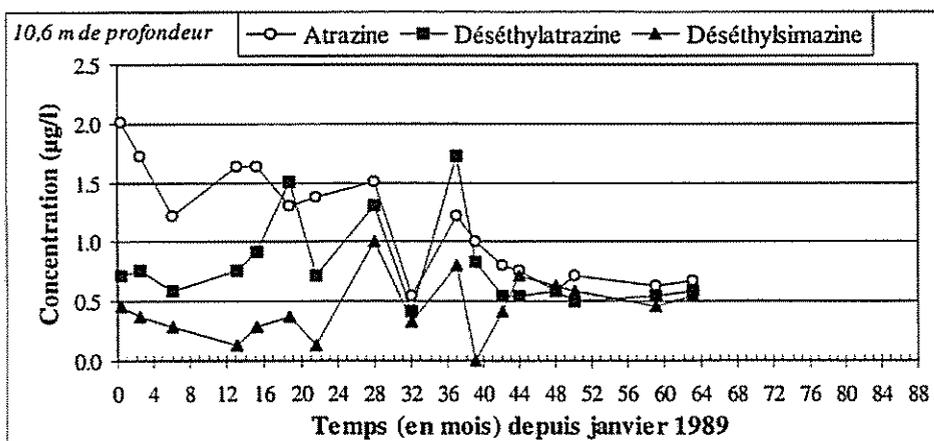
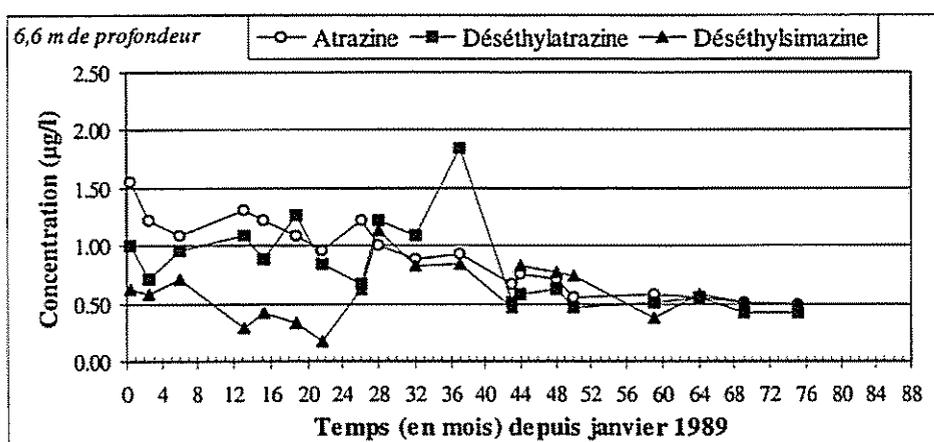
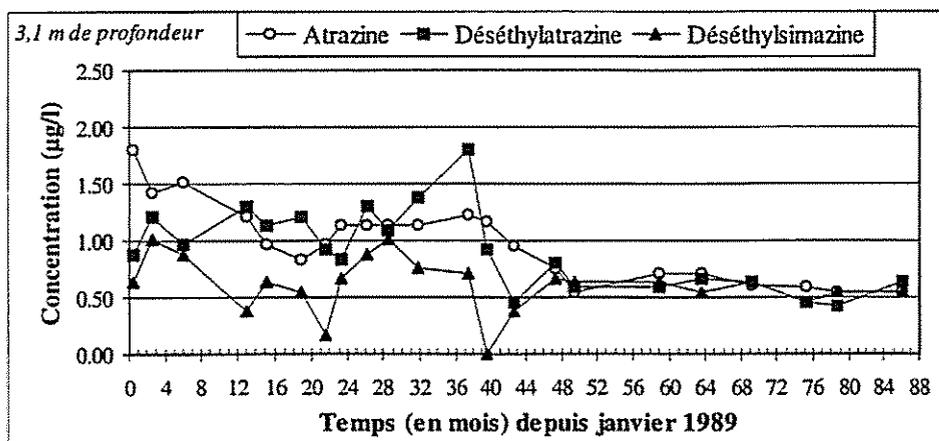


Fig. 17 - Évolution en fonction du temps de la concentration ($\mu\text{g/l}$) en certaines triazines dans les eaux souterraines à trois profondeurs d'un puits de Rheinau.

apparues dans les concentrations de produits de dégradation, la déséthylatrazine et la déséthylsimazine. Depuis 1993, les trois substances oscillent à un niveau assez stable, autour de 0,5 µg/l. Entre 1993 et 1996, les concentrations des trois molécules n'ont plus diminué.

1.3. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ATRAZINE DANS DES PUIITS TRÈS SUPERFICIELS DE LA NAPPE D'ALSACE

1.3.1. Description générale du système et des conditions de suivi

Les eaux prélevées dans cinq puits situés dans des parcelles agricoles où le maïs a été cultivé depuis 10 ans ont été suivis mensuellement entre mai 1990 et août 1992. Ces puits captent le niveau superficiel de la nappe d'Alsace, avec des niveaux d'eau moyens compris entre 2 et 4 m de profondeur. Les sols des parcelles étudiées (sud de Guémar) sont argilo limoneux (de 36 à 53 % d'argiles, de 17 à 34 % de limons fins), avec de fortes teneurs en carbone organique (3 à 5 %).

1.3.2. Résultats

Tous les puits agricoles étudiés, qui captent la frange superficielle de la nappe, sont contaminés par l'atrazine (fig. 18). La contamination est plus prononcée durant 3 à 4 mois par an, après les traitements annuels du printemps. Ce phénomène s'est répété pendant les 3 années de l'étude, chaque année à la même période et avec une amplitude relativement analogue. Les fortes précipitations au printemps et au début de l'été favorisent le lessivage de l'atrazine vers la nappe. Ceci est une des causes les plus importantes de la pollution de l'eau souterraine après la période de traitement (Mirgain *et al.*, 1993).

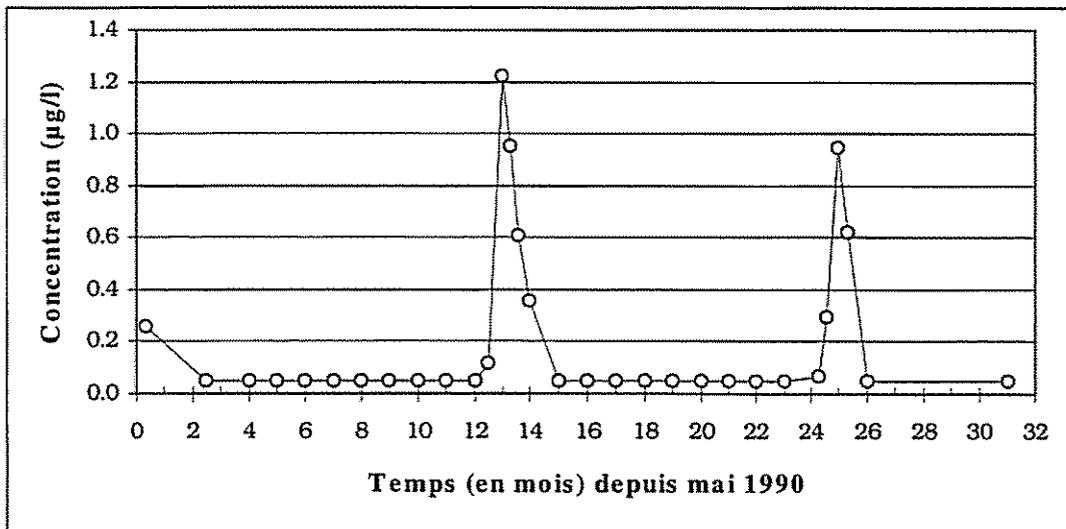


Fig. 18 - Évolution en fonction du temps des concentrations en atrazine (µg/l) dans les eaux d'un puits d'une parcelle en maïs captant le niveau supérieur (2 à 4 m de profondeur) de la nappe d'Alsace (adapté de Mirgain *et al.*, 1993).

En été, 4 mois après la période de traitement, toutes les eaux retrouvent une concentration inférieure à 0,1 µg/l. Cette forte baisse s'explique le plus probablement par un effet combiné de dilution et d'entraînement du polluant en dehors de la zone d'étude ; les vitesses de transport dans ce secteur de la nappe d'Alsace sont en effet assez rapides (1 – 8 m par jour).

En automne, 7 mois après le traitement, un autre pic moins important est observé dans quelques puits ; cette nouvelle contamination semble dépendre uniquement de facteurs climatiques, géomorphologiques et pédologiques, ainsi que des doses en matière active utilisées. Elle est probablement due à la sécheresse du sol et à l'intensité des pluies qui lessivent les résidus non adsorbés restant sur le sol.

Durant l'hiver, la dilution et la dispersion sont probablement les facteurs majeurs responsables de la baisse des concentrations.

1.4. LE SYSTÈME AQUIFÈRE DE LA VOULZIE *(les données présentées ici ont été extraites de divers documents fournis ou publiés par l'AGPM et la SAGEP ; l'interprétation des résultats a par contre été revue dans le cadre du présent rapport)*

1.4.1. Description générale du système et des conditions de suivi

Le bassin du Dragon, utilisé par la SAGEP pour contribuer à l'alimentation de Paris en eau potable, a servi de base à plusieurs études et à la mise en place de mesures préventives au niveau des modes d'application, des dates d'application et du choix des molécules phytosanitaires.

Le bassin versant du Dragon, situé en Seine-et-Marne, s'étend sur 2 500 hectares. Trente et un agriculteurs exploitent 1 450 ha de terres agricoles, dont en moyenne seulement 130 ha de maïs. Deux distributeurs de produits phytosanitaires couvrent la zone (Welté et Montiel, 1995).

La SAGEP exploite 4 sources captées : la source des Gauthières, la source des Glatignys, la source des Vieux Moulins, et la source des Pigeons. L'eau provient des calcaires de Champigny reposant sur des argiles du Sparnacien. L'ensemble du débit de ces sources, qui contribuent à l'alimentation en eau de Paris, est de 10 000 m³ par jour. Le problème de la qualité de ces eaux est essentiellement un problème d'augmentation de la teneur en nitrates et en phytosanitaires, particulièrement de la famille des triazines.

1.4.2. Actions, recherches et résultats

Dès 1988, les teneurs en atrazine augmentant régulièrement, la SAGEP a décidé de faire une enquête sur les différents utilisateurs d'atrazine. En 1989, un accord est passé avec la SNCF pour qu'elle remplace l'atrazine par un autre produit beaucoup plus dégradable, moins rémanent, le glyphosate ou le glufosinate. Dans le même ordre d'idées, des contacts sont pris avec les services de l'équipement, des municipalités, et d'EDF, qui

utilisaient tous de l'atrazine en désherbage non agricole (bords de route, bornes, pylônes EDF, trottoirs...).

En 1992, des contacts ont été pris avec l'association générale des producteurs de maïs (AGPM). En effet, le maïs est la culture qui nécessite la plus grosse utilisation d'atrazine (Welté et Montiel, 1995). Après prise de contact avec les agriculteurs, une cartographie des différentes cultures a été établie par l'AGPM en collaboration avec l'ITCF. L'ensemble des enquêtes est résumé dans le tableau 1. Les matières actives utilisées ont été répertoriées, dans un premier temps sur le maïs, puis sur l'ensemble des cultures.

Culture	1991 % SAU	1993 % SAU
Blé	46	41
Maïs	12	9
Orge d'hiver	3	2
Tournesol	10	-
Orge de printemps	4	3
Pois	11	16
Lin	0,6	-
Betterave	12	14
Colza	2	2
Jachère	-	11

Tabl. 1 - Répartition des cultures sur le bassin du Dragon.

En 1992, l'AGPM a proposé de substituer l'atrazine utilisée sur le bassin du Dragon par un mélange alachlore + terbuthylazine. Cette expérience de substitution s'est poursuivie en 1993 et 1994 en utilisant un mélange métolachlore + terbuthylazine (Bloc, 1995). En parallèle, la SAGEP suivait les teneurs en phytosanitaires sur l'ensemble des sources du Dragon, à raison d'un prélèvement tous les 15 jours. Les résultats sont présentés dans les figures suivantes (Bloc, 1997, comm. pers.) pour chacune des 4 sources suivies (les documents fournis par l'AGPM ne contiennent pas d'information sur les bilans d'eau globaux, les éventuelles spécificités agronomiques des zones d'alimentation, ou le fonctionnement hydrogéologique des 4 sources).

On note une nette tendance à la diminution des concentrations en atrazine, avec peu de différences entre les 4 sources (fig. 19 à 22). Entre septembre 1991 et septembre 1997, la concentration moyenne a diminué de 50 à 65 % selon les sources. Sur des durées annuelles, cette tendance générale est toutefois accompagnée de fluctuations d'une ampleur au moins égale à la tendance générale. Depuis mars 1995 ou janvier 1996 selon les sources, la diminution des concentrations est arrêtée. Les produits de dégradation de l'atrazine sont fréquemment détectés ; la concentration maximale en déséthylatrazine atteint 0,89 µg/l, avec des moyennes, selon les sources, entre 0,35 et 0,51 µg/l. La terbuthylazine (135 kg appliqués pour 183 ha en 1992) a été détectée parfois en très

faible concentration (de l'ordre de 50 µg/l) ; l'alachlore et le métolachlore n'ont pas été détectés l'année après leur utilisation, bien que la substitution conduise, par rapport à l'atrazine, à une application plus importante de ces produits phytosanitaires (316 kg d'alachlore pour 183 ha en 1992, 205 kg de métolachlore pour 131 ha en 1993, contre 144 kg d'atrazine pour 161 ha en 1991). En l'absence de chroniques des pluies efficaces, il est impossible de déterminer si la stabilisation des concentrations en atrazine entre 1995 et septembre 1997 correspond à une absence de recharge de la nappe, ou à une faible recharge par une eau contaminée à partir d'un stock résiduel d'atrazine dans la zone non-saturée. L'hypothèse que l'eau des sources n'ait pas pour impluvium le seul bassin versant considéré devrait également être vérifiée.

La SAGEP poursuivant ce suivi, des données postérieures à celles disponibles pour l'étude mentionnée ci-dessus viennent d'être publiées (Fournol, 1998). Pour la source des Glatignys, on assiste à une remontée des concentrations en atrazine depuis l'hiver 1997 avec des concentrations de l'ordre de 0,4 µg/l, identiques à celles de 1992 avant l'arrêt de l'emploi de l'atrazine sur le bassin versant. A noter que depuis 1997, la méthode analytique utilisée par la SAGEP a été modifiée et il est possible que l'utilisation d'une nouvelle méthode entraîne un léger biais. Toutefois, l'augmentation des teneurs en phytosanitaire pourrait également résulter d'une modification des conditions hydrodynamiques du système. En effet, une telle augmentation du signal atrazine est peut-être due à une reprise de la recharge suite à des événements pluvieux entraînant de fortes pluies efficaces susceptibles de remobiliser de l'atrazine à partir d'un stock présent dans la zone non saturée et non encore épuisé depuis l'arrêt de l'utilisation de l'atrazine. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'une cinquième source, suivie à titre de contrôle et non sujette à des changements d'utilisation de produits sur le bassin d'alimentation, montre également une remontée des concentrations en 1998 (Fournol, 1998).

1.5. LE SYSTÈME HYDROGÉOLOGIQUE DES TROIS FONTAINES (ST LOUP DE GONNOIS, LOIRET)

1.5.1. Description générale du système et des conditions de suivi

Dans l'est du département du Loiret, un système hydrogéologique karstique développé dans la craie séno-turonienne a pu être clairement délimité suite à de nombreuses campagnes de mesures piézométriques (Lasne, 1992). Il concerne une superficie d'environ 50 km² et possède deux exutoires principaux. Les sources des Trois Fontaines, qui ont donné leur nom au système, représentent 55 % du débit total ; les sources du Moulin de Loignes 30 à 40 %. Quelques sources mineures situées dans le lit de la rivière Cléry contribuent également au débit total. Le système hydrologique ainsi défini présente un axe de drainage souterrain très marqué d'orientation SE-NW qui diffère largement du réseau hydrographique superficiel qui présente lui plutôt une orientation S-N. Cet axe de drainage correspond à une zone où la perméabilité de la craie est accrue suite aux phénomènes de karstification. Il s'oppose aux dômes piézométriques qui marquent les limites du système et qui traduisent l'existence de zones pas ou peu karstifiées où les circulations sont peu rapides.

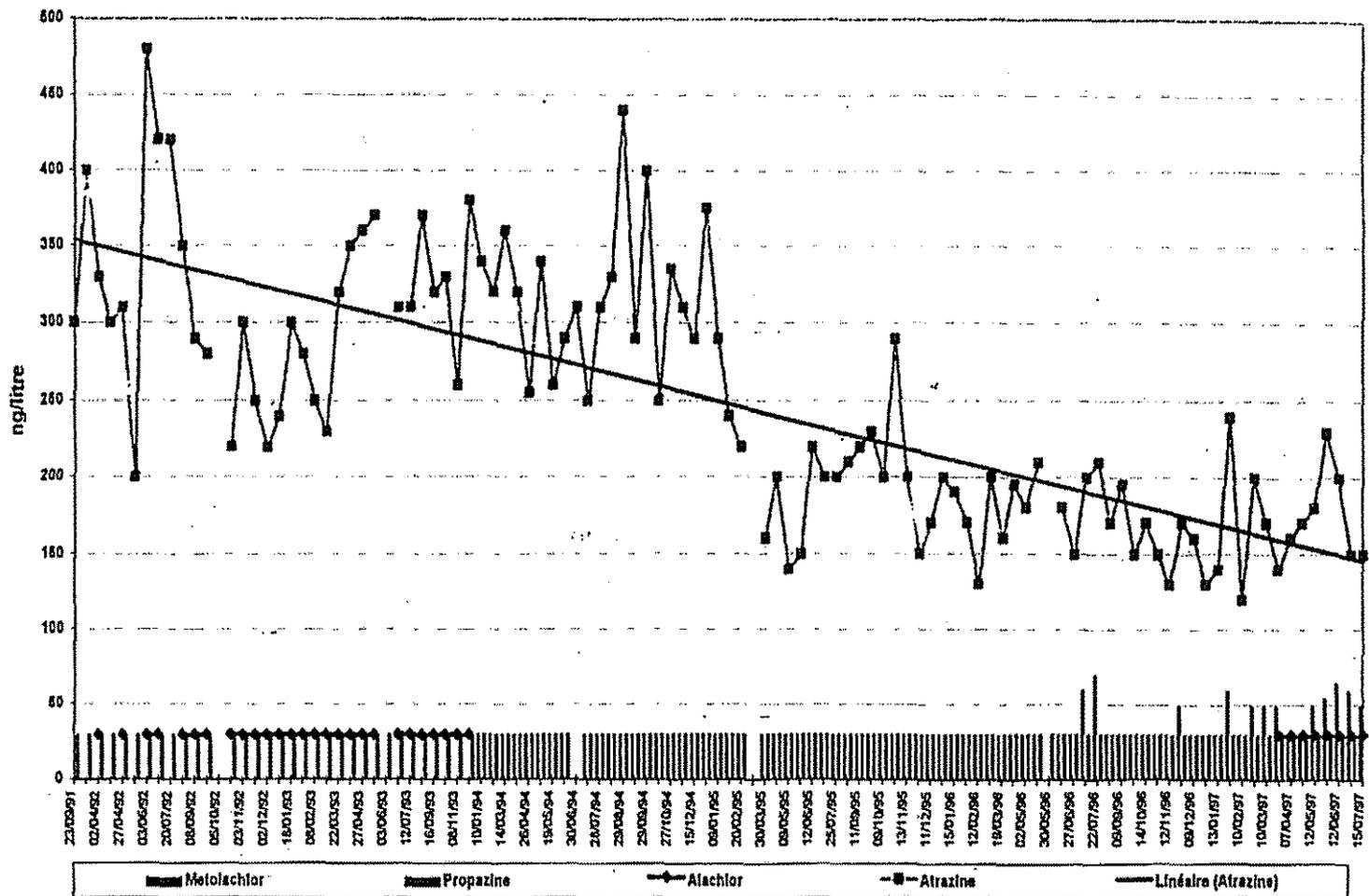


Fig. 19 - Évolution en fonction du temps des concentrations en atrazine, alachlore, métochlor et propazine dans les eaux de la source des Pigeons (groupe des sources du Dragon ; données AGPM, D. Bloc, 1997, comm. pers.).

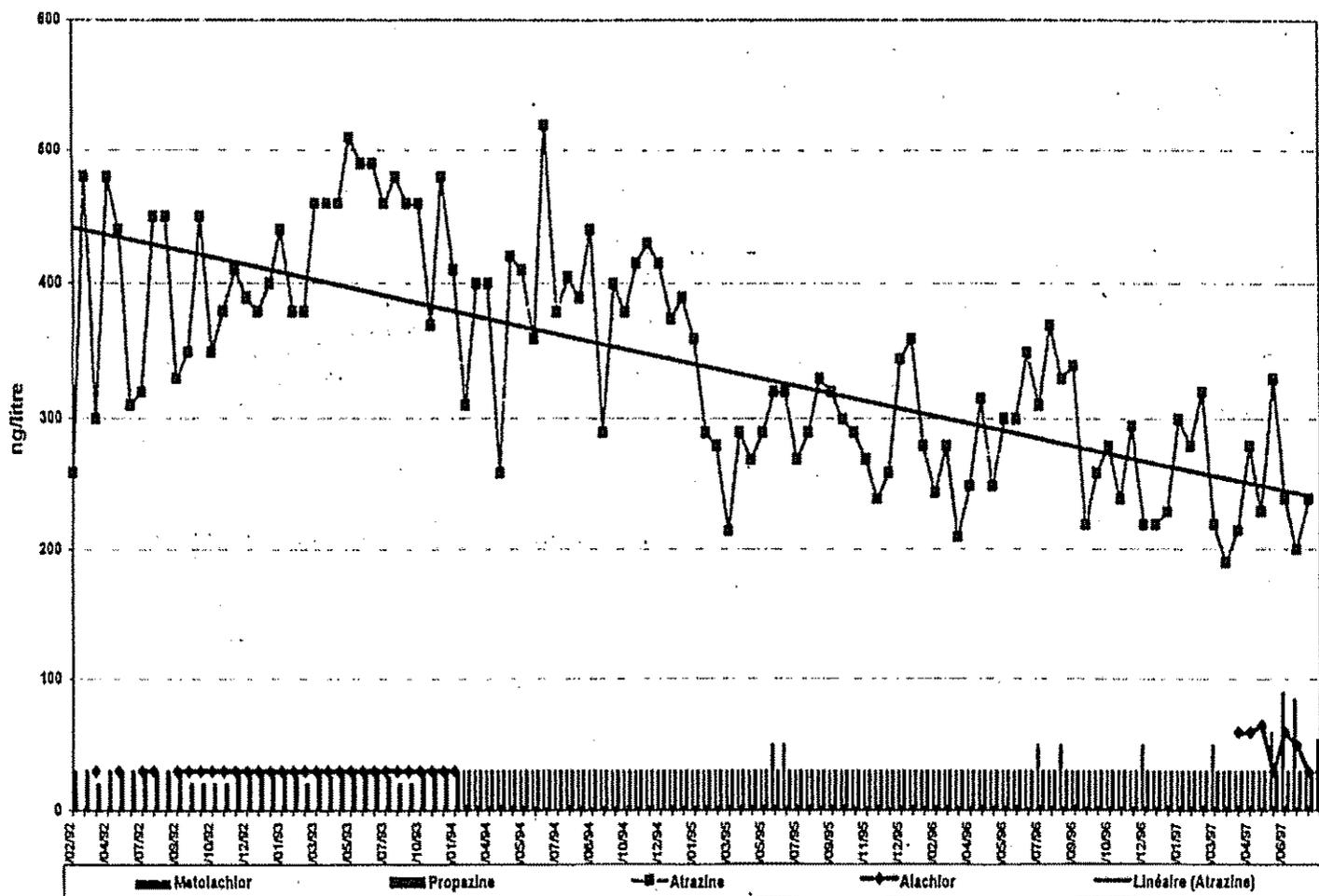


Fig. 20 - Évolution en fonction du temps des concentrations en atrazine, alachlore, métochlor et propazine dans les eaux de la source de Glatignys (groupe des sources du Dragon ; données AGPM, D. Bloc, 1997, comm. pers.).

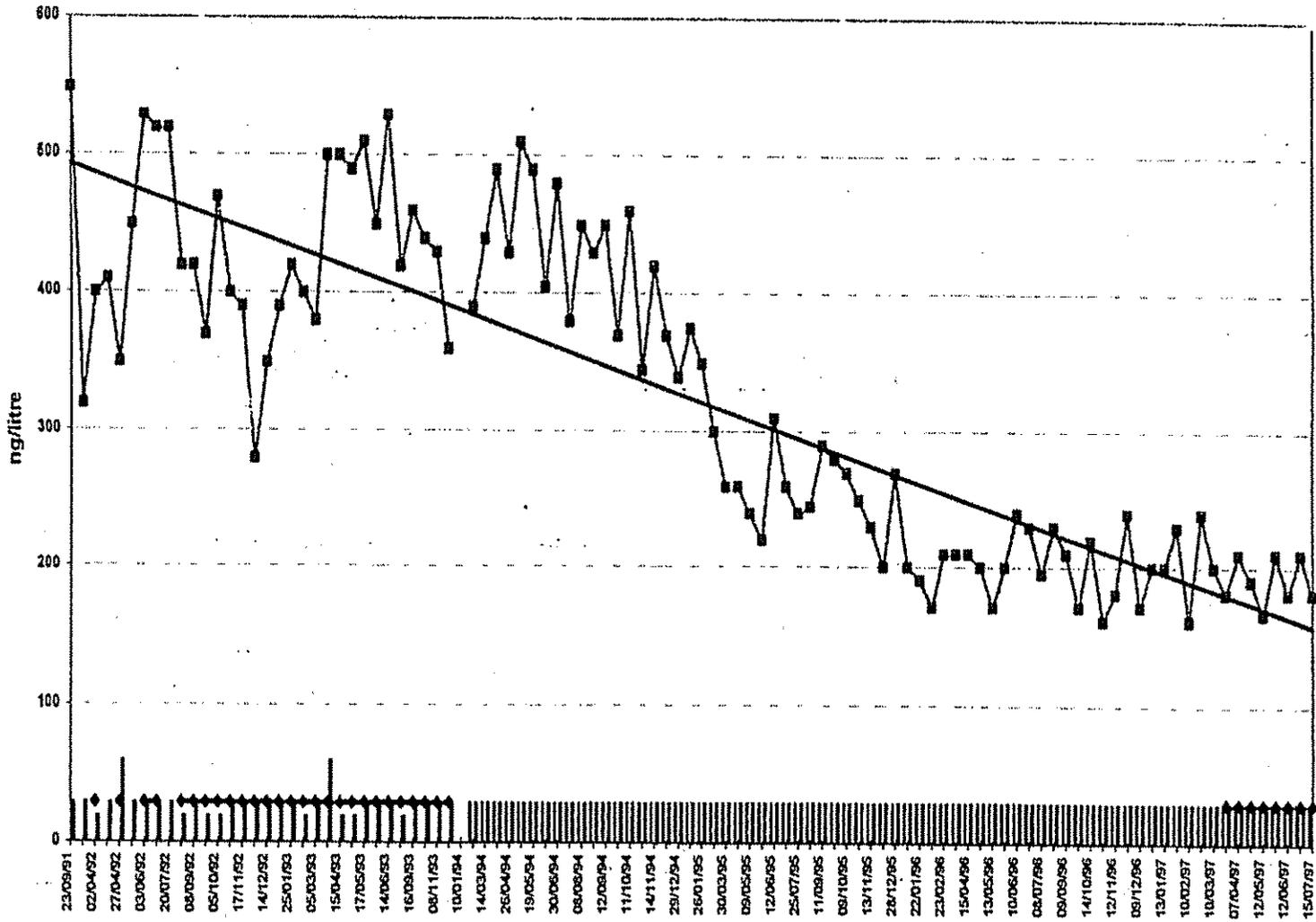


Fig. 21 - Évolution en fonction du temps des concentrations en atrazine, alachlore, métolachlore et propazine dans les eaux de la source des Vieux Moulins (groupe des sources du Dragon ; données AGPM, D. Bloc, 1997, comm. pers.).

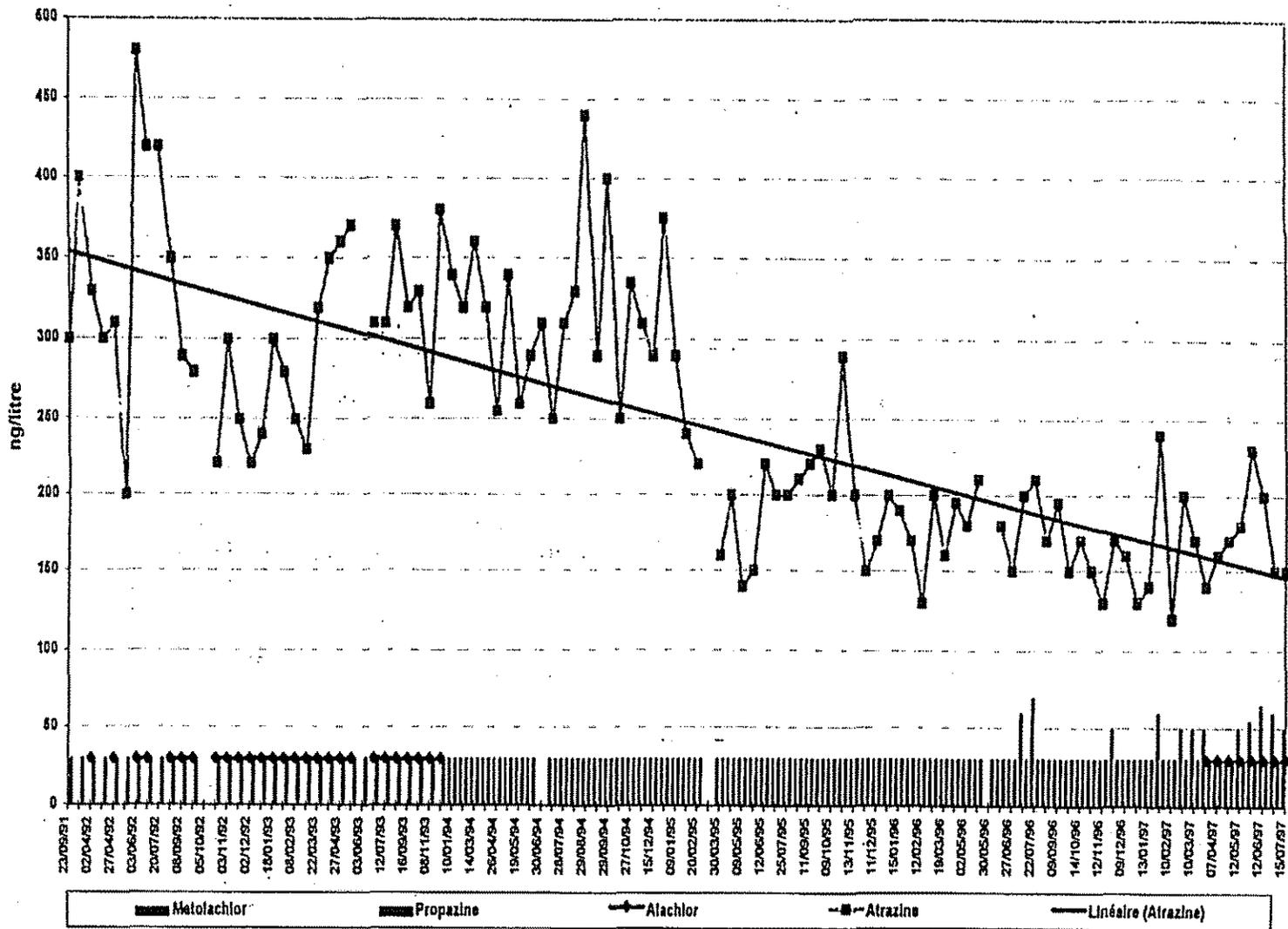


Fig. 22 - Évolution en fonction du temps des concentrations en atrazine, alachlore, métochlor et propazine dans les eaux de la source des Gauthières (groupe des sources du Dragon ; données AGPM, D. Bloc, 1997, comm. pers.).

Le système des Trois Fontaines présente un intérêt régional et national, d'autres systèmes de ce type ayant été décrits dans l'est du Loiret (Lepiller, 1993) et en Normandie (Crampon *et al.*, 1993), mais également international, la craie constituant un domaine aquifère important dans le Sud de l'Angleterre (Johnsons *et al.*, 1998).

Le système des Trois Fontaines se trouve dans une zone à forte vocation agricole orientée vers la polyculture. La surface agricole utile représente environ 80 % de la surface du bassin versant, les bois 12 %, les habitations, les routes et les exploitations pétrolières les 8 derniers pour cent. La culture des céréales et notamment du blé est largement développée puisque les céréales occupent un peu plus de 50 % des surfaces cultivées. Le maïs, le colza, le tournesol et la jachère occupent environ 10 % chacun. Les 10 % restants correspondent à diverses cultures comme les oignons ou la luzerne et incluent les surfaces en prairie (Baran, 1996).

Conséquence directe de l'assolement, l'isoproturon, un herbicide du blé de la famille des urées substituées, est largement utilisé ; les apports d'isoproturon représentent, en masse, 24 % de l'ensemble des produits employés. Vient ensuite la trifluraline (un autre herbicide utilisé aussi bien sur blé que sur colza ou tournesol) avec 6 %, puis différentes molécules dont l'atrazine, herbicide du maïs et désherbant total de la famille des triazines, à hauteur de 5 %.

L'isoproturon et l'atrazine ont fait l'objet d'un suivi plus particulier dans ce travail. Une enquête réalisée auprès des autres utilisateurs potentiels de produits phytosanitaires (SNCF, communes, DDE, ...) a permis de vérifier que, pour la période considérée, ces deux molécules avaient un usage strictement agricole.

Trois grands ensembles pédologiques ont été identifiés. Le premier ensemble qui représente 51 % de la surface du bassin versant correspond à des sols lessivés (ou luvisols) généralement à texture limono-argileuse souvent hydromorphes ; ces sols occupent plutôt la partie aval du système. Le deuxième ensemble (34 % de la surface), localisé surtout dans la partie amont du système, correspond à des luvisols dégradés, présentant une tendance à la battance. Les 15 % restants sont occupés par des sols caillouteux ou des sols alluviaux et/ou colluviaux présents essentiellement dans les thalwegs.

La pluviométrie annuelle dans le secteur a été de 709 et 806 mm pour les années hydrologiques 1992-93 et 1993-94, respectivement. La moyenne annuelle établie sur 16 cycles étant de 749 mm, le cycle 92-93 est donc légèrement déficitaire alors que le cycle 93-94 est un peu excédentaire. Une étude statistique des pluies à l'échelle mensuelle, permettant notamment de définir des temps de retour, a montré que la première partie du suivi (octobre 1992 à décembre 1993) a été effectuée pendant une période pour laquelle les mois sont plutôt des mois secs alors qu'à partir du mois de janvier 1994 et jusqu'en avril 1995, date de la fin du suivi dont les données sont présentées ici, les mois sont généralement humides avec un temps de retour compris entre 1 et 10 ans.

Une mesure de débit est effectuée en continu au niveau des sources des Trois Fontaines grâce à une station de mesure automatique de type CR2M gérée par la DIREN Centre. Deux pluviomètres sont implantés, l'un dans la partie amont du système, l'autre dans la partie aval. Les deux molécules phytosanitaires, l'isoproturon et l'atrazine, ainsi que quelques-uns de leurs produits de dégradation ont été recherchés de manière hebdomadaire pendant près de trois ans.

Les dosages de phytosanitaires ont été effectués au BRGM, en partie dans le laboratoire d'analyses (service de M. Jeannot), la plupart dans le laboratoire de géochimie expérimentale (opératrice : N. Baran, responsable du laboratoire, C. Crouzet). Des analyses réalisées conjointement par les 2 laboratoires ont montré que le recours à ces deux laboratoires dans une même chronique n'entraînait pas de biais systématique.

1.5.2. Les résultats hydrologiques

Le contexte hydrologique a été très variable durant la période d'étude (fig. 23). Alors qu'au cours du cycle hydrologique 92-93 la recharge de la nappe a été très faible, le débit de base des sources ne passant que de 40 à 60 l/s, elle a été beaucoup plus marquée pendant les deux cycles suivants, les débits atteignant 70 voire 90 l/s. Outre cette augmentation des débits maximaux, on assiste également à une augmentation du débit de base interannuel, augmentation qui reflète une modification des conditions climatiques. En effet, alors que les années 1988 à 1992 sont des années de sécheresse (Lasne, 1992), les années suivantes sont plus pluvieuses.

D'autres variations du débit, de courte durée et de faible amplitude, sont également observables sur la chronique des débits moyens journaliers : elles sont associées à des périodes pluvieuses (p. ex. juin 1993) qui peuvent se produire à tout moment du cycle hydrologique, et pas uniquement à des périodes où le sol est saturé. Il s'agit en fait d'une eau circulant rapidement dans des vides de grande dimension et qui correspond à une infiltration immédiate, phénomène déjà observé les années précédentes par Lasne (1992). L'infiltration immédiate qui traduit une réponse rapide du système suite à une impulsion pluviométrique se marque également par des augmentations brutales des concentrations en ions minéraux. Elles témoignent de l'arrivée d'eaux fortement minéralisées enrichies en sels minéraux au niveau du sol sous l'effet de l'évapotranspiration.

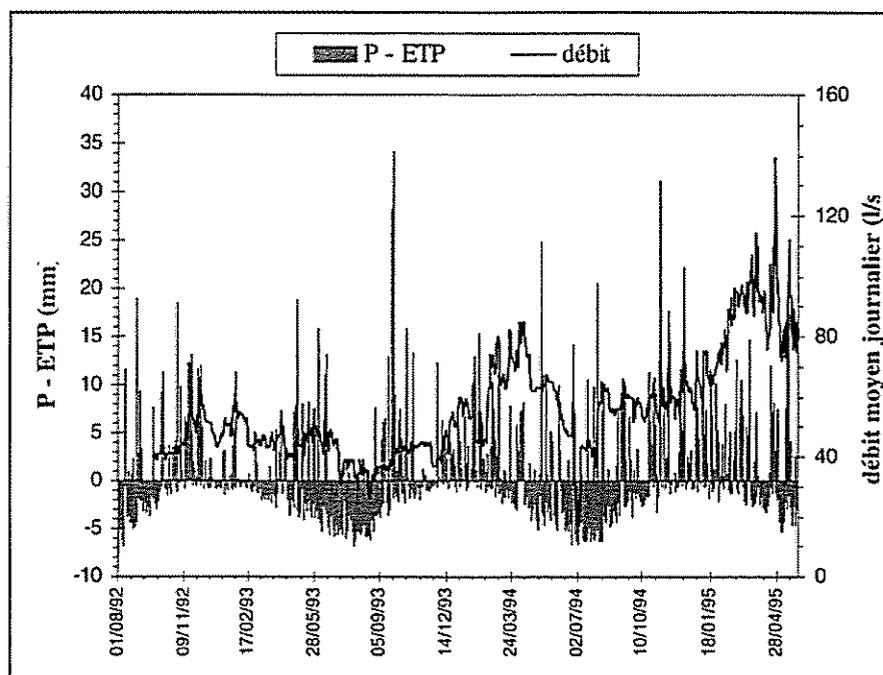


Fig. 23 - Suivi des pluies efficaces (P-ETP) et du débit moyen journalier des sources du système hydrogéologique des Trois Fontaines entre 1992 et 1995.

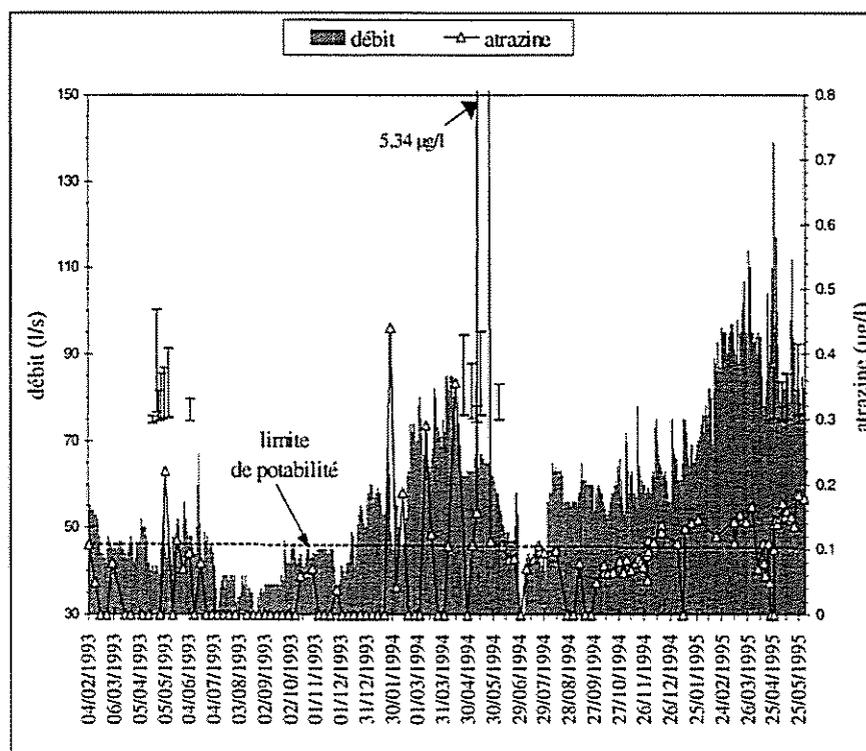


Fig. 24 - Suivi des concentrations en atrazine et du débit moyen journalier des sources du système hydrogéologique des Trois Fontaines entre 1993 et 1995.

1.5.3. Résultats relatifs à l'atrazine et ses produits de dégradation

A l'exutoire du système, l'atrazine a été détectée fréquemment, à des teneurs pouvant atteindre 6 µg/l le 20/5/94 (fig. 24). Certains pics apparaissent corrélés avec les périodes de traitements agricoles (mai) et s'expliquent par l'existence d'épisodes d'infiltration rapide intervenant peu de temps après les apports. Les pics apparaissant en dehors des périodes de traitement montrent que l'atrazine, après un stockage vraisemblablement au niveau du sol, peut être entraînée par des épisodes d'infiltration immédiate se produisant plusieurs mois après les traitements. En dehors des pics, un deuxième signal pouvant être considéré comme un bruit de fond est observable et tend à augmenter de manière significative depuis le mois de décembre 1994, moment à partir duquel la recharge devient plus régulière et plus importante. Il s'agit d'une période où il y a prédominance de l'infiltration lente par rapport au processus d'infiltration immédiate.

L'atrazine constituant ce bruit de fond ne peut pas être rattachée à un épisode spécifique de traitement, l'atrazine ayant probablement été appliquée dans le secteur plusieurs années avant le début de l'étude.

Comme la molécule mère, la dééthylatrazine, produit de dégradation de l'atrazine (Siron *et al.*, 1973 ; Adams et Thurman, 1991), apparaît de manière plus systématique depuis la fin de l'année 1994, avec notamment une augmentation du bruit de fond. Elle est également détectée sous forme de pics liés à des épisodes d'infiltration immédiate.

1.5.4. Conclusion

Le système hydrologique des Trois Fontaines constitue une unité hydrogéologique indépendante des unités voisines et ses exutoires sont bien identifiés ; il est donc possible d'en déterminer les entrées (pluies, traitements agricoles et autres,...) et les sorties (débits, concentrations en produits phytosanitaires...), et d'effectuer des bilans de matière. L'atrazine apparaît comme une molécule persistante pouvant être mobilisée pendant un délai long, et donc susceptible d'atteindre l'exutoire du système lors d'épisodes d'infiltration immédiate intervenant longtemps après les traitements. De plus, l'atrazine est également véhiculée par une eau circulant plus lentement, modalité d'infiltration qui se concrétise par l'apparition d'un bruit de fond. L'impossibilité de dater l'atrazine détectée en bruit de fond constitue une incertitude sur la fonction d'entrée du système et rend impossible le calcul d'un bilan de masse.

La forme des signaux observés au niveau des sources apparaît étroitement liée au contexte hydrologique et plus particulièrement au rapport entre les modalités d'infiltration immédiate et d'infiltration plus lente. Ainsi, l'évolution des concentrations à l'exutoire du système résulte de la combinaison entre les modalités de transit de l'eau elle-même et des propriétés physico-chimiques des matières actives.

1.6. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN HERBICIDES D'ORIGINE URBAINE SUR UNE PERIODE DE 5 ANS

Le site de l'Université de Louvain-la-Neuve (Belgique) fait l'objet d'un suivi de la qualité de certains points d'extraction d'eau souterraine suite à la mise en évidence, fin 1992, d'une contamination significative en atrazine (valeur maximale 2,0 µg/l), simazine (valeur maximale 0,2 µg/l) et diuron (valeur maximale 2,5 µg/l) dans 3 des 4 forages existants à l'époque (Pussemier, 1997 ; Debongnie *et al.*, 1996).

Les alentours de la ville supportent une importante activité agricole, avec utilisation d'atrazine en traitement du maïs, mais les usages non agricoles potentiels sont importants. En effet, l'aquifère sableux tertiaire (niveau piézométrique moyen : 35 m en dessous de la surface du sol) est surmonté d'une surface urbanisée (ville nouvelle) dont l'aménagement s'est accompagné de l'élimination d'une partie importante de la couverture pédologique, remplacée par des surfaces très perméables (graviers dolomitiques) ou aménagées de manière telle qu'elles nécessitent des désherbages chimiques (rues pavées).

A partir de 1993, l'utilisation des herbicides racinaires (atrazine, simazine et diuron) comme désherbants par les services de l'Université en charge de l'entretien du campus a été arrêtée. Certains désherbages sur des surfaces imperméabilisées (asphalte, pavés) continuent d'être effectués par les services communaux avec du diuron, le glyphosate ayant remplacé l'atrazine et la simazine dans les zones urbaines perméables (parkings couverts de gravier, L. Pussemier, comm. pers.). L'Université a par ailleurs mis sur pied un réseau de suivi couvrant une superficie plus grande que celle des terrains lui appartenant, avec en moyenne 5 campagnes annuelles de suivi.

Les résultats analytiques, obtenus par chromatographie gazeuse ou liquide, ne montrent pas de variation saisonnière nette et mettent par contre en évidence le maintien, pendant au moins 4 ans après la suppression des principales sources d'atrazine (désherbages urbains), de concentrations en atrazine de l'ordre du µg/l (fig. 25). Les trois puits qui font l'objet du suivi le plus détaillé sont localisés sur un axe SE (PC2) – NW (PC4), qui correspond à une influence croissante des zones urbanisées. Ceci explique les valeurs plus fortes observées dans PC4 que dans PC2, et le fait que les seules diminutions observées concernent l'atrazine au point PC4. Les spécificités de l'aménagement urbain du site (décapage des limons superficiels, remplacés par des matériaux très perméables) contribuent sûrement à une moindre protection de l'aquifère et donc aux très fortes concentrations observées. L'augmentation progressive des concentrations en simazine au point PC4 pourrait résulter du remplacement partiel de l'atrazine par la simazine à la fin des années 1980, début des années 1990, avant le remplacement complet de ces deux triazines par le glyphosate en 1993, et donc à l'arrivée actuelle d'un signal simazine remontant à une dizaine d'années.

La diminution des concentrations en atrazine au PC4, significative dans les 12 premiers mois après l'arrêt de l'utilisation urbaine de cette molécule, ne s'est pas prolongée et les

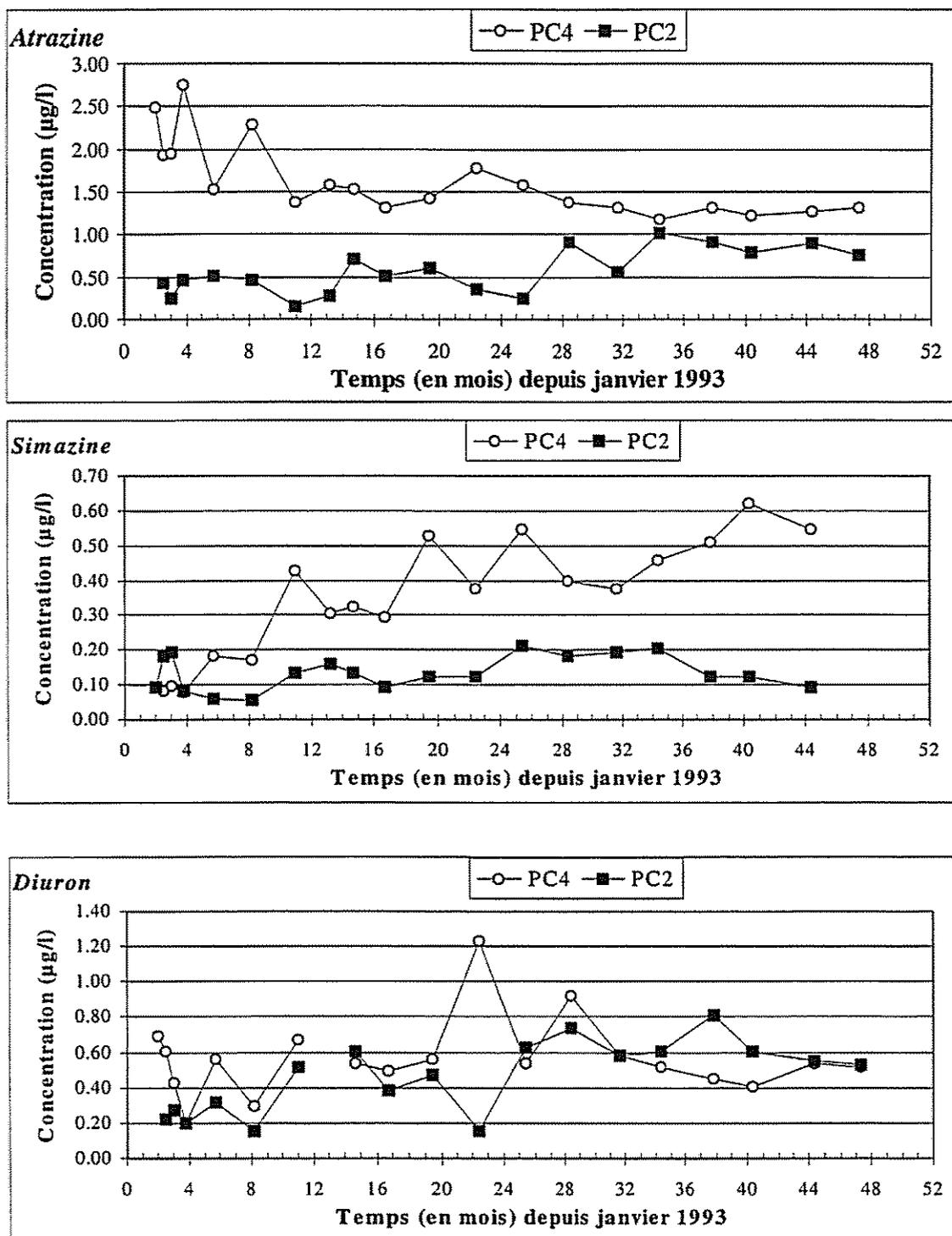


Fig. 25 - Évolution des concentrations en atrazine, simazine et diuron en deux points du réseau de suivi des eaux souterraines de l'Université de Louvain-la-Neuve (adapté de Pussemier, 1997).

valeurs observées restent au niveau du $\mu\text{g/l}$ depuis janvier 1994. Dans l'état actuel des connaissances, les modes de transfert de l'atrazine jusqu'aux eaux souterraines de ce site ne sont pas connus avec précision. Il peut s'agir aussi bien de lessivage au travers de la microporosité des formations superficielles que de transferts préférentiels dans divers types de macroporosité. Le maintien de valeurs élevées plusieurs années après l'arrêt des apports superficiels suggère toutefois la présence d'un stock important d'atrazine qui reste disponible pour le transfert vers les eaux souterraines.

1.7. LES PARCELLES DRAINÉES DE LA FERME EXPÉRIMENTALE DE LA BOUZULE

1.7.1. Description générale du système et des conditions de suivi

Le site expérimental fait partie de la ferme expérimentale de l'ENSAIA ("la Bouzule"), situé à 15 km au nord de Nancy et couvre une surface agricole d'une quinzaine d'hectares. Plusieurs parcelles équipées de systèmes de drainage avec préleveurs automatiques d'échantillons d'eau sont suivies par l'équipe du Professeur M. Schiavon depuis plus de 10 ans. Deux parcelles sont particulièrement suivies en terme de phytosanitaires : une est caractérisée par un horizon de surface limoneux (48 % de limons), l'autre par un sol argileux (51,7 % d'argiles). Les parcelles ont été soumises à la monoculture de maïs avec traitement annuel à l'atrazine de 1968 à 1987. Depuis 1987, ces parcelles ne reçoivent plus d'atrazine, et supportent une rotation triennale (maïs, blé, orge).

1.7.2. Résultats

Des données sur les concentrations en atrazine dans les eaux de drainage sont disponibles pour les années 1972 et 1973. Elles sont complétées par des données plus complètes depuis 1992, avec le suivi supplémentaire de produits de dégradation de l'atrazine, essentiellement la déséthylatrazine et la désisopropylatrazine (Schiavon, 1998).

Les travaux menés sur ce site ont clairement montré l'influence que peuvent avoir, au niveau de l'intensité des épisodes de drainage et des concentrations en phytosanitaires susceptibles d'être mesurées dans ces eaux de drainage, des paramètres tels que les conditions climatiques, le type de sol, et le temps écoulé entre l'application et les premiers épisodes de drainage. Sans sous-estimer l'importance de ces divers paramètres, les données publiées (Schiavon, 1998) ont été incorporées ici de manière simplifiée, en prenant des concentrations moyennes annuelles dans les eaux de drainage.

Pour les deux types de sol, on observe dans les eaux de drainage une diminution très forte des concentrations en atrazine entre les valeurs obtenues en 1972 et 1973 (de l'ordre de 20 $\mu\text{g/l}$, après 4-5 ans de culture intensive et 14-15 ans avant l'arrêt des traitements) et les valeurs enregistrées 5 ans après l'arrêt des traitements (0,2 à 0,5 $\mu\text{g/l}$ en 1992). L'allure générale des courbes correspond à une cinétique de premier ordre, les valeurs observées en 1995 étant très proches des limites de détection (fig. 26). Les profils d'atrazine et de déséthylatrazine ne sont pas significativement différents. Les deux sols se distinguent par un épuisement plus rapide du stock dans le sol limoneux, où la dégradation est plus rapide que dans le sol argileux (Schiavon, 1980).

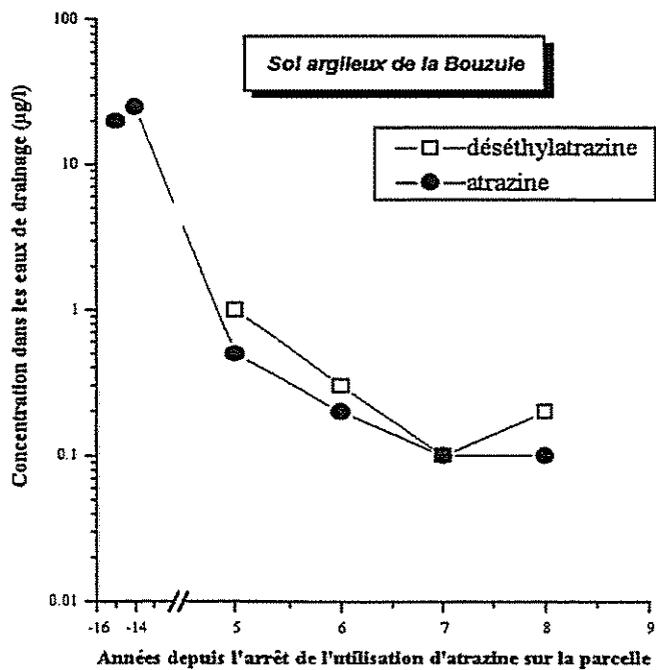
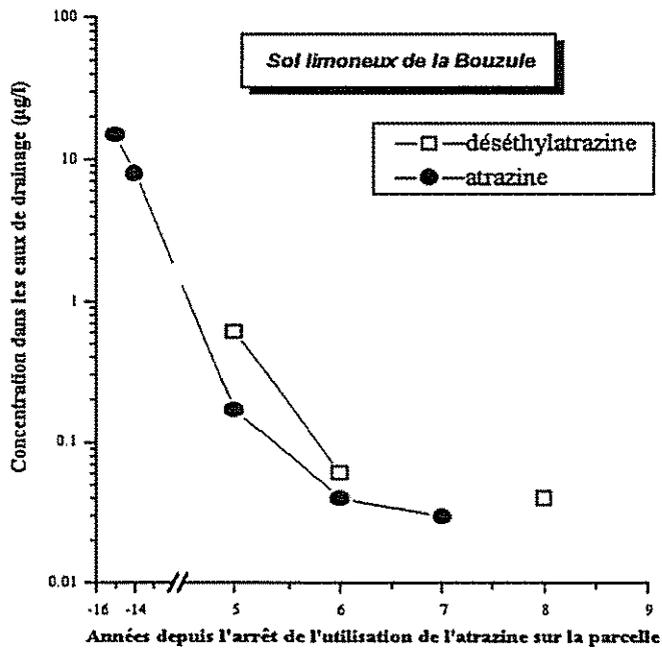


Fig. 26 - Évolution des concentrations en atrazine et déséthylatrazine dans les eaux de drainage de deux parcelles de la Bouzule en fonction du temps écoulé depuis l'arrêt de l'application de l'atrazine sur ces parcelles (adapté de Schiavon, 1998).

En dehors des concentrations observées, il est également intéressant de raisonner en terme de fréquence d'apparition de résidus triaziniques dans les eaux de drainage. Dans le sol argileux, 4 ans après l'arrêt des traitements, 100 % des épisodes de drainage contiennent des concentrations détectables d'atrazine. C'est seulement au bout de la 8^{ème} année après l'arrêt des traitements que l'atrazine n'est plus détectée dans aucun des épisodes de drainage.

1.7.3. Conclusion

L'arrêt des traitements à l'atrazine, après 19 ans de monoculture intensive de maïs et de traitement annuel à l'atrazine, s'accompagne, dans des conditions pédoclimatiques comme celles de la Bouzule (sols argileux ou limoneux, climat plutôt continental) d'une lente diminution des concentrations dans les eaux de drainage. Des durées de l'ordre de 7 ans après l'arrêt des traitements sont nécessaires pour retrouver des concentrations en atrazine et déséthylatrazine inférieures à 0,1 µg/l dans les eaux de drainage. La désisopropylatrazine disparaît plus rapidement, quatre ans après l'arrêt des traitements. Seul le devenir des résidus chlorés est relativement connu ; d'autres produits de dégradation de l'atrazine, tel que l'hydroxyatrazine, plus fortement fixée par le sol que la molécule mère, sont susceptibles d'avoir un comportement différent.

1.8. SUIVI PLURIANNUEL DU LESSIVAGE DE LA TERBUTHYLAZINE EN LYSIMÈTRE APRÈS UNE SEULE APPLICATION

Un suivi de l'entraînement de la terbuthylazine par les eaux d'infiltration pendant 1 160 jours après l'application a été réalisé en lysimètres de 1 m de longueur (64 cm de diamètre) prélevés dans un sol agricole sableux (horizon Ap, 0-28 cm : teneur en sable, 85 %, C organique = 1,03 % ; horizon C, 80-100 cm : teneur en sable, 99 %, C organique = 0,05 %), placés dans des conditions naturelles et supportant une culture de maïs (Dörfler *et al.*, 1994). La figure 27 montre que pour les 3 lysimètres étudiés, la terbuthylazine reste présente dans les eaux de percolation tout au long de l'expérience, sans réelle diminution des flux (exprimés en % de la dose appliquée). Même si le flux de terbuthylazine sortant du lysimètre par les eaux de percolation ne représente que 3,5 % de la dose appliquée, ceci résulte, à la fin de l'expérience, en des concentrations (exprimées en "équivalent terbuthylazine", car certains produits de dégradation - très minoritaires - autres que la déséthylterbuthylazine ont été observés) de l'ordre de 3 µg/l dans les eaux de percolation.

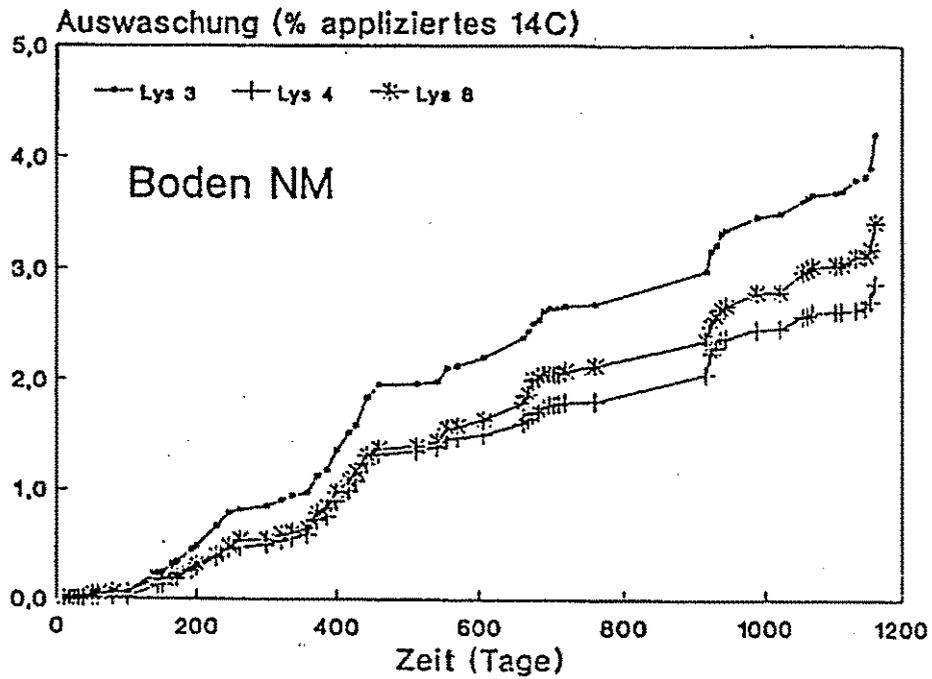


Fig. 27 - Évolution en fonction du temps (jours) du flux de terbuthylazine (exprimé en % de la dose appliquée) dans 3 lysimètres contenant des sols sableux.

2. Dégradation des phytosanitaires à des profondeurs supérieures à la zone racinaire

2.1. RAPPELS GÉNÉRAUX

Toutes les études de dégradation de produits phytosanitaires dans les horizons profonds des sols et les eaux souterraines répertoriées ici ont été réalisées *ex situ*, en conditions de laboratoire ; les échantillons de sol prélevés à différentes profondeurs dans un profil de sol, contaminé ou non par des phytosanitaires, sont traités par des phytosanitaires puis incubés *in vitro* dans différentes conditions de température et d'humidité. Il est possible, comme le suggère Anderson (1995) que ces conditions standardisées ne soient pas adaptées aux études de biodégradation de xénobiotiques dans les sols profonds. La recherche bibliographique n'a toutefois pas permis de trouver des références d'études de biodégradation *in situ* de phytosanitaires présents dans les horizons inférieurs des sols ou dans les eaux souterraines.

Les phytosanitaires sont dégradés via des processus physiques, chimiques et/ou biologiques. Les deux principaux facteurs physiques impliqués dans la dégradation d'un phytosanitaire sont la lumière et la chaleur. La photolyse peut être importante dans le sol de surface, les eaux superficielles et l'atmosphère.

Quatre facteurs principaux contrôlent l'efficacité de la dégradation des phytosanitaires par les populations microbiennes (Fournier *et al.*, 1997) :

- la structure de la molécule ;
- la présence de souches microbiennes potentiellement capables de dégrader le phytosanitaire ;
- la disponibilité de nutriments, en particulier des sources de carbone et d'énergie, pour la croissance des microorganismes ;
- l'existence de facteurs pédologiques et climatiques favorables à une activité microbienne et à une biodisponibilité du phytosanitaire.

Les trois derniers facteurs interviennent quelle que soit la structure de la molécule xénobiotique.

La biodisponibilité d'un phytosanitaire sera fonction de plusieurs facteurs physico-chimiques (teneur en argiles, quantité de matière organique, et capacités d'adsorption/désorption du solide) des solides avec lesquels il est en contact.

La dégradation microbienne d'un phytosanitaire va en plus être influencée par la fréquence d'application du produit phytosanitaire, par le système de culture, et par la présence d'autres phytosanitaires qui peuvent entraîner, dans certains cas, une biodégradation accélérée du produit étudié.

Les microorganismes du sol peuvent dégrader certaines molécules complètement, c'est-à-dire jusqu'au stade de la minéralisation (production d'eau, de gaz carbonique, d'éléments minéraux). La molécule peut aussi être chimiquement transformée en un métabolite qui sera par la suite dégradé par voie biologique.

Pour un profil de sol considéré, la population microbienne décroît avec la profondeur (fig. 28) ; les phytosanitaires qui migrent au-delà de la zone racinaire seront donc difficilement métabolisables, les conditions environnementales y étant peu favorables à l'activité microbienne.

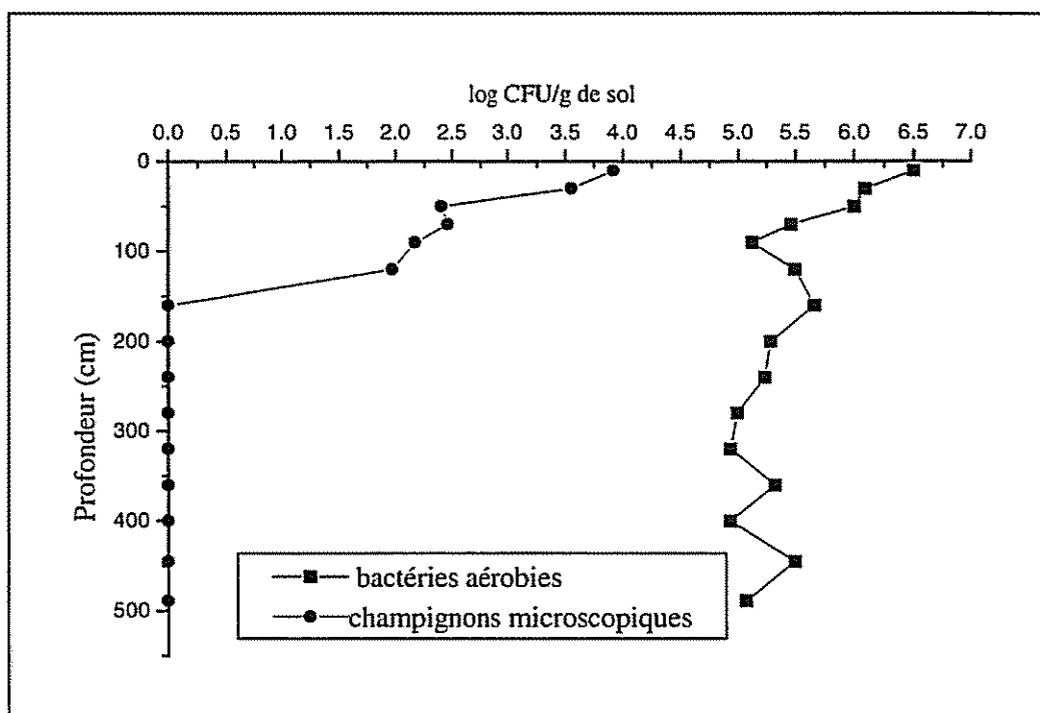


Fig. 28 - Évolution le long d'un profil de 5 m de profondeur de l'abondance (CFU = unité formant colonie) des populations bactériennes et fongiques dans un sol cultivé (Cîteaux, 21).

Le calcul du temps de demi-vie, $T_{1/2}$, défini comme le temps nécessaire pour que la moitié de la concentration du phytosanitaire appliqué au sol soit complètement dégradé jusqu'au stade CO_2 , permet de déterminer la persistance d'un composé xénobiotique. Généralement, les temps de demi-vie dans les horizons profonds des sols et les eaux souterraines sont plus longs que dans un sol de surface.

Sur la base de leur temps de demi-vie dans les sols, les phytosanitaires peuvent être classés en trois groupes (Rao et Davidson, 1980) :

- non-persistant, $T_{1/2} < 20$ jours,
- modérément persistant, $20 < T_{1/2} < 100$ jours,
- persistant, $T_{1/2} > 100$ jours.

Le tableau 2 classe des phytosanitaires selon leur persistance dans les sols, à partir des valeurs de demi-vie déterminées en conditions de laboratoire (Rao et Davidson, 1980).

Non persistant $T_{1/2} < 20$ jours	Modérément persistant $20 < T_{1/2} < 100$ jours		Persistant $T_{1/2} > 100$ jours
2,4-D	Atrazine	Phorate	Trifluarin
2,4,5-T	Simazine	Carbofuran	Bromacil
Dicamba	Terbacil	Carbaryl	Picloram
Dalapon	Linuron	Aldrine	Paraquat
Méthyl parathion	TCA	Dieldrine	DDT
Malathion	Glyphosate	Endrine	Chlordane
Captan	Parathion	Heptachlor	Lindane
	Diazinon	PCP	
	Fonofos		

Tabl. 2 - Classement de phytosanitaires en fonction de leur persistance dans les sols (d'après Rao et Davidson, 1980)

Les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'environnement souterrain agissent directement sur la transformation des xénobiotiques. Les facteurs environnementaux qui vont influencer sur l'activité des microorganismes sont essentiellement la disponibilité en nutriments carbonés et minéraux (azote, phosphore, soufre, calcium...) et en accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates, sulfates...), la température, le potentiel rédox et le pH.

2.2. FACTEURS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU SOUS-SOL INFLUENÇANT LA BIODÉGRADATION

2.2.1. La température

Les oscillations saisonnières des températures des horizons profonds sont amorties et décalées dans le temps (plus froid en été et plus chaud en hiver) par rapport à celles du sol de surface. Pour une variation annuelle de la température de l'air comprise entre 0 et 25 °C, la température mesurée à 5 m de profondeur est comprise entre 7 et 10 °C ; pour des températures de l'air inférieures à 0 °C, les minima de température sont de 8 °C à 1,5 mètre de profondeur et de 10 °C à 5 m de profondeur (Dictor, 1994). En climat tempéré, les températures dans un profil de sol ne sont donc pas inhibitrices pour une activité microbienne.

2.2.2. La texture du sol

Le rapport sable sur argile des solides naturels est corrélé avec la densité de population microbienne et va avoir une influence sur l'activité microbienne, d'une part par les phénomènes d'adsorption des composés organiques (phénomènes qui vont limiter la disponibilité des substrats carbonés pour les microorganismes), d'autre part en déterminant l'agencement spatial des constituants du sol et la taille des pores de l'espace interstitiel. Par ailleurs, un rapport argile/sable élevé va entraîner une

diminution de la perméabilité et donc le transport des solutés et des microorganismes dans la phase liquide du sol. Généralement, les horizons de sol avec un pourcentage élevé en argiles ont une densité microbienne faible et métaboliquement peu active.

2.2.3. L'oxygène

Ce facteur est très important pour la dégradation biologique des phytosanitaires, qui se réalise le plus souvent via un processus microbiologique aérobie.

Dans la zone non saturée et la frange capillaire, la teneur en oxygène varie en fonction des conditions du milieu. D'une manière générale, la fraction de sol en condition anaérobie augmente avec la profondeur et avec la compaction du sol, à cause de la diminution des phénomènes de diffusion des gaz de l'atmosphère vers les couches profondes. Dans la zone saturée, les teneurs en oxygène varient en général moins avec la profondeur.

2.2.4. Le carbone organique

La teneur en carbone organique dissous (COD) de l'eau interstitielle, provenant de la migration des composés organiques de la surface du sol, décroît avec la profondeur. Thurman (1984) explique cette évolution du COD par la formation de complexes avec le fer et l'aluminium, par des phénomènes d'adsorption sur les particules argileuses du sol, et par des mécanismes de dégradation microbienne. Les composés organiques naturels solubles présents dans l'eau souterraine sont généralement des substances humiques récalcitrantes à une utilisation par les microorganismes.

La disponibilité en composés carbonés dissous est un facteur important dans la dégradation des molécules xénobiotiques car certaines ne peuvent être dégradées que par des processus co-métaboliques (Dictor, 1994).

2.3. LA MICROFLORE DU SOUS-SOL

De nombreuses études ont mis en évidence la présence d'une microflore métaboliquement active dans les horizons de sol superficiels, et même profonds, au-delà de 35 m de profondeur. Ainsi, des carottages effectués à des profondeurs de plus de 265 m sur le site de Savannah River Plant (Aiken, Caroline du Sud, Etats-Unis) ont permis de dénombrer de l'ordre de 10^5 à 10^6 micro-organismes par gramme de sol, soit 10 à 100 fois moins que dans un sol de surface (Balkwill, 1988). Dans les horizons de sols superficiels, la microflore est essentiellement procaryote. La décroissance rapide du nombre de microorganismes fongiques avec la profondeur est la résultante d'une baisse de la teneur en matière organique et en eau du sol (Dictor, 1992).

Comme cela est observé dans les sols de surface, le nombre et la diversité des microorganismes dans le sous-sol sont corrélés avec les facteurs physico-chimiques de l'environnement. Ainsi, la densité microbienne dans les horizons contenant un pourcentage élevé en argile est plus faible que celle d'un horizon sableux, à cause de la faible perméabilité des horizons argileux (Balkwill, 1988).

La diminution de la teneur en carbone organique avec la profondeur a entraîné chez les microorganismes vivants dans cet environnement un développement des capacités de survie en conditions d'oligotrophie (Dictor, 1992). Cette adaptation se traduit par une valeur élevée du rapport surface/volume de la cellule élevé, un système enzymatique avec une forte affinité pour le substrat plutôt qu'une forte activité métabolique, et une adaptation génétique avec un nombre élevé de plasmides dans la cellule. Les plasmides étant généralement porteurs de gènes impliqués dans la synthèse d'enzymes de dégradation de composés aromatiques, un nombre important de plasmides reflète une diversité métabolique des microorganismes oligotrophes. De plus, ces organismes possèdent des capacités de stockage de polysaccharides qui vont leur servir d'une part de source de carbone et d'énergie, et d'autre part de système d'adhésion aux particules colloïdales de sol.

La présence de fer III dissous à pH neutre dans certains aquifères, notamment aux Pays-Bas, est révélatrice de conditions anaérobies. Comme ces eaux souterraines ne contiennent des composés xénobiotiques qu'à l'état de traces, l'étude du comportement des microorganismes dans ces environnements réducteurs pourrait permettre à terme de mettre au point un traitement biologique approprié pour la remédiation des sous-sols contaminés par les phytosanitaires et autres composés aromatiques (Van Beelen et Fleuren-Kemila, 1989). Ainsi, dans des aquifères anaérobies, de l'ordre de 10^5 bactéries anaérobies/g de sol sec ont été dénombrées ; celles-ci se développent sur des milieux oligotrophes mais avec une activité métabolique beaucoup plus lente que celle des bactéries aérobies (Van Beelen et Fleuren-Kemila, 1989). Ces microorganismes utilisent des sources alternatives d'accepteurs d'électrons comme le nitrate, le manganèse, le fer III, le sulfate et le CO_2 , qui vont produire moins d'énergie que l'oxydation des composés organiques.

La présence de bactéries anaérobies oligotrophes en nombre important dans les aquifères permet d'envisager la possibilité d'une biodégradation des phytosanitaires présents à de faibles concentrations dans cet environnement, si toutefois on arrive à favoriser les conditions nutritionnelles de ces microorganismes (Van Beelen et Fleuren-Kemila, 1989 ; Fournier *et al.*, 1997).

Le phénomène de dégradation accélérée d'un composé organique, observé dans les sols de surface ayant subi de multiples traitements répétés, se manifeste aussi dans les sols profonds (Helweg, 1992 ; Fournier *et al.*, 1997). Il traduit une adaptation des microorganismes caractérisée par une augmentation de la vitesse de dégradation du polluant par rapport aux vitesses classiquement observées. Les hypothèses avancées concernant l'origine de ce phénomène sont une induction enzymatique, un transfert de gènes ou une mutation dans un gène, ou enfin une augmentation suffisante de la population dégradante pour la détection de la minéralisation du dit composé.

2.4. RAPPELS SUR LES MÉCANISMES DE DÉGRADATION DES PHYTOSANITAIRES

D'après Anderson (1995), quatre facteurs majeurs interviennent dans la dégradation d'un phytosanitaire dans le sol, le sous-sol et la nappe phréatique. Il s'agit de :

- la *structure du phytosanitaire*,
- la *quantité et la répartition spatiale des sites réactifs dans le sol* (niches microbiennes),
- la *disponibilité du phytosanitaire* pour ces sites,
- le *niveau de l'activité métabolique* des microorganismes capables de dégrader le phytosanitaire.

Des paramètres tels que le pH, la teneur en eau, la température, la source d'accepteurs d'électrons, et la concentration en phytosanitaire vont bien sûr interagir avec les facteurs cités ci-dessus.

Dans les sols et les eaux souterraines, la *structure du phytosanitaire* va déterminer s'il va être dégradé via des réactions abiotiques, biotiques ou bien une combinaison des deux. Les phytosanitaires appartenant aux familles des triazines, des acétamides, des carbamates, des organophosphates, des acides phénoxyacétiques, des urées substituées et des alcanes halogénés sont biodégradables dans les sols de surface. Anderson (1995) suppose que si ces phytosanitaires sont biodégradables dans les sols de surface, ils le sont aussi dans les sols profonds ; les études de biodégradabilité de phytosanitaires dans les sols profonds présentées dans les paragraphes suivants ne semblent toutefois pas confirmer ce point de vue.

Parmi les nombreux « *sites réactifs* » susceptibles d'intervenir dans la biodégradation des phytosanitaires, Anderson (Anderson, 1995) cite les cellules microbiennes, les ions dissous, les radicaux libres et les enzymes.

La *disponibilité du phytosanitaire* au niveau de ces « sites réactifs » est généralement fonction de la concentration du composé en solution. De nombreuses études ont mis en évidence une diminution de la vitesse de dégradation du phytosanitaire avec l'adsorption sur les particules minérales et organiques de sol, reflet d'une faible probabilité de contact entre les « sites réactifs » et les molécules phytosanitaires.

Le quatrième facteur est lié au fait que les phytosanitaires peuvent devenir une source de nutriments et d'énergie pour les microorganismes du sol. Dans un sol naturel, il est peu commun qu'une seule souche microbienne soit capable de dégrader le phytosanitaire car celle-ci possède rarement le système enzymatique complet pour la minéralisation de la molécule. La plupart du temps, la dégradation dans le sol est réalisée par une communauté microbienne, association de souches microbiennes qui vont réaliser, chacune à leur tour, une ou plusieurs étapes de la transformation du xénobiotique (Dictor, 1992 ; Fournier *et al.*, 1997).

A ce stade, l'alternative est la suivante :

- soit les micro-organismes sont capables d'utiliser le phytosanitaire comme seule source de carbone et d'énergie : il s'agit d'un *processus métabolique* ;
- soit ils s'avèrent être incapables d'utiliser le composé organique comme source d'énergie. Dans ce cas, une source de carbone et d'énergie additionnelle est nécessaire pour la croissance microbienne : on parle alors de *processus co-métabolique*.

Ces deux processus peuvent concerner un même phytosanitaire, qui peut être dégradé par un processus métabolique dans un sol de surface, et par un processus co-métabolique dans les horizons profonds. Si, via le premier processus, la minéralisation complète du phytosanitaire est réalisée et le risque de pollution éliminé, la dégradation du produit par co-métabolisme est incomplète la plupart du temps, et génère des métabolites qui peuvent s'avérer plus toxiques que la molécule initiale.

A la suite d'applications répétées de phytosanitaire dans un sol, la biodégradation de la molécule peut être accélérée, conséquence d'une adaptation des microorganismes au composé présent dans le sol (Fournier *et al.*, 1997).

La dégradation de l'atrazine dans les sols est due à une combinaison de processus chimiques et biologiques. Généralement, la biodégradation de l'atrazine est un processus co-métabolique, c'est-à-dire que le micro-organisme nécessite une source de carbone additionnelle pour sa croissance, seule la chaîne alkyl de la molécule étant utilisée par les microorganismes comme source de carbone et d'énergie. Récemment, une souche bactérienne capable d'une coupure du cycle de la molécule et d'une minéralisation partielle du composé a été isolée d'un sol agricole possédant un historique d'applications répétées d'atrazine (Radosevich *et al.*, 1995). La première étape de la dégradation biologique est une désalkylation avec l'élimination du groupement -éthyl (donnant naissance à la déséthylatrazine, DEA) ou -isopropyl de la chaîne latérale (formation de désisopropylatrazine, DIA). Certaines espèces bactériennes comme *Pseudomonas* possèdent la capacité de déalkylation et de déshalogénéation de la molécule. L'atrazine peut également être hydrolysée par voie chimique pour former de l'hydroxyatrazine (HyA). La prédominance couramment observée de la DEA par rapport à la HyA met en évidence une dégradation essentiellement biologique dans le sous-sol (les difficultés d'extraction et d'analyse de la HyA peuvent toutefois engendrer une sous-estimation des concentrations auxquelles elle peut être présente). L'analyse des produits de dégradation montre que l'élimination de la chaîne latérale -éthyle (DEA) est favorisée par rapport à la désalkylation de la chaîne -isopropyl (DIA). Les produits de dégradation chlorés que sont la DEA et la DIA se révèlent relativement résistants à la dégradation microbienne, ce qui va entraîner leur transport et leur persistance dans les eaux souterraines (Kruger *et al.*, 1993 ; Rodriguez et Harkin, 1997).

La voie métabolique de dégradation dans les sols de l'aldicarbe, insecticide du groupe des carbamates, est la suivante ; l'aldicarbe est rapidement oxydé en aldicarbe sulfoxyde qui, à son tour, est oxydé en aldicarbe sulfone avec une vitesse de réaction plus lente.

Ces trois composés sont eux-mêmes hydrolysés pour former des oxymes qui seront par la suite dégradés en nitriles, alcools, aldéhydes, acides et parfois en gaz carbonique (Ou *et al.*, 1988). L'aldicarbe et ses deux produits d'oxydation sont toxiques et conservent leur activité nématocide ; par contre, les produits résultant de l'hydrolyse sont beaucoup moins toxiques et ont une activité nématocide diminuée (Ou *et al.*, 1988).

Les herbicides chloroacétamide comme l'alachlore sont dégradés, par des microorganismes isolés du sol, en métabolites comme le 2-chloro-2',6'-diethylaniline et le 1-(chloroacetyl)-2,3-dihydro-7-ethylindole, qui eux ne sont pas minéralisés par la suite (Novick *et al.*, 1986 ; Pothuluri *et al.*, 1990).

Dans la biodégradation d'un phytosanitaire, la concentration à laquelle il est présent intervient également : on observe souvent une concentration minimale en dessous de laquelle aucune dégradation n'est possible (Alexander, 1985). Dans les horizons profonds des sols et les eaux souterraines, les concentrations en phytosanitaires sont inférieures au $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ou au $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Anderson, 1995). De si faibles concentrations ne représentent qu'une source potentielle d'énergie et de nutriments très limitée pour les microorganismes, et ne permettront pas de maintenir une activité métabolique microbienne efficace (Fournier *et al.*, 1997). La biodégradation de l'atrazine dans les eaux phréatiques de la nappe d'Alsace est limitée aux échantillons d'eau prélevés dans la couche supérieure de la nappe phréatique (3-4 m). Une forte concentration d'atrazine apparaît nécessaire pour induire un processus de catabolisme : la dégradation de l'atrazine n'a pas lieu pour des concentrations égales ou inférieures à 200 $\mu\text{g/l}$, elle est faible à 2 000 $\mu\text{g/l}$, mais efficace avec des concentrations au-dessus de 10 000 $\mu\text{g/l}$ (Mirgain *et al.*, 1995).

2.5. INFLUENCE DE LA PROFONDEUR SUR LA BIODÉGRADATION EN CONDITIONS AÉROBIES

D'une manière générale (tabl. 3), la dégradation d'un phytosanitaire est plus lente dans les horizons profonds d'un sol, avec des temps de demi-vie de 5 à 20 fois plus longs que dans un sol de surface (Helweg, 1992).

2.5.1. Les s-triazines

Dans les horizons profonds de deux profils de sol, l'un limono-argileux et l'autre sableux, les temps de demi-vie sont respectivement de 1,4 et 5,2 années, valeurs beaucoup plus élevées que celles déterminées dans le sol de surface, de l'ordre de 120 à 271 jours (Rodriguez et Harkin, 1997). Les études en conditions *in situ* de Lavy *et al.* (1973) corroborent les observations décrites par les auteurs précédents. Après 5 mois d'incubation en condition au champ d'échantillons de sol provenant d'un profil de 1,2 m de profondeur et traités avec 2 mg.kg^{-1} d'atrazine, plus de 80 % du xénobiotique est dégradé dans le sol de surface et seulement 15 % dans l'horizon compris entre 2 et 2,2 m. Dans cet horizon, après 41 mois d'incubation, seulement 20 % de l'atrazine est dégradée. Cette persistance du produit dans le sous-sol est due à des températures plus

basses, à une diminution de la teneur en carbone organique et à une faible densité microbienne (Lavy *et al.*, 1973).

L'atrazine ainsi que ces deux métabolites majeurs DEA, DIA, étant parfois détectés dans les eaux souterraines, Kruger *et al.* (1993) ont étudié la dégradation de ces trois molécules marquées au carbone 14 dans trois horizons d'un profil de sol de 1,2 m de profondeur. En accord avec les études précédentes, une augmentation de la persistance de l'atrazine avec la profondeur est mise en évidence. Dans l'horizon 90-120 cm, la DIA est dégradée plus rapidement que l'atrazine, que ce soit en conditions non saturées ou saturées ; toutefois, lorsque cet horizon est saturé en eau, la persistance des deux composés diminue par rapport aux conditions non saturées. Ceci serait dû à une diminution des phénomènes de sorption qui entraînerait une meilleure disponibilité des produits pour une attaque d'origine microbienne ou chimique (Kruger *et al.*, 1993).

Des travaux menés sur des matériaux d'aquifère de la nappe d'Alsace montrent que la population microbienne est approximativement 10 000 fois moins importante que dans le sol de surface (IFARE, 1998). L'activité et la croissance microbienne sont extrêmement limitées du fait de paramètres non favorables : température de l'eau en dessous de 10°C, faible oxygénation et quantité réduite de carbone organique dissous (< 1 mg de carbone/l).

2.5.2. Les triazinones

La métribuzine, dont le temps de demi-vie est compris entre 20 et 50 jours dans les sols de surface, est considérée comme un herbicide modérément persistant. La vitesse de dégradation de la métribuzine appliquée à une concentration de 1 mg.kg⁻¹ de sol dans l'horizon 125-150 cm d'un sol limono-argileux est 10 fois plus faible que dans l'horizon de surface issu du même profil de sol (Moorman et Harper, 1989). Ce résultat est à relier avec la diminution en profondeur du nombre de microorganismes aérobies. En effet, la densité microbienne décroît de 10⁸ à 10⁶ UFC.g⁻¹ sol. La métribuzine n'est pas complètement minéralisée car des métabolites comme la désaminométribuzine (DA), la dicetométribuzine (DK) et la désaminodicetométribuzine (DADK) sont détectés après 91 jours d'incubation. Des dénombrements de microorganismes sur milieux de cultures spécifiques n'ont pas mis en évidence de micro-organismes capables de minéraliser la métribuzine dans l'horizon de surface ni à 125-150 cm de profondeur. Ceci démontre que le mécanisme de dégradation de la métribuzine est un processus essentiellement co-métabolique (Moorman et Harper, 1989). La faible dégradation de la métribuzine dans le sous-sol (125-150 cm) est vraisemblablement due à une réduction de l'activité métabolique des microorganismes qui permet la présence de cet herbicide dans les nappes phréatiques.

2.5.3. Les carbamates

Des échantillons de sol prélevés dans un profil de sol d'une profondeur de 8 m (Monchengladbach, Allemagne) ont été traités avec du carbofuran marqué au carbone 14 au niveau du groupement carbonyle, puis incubés en conditions standard de

laboratoire (Anderson, 1995). Après 20 semaines d'incubation, 20 à 60 % du carbofuran est minéralisé et cette transformation est essentiellement d'origine microbienne car moins de 8 % de la molécule est hydrolysée par voie chimique après 12 semaines d'incubation. Dans les horizons profonds, la minéralisation de la molécule n'est visible qu'après une phase de latence de 2 à 5 semaines due à une densité microbienne plus faible et à la nécessaire adaptation de la microflore indigène à la dégradation de la molécule (Anderson, 1995). Une corrélation est observée entre les constantes d'adsorption de Freundlich déterminées dans les différents horizons de sol étudiés et le taux de dégradation du carbofuran.

L'aldicarbe et ses produits d'oxydation sont faiblement adsorbés dans les sols, ce qui entraîne un mouvement rapide dans les sols avec un risque important de détection de ces composés dans les eaux souterraines (Smelt *et al.*, 1978 a et b). Des résidus d'aldicarbe ont été détectés à une concentration de 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans les sous-sols sableux de Long Island (Etats-Unis) ainsi que dans les eaux souterraines (Pays-Bas) alimentées au travers d'horizons sableux (Smelt *et al.*, 1983). L'aldicarbe appliqué à une concentration de 4 mg.kg^{-1} de matières sèches de l'horizon 2,7-3,0 m d'un profil de sol situé à Davenport (Etats-Unis), est dégradé plus lentement que dans l'horizon de surface traité dans les mêmes conditions opératoires (Ou *et al.*, 1988). Le temps de demi-vie des résidus de carbamates totaux (aldicarbe, aldicarbe sulfoxide, aldicarbe sulfone) est de 128 jours dans l'horizon profond et de 63 jours dans l'horizon de surface (fig. 29).

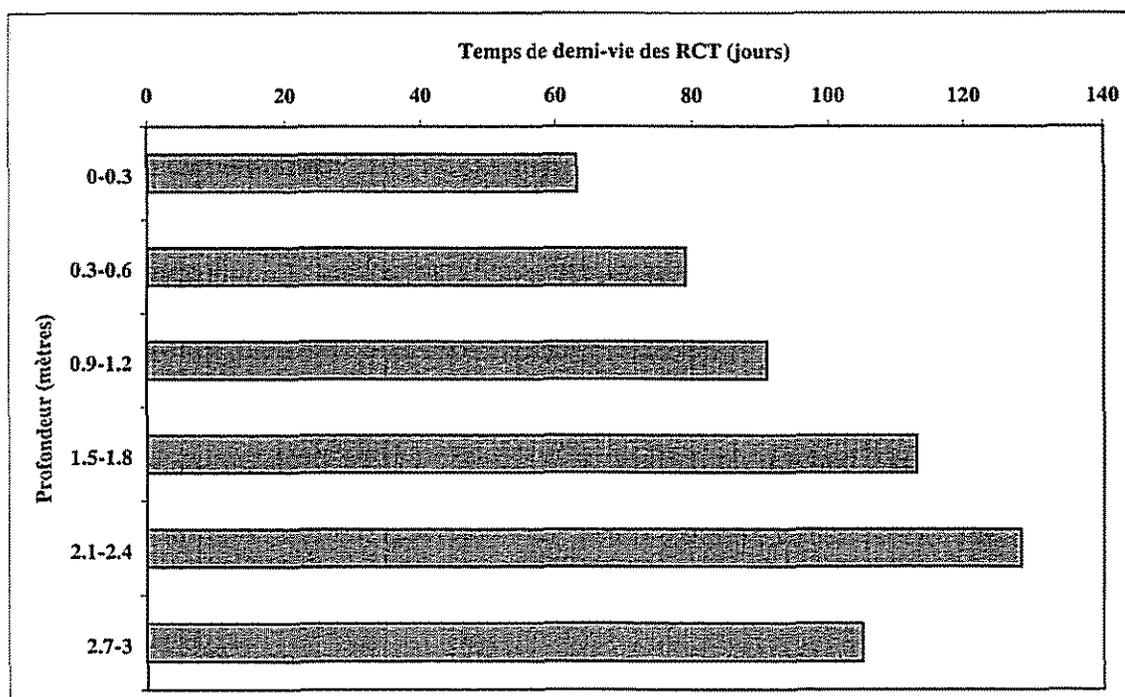


Fig. 29 - Temps de demi-vie des Résidus de Carbamates Totaux (RCT) dans un sol de Floride en conditions aérobies (d'après Ou *et al.*, 1988).

Non seulement la dégradation de l'aldicarbe dans les horizons du sous-sol est plus lente, mais de plus les voies métaboliques sont différentes de celles mises en évidence dans un

sol de surface. Dans le sol de surface, l'oxydation de l'aldicarbe est la voie métabolique dominante, avec 65 % d'aldicarbe sulfoxide formé, tandis que l'hydrolyse de l'aldicarbe est le processus prédominant dans les horizons profonds (1,5-3,0 m) avec seulement 23 % d'aldicarbe oxydé (Ou *et al.*, 1988). Ceci est le résultat d'une diminution d'un facteur de 10 de la teneur en carbone organique, et de ce fait de l'activité microbienne, dans les horizons de sols profonds.

Jones *et al.* (1986) ont étudié le comportement de l'aldicarbe et de ses produits d'oxydation dans la zone non saturée de sols de sept Etats américains. Les demi-vies estimées de l'aldicarbe et l'aldoxycarbe varient entre 0,2 et 2,1 mois, et sont fonction de la teneur en carbone organique et en argile du sol. La persistance des résidus de carbamates dans les eaux souterraines est associée à de faibles pH (4,5 – 6,5) et alcalinité (< 10 mg/l) du milieu (Harkin *et al.*, 1986). La dégradation de l'aldicarbe dans le sous-sol est également fonction de la texture du sol lui-même. Ainsi, dans un échantillon prélevé dans un horizon de sol limoneux à une profondeur de 0,7-0,9 m, la demi-vie de l'aldicarbe sulphone est de 46 jours, tandis que dans un sol prélevé dans un horizon sableux à 0,9-1,1 mètre, aucune dégradation n'est observée après 294 jours d'incubation (Smelt *et al.*, 1978a). Ce phénomène est aussi observé dans le cas de la dégradation de l'aldicarbe sulfoxide (Smelt *et al.*, 1978b). La conversion de l'aldicarbe sulfoxide en aldicarbe sulphone est plus rapide dans un sol limoneux ou argileux que dans un horizon sableux. Dans l'horizon sableux situé à une profondeur de 0,9-1,1 m la disparition de l'aldicarbe sulfoxide est de 15 % en 111 jours d'incubation, tandis que dans l'horizon limoneux à 0,7-0,9 m de profondeur d'un autre profil de sol, 50 % de l'aldicarbe sulfoxide est dégradé en 53 jours (Smelt *et al.*, 1978b).

2.5.4. Les acides phénoxyacétiques

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) est un herbicide qui peut être complètement minéralisé par les microorganismes colonisant la zone cultivée du sol. Ceux-ci l'utilisent comme source de carbone et d'énergie. Lavy *et al.* (1973) ont étudié la dégradation du 2,4-D à 3 profondeurs (0 à 1,2 m) en conditions au champ (température et humidité du champ) durant 41 mois. Ils ont observé une dégradation rapide du phytosanitaire dans les 3 horizons de sol, car plus de 80 % du produit appliqué a été minéralisé après 5 mois d'incubation. Par contre, des études de dégradation de ce composé appliqué à des concentrations comprises entre 0,033 et 3,3 mg/kg dans des sols prélevés en dessous de la zone cultivée (0 à 50 cm) mettent en évidence une vitesse de dégradation beaucoup plus lente que celle observée dans un sol de surface (Dictor, 1992). Dans l'horizon compris entre 2 et 2,2 m, la très faible minéralisation de la molécule de 2,4-D (que ce soit celle de la chaîne latérale -éthyle ou bien du cycle aromatique) traduit le manque de microorganismes dégradants capables d'utiliser une partie du carbone de l'herbicide comme source de carbone et d'énergie. En effet, la vitesse constante de minéralisation traduit l'absence d'adaptation de la microflore présente dans cet horizon (Dictor, 1992).

2.5.5. Les acétamides

La dégradation dans le sol de l'alachlore et du propachlore, deux herbicides de pré-émergence, est principalement d'origine biologique. Dans des sols de surface limoneux traités avec 10 mg/kg d'alachlore, seulement 4 % du carbone du cycle aromatique est minéralisé après 30 jours d'incubation (Novick *et al.*, 1986). Si l'alachlore est un produit peu mobile dans le sol, un de ses métabolites polaires, le déméthoxyméthylalachlore, est plus mobile et peut atteindre la nappe phréatique. A l'opposé de l'étude de Novick *et al.* (1986), Pothuluri *et al.* (1990) ont mis en évidence une dégradation significative de l'alachlore dans un sol de surface, avec un temps de demi-vie de 23 jours ; la dégradation est par contre beaucoup plus lente en présence de solides issus de la zone non saturée du sol ou de l'aquifère, avec des temps de demi-vie respectifs de 116 et 320 jours (tabl. 3). Les microorganismes présents en quantité non négligeable dans les zones non saturée et saturée du profil semblent être incapables de dégrader l'alachlore. Deux hypothèses sont avancées : soit ils ne possèdent pas les systèmes enzymatiques nécessaires à l'attaque de la molécule, soit ils sont soumis à une limitation nutritionnelle. L'addition d'une source de carbone telle qu'un mélange de glucose et d'hydrolysate de caséine entraîne une dégradation accélérée de l'herbicide dans les horizons de surface et de la zone non saturée, mais pas pour l'horizon provenant de l'aquifère (Pothuluri *et al.*, 1990). Dans ce dernier cas, les microorganismes présents ne possèdent pas les capacités de dégradation de l'alachlore, que ce soit via un processus métabolique ou co-métabolique. Contrairement à l'alachlore, le propalachlore est minéralisé à plus de 60 % en 30 jours dans le même sol, mais il n'est pas dégradé dans les aquifères étudiés (Novick *et al.*, 1986).

2.6. INFLUENCE DE LA PROFONDEUR SUR LA BIODÉGRADATION EN CONDITIONS ANAÉROBIES

Les voies de transformation des composés xénobiotiques dans l'environnement vont dépendre en partie des conditions rédox du milieu (tabl. 3). Lorsque les polluants migrent jusqu'à des environnements avec de faibles concentrations en oxygène (nappes captives, nappes libres profondes...), le métabolisme de ces molécules, généralement aérobie, va changer radicalement à cause des conditions d'oxydo-réduction peu favorables aux micro-organismes aérobies (Vink et van der Zee, 1997).

2.6.1. Les s-triazines

Des études portant sur la dégradation de l'atrazine en conditions dénitrifiantes sont menées par plusieurs laboratoires. Delaune *et al.* (1997) ont étudié la dégradation de l'atrazine dans un sol aérobie (potentiel rédox de +350 mV) et dans un sol anaérobie (potentiel de -164 mV). Dans le sol aérobie, l'atrazine est complètement minéralisée en 14 jours avec une vitesse de dégradation de $5,2 \mu\text{g.g}^{-1} \text{sol.j}^{-1}$. En conditions anaérobies, la dégradation se révèle beaucoup plus lente, $0,81 \mu\text{g.g}^{-1} \text{sol.j}^{-1}$, et une partie du composé est toujours détectable après 99 jours d'incubation.

Afin de simuler au mieux les conditions *in situ*, des expériences de dégradation de la simazine ont été réalisées en utilisant des colonnes de sol non perturbé (Vink et van der Zee, 1997). Selon que les sols sont aérobies ou anaérobies, la vitesse de dégradation de la simazine est respectivement de 0,046 et 0,019 jour⁻¹. Dans les sédiments anaérobies prélevés dans le lac de Markermeer à 4 m de profondeur, 30 % de la simazine présente à une concentration de 10 mg.kg⁻¹ de matière sèche persiste après 200 jours d'incubation (Vink et van der Zee, 1997).

A cause de leur relativement forte solubilité et mobilité, l'atrazine et la simazine peuvent migrer vers les horizons profonds où peuvent exister des conditions réductrices. Les études précédentes, qui ont mis en évidence un ralentissement de la dégradation de triazines en anaérobiose, suggèrent une forte persistance de ces molécules dans les eaux souterraines peu oxygénées. Radosevich *et al.* (1995) ont toutefois isolé une bactérie capable de dégrader l'atrazine en conditions anaérobies. Cette souche possède les systèmes enzymatiques permettant la rupture du cycle de la molécule mais aussi la déalkylation, la déchloration et la désamination de l'atrazine. Bien qu'il s'agisse d'études en laboratoire, cette découverte offre des perspectives de remédiation, avec injection dans la nappe souterraine d'une population microbienne qui pourrait minéraliser l'atrazine présente dans ce milieu.

2.6.2. Les carbamates

Dans les sédiments anaérobies du lac de Markermeer (Pays-Bas) prélevés à 4 m de profondeur, plus de 95 % de l'aldicarbe (10 mg.kg⁻¹ matières sèches) disparaît en moins de 5 jours, sans détection des métabolites aldicarbe sulfoxide et aldicarbe sulfone (Vink et van der Zee, 1997). Via la phase réductrice, l'aldicarbe est transformé en 2-méthyl-2-méthylthiopropionaldéhyde et en 2-méthyl-2-méthylthiopropionitrile. La dégradation rapide de l'aldicarbe en conditions anaérobies serait due à l'effet catalytique du fer II présent en grande quantité dans ces environnements réducteurs (Vink et van der Zee, 1997).

En conditions anaérobies, l'hydrolyse de l'aldicarbe est le principal processus de dégradation dans l'horizon 2,7-3,0 m d'un profil de sol de Floride (Ou *et al.*, 1985 ; Ou *et al.*, 1988). Des études de dégradation d'aldicarbe sulfoxide dans des prélèvements d'eaux souterraines anaérobies provenant d'une usine de traitement de Murphee (Gainesville, Floride, Etats-Unis) ont mis en évidence une réduction de ce composé en aldicarbe en présence d'une source carbonée comme le glucose (Miles et Delfino, 1985). L'addition de glucose augmenterait la densité de la population microbienne indigène, augmentant ainsi l'activité réductrice.

2.6.3. Les acides phénoxyacétiques

Le ralentissement de la dégradation, voire la persistance du phytosanitaire en conditions anaérobies, a été mise en évidence dans le cas de l'alachlore. Pour des sols naturellement aérobies mais placés dans des conditions réductrices, le temps de demi-

vie de l'alachlore augmente entre le sol de surface, le sol provenant de la zone non saturée et le sol issu de la zone saturée (Pothuluri *et al.*, 1990). Vu le protocole utilisé, il est envisageable que les microorganismes colonisant ces horizons ne soient pas adaptés aux conditions réductrices appliquées ; cette persistance observée en laboratoire ne peut donc être transposée aux conditions naturelles. Etant donné que la dégradation aérobie de l'alachlore est un processus co-métabolique, l'addition d'une source carbonée aux sols traités en conditions anaérobies n'entraîne pas une stimulation de la minéralisation de la molécule (Pothuluri *et al.*, 1990).

Les études de dégradation du mecoprop et du MCPA dans des colonnes de sol non perturbé incubées en conditions anaérobies pendant une semaine avant le traitement mettent en évidence une influence de la concentration en oxygène sur la transformation de ces deux composés (Vink et van der Zee, 1997). Dans les sédiments anaérobies prélevés dans le lac de Markermeer (Pays-Bas), le mecoprop comme le MCPA, appliqués à une concentration de 10 mg.kg⁻¹ matières sèches, persistent dans le milieu après 200 jours d'incubation (Vink et van der Zee, 1997).

La persistance de certains phytosanitaires dans les sols profonds aérobie ou bien anaérobies suggère une absence d'activité microbienne dans ces horizons. Konopka et Turco (1991) ont étudié l'activité des microorganismes colonisant un profil de sol d'une profondeur de 25 m (sol agricole du Midwest sur le site de l'Université de Purdue, U.S.) en incubant des échantillons de sol prélevés à différentes profondeurs et traités avec une variété de composés organiques (glucose, aniline, métolachlore, atrazine, alachlore, phénol). Bien que le glucose ait été minéralisé dans tous les horizons du profil de sol, l'aniline, le métolachlore et l'atrazine n'ont pas été utilisés par les populations microbiennes durant les 128 jours d'incubation (Konopka et Turco, 1991). Le phénol qui possède un cycle aromatique est minéralisé par les micro-organismes au même titre que le glucose ; ceci signifie que les microorganismes présents à ces profondeurs possèdent le système enzymatique de rupture du cycle aromatique mais qu'ils ne sont pas adaptés à la dégradation des phytosanitaires étudiés.

Phytosanitaire	Profondeur (m)	Texture	Conditions rédox	Carbone organique (%)	Concentration phytosanitaire (mg.kg ⁻¹)	Concentration en bactéries (UFC.g ⁻¹ sol)	Temps 1/2 vie	Référence
Atrazine	0-0,23	argilo-sableux sablo-limoneux	Aérobic		2	2,6 10 ⁶	< 5 mois	Lavy <i>et al.</i> , 1973
	0,91-1,22		Aérobic		1	3 10 ⁵	> 41 mois	
Atrazine	5,2	sableux sableux	Aérobic				0,14 jour ⁻¹ (a)	McMahon et Chapelle, 1992
	18,3		Aérobic				0,09 jour ⁻¹ (a)	
Atrazine	0-0,3	limono-sableux limono-sableux	Aérobic	2,7	5	nd	41 jours	Kruger <i>et al.</i> , 1993
	0,9-1,2		Aérobic	1,6	5	nd	231 jours	
Atrazine	0,9-1,5 3,3-4,0	sableux sableux	Aérobic	0,1	0,4	1,6 10 ⁷	5,2 années récalcitrant	Rodriguez et Harkin, 1997
			Aérobic	0,1	0,4	1,4 10 ⁶		
Atrazine	0,7-1,1 2,0-2,7	limono-argileux limono-sableux	Aérobic	1,5	0,4	4,9 10 ⁷	1,4 récalcitrant	Rodriguez et Harkin, 1997
			Aérobic	0,3	0,4	2,7 10 ⁶		
Metribuzine	0-0,01	limono-argileux	Aérobic	1,40	1	6,6 10 ⁶	5 jours	Moorman et Harper, 1989 ; Harper, 1988
	0,125-0,150		Aérobic	0,75	1	2 10 ⁵	45 jours	
Alachlore	0-0,5	limono-sableux sableux	Aérobic	Nd	10	nd ^b	4 % en 30 jours non minéralisé	Novick <i>et al.</i> , 1986
	5		Aérobic	nd ^b	10	nd ^b		
Alachlore	0-0,6	limono-sableux sablo-limoneux limono-sableux	Aérobic	0,12	1,56	9,0 10 ⁵	23 jours	Pothuluri <i>et al.</i> , 1990
	4,3-6,3		Aérobic	0,14	1,56	6,6 10 ³	> 116 jours	
	13,1-15,2		Aérobic	0,08	1,56	2,5 10 ⁶	> 320 jours	
2,4-D	0-0,23	argilo-sableux sablo-limoneux	Aérobic	4,8	2	2,6 10 ⁶	< 5 mois	Lavy <i>et al.</i> , 1973
	0,91-1,22		Aérobic	0,8	1	3 10 ⁵	< 5 mois	
2,4-D	0-0,2	limono-argileux argilo-sableux	Aérobic	1,43	0,33	2,6 10 ⁶	80 jours	Dictor, 1992
	2-2,2		Aérobic	0,17	0,33	3,2 10 ⁵	> 100 jours	
Méthyl parathion	0-0,3	limono-sableux limono-sableux	Aérobic	0,5	0,001	nd	9,2 jours	Ward, 1985
	1,2-3,0		Aérobic	0,3	0,001	nd	17 jours	
Alachlore	0-0,6	limono-sableux sablo-limoneux	Anaérobic	0,12	1,56	9,0 10 ⁵	100 jours	Pothuluri <i>et al.</i> , 1990
	4,3-6,3		Anaérobic	0,14	1,56	6,6 10 ³	> 53 jours	
	13,1-15,2		Anaérobic	0,08	1,56	2,5 10 ⁶	> 553 jours	

(a) - activité métabolique de la microflore déterminée par la minéralisation du glucose (constante du premier ordre).

(b) - nd : non déterminé.

Tabl. 3 – Comparaison des temps de demi-vie des phytosanitaires dans des sols de surface et des horizons profonds.

3. Sorption de phytosanitaires au-delà des horizons superficiels de sol

Si la littérature disponible sur les études de sorption par les horizons superficiels de sols est extrêmement abondante, très peu d'études se sont par contre intéressées aux phénomènes susceptibles de se produire au-delà des 30 – 40 cm de la couche de labour.

Pour un phytosanitaire donné, la sorption augmente avec le pourcentage de matière organique (MO) présent dans le sol. Ainsi, toutes choses égales par ailleurs (notamment les conditions d'écoulement de l'eau), le lessivage d'un phytosanitaire au travers d'une couche de solides avec un pourcentage élevé de MO sera moins important qu'au travers de solides contenant peu de matière organique. Pour un même sol, le pourcentage de MO décroît rapidement avec la profondeur au-delà de 30-50 cm. La migration du phytosanitaire vers les horizons profonds sera donc moins ralentie après la zone racinaire (0 – 150 cm).

L'indice qui quantifie le phénomène de sorption est le coefficient de partition (K_p), calculé par le rapport entre les concentrations à l'équilibre de phytosanitaire adsorbé sur les particules de sol d'une part, et celle dans la phase liquide d'autre part. Plus la valeur du K_p est faible, plus la concentration du phytosanitaire dans la solution est importante. Le paramètre le plus couramment utilisé est en fait le K_{oc} : K_p /teneur en carbone organique du sol. Le K_{oc} prend des valeurs comprises entre quelques cm^3/g (phytosanitaires très peu adsorbés et pouvant être lessivés comme d'autres solutés peu interactifs) et plusieurs milliers de cm^3/g (phytosanitaires très adsorbés et très peu susceptibles d'être lessivés sous forme dissoute).

3.1. SOLIDES DE L'AQUIFÈRE

Un des rares travaux mettant en œuvre des solides de la zone saturée a montré que la sorption de l'atrazine sur deux matériaux d'aquifère de la région parisienne, craie sénonienne (prélevée au-delà de 10 m de profondeur) et calcaire de Champigny (prélevé à 48 m de profondeur), était absolument négligeable (Bersillon *et al.*, 1994). Ces auteurs suggèrent de mettre l'accent, dans d'autres travaux, sur le rôle des biofilms présents dans la zone non saturée et dont les propriétés de sorption/désorption pourraient jouer un rôle important dans le contrôle des transferts de l'atrazine vers les eaux souterraines.

Il faut toutefois garder à l'esprit les différences de comportement entre molécules phytosanitaires d'une part, et la variabilité intrinsèque des solides naturels d'autre part. En effet, dans le cas de l'isoproturon (IPU) et d'autres matériaux d'aquifère crayeux prélevés dans le Sud de l'Angleterre à différentes profondeurs avec des teneurs en carbone organique entre moins de 0,1 % et 0,3 % (Johnson *et al.*, 1998), une certaine capacité d'adsorption des solides de la zone saturée jusqu'à 7,2 m de profondeur a été mise en évidence (fig. 30). Les mesures d'adsorption effectuées sur ces craies se sont

révélées très variables, faisant suggérer aux auteurs une distribution très hétérogène de la matière organique, qui serait localisée essentiellement dans les microfractures. Cette adsorption par la craie, bien que beaucoup plus faible que par les sols de surface, n'est toutefois pas négligeable si on raisonne à l'échelle du système aquifère. En effet, l'épaisseur de la formation aquifère (plusieurs dizaines de mètres) est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à l'épaisseur (quelques dizaines de centimètres seulement) des horizons de surface possédant la plus forte capacité de rétention.

Ces mêmes auteurs ont montré qu'en présence d'eau souterraine non stérilisée l'IPU à 100 µg/l n'était pas dégradé, mais que si des solides de l'aquifère, même stérilisés, étaient ajoutés au réacteur expérimental, une dégradation biologique était mise en évidence, avec une disparition complète de l'IPU en 106 jours. Ce rôle de stimulateur de la biodégradation que jouent les solides naturels, même stérilisés, a été observé par d'autres chercheurs mais reste pour l'instant sans explication unanimement acceptée. Les résultats de biodégradation sont également très variables, pour une même profondeur d'une même formation aquifère, selon l'échantillon de solide utilisé ; ceci suggère une forte influence de microsites où se concentrerait l'activité microbienne, microsites dont la distribution spatiale est probablement en relation avec la structure fine de la craie (Johnson *et al.*, 1998). L'historique cultural des parcelles étudiées ne joue par contre pas un rôle déterminant dans la dégradation de l'IPU par les solides de la zone non saturée au-delà de la zone racinaire ou par les solides de la zone saturée.

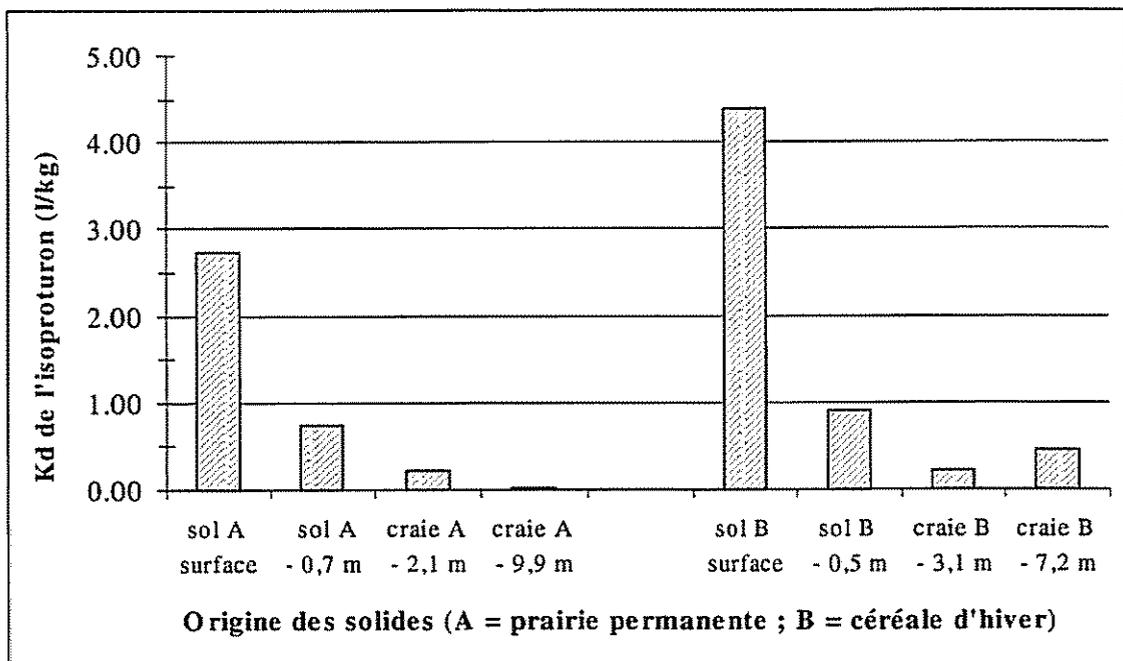


Fig. 30 - Valeurs du Kd de l'isoproturon mesurées pour des solides provenant de différentes parcelles et profondeurs jusqu'à la craie de la zone saturée (adapté de Johnson *et al.*, 1998).

Une étude a été réalisée en mode dynamique (travaux en colonnes de laboratoire remplies de graviers quaternaires extraits d'un aquifère, teneur en carbone organique =

4,85 %) avec une triazine, la terbuthylazine, dans différentes conditions d'oxydo-réduction (Dörfler *et al.*, 1994). Pour des vitesses d'écoulement analogues, le transport (Rf, facteur de retard par rapport à l'eau tritiée = 2,4) est plus lent et le taux de récupération beaucoup plus faible (Tr = 23 %) en conditions réductrices (potentiel rédox = 200 mv) qu'en conditions aérobies (Eh = 400 mv ; Rf = 1,8 ; Tr = 83 %). Les auteurs ne fournissent aucune explication à ces observations, à part l'hypothèse de populations bactériennes différentes dans ces deux conditions expérimentales, entraînant une différence dans la biodégradation. Aucune explication n'est par contre fournie pour l'effet observé sur l'adsorption.

3.2. PROFILS EN PROFONDEUR DEPUIS LES HORIZONS SUPERFICIELS JUSQU'AUX MATÉRIAUX D'AQUIFÈRE

La présente recherche bibliographique n'a révélé que deux études comportant des profils en profondeur de la sorption de triazines par des solides naturels comprenant la zone de battement de la nappe ou la zone saturée elle-même.

3.2.1. Travaux américains

Les travaux de Johnson et Sims concernent des profils de 1 à 2 m de profondeur dans des sols du Delaware (USA), profils dont les niveaux inférieurs (à partir de 0,9 m) peuvent être touchés par les battements de nappe au printemps (Johnson et Sims, 1993). Ces sols ont en général de faibles teneurs en carbone organique, argiles et oxydes de fer et manganèse.

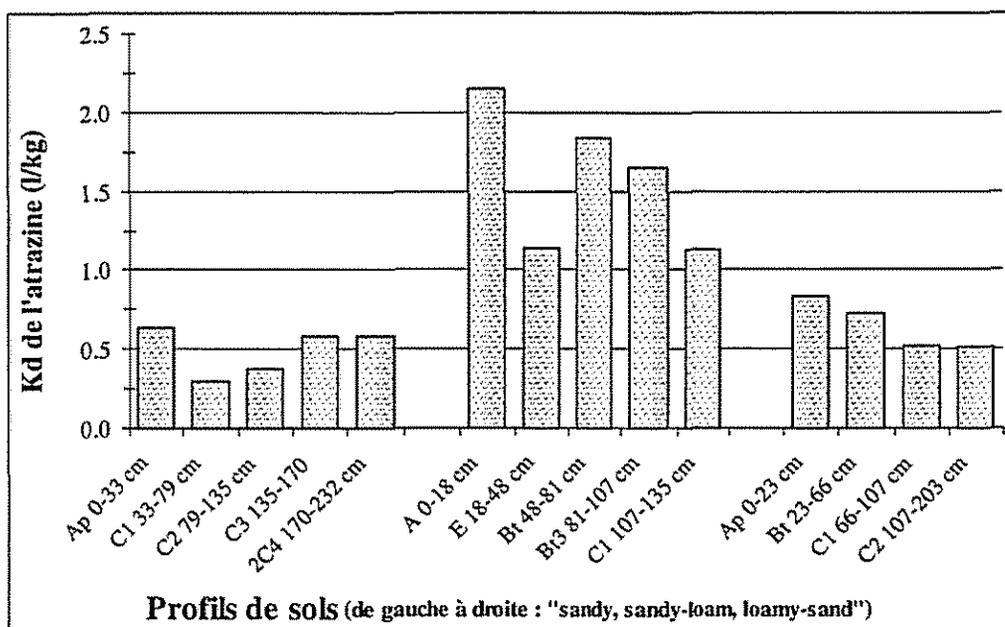


Fig. 31 - Valeurs du Kd de l'atrazine mesurées pour des solides provenant de différents profils de sols jusqu'à des niveaux touchés par les battements de la nappe (adapté de Johnson et Sims, 1993).

Si on retrouve pour tous les profils la plus forte sorption dans l'horizon le plus superficiel, certains niveaux plus profonds, en dessous de la zone racinaire, montrent une capacité d'adsorption de l'atrazine presque équivalente à celle des horizons superficiels (fig. 32). La même tendance est observée pour 3 des 4 autres herbicides étudiés, cyanazine, 2,4-D et métolochlore. Pour le dicamba, les horizons inférieurs se révèlent même plus efficaces en terme d'adsorption que les horizons superficiels.

Classiquement, les coefficients d'adsorption K_d sont pondérés par la fraction de carbone organique des solides, pour générer un paramètre plus constant, puisque corrigé des variations du paramètre au rôle le plus important dans la sorption des molécules neutres, la teneur en matière organique. Dans les profils en profondeur des sols étudiés par Johnson et Sims, cette correction ne diminue pas les variations entre échantillons, et aboutit même à une tendance systématique à l'augmentation très forte en fonction de la profondeur (fig. 32). Ceci illustre le fait qu'en dessous des horizons superficiels des paramètres comme la teneur en argile, en oxydes de fer et de manganèse, ainsi que l'acidité échangeable, prennent une importance prépondérante par rapport au rôle de la matière organique.

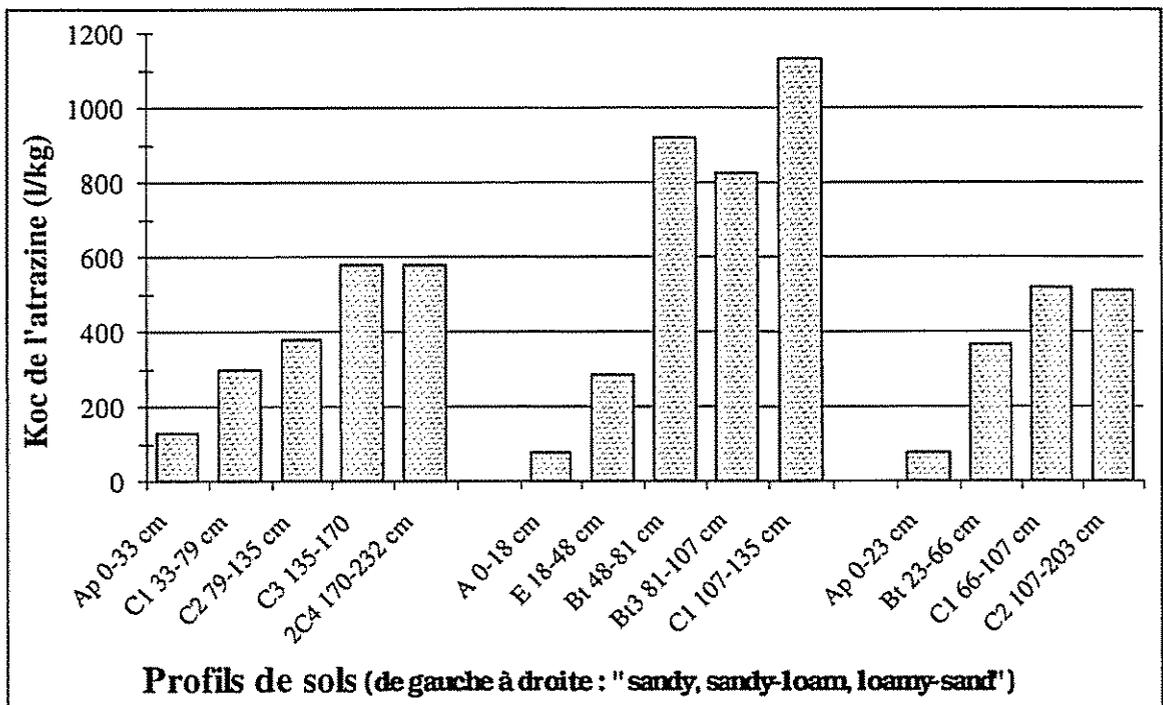


Fig. 32 - Valeurs du Koc de l'atrazine mesurés pour des solides provenant de différents profils de sols jusqu'à des niveaux touchés par les battements de la nappe (adapté de Johnson et Sims, 1993).

3.2.2. Travaux français

Des travaux ont été menés au BRGM (Moreau et Mouvet, 1997) sur l'adsorption et la désorption de l'atrazine, la DEA et la HyA en présence de solides obtenus depuis la surface du sol jusqu'au matériau de l'aquifère lors d'un forage réalisé dans le cadre d'un projet de recherche européen (Vereecken *et al.*, 1995).

Le sol est un planosol et l'aquifère est composé de sables et de graviers fluviaux (Rhin) déposés au quaternaire. Deux niveaux de ce planosol ont été étudiés : l'horizon Ap (S1, 0 - 0,33 m) et l'horizon textural B ayant des propriétés gleyiques (S2, 0,9-1,05 m). Le solide d'aquifère (Aq) a été prélevé entre 6 et 7 m de profondeur. Les trois solides ont été séchés pendant 3 jours dans une étuve à 50°C, broyés puis tamisés à 2 mm ; les principales caractéristiques physico-chimiques de cette fraction de S1, S2 et Aq utilisée pour les expérimentations sont présentées dans le tableau 4.

Paramètre	S1	S2	Aq
Profondeur (m)	0-0.33	0.90-1.05	6-7
Sables (%)	14	24	95
Limons (%)	70	57	3
Argiles (%)	14	19	2
Kaolinites (%)	3.5	1.9	0.7
Illites (%)	3.5	2.8	1.3
Smectites (%)	7.1	14.0	0.0
CEC (méq 100 g ⁻¹)	8.2	10.1	1.0
SSA (m ² g ⁻¹)	11	27	2
Corg. (%)	0.65	0.12	0.08
CaCO ₃ (%)	0.2	0.5	0.0
Fe ₂ O ₃ (%)	2.7	4.0	1.4
Al ₂ O ₃ (%)	7.9	10.6	3.6
MnO (%)	0.07	0.11	0.02
SiO ₂ (%)	79	73	94
pH(eau)	7.2	8.0	7.3

Tabl. 4 - Principales caractéristiques physico-chimiques de la fraction sèche inférieure à 2 mm des niveaux de sol S1 et S2 et du solide d'aquifère Aq.

a) Isothermes d'adsorption et de désorption de l'AT, la DEA et de la HyA au contact de S1, S2 et Aq

Les paramètres descriptifs de toutes les isothermes ont été calculés selon l'équation de Freundlich :

$$x/m = K_f \times C_e^n$$

où x/m représente la concentration adsorbée sur le solide à l'équilibre ($\mu\text{g kg}^{-1}$), C_e est la concentration en solution à l'équilibre ($\mu\text{g L}^{-1}$), et K_f et n sont les constantes empiriques de Freundlich. $K_{f\text{ads}}$ and n_{ads} font référence à l'adsorption, et $K_{f\text{dés}}$ and $n_{\text{dés}}$ à la désorption.

L'adsorption est mise en relation avec la teneur en Corg. du solide par le calcul du coefficient K_{oc} :

$$K_{oc} = [K_f / (\% \text{ Corg.})] \times 100$$

Les pourcentages adsorbés ainsi que le pourcentage désorbé à chaque étape sont définis par :

$$\% \text{ adsorbé} = 100 \times (C_i - C_e) / C_i$$

où C_i est la concentration initialement en solution ($\mu\text{g L}^{-1}$) ;

$$\% \text{ désorbé} = [(x/m)_{n-1} - (x/m)_n / (x/m)_{n-1}]$$

où $(x/m)_n$ est la concentration restant adsorbée sur le solide à l'étape de désorption considérée, et $(x/m)_{n-1}$ la concentration adsorbée à l'étape précédente.

Sorption

Les isothermes d'adsorption établies avec six concentrations entre 1 et 1 000 $\mu\text{g L}^{-1}$ montrent que l'AT et la DEA ne sont pas significativement adsorbées sur le solide d'aquifère Aq ; seule l'HyA est significativement retenue par Aq (fig. 33 à 35).

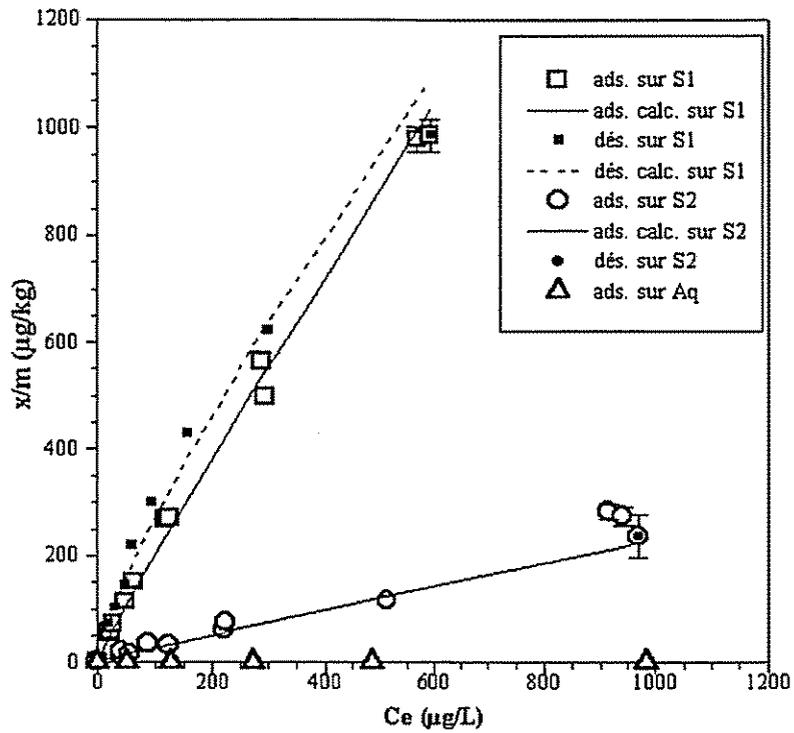


Fig. 33 - Isothermes d'adsorption et de désorption (calc = calculé selon l'équation de Freundlich) de l'atrazine au contact de 2 horizons de sol (S1 et S2) et d'un matériau d'aquifère (Aq).

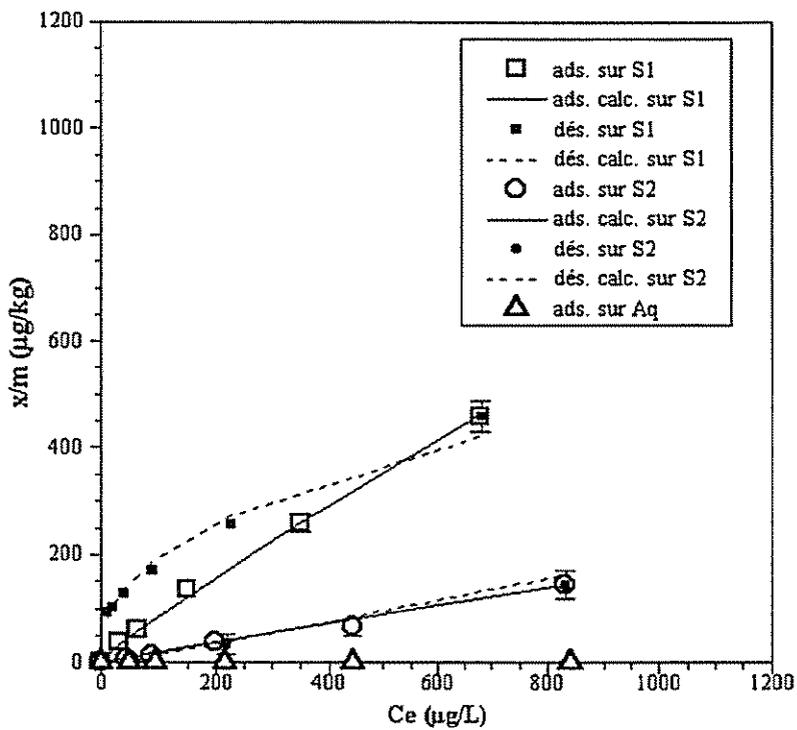


Fig. 34 - Isothermes d'adsorption et de désorption (calc = calculé selon l'équation de Freundlich) de la déséthylatrazine au contact de 2 horizons de sol (S1 et S2) et d'un matériau d'aquifère (Aq).

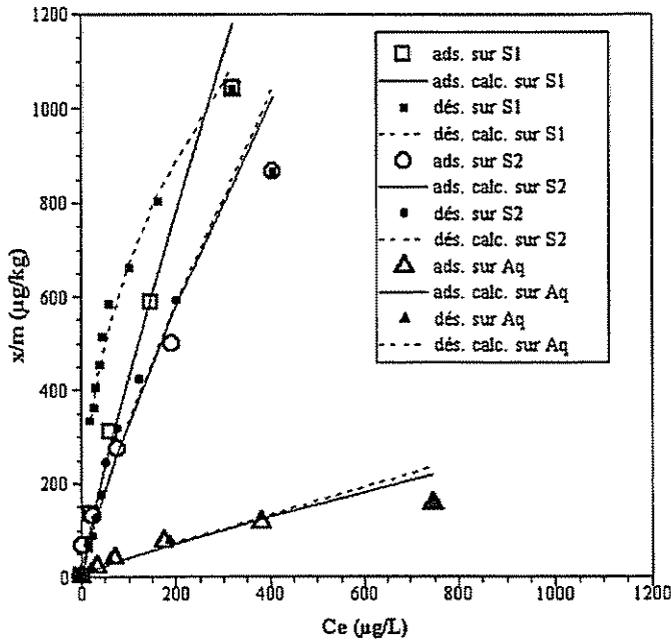


Fig. 35 - Isothermes d'adsorption et de désorption (calc = calculé selon l'équation de Freundlich) de l'hydroxyatrazine au contact de 2 horizons de sol (S1 et S2) et d'un matériau d'aquifère (Aq).

Quelle que soit la molécule (tabl. 5), les valeurs de K_{fads} augmentent dans l'ordre $Aq < S2 < S1$ (tabl. 5), excepté pour l'HyA pour laquelle $K_{fads}(S1) \approx K_{fads}(S2)$. Quel que soit le solide, les K_{fads} et les K_{oc} augmentent dans l'ordre $DEA < AT \ll HyA$. Pour l'AT, $K_{oc}(S1)$ est supérieur à $K_{oc}(S2)$, tandis que pour la DEA, $K_{oc}(S1)$ et $K_{oc}(S2)$ sont presque égaux. Pour les trois solides, les valeurs de K_{oc} de l'HyA sont très élevées par rapport à celles de l'AT et de la DEA et augmentent dans l'ordre $Aq \approx S1 < S2$. Etant donné que l'AT et la DEA ne sont pas adsorbées sur Aq, leurs isothermes de désorption n'ont pas pu être étudiées.

Solide	Coefficient	AT	DEA	HyA
S1	n_{ads}	0.91	0.88	0.87
	$K_{fads} (L kg^{-1})$	3.1	1.5	7.8
	$r^2 (+++)$	0.998	0.999	0.998
	$K_{oc} (L kg^{-1})$	471	237	1194
S2	n_{ads}	0.92	0.92	0.81
	$K_{fads} (L kg^{-1})$	0.4	0.3	7.9
	$r^2 (+++)$	0.966	0.994	0.996
	$K_{oc} (L kg^{-1})$	318	209	6584
Aq	n_{ads}	nc	nc	0.83
	$K_{fads} (L kg^{-1})$	nc	nc	0.9
	$r^2 (+++)$	nc	nc	0.988
	$K_{oc} (L kg^{-1})$	nc	nc	1123

(+ + +) significatif au seuil de confiance 99.9%

nc = non calculé en raison d'une adsorption indétectable

Tabl. 5 - Coefficients de Freundlich (K_{fads} et n_{ads}) et K_{oc} calculés pour les isothermes d'adsorption de l'AT, la DEA et l'HyA au contact de S1, S2 et Aq.

Dans les sols et le matériau d'aquifère, l'adsorption de l'HyA plus importante que celle de l'AT et de la DEA peut être reliée au fait que le pH du milieu est généralement proche du pKa de l'HyA (5,2) ; en plus des différents types de liaisons énergétiquement favorisés pour l'HyA, la coexistence de formes neutre et protonée d'HyA semble permettre l'occupation d'un plus grand nombre de sites d'adsorption. Par contre, dans des conditions naturelles, l'AT et la DEA sont toujours dans des milieux de pH (6 – 8) supérieurs d'au moins deux unités à leurs pKa (1,7 et 1,3) ; elles sont donc uniquement sous forme neutre et semblent avoir accès à un nombre plus réduit de sites que l'HyA. Si l'HyA se retrouve dans un milieu dont le pH est supérieur à son pKa d'au moins 1,5 unité (pH compris ici entre 6,70 et 8,86), son affinité pour les solides naturels diminue et n'est plus aussi différente de celle de l'AT et de la DEA.

Les résultats présentés ici avec différents solides naturels, étayés par la littérature (Talbert et Fletchall, 1965 ; Borggaard et Streibig, 1988 ; Johnson et Sims, 1993) indiquent que la teneur en Corg. du solide est le paramètre le plus fortement corrélé positivement à l'adsorption de l'AT dans les sols, et que les argiles, dont le rôle est souvent masqué par la MO, constituent le deuxième paramètre clé de l'adsorption des triazines. Quand le rapport (% argiles)/(% Corg.) est supérieur à 30, le rôle des argiles dans l'adsorption de l'AT deviendrait significatif (Locke, 1992). Quand ce rapport est supérieur à 62, Grundl et Small (1993) ont observé que la moitié de l'AT adsorbée l'est par les argiles. Pour Aq, où ce rapport vaut 25, la teneur en argiles serait donc insuffisante pour engendrer une adsorption significative de l'AT. De plus, le peu d'argiles que contient Aq n'est pas de la smectite, qui adsorbe fortement l'AT, mais de la kaolinite, qui n'adsorbe pas ou très peu l'AT. La très faible adsorption de l'AT sur Aq semble liée à la très faible teneur en AH et à l'absence de smectites dans ce solide.

Peu de données sont disponibles sur l'adsorption de la DEA au contact de sols, et encore moins au contact de solides d'aquifère. Les résultats présentés ici confirment et complètent les observations de certains auteurs quant à la moindre adsorption de la DEA, comparée à l'AT, sur un même sol (Schiavon, 1988 a, b ; Brouwer *et al.*, 1990 ; Adams et Thurman, 1991 ; Kruger *et al.*, 1993 ; Roy et Krapac, 1994), et les étendent aux solides d'aquifère du type de Aq. L'HyA, quant à elle, est significativement adsorbée sur le solide d'aquifère. Des études précédentes ont montré que l'HyA possédait une forte affinité pour la MO des sols (Schiavon, 1988 a, b ; Brouwer *et al.*, 1990 ; Raju *et al.*, 1993), les résultats présentés ici montrent qu'un solide d'aquifère peut également avoir une forte affinité pour l'HyA, probablement par l'intermédiaire de constituants comme les argiles et les oxydes de fer.

Pour S1 et S2, la comparaison des K_{oc} de chaque molécule montre que l'affinité pour la MO augmente dans l'ordre DEA < AT << HyA. La plus grande affinité de l'AT, comparée à la DEA, pour la MO des solides semble liée à sa plus grande hydrophobicité. Les valeurs de K_{oc} obtenues ici sont dans les gammes de valeurs de la littérature pour l'AT et la DEA, mais bien plus fortes pour l'HyA. Pour cette dernière molécule, il est possible que d'autres paramètres, comme les argiles et les oxydes de fer, interviennent significativement dans l'adsorption. Ces mêmes paramètres sont probablement impliqués aussi pour la DEA et l'AT, mais leur rôle est caché par celui de

la MO. Pour l'AT et surtout la DEA, les K_{oc} calculés pour S1 et S2 sont assez proches, alors que le % en C_{org} de S2 est bien inférieur à celui de S1. Il est donc possible que les argiles, par exemple les smectites plus abondantes sur S2 que sur S1, jouent un rôle non négligeable pour l'adsorption de l'AT et la DEA sur S2. La DEA serait moins adsorbée que l'AT sur tous les solides parce qu'elle a moins d'affinité pour la MO et pour les argiles.

Désorption, hystérèse et Résidus Non Extraits

Pour S1, quelle que soit la molécule, l'inégalité $n_{dés} < n_{ads}$ est toujours vérifiée (tabl. 6), ce qui reflète l'hystérèse observée entre l'adsorption et la désorption. Cette différence entre $n_{dés}$ et n_{ads} est particulièrement forte pour l'HyA, indiquant une hystérèse importante. Pour les trois molécules, la désorption à partir de S1 n'est pas achevée après les cinq étapes de désorption.

Solide	Coefficient	AT	DEA	HyA
S1	$n_{dés}$	0.78	0.40	0.42
	$K_{fdés} (L kg^{-1})$	7.5	31.1	96.8
	$r^2 (+++)$	0.984	0.981	0.978
S2	$n_{dés}$	nc	1.1	0.82
	$K_{fdés} (L kg^{-1})$	nc	0.1	7.6
	$r^2 (+++)$	nc	0.999	0.968
Aq	$n_{dés}$	nm	nm	0.88
	$K_{fdés} (L kg^{-1})$	nm	nm	0.7
	$r^2 (+++)$	nm	nm	0.876

(+ + +) significatif au seuil de confiance 99.9%

nc = non calculé en raison d'une désorption complète après la première étape

nm = non mesuré en raison d'une adsorption indétectable

Tabl. 6 - Coefficients de Freundlich ($K_{fdés}$, $n_{dés}$) calculés pour les isothermes de désorption de l'AT, la DEA et l'HyA au contact de S1, S2 et Aq.

Les concentrations en résidus non extraits (RNE), $146 \mu g kg^{-1}$ pour l'AT, $94 \mu g kg^{-1}$ pour la DEA et $454 \mu g kg^{-1}$ pour l'HyA, correspondent à des pourcentages de désorption cumulés sur les cinq étapes de 85, 79 et 56 %, respectivement. Le pourcentage d'AT désorbé de S1 à chacune des cinq étapes est constant ($32 \pm 3\%$), et il le reste pour deux étapes supplémentaires ; ce maintien d'un même pourcentage à chaque étape de désorption suggère qu'une désorption totale de l'AT à partir de S1 pourrait être atteinte. Au cours des cinq étapes de désorption, le pourcentage de DEA désorbée de S1 diminue linéairement de 43 à 7 %. Une régression linéaire calculée entre les étapes de désorption et les pourcentages désorbés montre que la désorption de la DEA cesserait après sept étapes et qu'il resterait $93 \mu g kg^{-1}$ de RNE de DEA sur S1. Pour l'HyA, le pourcentage de désorption diminue de 23 à 12 % entre la première et la troisième étape de désorption, puis il se stabilise à 12 %. Trois étapes supplémentaires réalisées montrent que le pourcentage d'HyA désorbé diminue de 12 à 7 % et le calcul de régression

linéaire suggère un arrêt de la désorption après 12 étapes, ce qui conduirait à $304 \mu\text{g kg}^{-1}$ de RNE d'HyA sur S1.

L'ordre d'importance des RNE sur S1 est identique à celui de la formation de RNE sur les argiles, qui augmente dans l'ordre $\text{AT} < \text{DEA} < \text{HyA}$. Cela suggère que les RNE de DEA et d'HyA formés sur le sol de surface S1 seraient plutôt associés à la fraction argileuse. Cette hypothèse concorde avec celle de Baluch *et al.* (1993) pour l'HyA, mais pas pour la DEA, ce qui reflète probablement des différences de composition entre les solides des deux études.

La formation de RNE de DEA et d'HyA sur des sols de surface a déjà été observée (Schiavon, 1988 b ; Winkemann et Klaine, 1991 ; Baluch *et al.*, 1993), avec une formation plus importante de RNE pour la DEA que pour l'HyA. Il faut toutefois rappeler que les RNE dont parlent ces auteurs sont les molécules non extraites par un solvant organique. Ici, les RNE sont les molécules non extraites après un certain nombre d'étapes de 72 h d'extraction avec une solution aqueuse de CaCl_2 10^{-2}M . Or l'HyA est plus extractible que la DEA par des solvants organiques (Winkemann et Klaine, 1991 ; Kruger *et al.*, 1993 ; Raju *et al.*, 1993), et la DEA est bien plus soluble et lessivable à l'eau que l'AT ou l'HyA (Muir et Baker, 1978 ; Schiavon, 1988 a ; Raju *et al.*, 1993 ; Roy et Krapac, 1994). La différence entre les résultats présentés ici et les résultats de ces auteurs concernant la formation de RNE de DEA et d'HyA sont essentiellement le reflet de différences de définition opérationnelle des RNE.

Avec S2 et Aq, il n'y a d'hystérèse pour aucune des trois molécules. La désorption de l'AT à partir de S2 est totale dès la première étape. Celle de la DEA l'est après les deux premières étapes de désorption. Le pourcentage d'HyA désorbée de S2 à chacune des cinq étapes est constant ($27 \pm 3\%$) et conduit à la formation de $176 \mu\text{g kg}^{-1}$ de RNE d'HyA sur S2 ; trois étapes supplémentaires conduisent toutefois à la désorption totale de l'HyA de S2. La désorption de l'HyA de Aq est complète après six étapes de désorption.

Ces résultats sont en accord avec les observations de Kruger *et al.* (1993), qui indiquaient une formation de RNE d'AT, de DEA ou d'HyA plus importante dans les sols de surface que dans les sols profonds. La réversibilité de l'adsorption sur S2 et Aq pourrait être dû au fait que, par rapport à S1, S2 et Aq ont une moindre teneur en C_{org} . d'une part, et ne permettent que l'établissement de liaisons de moins forte énergie et/ou sur des sites plus accessibles, d'autre part.

L'hypothèse privilégiée pour expliquer l'hystérèse observée sur S1 pour les trois molécules est l'absence d'un véritable équilibre de désorption à partir de la deuxième étape de l'isotherme. La réversibilité de l'adsorption des trois molécules pour S2 et de l'HyA pour Aq peut s'expliquer par l'établissement de liaisons de plus faible énergie ou impliquant des sites plus accessibles.

Pour l'AT et la DEA, la libération moins facile à partir de S1 que de S2 pourrait être mise en relation avec la teneur plus forte en kaolinite de S1, argile à partir de laquelle la désorption de ces deux molécules est difficile. Pour l'HyA, la facilité de libération

croissante de S1 à S2 puis à Aq, pourrait être liée à la décroissance de la teneur en C_{org} (particulièrement en AH) des solides. Pour l'HyA, l'affinité pour le Corg. est probablement trop importante pour que le rôle des argiles dans son adsorption se manifeste clairement au cours de sa désorption à partir de S1.

La facilité de libération à partir de S2 (HyA < DEA < AT) augmente dans le même ordre que celui observé pour l'AH et surtout pour la smectite. Comme pour S1, la désorption de l'HyA à partir de S2 est probablement essentiellement gouvernée par la MO. En revanche, pour l'AT et la DEA, aussi facilement désorbées l'une que l'autre des AH, la désorption à partir de S2 semble être contrôlée par la désorption à partir de la smectite, dont S2 possède, parmi les trois solides naturels, la plus forte concentration.

3.2.3. Synthèse

Les tableaux 7 et 8 résument les résultats obtenus sur l'importance de l'adsorption (comparaison des K_{fads}), la facilité de désorption (comparaison des pourcentages désorbés après les cinq étapes de désorption) et la formation de RNE après les cinq étapes de désorption, pour l'AT, la DEA et l'HyA au contact de S1, S2 et Aq, en suspension dans la solution de $CaCl_2 10^{-2}M$.

Molécule	Importance de l'adsorption	Facilité de désorption	Formation de RNE après 5 étapes
AT	Aq = 0 < S2 < S1	S1 < S2	S2 = 0 < S1
DEA	Aq = 0 < S2 < S1	S1 < S2	S2 = 0 < S1
HyA	Aq << S2 < S1	S1 < S2 << Aq	Aq << S2 < S1

Tabl. 7 - Récapitulatif de l'importance de l'adsorption, de la facilité de désorption et de la formation de RNE pour S1, S2 et Aq en suspension dans la solution de $CaCl_2 10^{-2}M$ et pour chacune des trois molécules étudiées.

Solide	Importance de l'adsorption	Facilité de désorption	Formation de RNE après 5 étapes
S1	DEA < AT < HyA	HyA < AT < DEA pour étapes 1 et 2, puis HyA < DEA < AT	DEA < AT < HyA
S2	DEA ≤ AT << HyA	HyA < DEA < AT	DEA = AT = 0 < HyA
Aq	DEA = AT = 0 < HyA	nd	nd - HyA = 0

nd = désorption non étudiée en raison de l'absence d'adsorption de l'AT et de la DEA sur Aq.

Tabl. 8 - Récapitulatif de l'importance de l'adsorption, de la facilité de désorption et de la formation de RNE pour l'AT, la DEA ou l'HyA et pour un solide donné en suspension dans la solution de $CaCl_2 10^{-2}M$.

Certaines hypothèses peuvent être émises quant aux risques comparés de pollution des eaux souterraines par l'AT, la DEA ou l'HyA dans des systèmes contenant les types de solides étudiés ici.

Pour l'AT, la réversibilité totale de l'adsorption, après 72 h de contact avec les sols, est le signe d'une importante remobilisation possible de la molécule dans l'eau du sol. La littérature a montré que la réversibilité de l'adsorption dépendait fortement du temps de contact avec le solide, c'est-à-dire que la formation de RNE augmentait avec la durée de contact (Schiavon, 1988 a, b). Toutefois, cette remobilisation, même réduite, peut mener à un transfert vers l'aquifère par la microporosité du sol ou les chemins préférentiels et conduire à une contamination significative des nappes par l'AT. Le risque de pollution des eaux souterraines par la DEA est réel, même s'il peut être décalé dans le temps par rapport à l'AT en raison de la formation de RNE de DEA sur le sol de surface. Pour, l'HyA, ce risque existe aussi mais il est moins probable et de toute façon moins important, dans la mesure où l'HyA est fortement retenue par les solides et forme des RNE dans le sol de surface.

Etant donné que l'AT et la DEA ne sont pas adsorbées par le solide d'aquifère très sableux étudié ici, une fois dans la nappe, ces molécules seront transportées à la même vitesse que l'eau.

4. La question des molécules de substitution

4.1. TRAVAUX DE LABORATOIRE

En substitution de l'atrazine, l'emploi d'autres triazines, notamment la terbuthylazine, peut être envisagé. Dans cette optique, des comparaisons directes entre ces molécules doivent être effectuées à partir de sols et conditions expérimentales identiques. Les travaux menés dans ce sens ont montré que le bien-fondé de telles substitutions, dans l'optique d'une protection des eaux souterraines, n'était pas facile à juger. Si il a été montré (e.g. Klotz *et al.*, 1997) que la terbuthylazine présentait également un risque de transfert au-delà de la zone racinaire, et qu'elle pouvait donner naissance à la déséthylterbuthylazine plus mobile que la molécule mère, les données expérimentales permettant une comparaison directe entre molécules sont très peu nombreuses.

Dans le cas particulier de la comparaison atrazine-terbuthylazine, la biodégradation, l'adsorption et le transfert au travers de colonnes de laboratoire ont été comparés pour trois sols de la Région Centre (Dousset *et al.*, 1994, 1995, 1997 ; Dousset et Mouvet, 1997). Ces travaux font apparaître la difficulté de cerner tous les aspects susceptibles d'intervenir dans le transfert vers les eaux souterraines.

Les expérimentations en systèmes « batch » montrent pour les 3 sols une adsorption beaucoup plus forte pour la terbuthylazine que pour l'atrazine (fig. 28), avec des coefficients d'adsorption globalement 2 fois plus forts pour la terbuthylazine ($K_f = 2,30, 2,33$ et $1,88$ pour le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol respectivement). En ce qui concerne la biodégradation mesurée en laboratoire dans les 3 sols considérés, les demi-vies s'échelonnent de 88 j (sol brun calcique) à 116 j (sol brun calcaire) pour l'atrazine, et de 66 j (sol brun calcaire) à 105 j (sol brun calcique) pour la terbuthylazine. Vu l'intervalle de confiance associé à ces valeurs, intervalle qui reflète l'hétérogénéité intrinsèque des systèmes reconstitués, aucune différence significative de demi-vie n'apparaît en fait entre les 2 molécules, ni entre les 3 sols pour chaque molécule (Dousset *et al.*, 1997).

Enfin, les résultats d'expérimentation en colonnes de laboratoire avec des fractions de sol entre 1 et 3,15 mm montrent une plus grande mobilité de l'atrazine, dont une plus forte proportion pénètre plus en profondeur que la terbuthylazine (Dousset et Mouvet, 1997).

Si ces résultats suggèrent fortement un risque d'entraînement en profondeur moindre pour la terbuthylazine que pour l'atrazine, il faut toutefois garder à l'esprit que les travaux de laboratoire décrits ci-dessus ne prenaient pas en compte un paramètre majeur, celui de la structure des sols. En effet, lorsque le transfert de l'atrazine est étudié dans ces trois mêmes sols avec des lysimètres non remaniés placés en conditions naturelles pendant 1 an, c'est au travers du sol brun calcaire que transite via l'eau la plus

forte proportion de l'atrazine appliquée (3,3 %), alors que c'était le pélosol qui présentait, en conditions expérimentales où les effets de structure sont annulés (batch ou colonnes remaniées), le plus faible potentiel de rétention de l'atrazine (Douset *et al.*, 1994). Etablir de manière fiable le potentiel comparé d'entraînement vers les eaux souterraines de molécules de substitution éventuelles ne peut donc se faire que par la confrontation des résultats obtenus par diverses approches expérimentales.

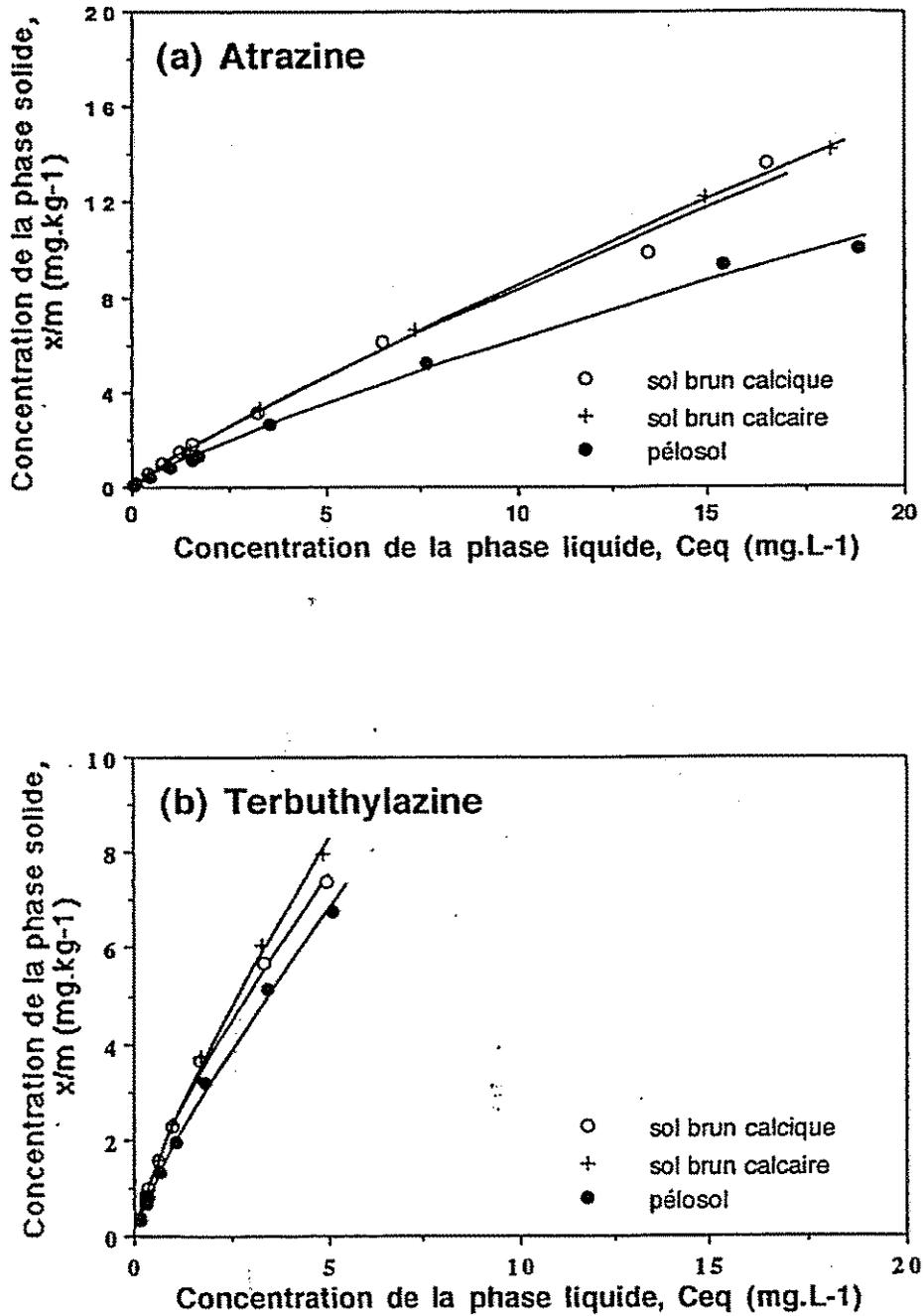


Fig. 36 - Isothermes d'adsorption de l'atrazine et de la terbutylazine par trois sols de la Région Centre.

4.2. TRAVAUX DE TERRAIN À L'ÉCHELLE DU SYSTÈME HYDROGÉOLOGIQUE

L'expérimentation menée sur le bassin du Dragon est un exemple de substitution de l'atrazine par d'autres matières actives (Welté *et al.*, 1998). La SNCF et les collectivités locales ont cessé d'utiliser l'atrazine depuis 1989 ; le produit de substitution retenu est le glyphosate. Pour les usages agricoles l'atrazine a été remplacé entre 1992 et 1994 par une association alachlore-terbuthylazine puis par un mélange métolachlore-terbuthylazine. Les analyses effectuées régulièrement sur les différentes sources du bassin montrent d'une part que l'atrazine continue à être détectée plusieurs années après l'arrêt de son utilisation, et d'autre part que certains produits de substitution peuvent également être décelés dans les eaux. Ainsi, le métolachlore apparaît à certaines périodes, généralement lors d'un épisode pluvieux qui succède à une application récente du produit. Le métolachlore semble donc être entraîné dans des voies de circulation rapide après son application mais ne serait plus mobilisable quelques semaines après son application. En revanche, la terbuthylazine et le glyphosate n'ont jamais été détectés. Jusqu'à présent, seule la molécule la plus soluble, le métolachlore qui présente d'ailleurs une solubilité (530 mg/l) très supérieure à l'atrazine (33 mg/l), a donc été retrouvée. La valeur du K_{oc} (autre paramètre prépondérant pour l'infiltration des phytosanitaires) plus faible pour le métolachlore (K_{oc} "conseillé" = 200 cm³/g ; Dabène *et al.*, 1995) que pour la terbuthylazine (K_{oc} = 306 cm³/g) peut également expliquer en partie l'apparition du métolachlore et pas de la terbuthylazine dans les eaux souterraines du Dragon. Enfin, la demi-vie en plein champ mentionnée dans la littérature est plus courte pour le métolachlore (90 j. ; Dabène *et al.*, 1995) que pour la terbuthylazine (114 j.) ; si cette disparition en plein champ comporte un volet important d'infiltration et non de dégradation ou de formation de résidus liés, le potentiel de transfert vers les eaux souterraines serait donc plus important pour le métolachlore que pour la terbuthylazine. Ceci semble confirmé par les observations effectuées dans divers systèmes aquifères nord-américains où le métolachlore (et plus encore ses produits de dégradation non analysés sur les eaux du Dragon) est un des herbicides les plus fréquemment détectés (Kolpin *et al.*, 1998), notamment par rapport à l'alachlore (Kalkhoff *et al.*, 1998). Une comparaison en plein champ (Funari *et al.*, 1998) a par contre montré que la concentration maximale dans l'eau d'infiltration à 90 cm de profondeur et la masse totale lessivée étaient toutefois plus faibles pour le métolachlore que pour la terbuthylazine.

Ces travaux de terrain montrent clairement que, sous une apparente facilité de mise en place, les politiques de substitution de molécules peuvent s'accompagner de problèmes difficilement prévisibles, et ceci d'autant plus que les molécules de substitution sont des molécules plus récentes dont le devenir dans l'environnement est moins bien connu.

5. Conclusion

La présence de molécules phytosanitaires dans des eaux souterraines destinées à la consommation humaine est devenue une réalité qu'on ne peut nier. Même si les risques réels toxicologiques et écotoxicologiques de cette contamination sont encore mal connus, on ne peut toutefois rester inactif. Des actions curatives telles que des traitements de potabilisation par charbon actif ou ozone couplé à l'eau oxygénée existent ; ces traitements sont toutefois onéreux. Les acteurs concernés par la politique de l'eau sont donc désireux de mettre en place d'autres actions, curatives ou préventives.

C'est à ce titre que se placent des projets d'actions sur les modes et dates d'application, et sur le choix des molécules phytosanitaires, avec d'éventuelles substitutions de molécules. Cette politique part du principe qu'on peut actuellement prévoir l'évolution des concentrations en phytosanitaires dans les eaux souterraines et mettre sur pied des actions efficaces visant à en restaurer la qualité naturelle.

Les études utilisées dans ce rapport indiquent que, en dehors de systèmes karstiques de dimensions kilométriques (§ 1.5) ou de secteurs limités de grandes nappes alluviales (§ 1.1), plus de 5 ans sont nécessaires pour observer une modification significative des concentrations en phytosanitaires dans les eaux souterraines, même après l'arrêt complet de l'utilisation d'un phytosanitaire dans le bassin d'alimentation (§1.4). Aucun exemple valide de prévision de l'évolution des concentrations en phytosanitaires dans une nappe n'a été trouvé. Ceci résulte de la complexité des systèmes étudiés. En effet, suivant les caractéristiques (épaisseur, composition, modalités d'écoulement de l'eau) de la zone non saturée sous les horizons cultivés, les délais de transferts de l'eau à la nappe varient de quelques jours à quelques décennies. Par ailleurs, pour des solutés interactifs comme les phytosanitaires, les phénomènes de sorption/désorption et de biodégradation rendent encore plus complexes la quantification de leur temps de transfert vers et dans les nappes.

Les études de laboratoire à différentes échelles apportent des éléments de réponse sur le transfert des phytosanitaires au-delà de la zone racinaire. Elles montrent notamment que les compartiments ZNS et nappe elle-même possèdent des capacités de biodégradation (lente ; §2.5) et de rétention (faible ; §3) de certains phytosanitaires. Bien que beaucoup plus faibles que celles de la zone racinaire, ces capacités ne peuvent être totalement négligées vu qu'elles sont associées à des compartiments de taille et de temps de séjour bien supérieurs à ceux du compartiment zone racinaire. Il apparaît également que le comportement des produits de dégradation peut être très différent de celui des molécules mères (§ 3.2.2), que l'adsorption est très variable selon l'origine des solides (§ 3.1) et qu'elle n'est pas toujours totalement réversible (§ 3.2.2). La prévision des améliorations environnementales qu'apporterait le recours à des molécules de substitution se révèle difficile (§ 4).

A l'échelle du terrain, on manque de systèmes naturels dont les caractéristiques agronomique, pédologique et surtout hydrogéologique soient bien quantifiées, et pour

lesquels des chroniques sur les phytosanitaires dans tous les compartiments du système (détail des usages agricoles et non agricoles, teneurs dans les solides et les eaux du sol, de la zone non saturée -ZNS- au-delà de la zone racinaire, et de la nappe) soient disponibles.

Les données rassemblées dans ce rapport, essentiellement les longues durées nécessaires à la restauration de la qualité des nappes, suggèrent que les pratiques agricoles des dernières décennies ont pu entraîner la constitution d'un stock de phytosanitaires dans les sols et la ZNS au-delà de la zone racinaire, stock susceptible de maintenir une alimentation des nappes par des eaux contaminées en phytosanitaires. La durée de cette phase de "contamination à retardement" est actuellement très difficile à prévoir. D'une part parce que la quantification précise du fonctionnement hydrogéologique des systèmes concernés est rarement disponible. Par ailleurs, même si on dispose de chroniques climatiques anciennes, l'extrapolation aux futures conditions climatiques qui vont déterminer les conditions de réalimentation de la nappe ne peut être qu'une estimation de la réalité future.

Le temps de réponse des systèmes naturels aux éventuelles actions engagées sera donc long, d'une part à cause du temps nécessaire à convaincre les acteurs de la nécessité de la mise en œuvre de ces actions, d'autre part à cause des temps de transfert, souvent pluriannuels entre la surface des sols et les eaux souterraines. La chronique des concentrations en atrazine dans les eaux des sources des Trois Fontaines (§ 1.5) illustre bien la nécessité d'assurer des chroniques de suivi de débit de sources (ou des niveaux piézométriques) et des concentrations en phytosanitaires de suffisamment longue durée pour intégrer des épisodes climatiques contrastés, avec et sans réalimentation de la nappe ; des fluctuations climatiques non exceptionnelles pourraient en effet masquer l'effet des éventuelles modifications de pratiques agricoles.

Bibliographie

- Adams C.D., Thurman M. (1991) - Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *Journal of Environmental Quality*, 20, p. 540-547.
- Alexander M. (1985) - Biodegradation of organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, vol. 18, p. 106-111.
- Anderson J.P.E. (1995) - Fate of pesticides in subsurface soils and groundwater. In "Eighth International Congress of Pesticide Chemistry, Option 2000". Eds N.N. Ragsdale, P.C. Kearney, J.R. Plimmer, American Chemical Society, Washington, DC, p. 127-140.
- Anonyme (1980) - Directive du Conseil du 15 juillet 1980 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (80/778/CCE). Journal Officiel des Communautés Européennes, 30 août 1980, p. 11-29.
- Anonyme (1998a) - Grundwasserüberwachungsprogramm. Ergebnisse der Beprobung 1997. Handbuch Wasser 3, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. 75 p.
- Anonyme (1998b) - Pflanzenschutzmittel im Grundwasser - Bewertung von Monitoring-programmen aus den Jahren 1989 bis 1996. Landesamt für Wasserwirtschaft 217/97, Mainz 1997.
- Balkwill D.L. (1988) - Numbers, diversity, and morphological characteristics of aerobic, chemoheterotrophic bacteria in deep subsurface sediments from a site in South Carolina. *Geomicrobiology Journal*, vol. 7, p. 33-52.
- Baluch H.U., Somasundaram L., Kanwar R.S., Coats J.R. (1993) - Fate of major degradation products of atrazine in Iowa soils. *Journal of Environmental Science and Health*, B28(2), p. 127-149.
- Baran N. (1996) - Transit de l'isoproturon et de l'atrazine dans un système hydrologique karstique de la craie (Gâtinais-France) : de la station pédologique expérimentale à l'échelle du système. Thèse de l'Université d'Orléans.
- Bersillon J.L., Detay M., Feuarent 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. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. 318, série II, p. 1357-1363.
- Bloc D. (1995) - Compte rendu technique du dossier 93-01.6. Résidus de produits pesticides dans les eaux. Projets ACTA-ICTA. AGPM, 8 Avenue du Président Wilson, 75116 Paris. 6 p. + 8 figures de résultats de 1997.

- Borggaard O.K., Streibig J.C. (1988) - Atrazine adsorption by some soil samples in relation to their constituents. *Acta Agric. Scand.*, 38, p. 293-301.
- Brouwer W.W.M., Boesten J.J., Siegers W.G. (1990) - Adsorption of transformation products of atrazine by soil. *Weed Research*, 30, p. 123-128.
- Calvet R. (1998) – Transferts dans la zone racinaire. Colloque "Agriculture et Environnement", Société Hydrotechnique de France, Paris, 18 et 19 novembre 1998. p. 39-46.
- Crampon N., Roux J.C., Bracq P. (1993) - France. In "The hydrogeology of the chalk of north-west Europe", R.A. Downing, M. Price and G.P. Jones Eds., Oxford Science Publications, p. 113-152.
- Dabène E., Marié F., Smith C. (1995) - Caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques substances actives. Rapport du Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'alimentation, Paris, 38 p.
- Debondrie Ph., Van Elsen Y., Vanderheyden V., Pussemier L., Hallaux B., Delvaux B. (1996) - Contamination of underground and surface waters by herbicides in the Louvain-la-Neuve area. Proc. COST66 Workshop, Stratford-upon-Avon, p. 175-176.
- DeLaune R.D., Devai I., Mulbah C., Crozier C., Lindau C.W. (1997) - The influence of soil redox conditions on atrazine degradation in wetlands. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, vol. 66, p. 41-46.
- Dictor M.C. (1994) - Caractérisation de la distribution et du comportement métabolique de la microflore indigène dans un profil de sol. Thèse INPL-ENSAIA, Nancy (France), 110 p.
- Dictor M.C., Soulas G., Takagi K., Anderson J.P.E., Lewis K., Lewis F. (1992) - Subsoil microbiology: microbial activity and potential for pesticide degradation in the unsaturated zone. In Proceedings of the international symposium on environmental aspects of pesticide microbiology (J.P.E. Anderson, D.J. Arnold, F.Lewis and Torstensson, eds.), Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, p. 284-290.
- Dörfler U., Schroll R., Scheunert I., Klotz D. (1994) - Aufklärung der Vorgänge, die zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser führen, das für die Trinkwasserversorgung genutzt wird. GSF-Bericht 19/94, GSF-Forschungszentrum, D 85764 Oberschleissheim, 212 p.
- Dousset S., Mouvet C. (1997) - Lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine en lysimètres de sol au laboratoire. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, tome 325, série IIa, p. 335-342.

- Dousset S., Mouvet C., Schiavon M. (1997) - Degradation of (¹⁴C) terbuthylazine and (¹⁴C) atrazine in laboratory soil microcosms. *Pesticide Science*, 49, p. 9-16.
- 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.
- Dousset S., Mouvet C., Schiavon M. (1994) - Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, 28, 3, p. 467-476.
- DRASS Centre (1997) - Les triazines (atrazine et simazine) dans les eaux d'alimentation en Région Centre). 14 p. + cartes.
- Fournier J.C., Soulas G., Parekh N.R. (1997) - Main microbial mechanisms of pesticide degradation in soils. In "Soil Ecotoxicology" Eds J. Tarradellas, G. Bitton, D. Rossel (CRC Press, Inc.), p. 85-116.
- Fournol G. (1998) - Transfert des nitrates et des pesticides. Observation d'un exploitant. Colloque "Agriculture et Environnement", Société Hydrotechnique de France, Paris 18-19 novembre 1998, p. 69-75.
- Funari E., Barbieri L., Bottoni P., Del Carlo G., Forti S., Giuliano G., Marinelli A., Santini C., Zavatti A. (1998) - Comparison of the leaching properties of alachlor, metolachlor, triazines and some of their metabolites in an experimental field. *Chemosphere*, 36, 8, 1759-1773.
- GREPPES Centre (1998) - Protection des eaux contre les produits phytosanitaires en Région Centre. Bilan des actions de 1991 à 1996, 136 p.
- Grundl T., Small G. (1993) - Mineral contribution to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay contents. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14, p. 117-128.
- Harkin J.M., Jones F.A., Fathulla R.N., Dzantor E. K., Kroll D.G. (1986) - Fate of aldicarb in Wisconsin ground water. ACS Symposium Ser., "Evaluation of pesticides in ground water", vol. 315, p. 219-255.
- Harper S.S. (1988) - Sorption of metribuzine in surface and subsurface soils of the Mississippi Delta region. *Weed Science*, vol. 36, p. 84-89.
- Helweg A. (1992) - Degradation of pesticides in subsurface soil. In "Proceedings of the international symposium on environmental aspects of pesticide microbiology". Eds J.P.E. Anderson, D.J. Arnold, F. Lewis, L. Torstensson. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, p. 249-265.

- IFARE (1998) - La recherche aujourd'hui pour mieux agir demain. Les travaux de recherche. Contamination des sols agricoles et de la nappe phréatique par l'atrazine. p. 112-124.
- IFEN (1998) - Les pesticides dans les eaux. Collecte et traitement des données. Rapport de la *Collection IFEN Etudes et Travaux*, n° 19, 190 p.
- Johnson A.C., Hughes C.D., Williams R.J., Chilton P.J. (1998) - Potential for aerobic isoproturon biodegradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a chalk aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 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*, vol. 155, p. 339-348.
- Jones R.L., Hansen J.L., Romine R.R., Marquardt T.E. (1986) - Unsaturated zone studies of the degradation and movement of aldicarb and aldoxycarb residues. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 5, p. 361-372.
- Kalkhoff S.J., Kolpin D.W., Thurman E.M., Ferrer I., Barcelo D. (1998) - Degradation of chloroacetanilide herbicides: the prevalence of sulfonic and oxanilic acid metabolites in Iowa groundwaters and surface waters. *Environmental Science and Technology*, 32, 11, p. 1738-1740.
- Klotz D., Dörfler U., Scheunert I. (1997) - Transport and transformation of ¹⁴C-terbuthylazine in subsurface gravel under saturated and unsaturated water flowing conditions. *Chemosphere*, vol. 35, p. 87-98.
- Kolpin D., Thurman E.M., Linhart S.M. (1998) - The environmental occurrence of herbicides: the importance of degradates in ground water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 35, p. 385-390.
- Konopka A., Turco R. (1991) - Biodegradation of organic compounds in vadose zone and aquifer sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 57, p. 2260-2268.
- Kruger E.L., Somasundaram L., Kanwar R.S., Coats J.R. (1993) - Persistence and degradation of [14C] atrazine and [14C] deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 12, p. 1959-1967.
- Lavy T.L., Roeth F.W., Fenster C.R. (1973) - Degradation of 2,4-D and atrazine at three soil depths in the field. *Journal of Environmental Quality*, vol. 2, p. 132-137.
- Landreau A., Mouvet C., Normand B. (1998) - Quelques aspects hydrologiques des transferts de solutés par infiltration vers les nappes : nitrates et phytosanitaires. Comptes rendus du Colloque "Agriculture et Environnement", Société Hydrotechnique de France, Paris, 18 et 19 novembre 1998, p. 47-57.

- Lasne E. (1992) - Etude du système hydrologique karstique des sources des Trois Fontaines (Saint-Loup de Gonois, Loiret). Contribution à la connaissance de la structure, du fonctionnement et de l'évolution de l'aquifère crayeux du Gâtinais (sud-est du Bassin de Paris). Thèse de l'Université d'Orléans, 385 p.
- Legrand M.F., Costentin E., Bruchet A. (1991) - Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. *Environmental Technology*, vol. 12, p. 985-996.
- Lepiller M. (1993) - Réflexions sur l'hydrogéologie karstique de la craie du bassin de Paris à partir d'exemples régionaux (Normandie, Gâtinais). *Hydrogéologie*, 2, p. 151-161.
- Locke M.A. (1992) - Sorption-desorption kinetic of alachlor in surface soil from two soybean tillage systems. *Journal of Environmental Quality*, 21, p. 558-566.
- McMahon P.B., Chapelle F.H. (1992) - Atrazine mineralization potential of alluvial-aquifer sediments under aerobic conditions. *Environmental Science and Technology*, vol. 26, p. 1556-1559.
- Miles C.J., Delfino J.J. (1985) - Fate of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulfone in floridan groundwater. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol. 33, p. 455-460.
- Mirgain I., Schenck C., Montiel H. (1993) - Atrazine contamination of groundwaters in Eastern France in relation to the hydrogeological properties of the agricultural land. *Environmental Technology*, vol. 14, p. 741-750.
- Mirgain I., Green G., Montiel H. (1995) - Biodegradation of the herbicide atrazine in groundwater under laboratory conditions. *Environmental Technology*, vol. 16, p. 967-976.
- Moorman T.B., Harper S.S. (1989) - Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi Delta soil. *Journal of Environmental Quality*, vol. 18, p. 302-306.
- Moreau C., Mouvet C. (1997) - Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. *Journal of Environmental Quality*, 26 (2), p. 416-424.
- Mouvet C. (1997) - La problématique du transfert des pesticides vers les eaux souterraines. Actes du Séminaire National GIP Hydrosystèmes "Produits pesticides : processus de transfert et modélisation dans les bassins versants", CEMAGREF Editions, p. 141-149.
- Muir D.C.G., Baker B.E. (1978) - The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of their degradation products in soil under field conditions. *Weed Research*, 18, p. 11-120.

- Novick N.J., Mukherjee R., Alexander M. (1986) - Metabolism of alachlor and propachlor in suspensions of pretreated soils and in samples from ground water aquifers. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, vol. 34, p. 721-725.
- Ou L.T., Edvardsson K.S.V., Rao P.S.C. (1985) - Aerobic and anaerobic degradation of aldicarb in soils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol. 33, p. 72-78.
- Ou L.T., Rao P.S.C., Edvardsson K.S.V., Jessup R.E., Hornsby A.G., Jones R.L. (1988) - Aldicarb degradation in sandy soils from different depths. *Pesticide Science*, vol. 23, p. 1-12.
- Pothuluri J.V., Moorman T.B., Obenhuber D.C., Wauchope R.D. (1990) - Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from a surface-to-groundwater profile. *Journal of Environmental Quality*, vol. 19, p. 525-530.
- Pussemier L. (1997) - The pesticide problem at the University of Louvain-la-Neuve. 3rd workshop of the Mathematical Modelling Working Group of COST Action 66, Louvain-la-Neuve, 9-10 April 1997.
- Raju G.S., Millette J.A., S.U. Khan S.U. (1993) - Pollution potential of selected pesticides in soils. *Chemosphere*, 26, p. 1429-1442.
- Rao P.S.C., Davidson J.M. (1980) - Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. In "Environmental impact of nonpoint source pollution". Eds. M.R. Overcash, J.M. Davidson (Ann Arbor Science Publisher), p. 23-67.
- Radosevich M., Traina S.J., Hao Y-L., Tuovinen O.H. (1995) - Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 61, p. 297-302.
- Rodriguez C.J., Harkin J.M. (1997) - Degradation of atrazine in subsoils, and groundwater mixed with aquifer sediments. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, vol. 59, p. 728-735.
- Rohmann U. (1996) - Fallbeispiele zur Grundwasserbelastung infolge von Schadstoffeinträgen außerhalb des Wasserschutzgebietes. Ergebnisse der Beprobung 1995. Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 9 p.
- Rohmann U., Rödelsperger M. (1997) - Komplexe Grundwasserbelastungs-verhältnisse mit Nitrat und Pflanzenschutzmittelwirkstoffen, dargestellt am Fallbeispiel des WSG Rheinau. Ergebnisse der Beprobung 1996. Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 16 p.

- Roy W.R., Krapac I.G. (1994) - Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials. *Journal of Environmental Quality*, 23, p. 549-556.
- Ruiz J. (1998) - Etude des variations saisonnières des teneurs en pesticides de huit captages de la plaine d'Alsace. Rapport de stage de 2ème année IUT Louis Pasteur de Schiltigheim-DIREN/SEMA Alsace, 38 p.
- Schiavon M. (1980) - Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles – Interactions matière organique-herbicide. Thèse de doctorat ès Sciences Naturelles, Vandoeuvre-lès-Nancy, 193 p.
- Schiavon M. (1988)a - Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine from soil using ¹⁴C ring-labelled compounds under outdoor conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 15, p. 46-54.
- Schiavon M. (1988)b - Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine from soil using ¹⁴C ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 15, p. 55-61.
- Schiavon M. (1998) - Traitements pesticides et qualité des eaux de drainage. Rapport INPL pour le compte de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, 14 p.
- Sirons G.J., Frank R., Sawyer T. (1973) - Residues of atrazine, cyanazine and their phytotoxic metabolites in a clay loam. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 21(6), p.1016-1020.
- Smelt J.H., Leistra M., Houx N.W.H., Dekker A. (1978a) - Conversion rates of aldicarb and its oxidation products in soils. I. Aldicarb sulfone. *Pesticide Science*, vol. 9, p. 279-285.
- Smelt J.H., Leistra M., Houx N.W.H., Dekker A. (1978b) - Conversion rates of aldicarb and its oxidation products in soils. II. Aldicarb sulphoxide. *Pesticide Science*, vol. 9, p. 286-292.
- Smelt J.H., Dekker A., Leistra M., Houx N.W.H. (1983) - Conversion of four carbamoyloximes in soil samples from above and below the soil water table. *Pesticide Science*, vol.14, p. 173-181.
- Talbert R.E., Fletchall O.H. (1965) - The adsorption of some s-triazines in soils. *Weeds*, 13, p. 46-52.
- Thurman E.M. (1984) - Organic carbon in natural waters: amount, origin and classification. In "Organic geochemistry of natural waters". Eds M. Nijhoff, W. Junk, p. 5-66.

- Van Beelen P., Fleuren-Kemila A.K. (1989) - Enumeration of anaerobic and oligotrophic bacteria in subsoils and sediments. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 4, p. 275-284.
- Vereecken H., Doring U., Kim D.J., Mouvet C., Moreau N., Burauel P., Hucker K. (1995) - The fate and mobility of pesticides at laboratory, lysimeter and field scale : a European project. BPC monograph n° 62 : Pesticide movement to water, p. 147-154.
- Vink J.P.M., van der Zee S.E.A.T.M. (1997) - Effect of oxygen status on pesticide transformation and sorption in undisturbed soil and lake sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 16, p. 608-616.
- Ward T.E. (1985) - Characterizing the aerobic and anerobic microbial activities in surface and subsurface soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 4, p. 727-737.
- Welté B., Montiel A. (1995) - Le bassin du Dragon. Comptes rendus du Séminaire sur "La protection des eaux souterraines : élus et techniciens apportent leur témoignage", 29 et 30 novembre 1994, Cercle International de Fontainebleau. p. 52-57.
- Welté B., Montiel A., Nicollier S., Hennion M.C. (1998) - Suivi des résidus de pesticides dans des eaux de source dont on contrôle tous les intrants sur le bassin versant. Actes du XXVIIIème congrès du Groupe Français des Pesticides "Pesticides : Diagnostic, devenir, évaluation des risques", Alès, 6 et 7 mai 1998, 10 p.
- Winkelmann D.A., Klaine S.J. (1991) - Degradation and bound residue formation of 4 atrazine metabolites (DEA, DIA, DAA, HyA) in a Western Tennessee soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, p. 347-354.

BRGM
SERVICE DES ACTIONS RÉGIONALES
Groupement régional nord-est
Parc Club des Tanneries, 15 rue du Tanin - LINGOLSHEIM BP 177
67834 TANNERIES Cedex – Tél. : 03 88 77 48 90