

DOCUMENT



technique

Agence de l'eau
Rhin-Meuse

Centre National
de la Recherche Scientifique

n° 18831-1

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie
et des Industries Alimentaires
2, Avenue de la Forêt de Haye
54505 Vandœuvre-lès-Nancy

Centre de Pédologie Biologique
17, rue Notre-Dame des Pauvres
54501 Vandœuvre-lès-Nancy

ÉCHANTILLONNAGE ET APPRÉCIATION DE LA CONTAMINATION DE L'EAU DU POINT DE CAPTAGE DE SAINTE GENEVIÈVE (54) PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

J-M. PORTAL, M. SCHIAVON

avec la collaboration de :
B. GÉRARD et Th. OREL

Septembre 1994

Etude financée par
l'Agence de l'eau Rhin-Meuse

ÉCHANTILLONNAGE ET APPRÉCIATION DE LA CONTAMINATION DE L'EAU DU POINT DE CAPTAGE DE SAINTE GENEVIÈVE (54) PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

18831

INTRODUCTION

Depuis quelques années, de nombreux auteurs ont constaté une pollution quasi généralisée des nappes **phréatiques** situées en zone agricole. Généralement, ces constats sont établis à partir de l'analyse de prélèvements isolés et concernent d'une manière plus ou moins aléatoire les produits phytosanitaires utilisés en quantité massive sur les secteurs concernés [3]. Les travaux menés par Thévenot [6] en Lorraine ont permis d'établir un lien entre les doses d'application de l'**atrazine** et sa concentration dans les eaux de captage. Mais ici encore, la relation repose sur l'analyse d'un seul prélèvement au cours de l'année et ne concerne qu'un produit. De ce fait, en l'absence de connaissances sur les flux de contamination des nappes, cette relation doit être confirmée par d'autres dosages et vérifiée pour des produits phytosanitaires différents et d'emploi plus **récent**. En effet, on peut estimer que l'enrichissement en **résidus** s-triaziniques des nappes situées en zone de culture de maïs s'est **régulièrement réalisé** depuis **25-30** ans. L'eau captée actuellement traduit la mise en place d'un "équilibre". Il n'en est pas nécessairement de même pour des produits d'usage moins régulier et plus récent. Ceux-ci arrivent dans l'eau avec leur propre dynamique et peuvent être présents ou absents dans l'eau évacuée au moment du prélèvement .

L'étude entreprise au niveau du captage de Sainte Geneviève en 1991 avait donc comme objectif, d'une part, la recherche régulière des résidus de matières actives particulièrement utilisées sur le périmètre, et d'autre part, de tenter d'établir une relation entre les flux des produits xénobiotiques et ceux de substances plus mobiles telles que les nitrates ou le carbone organique hydrosoluble. La nappe étant superficielle, une relation avec les données climatiques était recherchée. Enfin, il s'agissait d'examiner la signification des dosages en fonction de la méthodologie d'échantillonnage.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

1 - Description générale du périmètre de Sainte Geneviève

Situé sur le flanc ouest d'une butte calcaire du Bajocien, entre Sainte Geneviève et **Bézaumont**, le périmètre peut être divisé en 3 parties :

- une partie haute, occupée par des grandes cultures sur 70 % de la surface,
- une partie moyenne, boisée, représentant 10 % de la surface et,
- une partie basse, couverte par des prairies pour environ 20 % du périmètre, où se situe le point de captage.

2 - Les sols et le sous-sol

Le sommet de la butte est occupé par un sol de type rendzine brunifiée, tandis que sur la pente et jusqu'au point de captage on trouve une rendzine de type colluvial, superficielle. La roche mère du périmètre se compose de trois parties superposées. Au sommet, le calcaire du Bajocien repose sur une roche rouge de l'**Aalénien** surmontant des calcaires sableux et des marnes **micacées**. Une deuxième couche principale est représentée par des marnes du Toarcien composées de minerais de fer oolithique appelé "minette Lorraine". Ce niveau constitue la couche drainante du **périmètre**. La troisième couche, imperméable, appartient également au Toarcien.

3 - L'assolement

Le **périmètre**, d'une surface de 989 hectares, est divisé en 9 exploitations orientées vers la polyculture-élevage et pratiquant un assolement classique pour la Lorraine (figure 1). L'importance du maïs (**17,2 %** des surfaces) est à relier aux besoins de l'alimentation animale. Cette répartition est à **présent** affectée par la pratique des jachères **tournautes**.

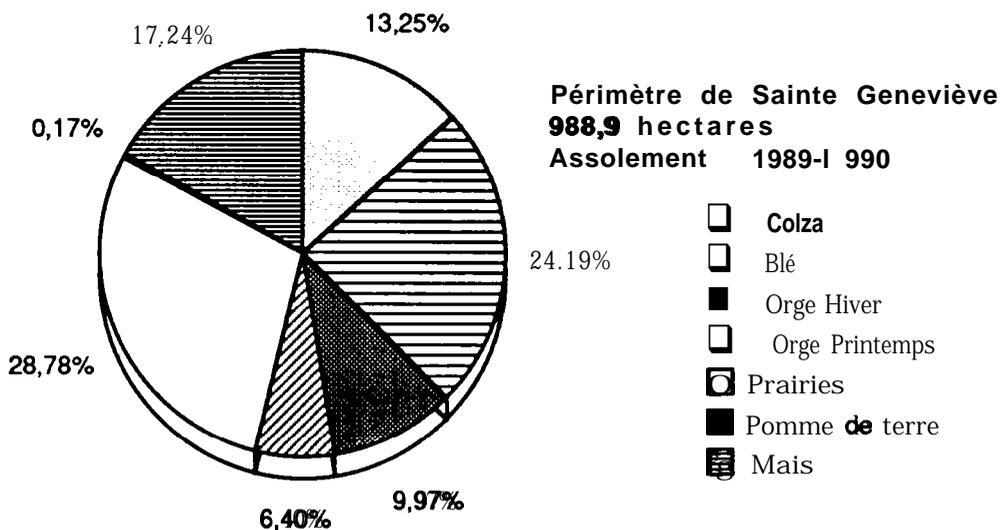


Figure 1: Occupation des terres sur le périmètre de **S&C** Geneviève .

4 - Les produits phytosanitaires

Une grande diversité de produits phytosanitaires est utilisée sur le périmètre : 18 herbicides, 9 fongicides et 4 insecticides. La quantité totale s'élève à environ **3000 kg**, mais 7 matières actives occupent une place prépondérante : l'atrazine (400 kg), l'isoproturon (430 kg), le mécoprop (250 kg), la napropamide (160 kg), le **mancosèbe** (150 kg), le pyridate (120 kg) et la **carbendazime** (100 kg).

5 - Le point de captage

D'une profondeur d'environ **3,5** m, il est alimenté par 2 collecteurs qui débouchent dans une bêche de 1 m de diamètre. Le débit des 2 collecteurs est apparemment sensiblement identique, mais n'a pas été mesuré.

6 - Les prélèvements

Différents modes et rythmes de prélèvement ont été adoptés au cours du suivi :

- prélèvements ponctuels hebdomadaires dans la bêche, de mars 1991 à mars **1993**.
- prélèvements ponctuels hebdomadaires et prélèvements moyens continus sur la **durée** d'une semaine à raison de 100 ml toutes les 2 heures, dans la bêche, d'avril 1992 à août 1993.
- prélèvements bimensuels ponctuels dans les 2 collecteurs alimentant le captage et dans la bêche où, par ailleurs il a été effectué un prélèvement moyen continu, à raison de 50 ml toutes les 2 heures.

Les prélèvements en continu ont été **réalisés** automatiquement à l'aide d'un préleveur Sigma dont la **crépine** a été placée dans la bêche à environ 15 cm de profondeur.

7 - Les analyses

a - Extraction des résidus

Dans un premier temps (**1991-93**), les résidus ont été extraits par lyophilisation de 10 l d'eau. Puis, à partir de la fin de l'année 1993, une extraction liquide solide a été adoptée après comparaison des rendements d'extraction avec la première méthode. Dans **ce** cas, les résidus présents dans 500 ml d'eau ont été extraits sur une cartouche Supelclean LC-18 de Supelco, après activation et nettoyage de la résine par le passage successif de 10 ml de méthanol, puis de 10 ml d'eau distillée. En **fin** d'extraction, les résidus fixés sur la cartouche sont **élués** par 2 ml de méthanol.

b - Dosage des résidus

- Atrazine et ~~dééthyl~~ atrazine

Ces produits ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil Varian 3300 équipé d'un détecteur spécifique (**TSD**) et d'une colonne en verre de **1,5** m de long et 2 mm de diamètre, garnie de Chromosorb G (60-80 mesh) imprégné à **2 %** de NPGS. Les conditions opératoires ont été les suivantes : injecteur, 230 °C ; colonne, 200 °C ; détecteur, 250 °C ; gaz vecteur, 30 ml mn⁻¹ ; hydrogène, **3,5** ml mn⁻¹ ; air, 280 ml mn⁻¹.

Dans ces conditions de travail, les limites de détection dans l'eau sont inférieures à **0,1 µg l⁻¹** pour l'**atrazine** et à **0,2 µg l⁻¹** pour la dééthylatrazine. Des contrôles réguliers ont été réalisés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire DB 5 de

30 m de long et détecteur de masse Ion-Trapp pour confirmer l'identité et la pureté des produits dosés.

- Isoproturon, **carbendazime**, prochloraze et napropamide

La recherche et le dosage de ces matières actives ont été effectués par HPLC. Les conditions opératoires ont été les suivantes : colonne, Kromasil C-18 ; phase éluante, acétonitrile-eau (70/30) ; débit, 0,8 ml mn-1 ; détecteur, diode array à 220 nm (240 nm pour l'isoproturon).

c - Dosage des nitrates

Les dosages ont été effectués par chromatographie liquide ionique à l'aide d'un appareil Dionex 2000 i, équipé d'une colonne AG4 ASX et AS4 ASX ainsi que d'un détecteur **conductimétrique**.

d - Dosage du carbone hydrosoluble

Le carbone organique a été dose directement dans l'eau grâce à un analyseur en milieu liquide, TCM 480 (Total **Carbon** Monitoring, Carlo Erba).

RÉSULTATS

L'ensemble des résultats obtenus depuis mars 1991, à partir de l'analyse d'échantillons prélevés dans la bêche du **captage**, soit **ponctuellement** toutes les semaines, soit en continu à l'aide d'un **préleveur** Sigma sont données en annexes **I** et **II** et représentés par les figures 1 à 10'. Leur analyse ne diffère pas de celle qui peut être faite à partir des moyennes mensuelles. Aussi, pour la clarté de la représentation graphique, seules les moyennes mensuelles sont représentées dans le texte et commentées.

a - Le carbone organique hydrosoluble

Il s'agissait par ces dosages d'examiner le comportement de produits organiques ne présentant que peu d'interactions avec les constituants du sol. Les résultats obtenus à partir des prélèvements ponctuels hebdomadaires dans la bêche (figure 2) montrent d'importantes fluctuations au cours du temps. La teneur minimum en carbone est observée en novembre 1993 (**2,24 mg l-1**), tandis que le maximum atteint **5,26 mg l-1** en mars 1991. Aucune corrélation n'apparaît avec la **pluviométrie**, ni même avec les périodes d'apport de lisier sur les parcelles du périmètre ou avec les phases de **minéralisation** intense de la matière organique des sols. L'enchaînement des différents événements à l'origine du flux de ces composés organiques pourraient masquer les effets **spécifiques** de la pluviométrie sur leur transport et expliquer la succession des fluctuations.

Pour la période comprise entre les mois d'août **1993** et mars **1994**, les dosages effectués sur les prélèvements ponctuels bimensuels dans la bêche et les deux collecteurs donnent des valeurs sensiblement identiques (figure 3). Par contre, les résultats fournis par les

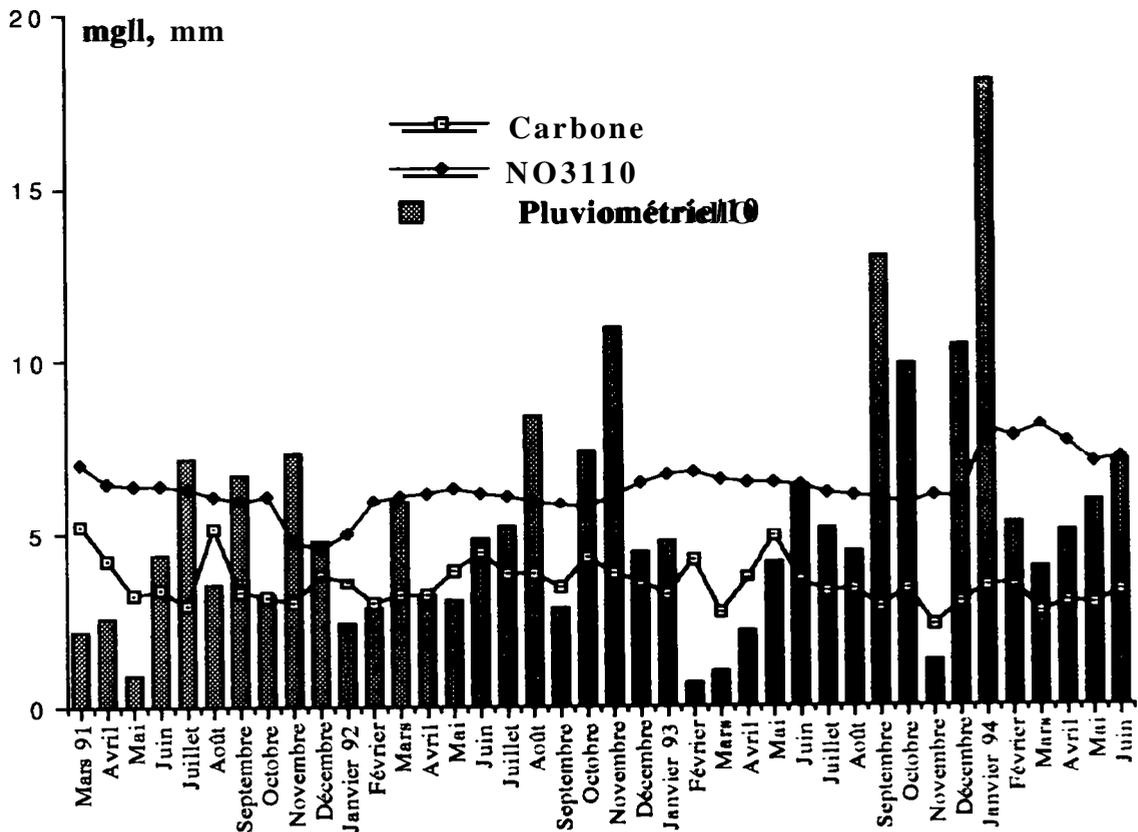


Figure 2 : Évolution des teneurs en **carbone** hydrosoluble et en nitrates des eaux du **captage**. Valeurs obtenues à partir de **prélèvements** ponctuels réalisés une fois par semaine

échantillons issus d'un prélèvement automatique continu différent parfois des **précédents** sans explication évidente. Dans la mesure où cette observation est également valable pour les prélèvements hebdomadaires (non représentés), on peut penser que les variations des teneurs en carbone de l'eau présentent des cycles d'évacuation d'une durée inférieure à une semaine et seul le préleveur peut les prendre en compte.

b - Les nitrates

On constate pour cet élément, une certaine stabilité avec toutefois, une tendance à l'augmentation de sa concentration (figure 2). Si on excepte les valeurs des mois de novembre et décembre 1992 ainsi que janvier 1993, qui ont été obtenues par **colorimétrie** et non par chromatographie, l'augmentation est de l'ordre de **10 µg l⁻¹**. Deux augmentations sont particulièrement apparentes et se situent toutes deux **en fin** d'automne-début hiver 1992 et 1993. Elles seraient consécutives aux fortes précipitations intervenant à ce moment là et qui entraîneraient les nitrates issus de la **minéralisation**

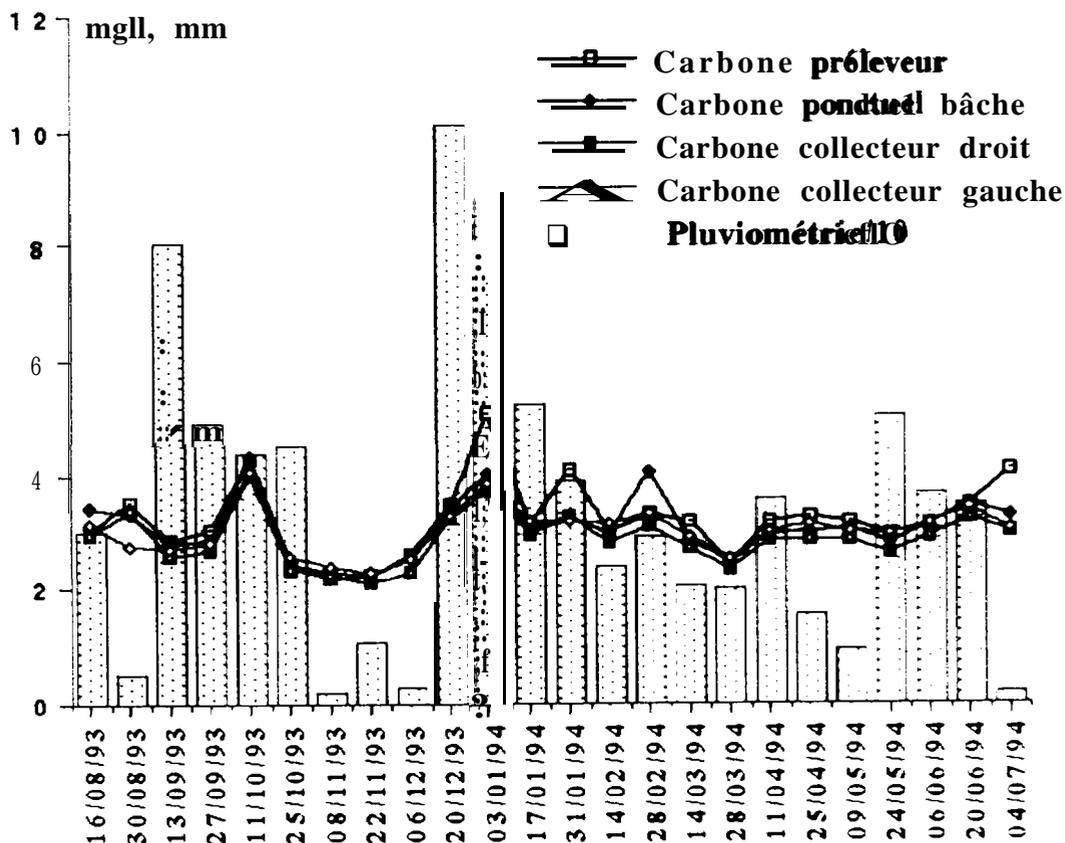


Figure 3: Influence du type de prélèvement et de la pluviométrie sur l'évaluation de la teneur en carbone hydrosoluble des eaux du captage.

automnale de la matière organique des sols et des apports récents de lisiers. Cependant, il n'y a pas de corrélation évidente entre la pluviométrie et les fluctuations des teneurs en nitrates de l'eau en dehors de ces 2 périodes. Ainsi, comme pour le carbone, la minéralisation et les apports pourraient masquer les effets propres de la seule pluviométrie sur la dynamique de l'entraînement d'un stock défini de nitrates.

L'examen des résultats obtenus au cours de la période allant d'août 1993 à mars 1994 (figure 4), sont particulièrement intéressants pour comprendre les difficultés à saisir la dynamique du flux des nitrates. On constate en premier lieu, que les 2 collecteurs évacuent des eaux n'ayant pas la même teneur en nitrates et chacun présente sa dynamique propre, même si une forte pluviométrie provoque dans les 2 cas une augmentation des teneurs. Les fortes teneurs mesurées dans le collecteur gauche pourraient être dues aux déjections animales issues de la ferme qui se trouve à proximité.

Contrairement aux observations faites pour le carbone, ici le mode de prélèvement, continu ou ponctuel, donne des valeurs sensiblement identiques pour la majorité des dosages. Des différences significatives apparaissent cependant au cours du premier trimestre 1994.

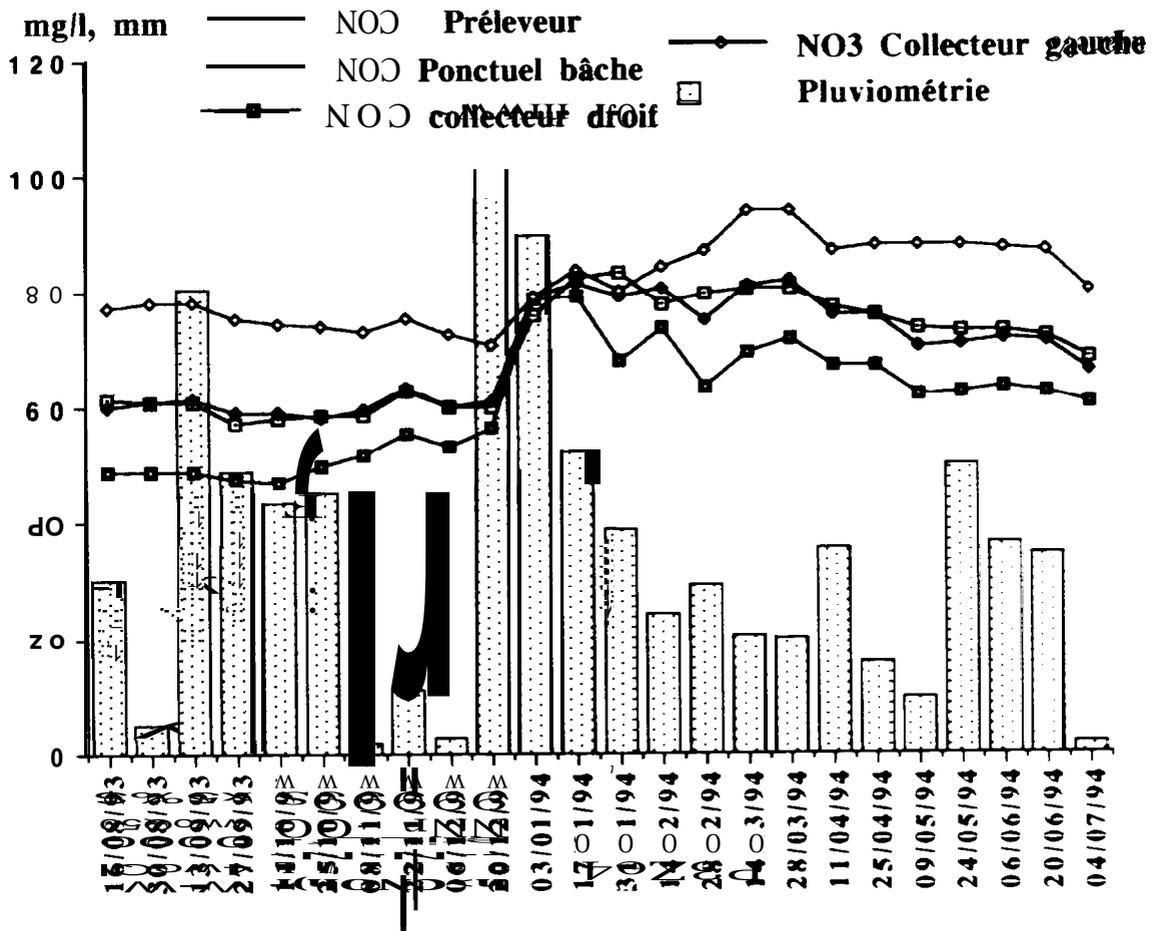


Figure 4 : Influence du type de prélèvement sur l'évaluation de la teneur en nitrates des eaux du captage

ε - l'atrazine et la dééthylatrazine

Les teneurs de l'eau en atrazine se caractérisent par un "bruit de fond" de l'ordre de 0,12 $\mu\text{g l}^{-1}$ avec des fluctuations épisodiques importantes, mais non associées à des précipitations importantes ou à des apports répétés, à l'exception d'un cas particulier en mai 1993 (figure 5). Seulement pour cette situation on observe une augmentation de la teneur en atrazine (2,21 $\mu\text{g l}^{-1}$) associée à de fortes précipitations qui interviennent au moment des apports de l'herbicide. Ces augmentations de concentration ne sont pas nécessairement simultanées avec celles de son métabolite majeur, la dééthylatrazine (DEA). L'entraînement dû aux fortes précipitations peut donc se montrer atténué par les interactions pesticides-sols qui se renforcent au cours du temps [1].

Contrairement à l'atrazine, les teneurs en dééthylatrazine de l'eau présentent des fluctuations rapides et de très forte amplitude (figure 5). La contamination par ce produit est très élevée (jusqu'à 1,5 $\mu\text{g l}^{-1}$) et, ici encore, aucune variation n'est corrélée ni aux phases de biodégradation possibles de l'herbicide dans le sol, ni à la pluviométrie.

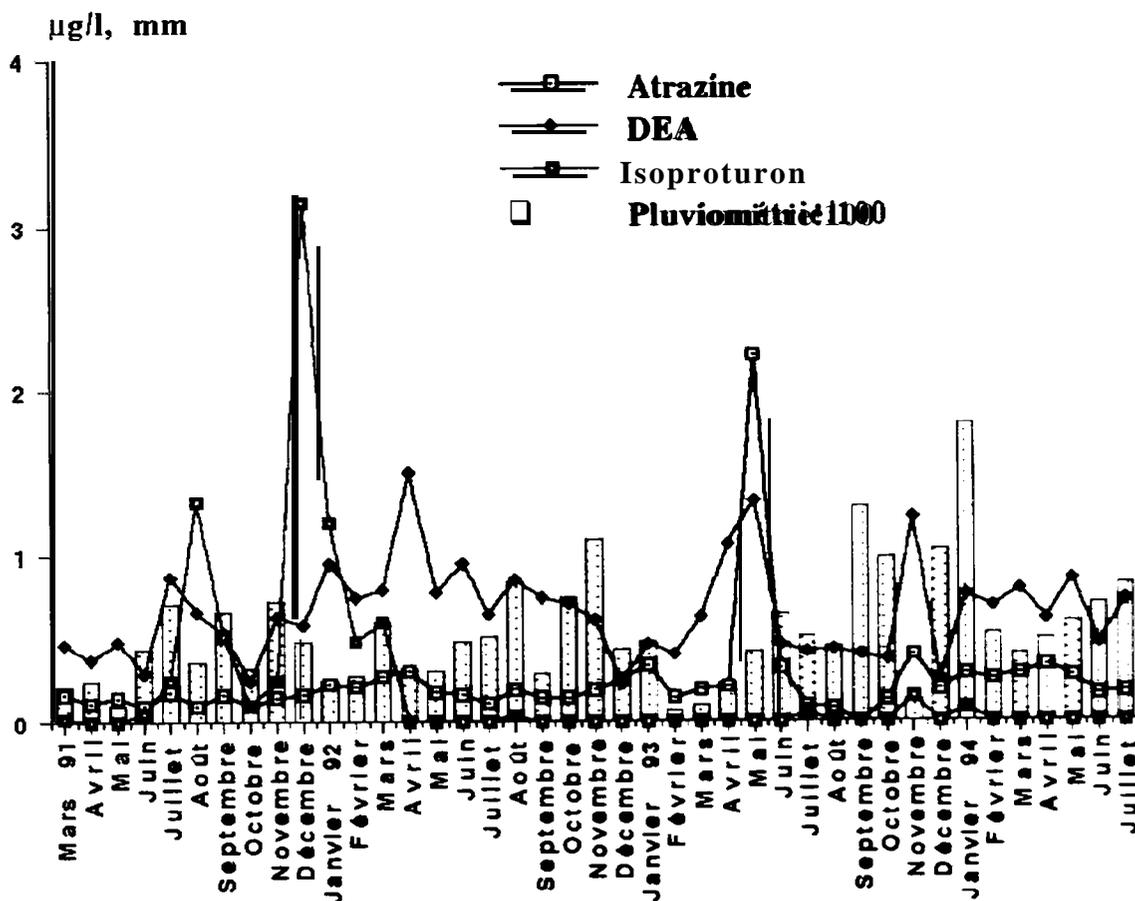


Figure 5 : Évolution des teneurs en atrazine, dééthylatrazine et isoproturon des eaux du captage. Valeurs obtenues à partir de prélèvements ponctuels réalisés une fois par semaine

La signification des dosages en fonction du type de prélèvement peut être examinée à partir des résultats obtenus le 8/11/1993 ou le 28/02/94, en procédant à un classement des valeurs obtenues pour l'atrazine et la dééthylatrazine (figures 6 et 7). L'examen de ce classement donné au tableau 1, montre que le dosage de l'atrazine à partir du prélèvement ponctuel effectué dans la bêche, n'est pas, pour les 2 produits, le reflet de ceux réalisés simultanément dans les collecteurs qui alimentent la bêche. Pour la dééthylatrazine on observe les mêmes distorsions, mais dans un ordre différent. Ces observations restent valables à la date du 28 février 1994 et d'une manière quasiment constante au cours du temps.

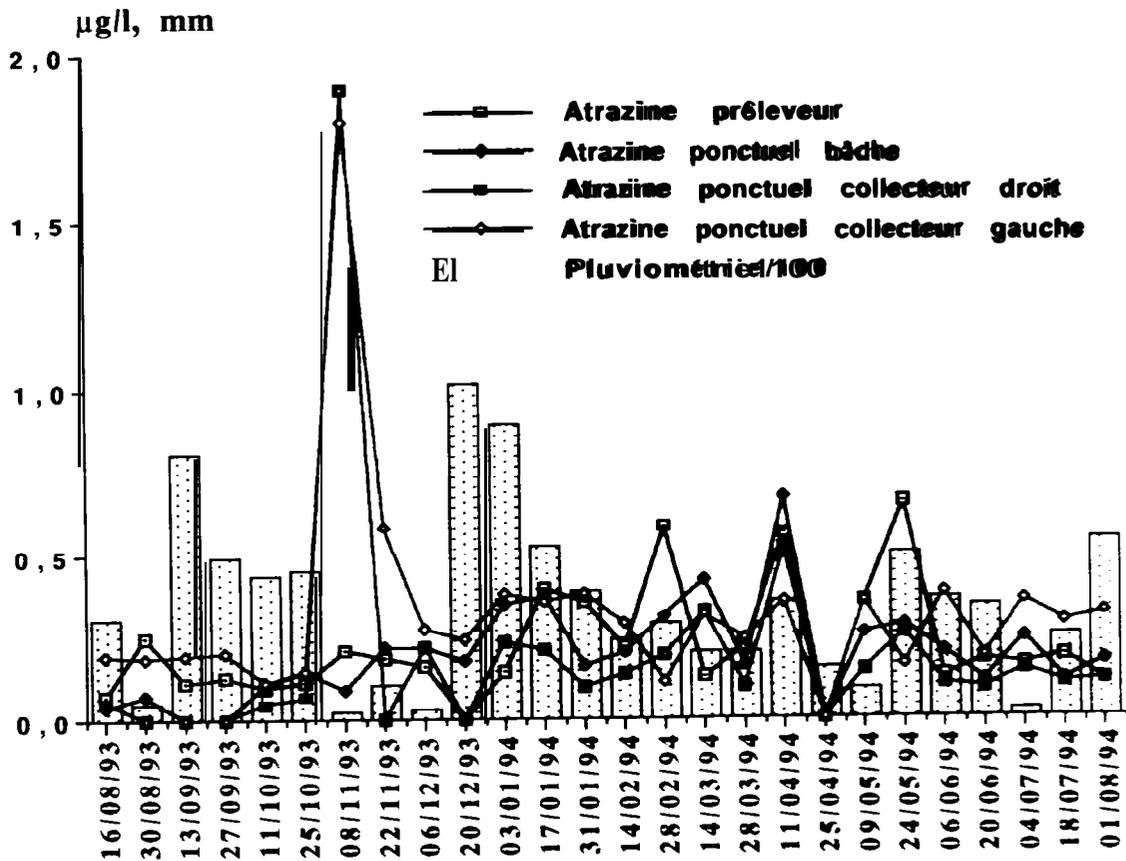


Figure 6 : Influence du type de prélèvement sur l'évaluation de la teneur en atrazine des eaux du captage

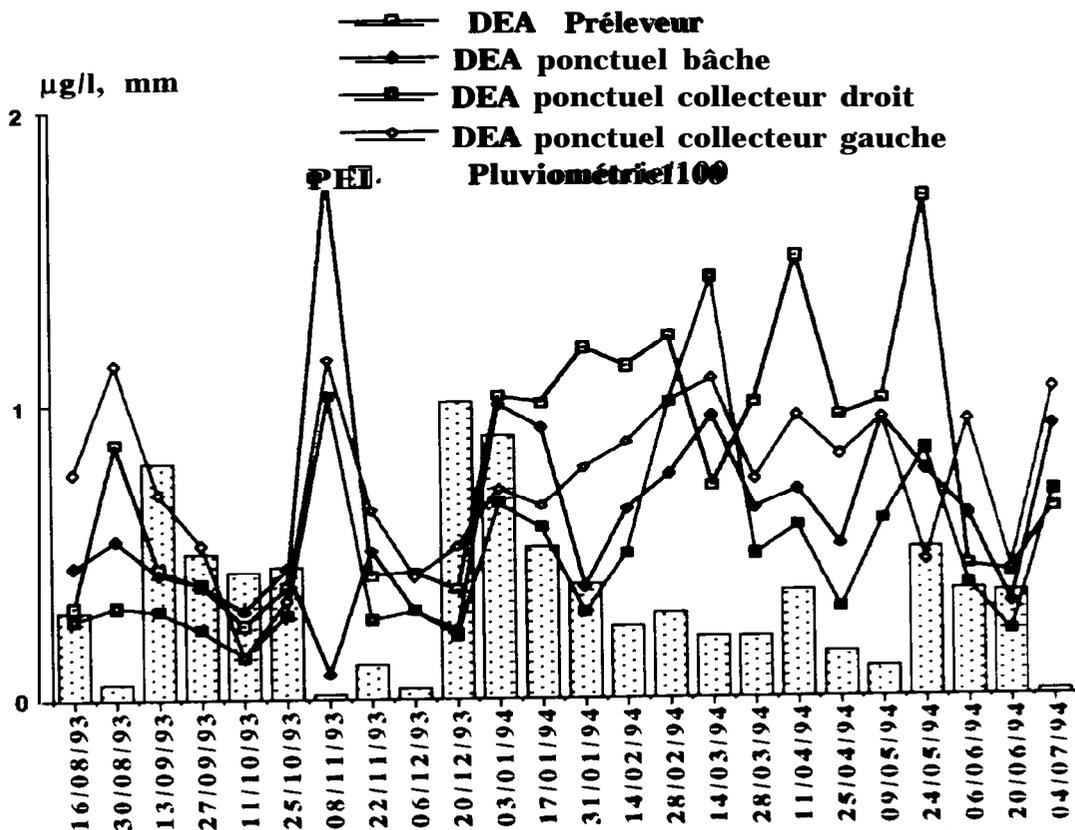


Figure 7 : Influence du type de prélèvement sur l'évaluation de la teneur en déshydratane des eaux du captage

Tableau 1: Comparaison des différentes valeurs obtenues suivant le **type** de prélèvement des eaux du captage à 2 dates différentes.

Produits ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Dates de prélèvement	
	8 novembre 1993	28 février 1994
	Types de prélèvements*	
Aliflazine	PB < IP < PCC < PCID 0,1 < 0,2 < 1,8 < 1,9	PCC < PCID < PB < P 0,12 < 0,19 < 0,31 < 0,58
dééthylatrazine	PB < PCID < PCC < P 0,08 < 1,03 < 1,15 < 1,8	PB < PCID = PCC < P 0,76 < 1,01 = 1,01 < 1,23

(*) P : prélèvement continu, PB : prélèvement ponctuel dans la bêche, PCID : prélèvement ponctuel dans le collecteur droit, PCC : prélèvement ponctuel dans le collecteur gauche.

Dans la mesure où les fluctuations des valeurs des dosages ne peuvent pas être attribuées à des aspects analytiques (classement différent pour 2 molécules dosées dans les mêmes échantillons), il se pose un problème de représentativité de l'échantillon ponctuel **prélevé** dans la bêche, lié vraisemblablement à l'homogénéisation entre les eaux stagnantes dans la bêche et celles évacuées par les collecteurs. d'autant qu'un écoulement laminaire tend à éliminer instantanément l'eau des collecteurs.

Les résultats obtenus à partir des échantillons issus d'un prélèvement continu sont tout aussi critiquables, dans la mesure où la **crépine** du préleveur se trouve **placée** à 15 cm de profondeur. Ils montrent cependant que la matière active et son métabolite ne présentent pas la même dynamique de transfert et que des variations considérables peuvent intervenir dans un laps de temps 15 jours ou même d'une semaine (résultats non **présentés** ici).

d - L'isoproturon

Cet herbicide apparaît dans les eaux du captage de manière aléatoire et fugace à des concentrations très variables (figure 5) , parfois très élevée, plus de 1.4 **pg l⁻¹** en août 1991 et **3,1 pg l⁻¹** en décembre de la même année. Il n'est plus retrouvé ensuite qu'à l'état de traces en août 92, mai, juillet, octobre et novembre 1993, ainsi qu'en janvier 1994. Si les fortes concentrations observées en août et décembre 1991 peuvent éventuellement être rattachées à des traitements récents de printemps ou d'automne associés à une pluviométrie importante dans les jours qui suivent le traitement, par contre les traces observées **ultérieurement** proviennent d'un stockage dans le sol, puisque aucun **traitement** n'a été réalisé entre mai 1992 et mars 1994 sur le périmètre.

Ici encore, la signification des dosages peut être examinée sur la période allant d'août 1993 à mars 1994. A la date du 8 novembre 1993 (figure 8), seul l'échantillon collecté en

continu par le **préleveur** contient cet herbicide à une concentration de **0,3 µg l⁻¹**, alors qu'aucune trace n'est observée sur les 3 prélèvements ponctuels : bêche, et collecteurs. Les **résultats** obtenus le 17 janvier 1994 sont également très **surprenants dans la mesure** où l'isoproturon est présent dans les prélèvements en continu et surtout dans ceux effectués dans les drains mais pas dans celui **réalisé simultanément** dans la bêche.

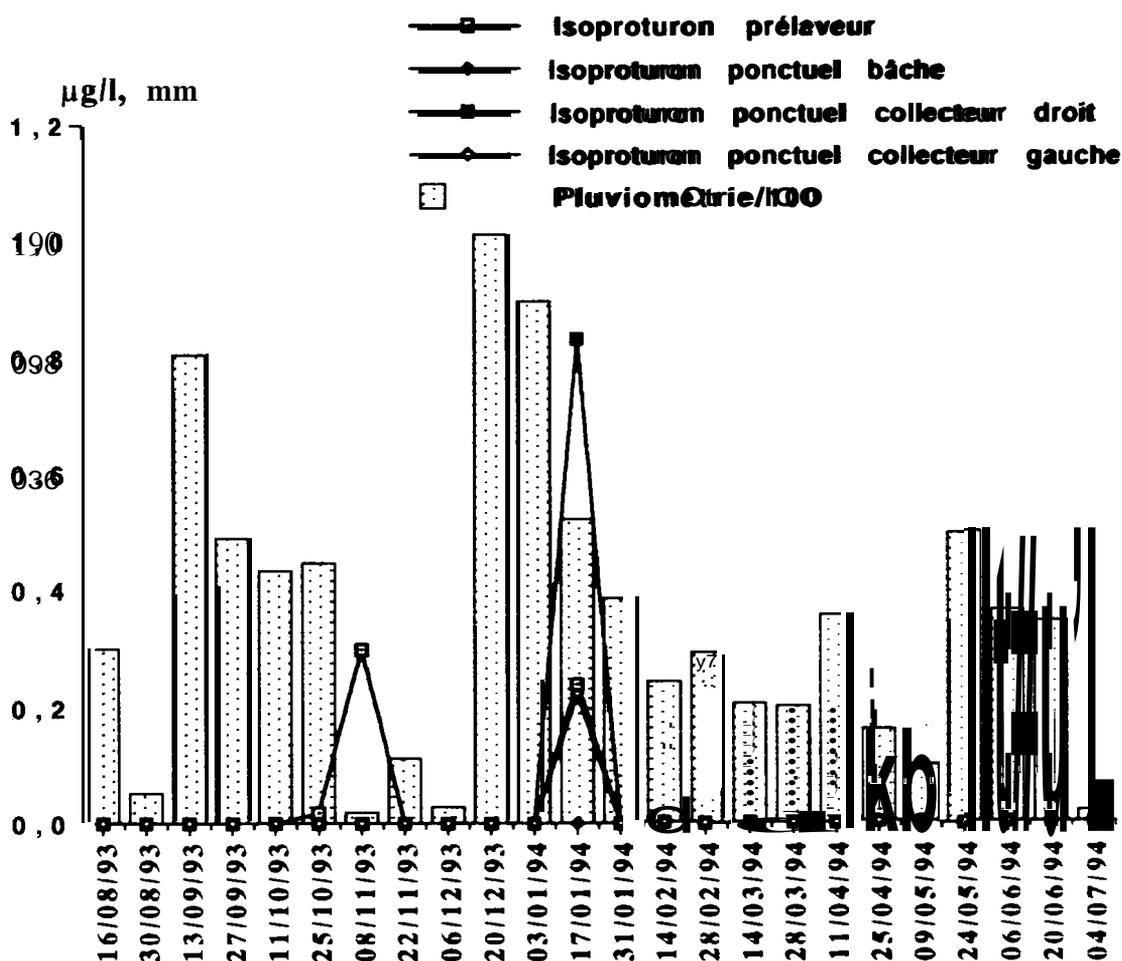


Figure 8 : Influence du type de **prélèvement** sur l'évaluation de la **teneur** en **isoproturon** des eaux du captage

e - La carbendazime, la prochloraze et la napropamide

Bien qu'utilisées en quantités importantes sur le périmètre, ces matières actives n'ont jamais été retrouvées dans l'eau.

DISCUSSION

En relation avec le **passé cultural**, il est possible d'aboutir à une pollution chronique d'un point de captage; c'est l'observation qui peut être faite ici **pour l'atrazine**, utilisée depuis plus de 25 ans sur le périmètre. A ce bruit de fond se superpose des arrivées de produit

par “vagues”, sans lien nécessaire avec un type de pluviométrie particulier ou un traitement récent. Ces arrivées seraient régulées à la fois par les interactions pesticide-sol et par le mode de circulation de l’eau dans le sol. Il se pose donc la question de savoir quel est “l’âge des produits doses.

A l’évidence les interactions pesticide-sol sont nettement moins intenses pour le **dééthylatrazine** puisque élimine en quantités plus importantes et bien que sa formation dans le sol soit lente et dépende de l’activité microbienne.

L’isoproturon constitue un cas particulier dans la mesure où on peut penser que pour ce produit les processus de dégradation qui interviennent très rapidement (demi-vie de 22 jours) [5] prédominent sur les interactions sol-pesticide qui se renforcent au cours du temps [2]. Ainsi, les transferts interviennent essentiellement dans un laps de temps très court après le traitement. Cependant, en fonction de la pluviométrie une partie de la **matière** active quitte la surface pour atteindre des niveaux profonds où la **biodégradation** est **très** ralentie [4]. Ce sont certainement ces résidus qui sont à l’origine d’une pollution tardive et faible.

L’absence de carbendazime, prochloraze et napropamide, s’expliquerait plus particulièrement par de fortes interactions pesticide-sol qui immobilisent ces matières actives, mais cela demande une **confirmation**.

Si la multiplication des prélèvements permet d’avoir une image du niveau de pollution et de ses fluctuations, par contre, l’analyse détaillée des résultats montre combien **l’appréciation** peut évoluer suivant le type de prélèvement sur lequel elle se base. Ceci est **particulièrement** vrai pour l’isoproturon ou la réponse peut être du type “tout ou rien”. suivant la date, le point ou le mode de prélèvement. Ceci souligne les difficultés d’organisation des campagnes dans le cadre du contrôle sanitaire.

CONCLUSION

L’agriculture intensive et surtout la monoculture sont à l’origine d’une utilisation massive de produits phytosanitaires qui peut aboutir à une pollution des eaux souterraines, en particulier peu profondes. **En** fonctions des **caractéristiques** propres des diverses matières actives utilisées (adsorption, désorption, dégradation, solubilité dans l’eau...) et des **particularités** du milieu édaphique, qui définissent la dynamique et l’intensité des transferts, cette pollution n’est pas toujours **aisément** mise en évidence à l’échelle du point de captage. A cette difficulté inhérente au comportement des **produits** dans le sol, s’ajoute celle liée au choix du mode et de la date des prélèvements des échantillons. L’échantillonnage doit être adapté au type de point de captage et à l’objectif visé. Pour préciser le niveau de pollution d’un captage, le prélèvement en continu sur une longue période semble le plus approprié, mais encore faudra-t-il savoir comment le mettre en place (emplacement de la crépine).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - **BARRIUSO E.**, GAILLARDON P., SCHIAVON **M.**: (1994) “**Biodisponibilité** des pesticides dans le sol”. XXIV Congrès du Groupe **Français** des Pesticides, Bordeaux **18-19** mai 1994. *à paraître*.
- 2 - CALDERBANK A. : (1989) “**The** occurrence **and** significance of bound **residues** in soil”. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **108**, 71- 103.
- 3 - CROLL B. T., FIWEM PH. D. : (1990) “Pesticides in surface and underground waters”. *In : Symp. pesticides in soil and waters* 11- 12 avril 1990 -Londres, 1-15.
- 4 - DICTOR M. C. : (1994) “Caractérisation de la distribution et du comportement **métabolique** de la microflore indigène dans un profil de sol”. *Thèse INPL-Nancy* . 104 p.
- 5 - PERRIN-GANTER C., SCHIAVON M., PORTAL J-M., **BABUT M.**: (1994) ‘Dégradation de l’**isoproturon** et disponibilité des résidus dans le sol’. *Weed Research*. à paraître n° 45.
- 6 - THÉVENOT X. : (1990) “Relation entre traitements phytosanitaires et contamination des **captages**. Approche méthodologique sur quelques bassins d’alimentation de Lorraine”. ENSAIA, *mémoire de DAA* .-**32** p.

ANNEXE 1

Ensemble des **résultats** obtenus pour la période mars 91 - juillet 94 à partir de prélèvements d'eau **réalisés** ponctuellement à l'aide d'un seau, soit avec une **fréquence hebdomadaire** (1991-93) soit bimensuelle (août 93-juillet 94).

Dates de prélèvement	Carbone (mg/L)	Atrazine (µg/L)	DEA (f\$?)	NO3 (f\$?)	IPU (f\$?)	Pluviométrie (mm)
			1991			
18/03	5.23	0,140	0.430	72,70	0	0.0
25/03	5,29	0,170	0,510	67.70	0.038	0.0
02/04	2.59	0,130	0.400	64,60	0	3.0
08/04	6.05	0,09	0,29	64,60	0	2.0
15/04	4,89	0,140	0.450	65.00	0	0.0
22/04	4,81	0.080	0,309	64,60	0	2.0
30/04	2.99	0,090	0,430	6530	0	18.0
06/05	2,64	0,160	0,590	64,80	0	2.0
13/05	2,62	0,140	0.518	64,60	0,009	0.0
21/05	2,67	0.160	0,510	64,40	0,003	7.0
28/05	4.98	0,130	0,330	6150	0	0.0
03/06	4.66	0,108	0,341	64,70	0.001	0.0
10/06	2,90	0.068	0,223	64,60	0.001	19.0
17/06	2,37	0,106	0,389	64,30	0,044	4.5
24/06	3,36	0.082	0.188	64,00	0,142	20,5
01/07	2,42	0,113	0,523	64,00	0,036	4.5
08/07	2.83	0,216	0,952	64,50	0	23.0
15/07	3,08	0,144	0,880	63.60	0,645	16.0
22/07	3.05	0,238	1,070	63.60	0.001	1.5
29/07	3.19	0,145	0,980	62.60	0,550	26,5
05/08	9.10	0,070	0,490	62.70	2,420	0.0
12/08	4.42	0,122	0.790	60.80	0,370	35.0
19/08	4,46	0.110	0.720	60.90	1,500	0.0
26/08	2.73	0,110	0.650	60.70	1,050	0.0
02/09	3.59	0,098	0,590	61.05	1310	0.0
09/09	3.65	0,216	0,870	61.05	1,170	0.0
16/09	2.52	0,144	0,530	58.90	0,130	24.0
23/09	3,28	0,142	0.131	58.70	0	5.0
30/09	3.37	0,190	0,540	58.50	0	38.0
07/10	2,59	0,160	0,480	58.80	0	0.0
14/10	3.67	0,137	0,504	63.60	0.410	8.0
21/10	2.92	0,000	0,000	5930	0	24.0
28/10	3,33	0,099	0.001	62,80	0,	0.0
04/11	2.73	0,001	0.001	44,50	0	10,5
12/11	2.57	0,030	0.001	4530	0	18.0
18/11	3,20	0,280	1,560	44,30	0,	45.0
25/11	3,29	0,250	0,995	44.75	0,970	0.0
02/12	3,06	0,110	0.410	45.10	15.300	0.0
09/12	3.69	0.330	0,620	45,20	0	0.0
16/12	3.30	0.120	0.410	4535	0	0.0
20/12	4.78	0.085	0,390	45.40	0	33.0
30/12	4,25	0,180	1.120	46,30	0370	15.0

Suite 1 : Ensemble des résultats obtenus pour la période mars 91 - juillet 94 à partir de prélèvements d'eau réalisés ponctuellement à l'aide d'un seau, soit avec une fréquence hebdomadaire (1991-93) soit bimensuelle (août 93-juillet 94).

Dates de prélèvement	Carbone (mg/l)	Atrazine (µg/l)	DEA (µg/l)	NO3 (mg/l)	IPU (µg/l)	Pluvinol (µg/l)
1992						
06/01/92	4.27	0,170	0,850	46,20	4,400	0,0
13/01	4.16	0,270	1,320	46,20	0	17,0
20/01	2.86	0,250	0,860	48,50	0,022	7,0
27/01	2.98	0,220	0,760	59,70	0,367	0,0
03/02	3,41	0,260	0,860	59,35	0,939	0,0
10/02	2.81	0,190	0,700	59,65	0,060	20,0
17/02	2.95	0,190	0,740	59,25	0,380	8,0
24/02	2,90	0,200	0,710	60,25	0,59	0,0
02/03	82	0,220	0,950	60,35	0,934	2,0
09/03	3.41	0,160	0,600	61,55	0	0,0
16/03	2,54	0,340	0,800	61,20	2,030	2,0
23/03	4,09	0,320	0,280	62,14	0	14,0
30/03	3.36	0,340	1,310	61,57	0	15,0
06/04	3.34	0,380	1,390	62,22	0	7,0
13/04	3,39	0,307	1,370	62,77	0	0,0
22/04	3.15	0,310	2,31	62,00	0	19,0
27/04	3.03	0,248	0,927	62,09	0	6,0
04/05	3,57	0,240	1,400	64,75	0	9,5
11/05	3,66	0,185	1,090	63,50	0	7,0
18/05	3.93	0,130	0,380	63,50	0	0,0
25/05	4.54	0,135	0,220	62,09	0	14,0
01/06	4,29	0,140	0,930	62,74	0	21,5
09/06	4,00	0,136	1,070	60,94	0	25,0
15/06	5,32	0,230	1,000	62,92	0	0,0
22/06	5.18	0,153	0,890	60,48	0	2,0
29/06	3,46	0,166	0,890	62,51	0	0,0
06/07	3,54	0,129	0,880	62,04	0	34,5
15/07	3.02	0,070	0,370	60,95	0	17,5
20/07	5.16	0,087	0,509	61,58	0	0,0
27/07	3,71	0,176	0,810	61,65	0	0,0
03/08	4,23	0,088	0,516	61,11	0	0,0
10/08	3.50	0,223	1,230	60,51	0	5,0
17/08	4,21	0,147	0,880	59,73	0,150	25,0
24/08	3,51	0,200	0,820	58,18	0	22,5
31/08	4,09	0,318	0,880	59,94	0	32,0
07/09	4,00	0,178	0,750	59,56	0	10,0
14/09	3.11	0,159	0,980	59,04	0	18,5
18/09	3,09	0,151	0,660	57,87	0	0,0
28/09	3.53	0,122	0,616	58,10	0	0,0
05/10	2.97	0,179	0,776	56,60	0	7,0
12/10	4,59	0,102	0,620	57,29	0	24,0
19/10	4.89	0,144	0,740	58,40	0	4,0
26/10	4.93	0,156	0,800	58,65	0	39,0
02/11	4,27	0,150	0,710	58,90	0	8,0
09/11	3,66	0,130	0,660	59,02	0	5,0
16/11	3.85	0,360	0,540	60,30	0	42,5
23/11	4.54	0,230	0,610	64,35	0	29,0
30/11	2,98	0,110	0,580	63,00	0	25,0
07/12	2.97	0,110	0,580	63,12	0	26,5
14/12	3.88	0,710	0,520	67,40	0	9,0
21/12	3,89	0,157	0,155	65,09	0	3,0
28/12	3,45	0,146	0,155	65,12	0	6,0

Suite 2 : Ensemble des résultats obtenus pour la période mars 91 - juillet 94 à partir de prélèvements d'eau réalisés ponctuellement à l'aide d'un seau, soit-avec une fréquence hebdomadaire (1991-93) soit bimensuelle (août 93-juillet 94).

Dates de prélèvement	Carbone (mg/l)	Atrazine (µg/l)	DEA (µg/l)	NO3 (mg/l)	IPU (µg/l)	Pluviométrie (mm)
1993						
04/01	3,27	0,960	0,700	66,27	0	0,0
11/01	3,09	0,100	0,500	65,27	0	34,5
18/01	4,13	0,110	0,500	66,58	0	8,0
25/01	2,47	0,160		70,96	0	5,5
01/02	3,80	0,150	0,560	70,150	0	0,0
08/02	6,98	0,165	0,090	67,56	0	0,0
15/02	3,26	0,085		66,82	0	0,0
22/02	2,97	0,185	0,560	66,51	0	6,5
01/03	2,43	0,255	0,755	65,71	0	0,0
08/03	2,44	0,150	0,300	65,700	0	5,0
15/03	2,03	0,175 0,195	0,595 0,595	66,01	00	0,0
22/03				65,82		5,0
29/03	4,02	0,175	0,890	66,69	0	0,0
05/04	3,68	0,125	0,430	66,37	0	7,0
13/04	3,72	0,230	1,240	66,54	0	14,0
19/04	3,85	0,150	0,960	63,12	0	1,0
26/04	3,80	0,310	1,650	63,74	0	0,0

**Arrêt des prélèvements ponctuels hebdomadaires
du 03/05 au 16/08/93**

Échantillonnage en continu par un préleveur automatique

03/05	3,62	0,212	0,585	63,09	0	7,0
10/05	7,45	0,209	0,930	65,96	0	15,0
17/05	4,3 1	0,149	0,809	65,98	0,016	125
24/05	4,27	0,280	0,644	65,59	1,122	75
01/06	3,75	0,094	0,222	65,41	0,021	32,5
07/06				64,45		8,5
14/06	3,49	0,091	0,630	64,48	0	7,0
21/06	3,95	0,115	0,495	63,76	0	13,5
28/06	3,49	1,125	0,260	63,55	0	3,0
05/07	4,17	0,105	0,490	63,09	0	0,0
12/07	3,18	0,082	0,526	62,57	0	12,5
19/07	2,93	0,082	0,360	61,41		32,0
26/07				61,80	0,207	7,0
02/08	3,26	0,118	0,320	61,50	0	10,0

Reprise de prélèvements ponctuels bimensuels

16/08	3,40	0,040	0,450	60,07	0	30,0
30/08	3,32	0,080	0,538	60,95	0	5,0
13/09	2,79	0,000	0,420	61,350	0	80,5
27/09	2,87	0,000	0,300	59,08	0	49,5
11/10	4,3 1	0,110	0,300	58,97	0	43,5
25/10	2,43	0,145	0,440	58,12	0	45,0
08/11	2,30	0,580	1,960	59,50	0,300	2,0
22/11	2,26	0,220	0,500	63,32	0	11,0
06/12	2,56	0,220	0,300	60,140	0	3,0
20/12	3,40	0,180	0,230	60,73	0	101,0

Suite 3 :Ensemble des résultats obtenus pour la période mars 91 - juillet 94 à partir de prélèvements d'eau réalisés ponctuellement à l'aide d'un seau, soit avec une fréquence hebdomadaire (1991-93) soit bimensuelle (août 93-juillet 94).

Dates de prélèvement	Carbone (mg/l)	Atrazine (µg/l)	DEA (µg/l)	NO3 (mg/l)	IPU (µg/l)	Pluviométrie (mm)
1994						
03/01	4.05	0350	1,000	78.84	0	895
17/01	3.02	0370	0,920	81.45	0,240	52,0
31/01	3,26	0,160	0,380	78,89	0	39,0
14/02	2.96	0,200	0,640	80,50	0	24,0
28/02	4.01	0310	0,760	7493	0	29,0
14/03	2.87	0,420	0,800	80,84	0	205
28/03	2.49	0.160	0,640	81.82	0	20.0
11/04	2,93	0.670	0,700	75.84	0	355
25/04	3,00	0,000	0,520	75.78	0	155
09/05	3,05	0,260	0,950	7020	0	9.5
24/05	2,83	0,280	0,770	7055	0	
06/06	3,15	0,200	0,610	7157	0	
20/06	3,48	0.120	0,318	71,30	0	
04/07	3,26			66,07		
18/07						
01/08						

ANNEXE II

Ensemble des résultats obtenus pour la période juin 92 -juillet 94 à partir de prélèvements d'eau réalisés ponctuellement à l'aide d'un seau, soit en continu par un préleveur Sigma. (fréquence hebdomadaire (1992-93), bimensuelle (août 93-juillet 94).

batesae Dates de prélèvement	Carboné (mg/l)		Prélev	NO3 (mg/l)		Atrazine (µg/l)		DEA (µg/l)		'soPro'u (µg/l)	
	Prélev	seau		Seau	Prélev	Seau	Prélev	Seau	Prélev	Seau	
1992											
09/06/92	4,06	4,00	62. 19	60. 94	0,173	0,136	0, 880	1,070	0	0	
15/06	5,19	5. 32	61,36	62,92	0,190	0, 230	0, 880	1,000	0	0	
22/06	5,20	5,18	58,30	60. 48	0,130	0,153	0,960	0, 890	0	0	
29/06	3,46	3,46	63. 75	62,51	0,163	0,166	0, 720	0, 890	0	0	
06/07	3. 45	3,54	62,78	62. 04	0,150	0,129	0, 820	0, 880	0	0	
15/07	3,64	3. 02	62,43	60,95	0,157	0, 070	0, 520	0, 370	0	0	
20/07	4,33	5.16	62,01	61.58	0,125	0, 087	0, 846	0, 509	0	0	
27/07	3,39	3,71	62,18	61.65	0,154	0,176	1,380	0,810	0	0	
03/08	3,75	4. 23	61.65	61,11	0,090	0, 088	0, 425	0,516	0	0	
10/08	3,55	3,50	61.60	60.51	0, 203	0, 223	1,090	1,230	0	0	
17/08	4. 43	4.2 1	60. 4 1	59.73	0, 203	0,147	1,090	0, 880	0	0	
24/08	4,04	3,51	59.95	58,18	0,156	0, 200	0,680	0, 820	0	0	
31/08	3. 90	4,09	58,43	59.94	0,117	0,318	0,660	0, 830	0	0	
07/09	3,73	4,01	58,44	59,56	0,089	0,178	0,400	0, 750	0	0	
14/09	3,73	3,11	58. 44	59,04	0,089	0,159	0,400	0,980	0	0	
18/09	3. 37	3,09	57,74	57. 87	0,090	0,151	0,600	0,660	0	0	
28/09	3,37	3,53	57. 74	58.10	0,114	0,122	0, 688	0,616	0	0	
05/10	2,87	2. 97	56. 30	56,60	0, 070	0,179	0, 230	0, 776	0	0	
12/10	4,61	4,59	57. 03	57. 29	0,060	0,102	0, 390	0, 520	0	0	
19/10	3,30	4,89	57. 65	58. 40	0,107	0,144	0, 470	0, 740	0	0	
26/10	4,93	4,93	58.10	58,65	0,123	0,156	0, 680	0, 800	0	0	
02/11	4,11	4. 27	58,66	58,90	0,149	0,150	0,710	0,710	0	0	
09/11	3,34	3,66	58. 79	59,02	0,156	0,130	0, 550	0,660	0	0	
16/11	3,80	3. 85	59. 75	60,30	0,183	0, 360	0, 550	0, 540	0	0	
23/11	4,54	4. 54	64,65	64. 35	0,100	0, 230	0,170	0,610	0	0	
30/11	2,93	2,98	64.14	63. 00	0,163	0,110	0, 520	0, 580	0	0	
07/12	2,93	2,97	63. 52	63,12	0,163	0,110	0, 520	0,580	0	0	
14/12	2,41	3,88	66,45	67. 40	0,080	0, 710	0, 240	0, 520	0	0	
21/12	4,18	3. 89	66,18	65,09	0, 080	0,157	0,240	0,155	0	0	
28/12	3,78	3,45	68,16	65,12	0,610	0, 146	0, 7 10	0,155	0	0	

Suite 1 : Ensemble des résultats obtenus pour la période juin 92 - juillet 94 à partir de prélèvements d'eau réalisés ponctuellement à l'aide d'un seau, soit en continu par un préleveur Signa. (fréquence hebdomadaire (1992-93), bimensuelle (août 93-juillet 94)).

Dates de prélèvement	Prélev	Carbone ($\mu\text{g}/\ell$) Seau	Prélev	IO_3 ($\mu\text{g}/\ell$) Seau	Atraz Prélev	Seau	DEA ($\mu\text{g}/\ell$) Prélev	Seau	Isoproturon ($\mu\text{g}/\ell$) Prélev	Seau
1993										
04/01/93	3,22	3,27	66,20	66,27	0,090	0,960	0,260	0,700	0	0
11/01	3,27	3,09	66,93	65,27	0,120	0,100	0,350	0,146	0	0
18/01	3,85	4,13	66,65	66,58	0,080	0,110	0,246	0,500	0	0
25/01	2,50	2,47	68,64	70,96	0,290	0,160	0,305	0,500	0	0
01/02	2,50	3,80	68,64	70,15	0,290	0,150	0,305	0,4 10	0	0
08/02	3,85	6,98	69,73	67,56	0,185	0,165	0,560	0,560	0	0
15/02	3,14	3,26	68,15	66,82	0,220	0,085	0,495	0,090	0	0
22/02	3,01	2,97	67,71	66,51	0,220	0,185	0,495	0,560	0	0
01/03	2,311	2,43	66,30	65,711	1,090	0,255	2,195	0,755	0	0
08/03	2,3 1	2,14	66,30	65,70	1,090	0,150	1,400	0,300	0	0
15/03	2,49	2,44	66,67	66,01	0,230	0,175	0,560	0,595	0	0
22/03	2,49	2,23	66,67	65,82	0,230	0,195	0,560	0,595	0	0
29/03	3,67	4,02	67,03	66,69	0,165	0,175	0,595	0,890	0	0
05/04	3,68	3,68	65,65	66,37	0,130	0,125	0,335	0,430	0	0
13/04	3,85	3,72	66,44	66,54	0,150	0,230	0,855	1,245	0	0
19/04	3,37	3,85	63,35	63,12	0,150	0,150	0,890	0,955	0	0
26/04	3,75	3,80	63,30	63,74	0,104	0,310	0,450	4,650	0	0
03/05	3,62		63,09		0,212		0,585		0	
10/05	7,45		65,96		0,209		0,930		0	
17/05	4,31		65,98		0,149		0,809		0,016	
24/05	4,27		65,90		0,149		0,909		0,122	
01/06	3,75		65,41		0,205		0,644		0,02 1	
07/06	3,44		64,45		0,094		0,422		0	
14/06	3,49		64,48		0,091		0,530		0	
21/06	3,95		63,76		0,080		0,495		0	
28/06	3,49		63,55		1,123		0,260		0	
05/07	4,17		63,09		0,105		0,490		0	
12/07	3,18		62,57		0,107		0,526		0	
19/07	2,93		61,411		0,082		0,317		0	
26/07	2,93		61,80		0,082		0,360		0,207	
02/08	3,26		61,50		0,118		0,320		0	

Suite 2 : Ensemble des **résultats** obtenus pour la période juin 92 -juillet 94 à partir de prélèvements d'eau réalisés ponctuellement à l'aide d'un seau, soit en continu par un **préleveur** Sigma. (**fréquence** hebdomadaire (1992-93), bimensuelle (août 93-juillet 94)).

Dates de prélèvement	Carbone($\mu\text{g/l}$)		NO3($\mu\text{g/l}$)		Atrazine ($\mu\text{g/l}$)		DEA ($\mu\text{g/l}$)		Isoproturon ($\mu\text{g/l}$)	
	Prélev	Seau	Prélev	Seau	Prélev	Seau	Prélev	Seau	Prélev	Seau
16/08	3.03	3.40	61,60	60.07	0,074	0,040	0,315	0,450	0	0
30/08	3,52	3,32	60,74	60,95	0,250	0,080	0,870	0,538	0	0
13/09	2,84	2,79	61.02	61.35	0,120	0,000	0,440	0,420	0	0
27/09	3.04	2,87	57.12	59.08	0,132	0,000	0,390	0,390	0	0
11/10	4.26	4.31	58.14	58,97	0,100	0,110	0,250	0,300	0	0
25/10	2,41	2,43	58,41	58.12	0,113	0,145	0,380	0,440	0,017	0
08/11	2,22	2,30	58.69	59,50	0,207	0,580	2,600	1,960	0	0,300
22/11	2.97	2,26	62,58	63,32	0,190	0,220	0,420	0,500	0	0
06/12	2,62	2,56	60,14	60,14	0,160	0,220	0,430	0,300	0	0
20/12	3,47	3.40	60.05	60,73	0,000	0,180	0,370	0,230	0	0

1994

03/01	5,09	4,05	75,75	78.84	0,150	0,350	1,030	1,000	0	0
17/01	3.13	3,02	82.32	81.45	0,400	0,370	1,010	0,920	0,240	0
31/01	4.07	3,26	83.18	78.89	0,360	0,160	1,190	0,380	0	0
14/02	3,02	2,96	77.57	80,50	0,220	0,200	1,130	0,540	0	0
28/02	3,35	4,01	79,16	74.93	0,580	0,310	1,230	0,760	0	0
14/03	3.19	2,87	80,33	80,84	0,130	0,420	0,720	0,960	0	0
28/03	2,42	2,49	80,39	81,82	0,220	0,160	1,010	0,640	0	0
11/04	3,20	2,93	77,09	75.84	0,560	0,670	1,500	0,700	0	0
24/04	3.27	3,00	75.56	75.78	0,000	0,000	0,960	0,520	0	0
09/05	3.18	3.05	73,57	70,20	0,360	0,260	1,020	0,950	0	0
24/05	2,95	2.83	72,88	70,55	0,650	0,280	1,700	0,770	0	0
06/06	3,15	3,15	72,71	71,57	0,130	0,200	0,440	0,610	0	0
20/06	3,47	3,48	71,77	71,30	0,182	0,120	0,422	0,318	0	0
04/07	4,08	3,26	68,25	66,07	0,165	0,240	0,640	0,92	0	0
18/07					0,190	0,120	0,790	0,500	0	0
01/08					0,120	0,170	0,430	0,760	0	0

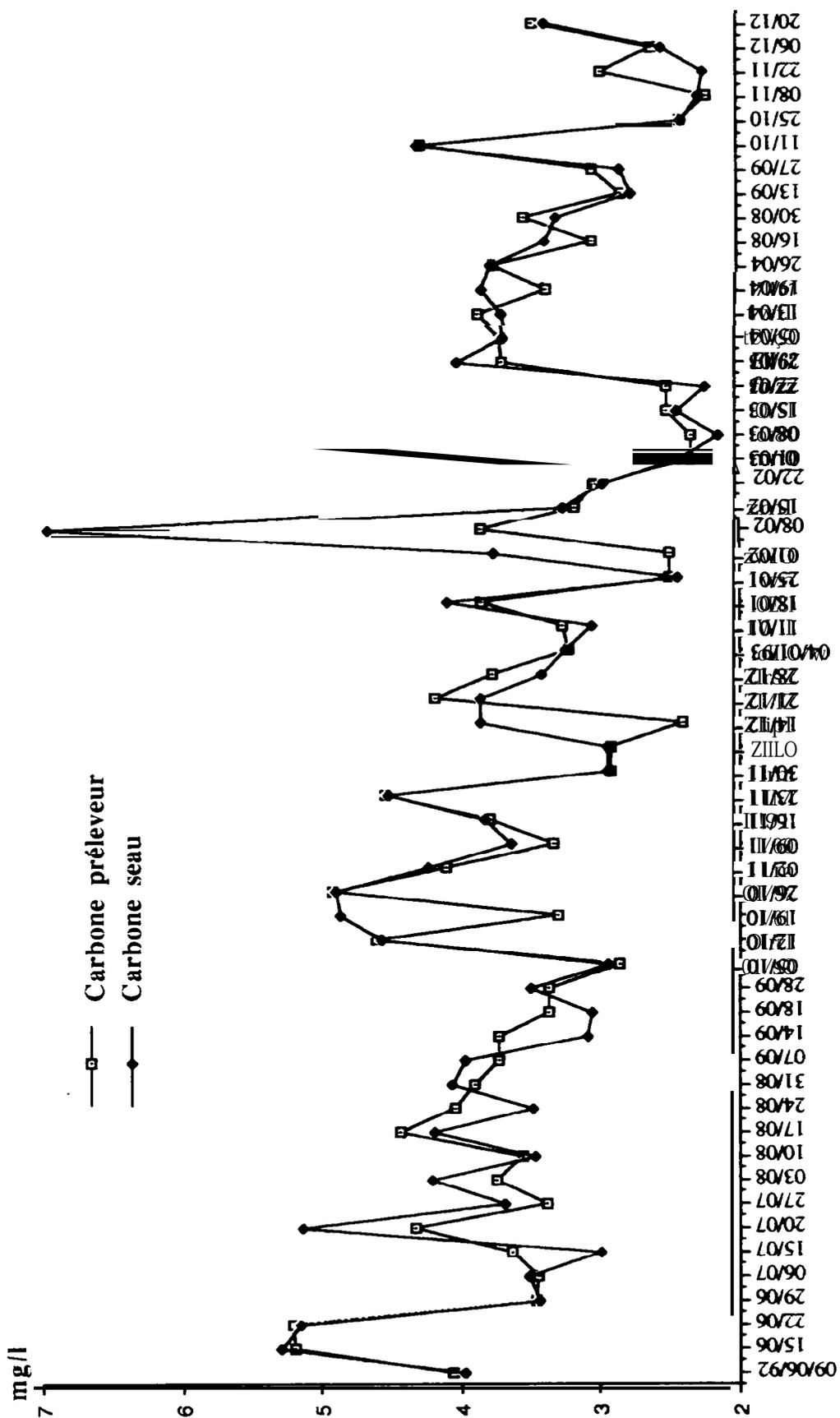


Figure 1' : Évolution des teneurs en carbone hydrosoluble des eaux du captage de SLS Geneviève en fonction du mode d'échantillonnage. Résultats obtenus pour la période allant de juin 1992 à décembre 1993.
 C. Préleveur : prélèvement en continu dans la bêche sur une période d'une semaine
 C. Seau : prélèvement ponctuel hebdomadaire dans la bêche

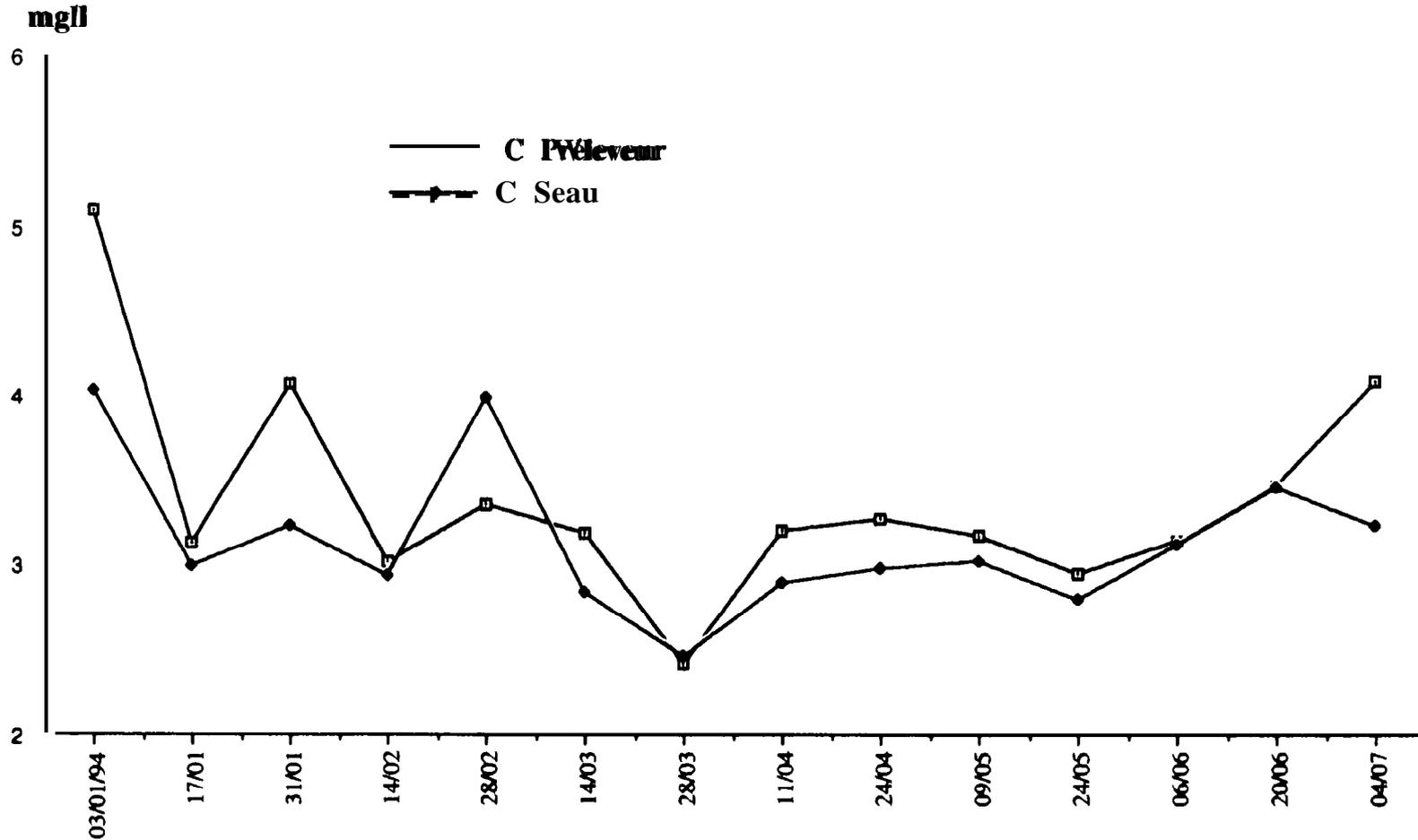


Figure 2' : Évolution des teneurs en carbone hydrosoluble des eaux du captage de St Genevieve en fonction du mode d'échantillonnage.

Résultats obtenus pour la période allant de janvier à juillet 1994.

C. Prelevé : prélevement en continu dans la bache sur une période d'une semaine

C. Seau : prélevement ponctuel hebdomadaire dans la bache

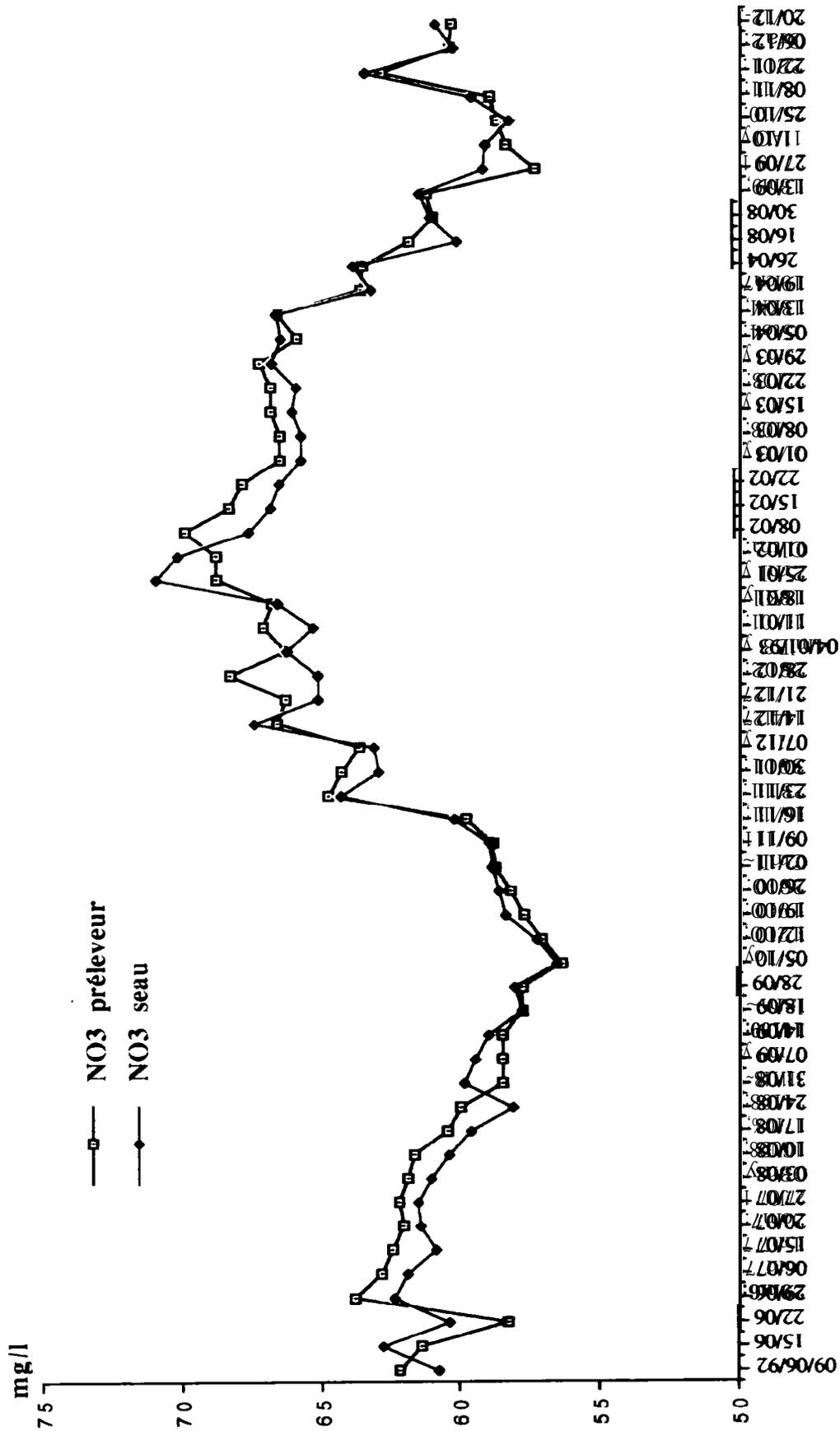


Figure 3' : Évolution des teneurs en nitrates des eaux du captage de SIZ Genève en fonction du mode d'échantillonnage. Résultats obtenus pour la période allant de juin 1992 à décembre 1993.
 NO3 Préleveur : prélèvement en continu dans la bache sur une période d'une semaine
 NO3 Seu : prélèvement ponctuel hebdomadaire dans la bache

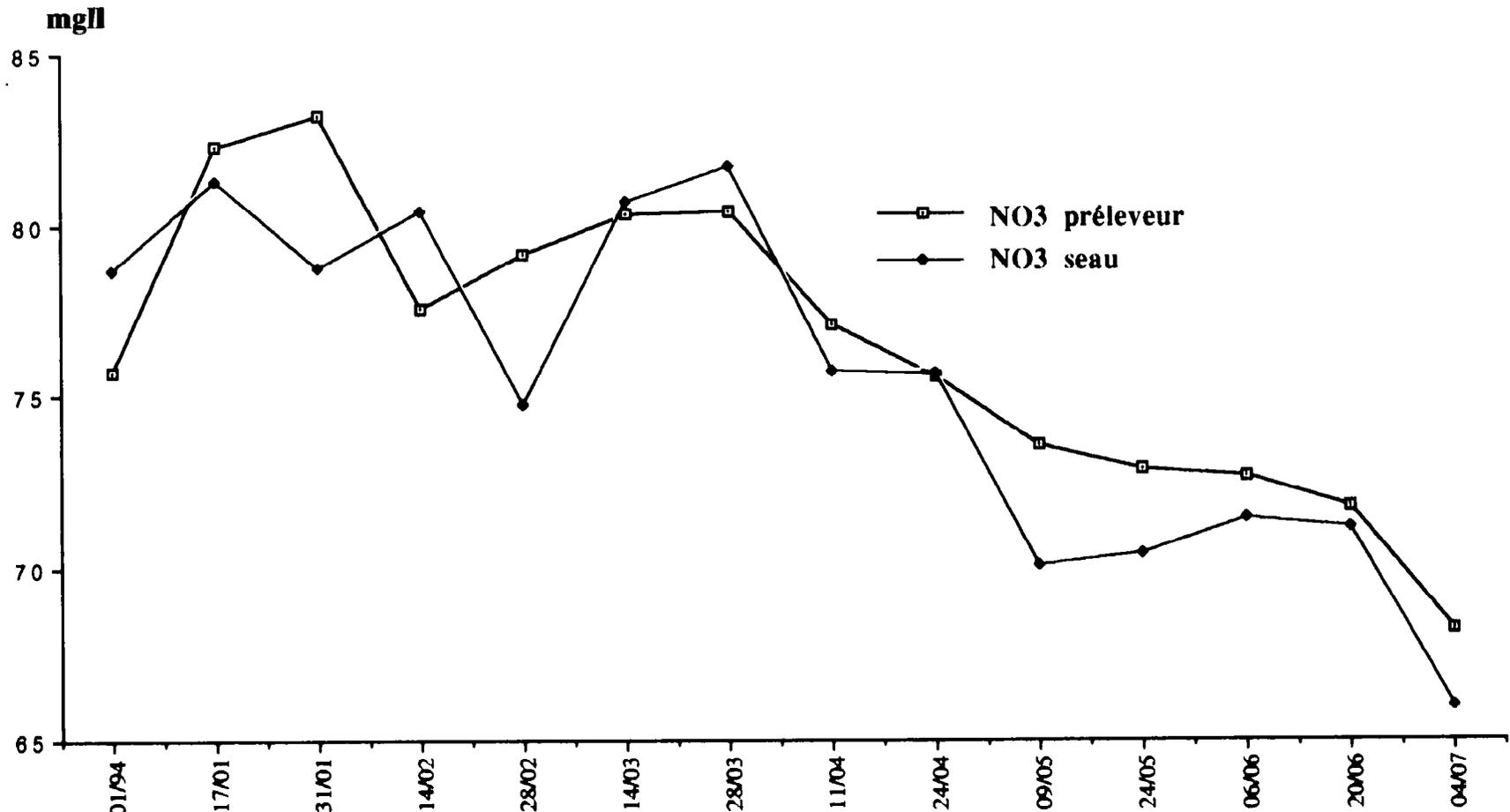


Figure 4' : Evolution des teneurs en nitrates des eaux du captage de SM Geneviève en fonction du mode d'échantillonnage. Résultats obtenus pour la période allant de janvier à juillet 1994.

NO₃ Préleveur : prélèvement en continu dans la bêche sur une période d'une semaine

NO₃ Seau : prélèvement ponctuel hebdomadaire dans la bêche

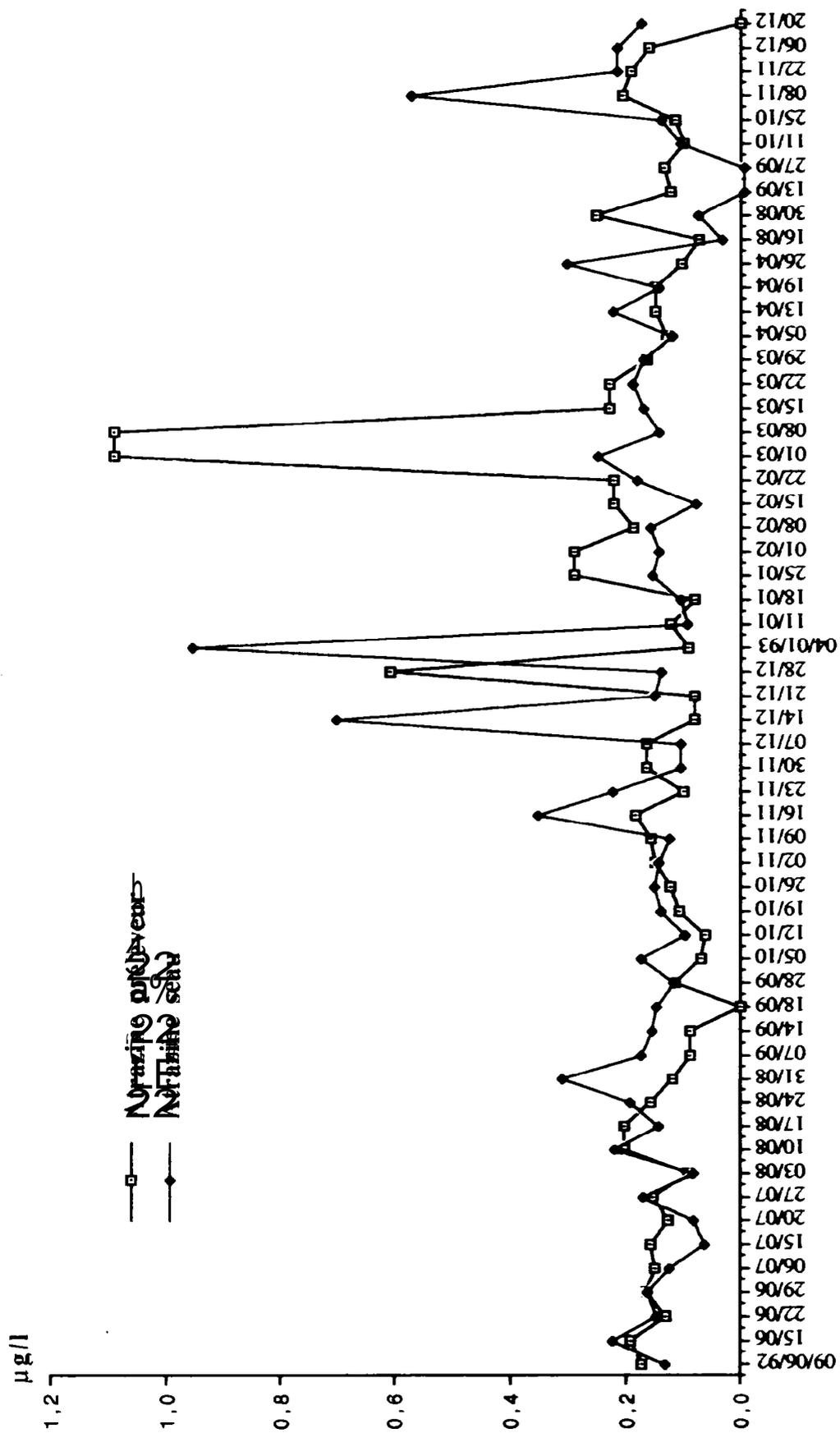


Figure 8 : Evolution des concentrations en nitrazine et nitrite dans les eaux de captage de Sts Genevieve en fonction du mode d'échantillonnage. Références obtenues pour le suivi de la pollution en nitrite et nitrazine en septembre 1992. A titre de référence, l'évolution en nitrite dans la région suisse pendant toute l'année 1992 est présentée dans le rapport de l'Office fédéral de l'environnement.

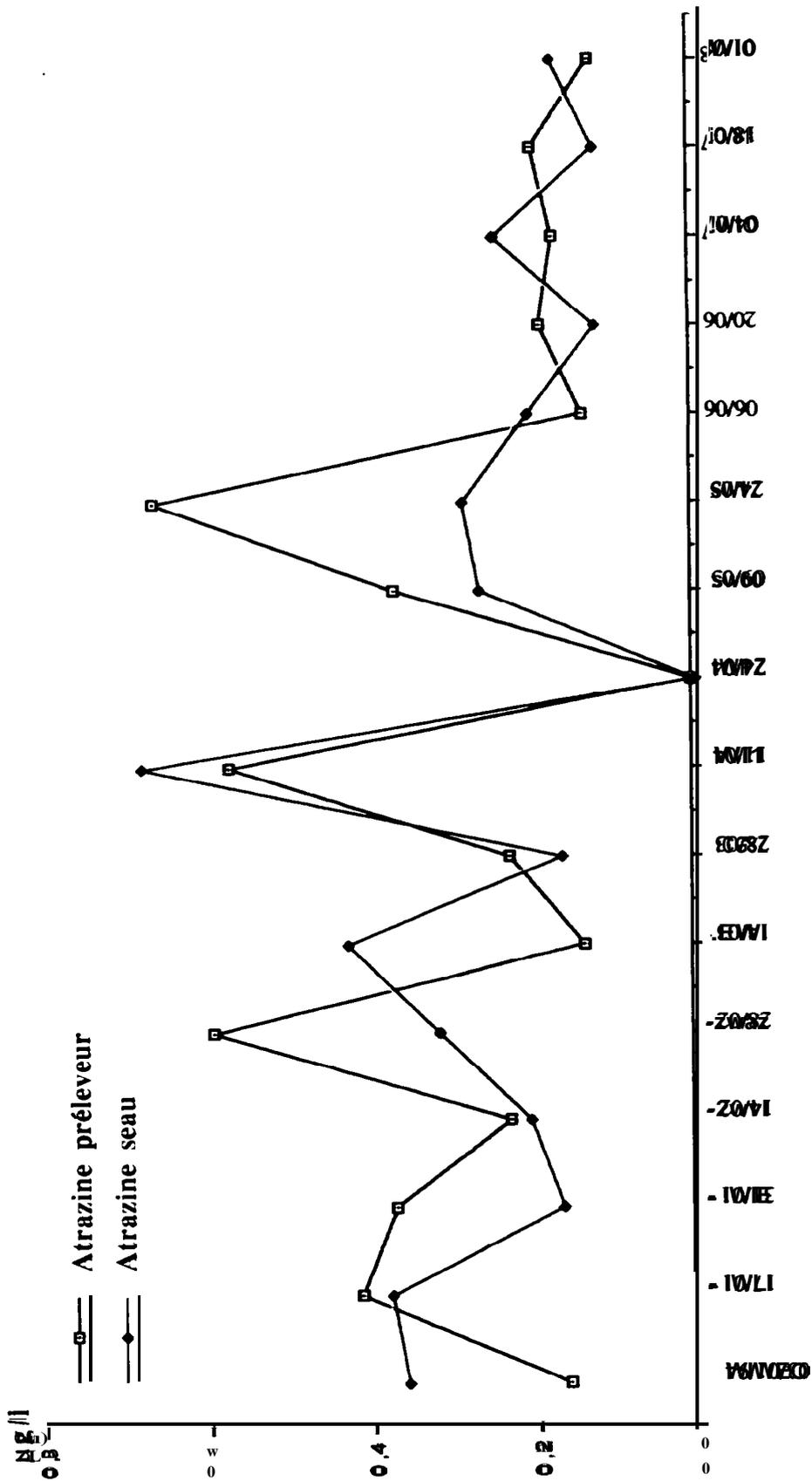


Figure 6: Evolution des concentrations atrazine des eaux de captage de Site Genesvère en fonction du mode d'échantillonnage. Résultats obtenus pour la période allant de Janvier à août 1981. Atrazine préleveur (prélevement en cerama dans la Datche sur un période d'une semaine) Atrazine seuil (prélevement en carter hebdomadaire dans la Datche)

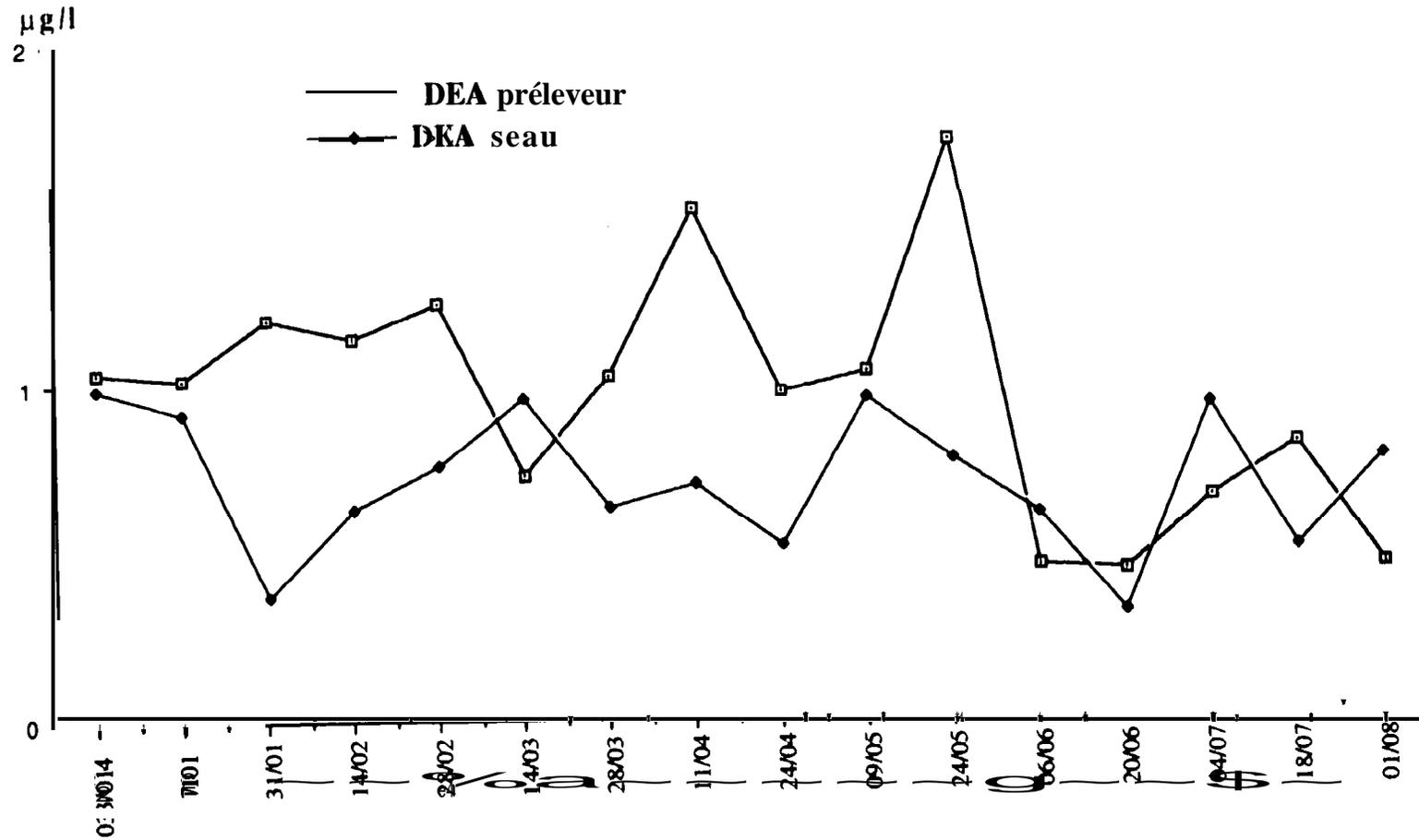


Figure 8' : Évolution des teneurs en **déethylazine** des eaux du captage de **SA Gencviève** en fonction du mode d'échantillonnage. **Résultats** obtenus pour la **période** allant de janvier à août 1994.
déethylazine préleveur : prélèvement en continu dans la **bâche** sur une **période** d'une semaine
déethylazine seau : prélèvement ponctuel hebdomadaire dans la **bâche**

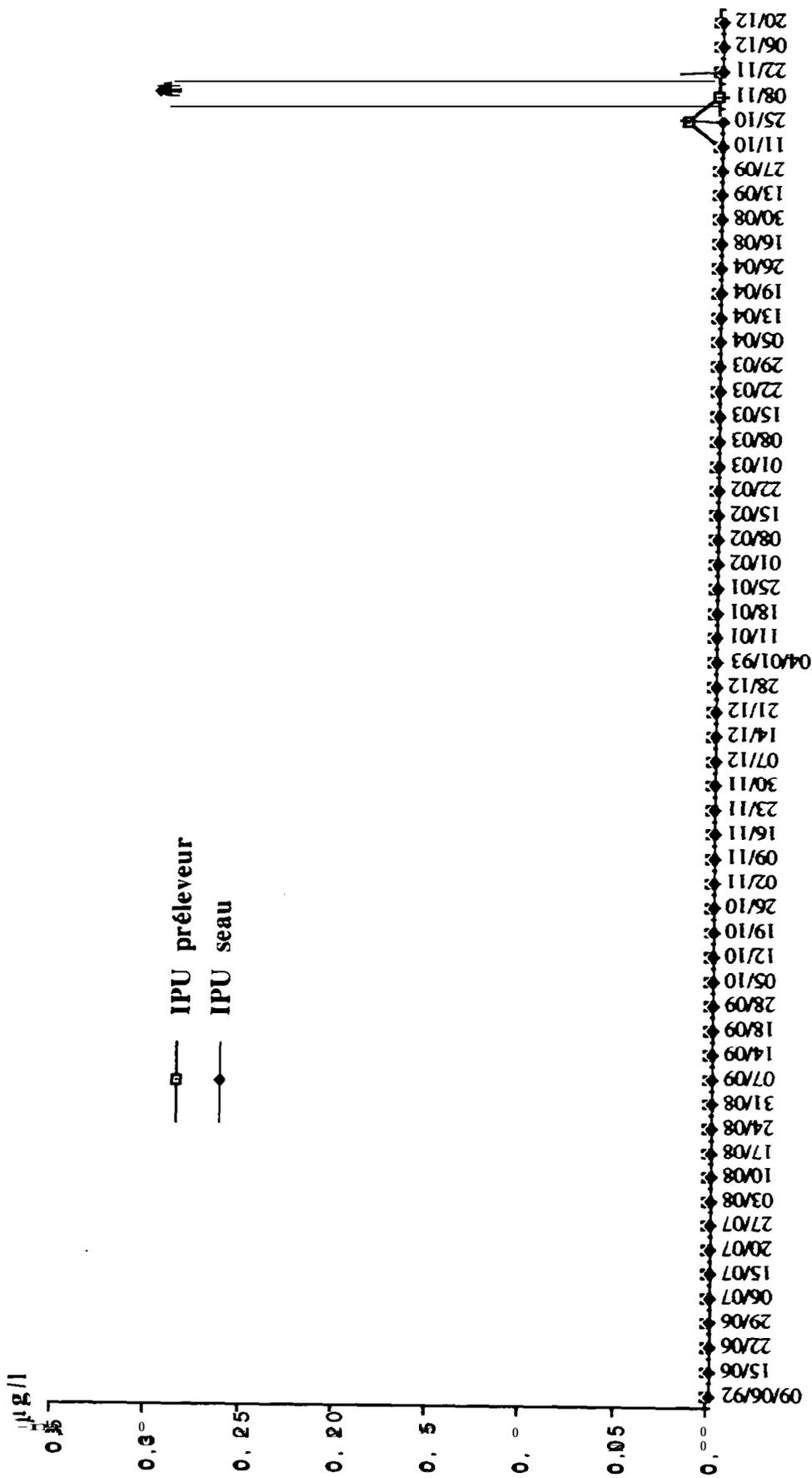


Figure 98 : Evolution des teneurs en isoproturon des eaux du captage de St Geneviève en fonction du mode d'échantillonnage. Les résultats obtenus pour la période allant de juin 1992 à décembre 1993. (IPU : isoproturon)
 IPU préleveur : prélèvement en continu dans la bêche sur une période d'une semaine
 IPU seau : prélèvement ponctuel hebdomadaire dans la bêche

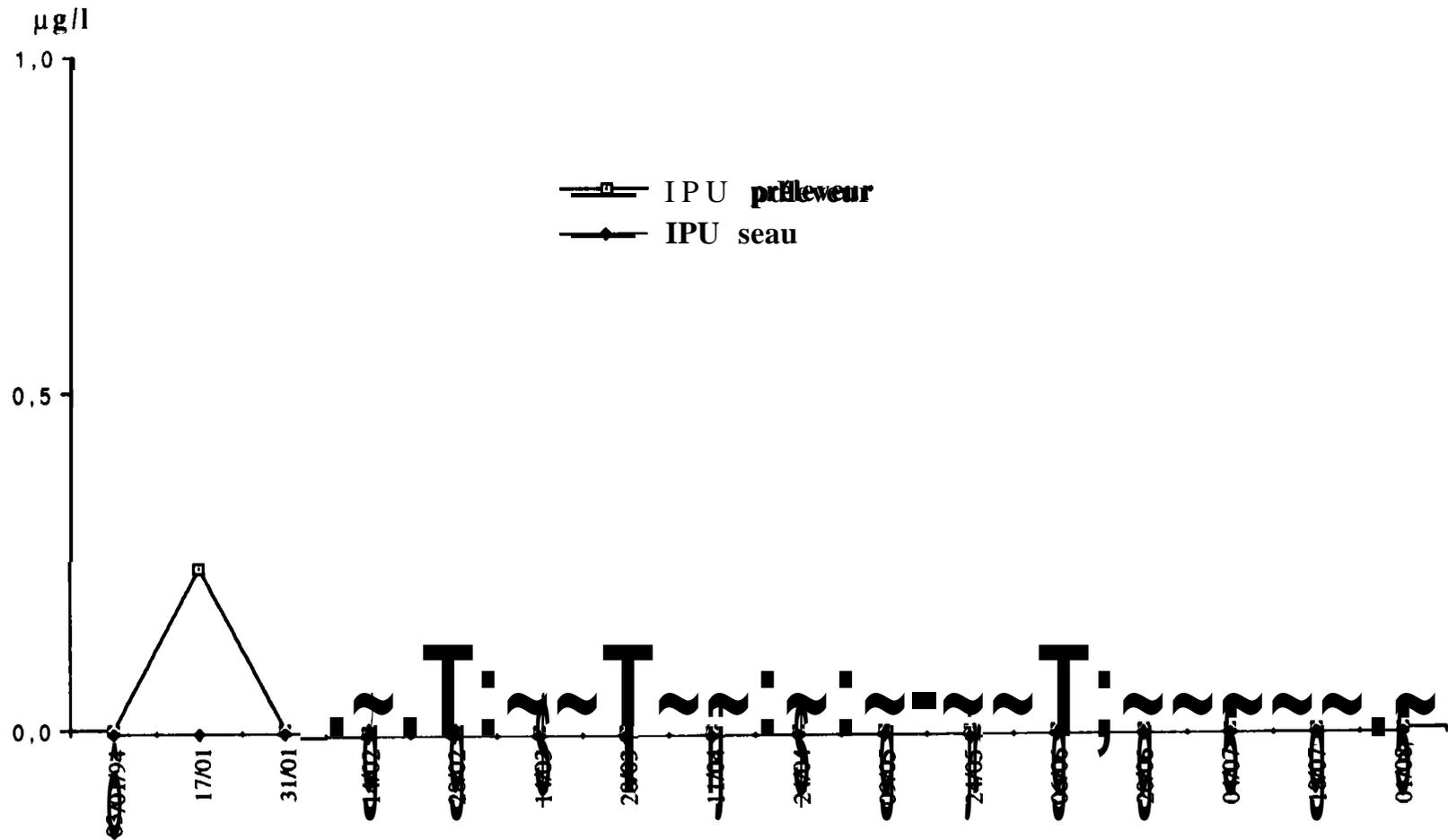


Figure 10' : Évolution des teneurs en isoproterenol des eaux du captage de **SIC** Gennevilliers en fonction du mode d'échantillonnage. **Résultats** obtenus pour la période allant de janvier à août 1994. (**IPU : isoproterenol**)
IPU prélèvement : prélèvement en continu dans la bûche sur une période d'une semaine
IPU seuil : prélèvement ponctuel hebdomadaire dans la bûche