

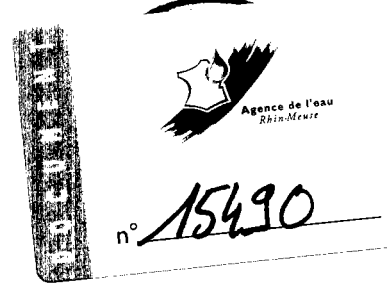
15490

**INSTITUT DE RECHERCHES
EN HYDROLOGIE
POUR LA SANTE PUBLIQUE
11 Bis rue Gabriel Péri
B.P. 287**

**AGENCE DE L'EAU RHIN MEUSE
"Le Longeau"
Route de Lessy
ROZERIEULLES
B.P. 19**

**54515 - VANDOEUVRE CEDEX
Tél. : 83.50.36.37**

57160 - MOULINS LES METZ



**MESURES DE LA CONTAMINATION
DE NAPPES AFFLEURANTES
PAR DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES**

MESURES DE LA CONTAMINATION DE NAPPES AFFLEURANTES PAR DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES



Le but de cette étude est de mesurer la contamination de plusieurs sources ou captages du Bassin Rhin-Meuse par des produits phytosanitaires.

Les captages choisis à partir d'une étude précédente et en fonction de caractéristiques géologiques sont les suivants :

- LIOCOURT
- XERMAMENIL
- VILCEY SUR TREY
- BICQUELEY
- LOISY (puits du syndicat n° 1)
- SAINTE GENEVIEVE
- DIESEN
- BOUST
- MANDEREN

Trois campagnes ont été effectuées (Mars-Avril ; Juillet-Août ; Septembre-
Octobre).

L'échantillonnage et l'extraction ont été effectués simultanément "in situ" en utilisant un extracteur liquide-liquide en continu. Certains produits phytosanitaires, appartenant à des listes préétablies recherchés habituellement ou étant les plus utilisés en Lorraine ont été recherchés par des méthodes de chromatographie gazeuse ou liquide avec détection spécifique.

L'association GC-MS a été mise en oeuvre pour confirmer l'identité des composés ci-dessus et éventuellement détecter d'autres pesticides.

Dans la première partie de ce rapport seront présentés le matériel et les méthodes analytiques utilisées ainsi que le protocole suivi. Les résultats regroupés par point de prélèvement seront exposés dans la deuxième partie.

I - MATERIEL ET METHODES

I - 1. MATERIEL

I - 1.1. L'extracteur liquide-liquide en continu

L'extracteur liquide-liquide en continu utilisé est l'appareil CLEOR (appartenant au Ministère de la Santé) fabriqué par la société BERTOLE SA (SECAUTO) sous licence de la Lyonnaise des Eaux et de l'Eclairage. Cet appareil, constitué uniquement de verre, Teflon et acier inoxydable, extrait les composés organiques de l'eau grâce au dichlorométhane par mélange au moyen d'une bande hélicoïdale tournante.

I - 1.2. Les chromatographes

. GC-ECD
VARIAN 3400 avec injecteur split-splitless, colonne capillaire et détecteur à capture d'électrons au Ni 63

. GC-TSD

VARIAN 3400 avec injecteur Split-splitless, colonne capillaire et détecteur thermoionique à bille de Rubidium

. GC-ITD

VARIAN 3300 avec injecteur "on column" avec refroidissement au CO2 liquide - colonne capillaire et détecteur "Ion Trap detector" (Finnigan Mat)

. HPLC-UV

HEWLETT PACKARD série 1050 avec détecteur UV

I - 1.3. Les étalons

. Fournis par les établissements CLUZEAU

. Simazine (réf. E 3947) ; Atrazine (réf. E 1173) ; Prometryne (Réf. E 3661) ; Malathion (réf. E 2645) ; Parathion methyl (réf. E 3378) ; Parathion ethyl (réf. E 3374) ; Propazine (réf. E 3693) ; Napropamide (Réf. E 3025) ; Carbofuran (réf. E 1367) ; Terbuphos (réf. E 4127) ; Heptachlor (réf. E 2312) ; Heptachlorepoxyd (réf. E 2318) ; 44' DDE (réf. P 1109) ; 34' DDT (réf. P 1110) ; 44' DDT (réf. E 1661) ; Chlorothalonil (réf. E 1464) ; Endosulfan (réf. E 1992) ; Trifluralin (réf. E 4420) ; Prochloraz (réf. E 3618) ; Deltamethrin (réf. E 1670) ; Chlortoluron (réf. E 1523) ; Isoproturon (réf. E 2432) ;

. Fournis par les établissements SUPELCHEM

HCB (4-9126) ; Aldrin (4-9000) ; Dieldrine (4-9024) ;

. Fournis par les Etablissements ALDRICH

Lindane (réf. 23 339-0)

I - 1.4. Les solvants

Ils sont fournis par SDS

Dichlorométhane (réf. 2905)
Hexane (réf. 5222)
Acetonitrile (réf. 06375)

I - 2. METHODES**I - 2.1. Prélèvement et extraction**

Le prélèvement et l'extraction de l'échantillon sont effectués de façon simultanée à raison de 2 l/heure après acidification (pH voisin de 2) de l'eau. Le volume d'eau extrait est voisin de 100 l.

La concentration de l'extrait est terminée au Laboratoire sous courant de N2.

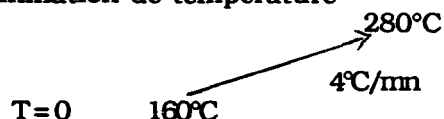
I - 2.2. Analyse par chromatographie**I - 2.2.1. Chromatographie en phase gazeuse**

- GC-ECD

Injecteur : Split Température : 275°C
Colonne : DB5 - 30 m
Diamètre intérieur : 0,32 mm

Programmation de température

280°C
4°C/min
160°C
T=0



gaz vecteur :
N2
P = 15 Psi

Detecteur : ECD

NI 63

Température : 300°C

Volume injecté : 2 µl

Tableau récapitulatif des temps de rétention et de l'ordre de grandeurs des seuils de détection pour les composés suivants :

PESTICIDES	TEMPS DE RETENTION (mn)	ORDRE DE GRANDEURS DES SEUILS DE DETECTION QUAND L'EXTRAIT NE CONTIENT PAS DE SUBSTANCES INTERFERENTES (ng/l)
Trifluralin	4,20	0,4
HCB	4,88	0,2
Lindane	5,44	0,2
Chlorothalonil	6,12	0,2
Heptachlor	7,45	0,2
Aldrine	8,56	0,2
Heptachlorepoxyd	10,10	0,5
Endosulfan	11,16	0,2
44' DDE	12,30	0,5
Dieldrine	12,35	0,5
24' DDT	14,12	0,5
44' DDT	15,57	0,8
Prochloraz	23,57	6,7
Deltamethrine	28,41	0,2

- GC-TSD

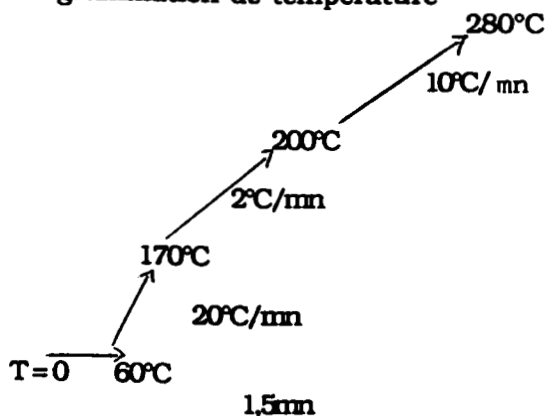
Injecteur : Splitless

Température : 275°C

Colonne : SE5 2 - 25 m

Diamètre intérieur : 0,23 mm

Programmation de température



gaz vecteur :

N₂

P = 10 Psi

Detecteur : TSD

Température : 300°C

Volume injecté : 2 µl

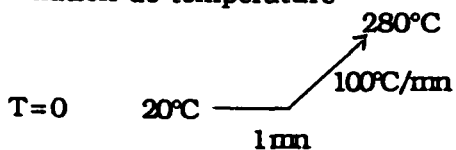
Tableau récapitulatif des temps de rétention et de l'ordre de grandeur des seuils de détection pour les composés suivants :

PESTICIDES	TEMPS DE RETENTION (mn)	ORDRE DE GRANDEURS DES SEUILS DE DETECTION QUAND L'EXTRAIT NE CONTIENT PAS DE SUBSTANCES INTERFERENTES (ng/l)
Simazine	10,67	0,25
Carbofuran	10,74	0,4
Atrazine	10,84	0,25
Propazine	10,98	0,5
Prometryne	14,10	0,5
Terbufos	11,36	4,3
Parathion methyl	14,00	0,25
Parathion ethyl	15,71	0,25
Malathion	15,26	0,25
Napropamide	20,20	0,4

- GC-ITD

Injecteur : "On column"

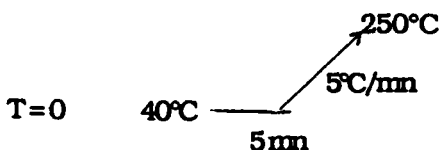
Programmation de température



Colonne : DB5 30 M

diamètre intérieur : 0,32 mm

Programmation de température



Gaz vecteur

He

débit : 2 ml/mn

Détecteur de masse

Domaine d'acquisition des masses : 50 à 450 m/e

Volume injecté : 1 µl

I - 2.2.2. Chromatographie en phase liquide, haute performance

Colonne : RP 18 - 20 cm

Phase mobile (isochratique)

30 % eau/70 % methanol

débit 0,8 ml/mn

Détecteur UV $\lambda = 240$ nm

Volume injecté : 10 µl

Tableau récapitulatif des temps de rétention et de l'ordre de grandeur des seuils de détection pour les composés suivants

PESTICIDES	TEMPS DE RETENTION (mn)	ORDRE DE GRANDEURS DES SEUILS DE DETECTION QUAND L'EXTRAIT NE CONTIENT PAS DE SUBSTANCES INTERFERENTES (ng/l)
Chlortoluron	6,60	50
Isoproturon	6,80	50

I - 2.3. Protocole

. L'extraction est réalisée sur le terrain pendant 48 heures environ. L'extrait (500 ml) est acheminé au laboratoire où se poursuit sa préparation en vue de la chromatographie:

- pour la moitié de l'extrait, le dichlorométhane est remplacé par de l'hexane afin de réaliser les chromatographies suivantes : GC-ECD ; GC-TSD ; GC-ITD

- dans l'autre moitié, le dichlorométhane est remplacé par du méthanol pour les dosages par HPLC-UV

. Les recherches spécifiques des micropolluants figurant dans les listes ci-dessus par GC-ECD, GC-TSD et HPLC-UV sont tout d'abord réalisées,

. ensuite, l'extrait est analysé par GC-ITD pour, à chaque fois que c'est possible, confirmer les produits détectés par les recherches spécifiques et éventuellement identifiés d'autres produits phytosanitaires.

II - RESULTATS

LIOCOURT

Date des campagnes :

N° Laboratoire :

1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
16-18/04/1990	29-31/08/1990	05-07/11/1990
4844	8582	11722

Produits phytosanitaires

Simazine	ng/l	ND	2	1
Atrazine	ng/l	66	331	350
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	ND	ND
Propazine	ng/l	8	4	8
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	ND	ND	ND
Lindane	ng/l	ND	ND	ND
Heptachlor	ng/l	ND	ND	ND
Aldrin	ng/l	ND	ND	ND
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	ND	ND	ND
44' DDT	ng/l	ND	2	ND
Chlorothalonil	ng/l	10	ND	ND
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	12	7	1
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	179	242
Isoproturon	ng/l	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

XERMAMENIL

	1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
Date des campagnes :	12-14/03/1990	27-29/06/1990	05-07/09/1990
N° Laboratoire :	2727	6249	8986

Produits phytosanitaires				
Simazine	ng/l	2	ND	ND
Atrazine	ng/l	65	34	75
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	ND	ND
Propazine	ng/l	ND	ND	ND
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	1	ND	0,5
Lindane	ng/l	2,5	ND	ND
Heptachlor	ng/l	ND	ND	ND
Aldrin	ng/l	0,7	ND	ND
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	ND	ND	ND
44' DDT	ng/l	ND	ND	ND
Chlorothalonil	ng/l	ND	ND	ND
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	1	10,5	4
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	ND	ND
Isoproturon	ng/l	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

VILCEY SUR TREY

Date des campagnes :

N° Laboratoire :

1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
02-04/04/1990	18-20/07/1990	01-03/10/1990
3443	7156	10400

Produits phytosanitaires

Simazine	ng/l	ND	ND	ND
Atrazine	ng/l	4	2,2	4
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	2,8	ND
Propazine	ng/l	ND	ND	ND
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	ND	ND	0,3
Lindane	ng/l	ND	ND	0,5
Heptachlor	ng/l	ND	ND	ND
Aldrin	ng/l	2	ND	ND
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	ND	ND	ND
44' DDT	ng/l	ND	ND	ND
Chlorothalonil	ng/l	ND	ND	ND
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	ND	4,8	1,5
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	ND	ND
Isoproturon	ng/l	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

BICQUELEY

	1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
Date des campagnes :	19-21/03/1990	04-06/07/1990	17-19/09/1990
N° Laboratoire :	2890	6808	9807

Produits phytosanitaires

Simazine	ng/l	1	66	1
Atrazine	ng/l	25	514	99
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	4	ND
Propazine	ng/l	ND	29	ND
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	0,6	1,7	1
Lindane	ng/l	ND	ND	ND
Heptachlor	ng/l	ND	ND	ND
Aldrin	ng/l	0,9	0,2	ND
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	ND	ND	ND
44' DDT	ng/l	ND	1,5	ND
Chlorothalonil	ng/l	ND	2,5	ND
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	ND	7,8	1
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	ND	98
Isoproturon	ng/l	ND	2400	ND

ND : Non Détecté

LOISY PUIITS N° 1

	1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
Date des campagnes :	02-04/04/1990	22-24/08/1990	29-31/10/1990
N° Laboratoire :	4354	8319	11348

Produits phytosanitaires				
Simazine	ng/l	4	32	7
Atrazine	ng/l	64	162	285
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	ND	ND
Propazine	ng/l	ND	ND	7
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	ND	ND	0,4
Lindane	ng/l	ND	ND	ND
Heptachlor	ng/l	ND	ND	0,7
Aldrin	ng/l	ND	ND	0,4
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	ND	ND	ND
44' DDT	ng/l	ND	2	ND
Chlorothalonil	ng/l	ND	ND	0,2
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	1,6	ND	ND
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	0,5	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	ND	425
Isoproturon	ng/l	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

SAINTE GENEVIEVE

Date des campagnes :

N° Laboratoire :

1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
26-28/03/1990	11-13/07/1990	24-26/09/1990
3442	6809	9808

Produits phytosanitaires

Produits phytosanitaires				
Simazine	ng/l	1	ND	ND
Atrazine	ng/l	38	169	30
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	0,8	ND
Propazine	ng/l	ND	ND	ND
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	0,6	ND	ND
Lindane	ng/l	ND	ND	ND
Heptachlor	ng/l	ND	ND	ND
Aldrin	ng/l	0,9	1,5	ND
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	3	ND	ND
44' DDT	ng/l	0,9	ND	ND
Chlorothalonil	ng/l	ND	0,2	ND
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	0,4	8	5,5
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	ND	ND
Isoproturon	ng/l	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

DIESEN

	1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
Date des campagnes :	23-25/04/1990	08-10/08/1990	22-24/10/1990
N° Laboratoire :	4230	7918	11276

Produits phytosanitaires				
Simazine	ng/l	ND	ND	0,6
Atrazine	ng/l	ND	0,4	13
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	ND	ND
Propazine	ng/l	ND	ND	ND
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	ND	ND	ND
Lindane	ng/l	ND	ND	ND
Heptachlor	ng/l	ND	ND	ND
Aldrin	ng/l	ND	ND	ND
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	ND	ND	ND
44' DDT	ng/l	ND	ND	ND
Chlorothalonil	ng/l	ND	1	ND
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	5	1,1	ND
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	ND	ND
Isoproturon	ng/l	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

BOUST

	1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
Date des campagnes :	09-11/04/1990	25-27/07/1990	08-10/10/1990
N° Laboratoire :	3815	7543	10401

Produits phytosanitaires				
Simazine	ng/l	ND	3	ND
Atrazine	ng/l	2	11	1
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	ND	ND
Propazine	ng/l	ND	ND	ND
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	1	ND	ND
Lindane	ng/l	ND	ND	ND
Heptachlor	ng/l	ND	ND	0,3
Aldrin	ng/l	1	ND	ND
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	2	ND	ND
44' DDT	ng/l	ND	ND	ND
Chlorothalonil	ng/l	ND	ND	0,3
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	ND	9	ND
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	ND	ND
Isoproturon	ng/l	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

MANDEREN

	1ère campagne	2ème campagne	3ème campagne
Date des campagnes :	16-18/04/1990	01-03/08/1990	15-17/10/1990
N° Laboratoire :	3816	7844	10700

Produits phytosanitaires				
Simazine	ng/l	ND	ND	ND
Atrazine	ng/l	91	47	107
Prometryne	ng/l	ND	ND	ND
Malathion	ng/l	ND	ND	ND
Parathion methyl	ng/l	ND	ND	ND
Parathion ethyl	ng/l	ND	ND	ND
Propazine	ng/l	ND	ND	ND
Napropamide	ng/l	ND	ND	ND
Carbofuran	ng/l	ND	ND	ND
Terbuphos	ng/l	ND	ND	ND
HCB	ng/l	1	ND	ND
Lindane	ng/l	0,8	ND	2
Heptachlor	ng/l	ND	ND	ND
Aldrin	ng/l	1	ND	ND
Heptachlorepoxyd	ng/l	ND	ND	ND
Dieldrine	ng/l	ND	ND	ND
44' DDE	ng/l	ND	ND	ND
24' DDT	ng/l	6	ND	ND
44' DDT	ng/l	ND	ND	0,6
Chlorothalonil	ng/l	ND	ND	ND
Endosulfan	ng/l	ND	ND	ND
Trifluralin	ng/l	3	6	ND
Prochloraz	ng/l	ND	ND	ND
Deltamethrin	ng/l	ND	ND	ND
Chlorotoluron	ng/l	ND	ND	58
Isoproturon	ng/l	ND	ND	ND

ND : Non Détecté

**INSTITUT DE RECHERCHES
EN HYDROLOGIE
POUR LA SANTE PUBLIQUE
11 Bis rue Gabriel Péri
B.P. 287**

**54515 - VANDOEUVRE CEDEX
Tél. : 83.50.36.37**

**AGENCE DE L'EAU RHIN MEUSE
"Le Longeau"
Route de Lessy
ROZERIEULLES
B.P. 19**

57160 - MOULINS LES METZ

**Nous remercions vivement le Ministère de la Santé
qui nous a prêté gracieusement l'extracteur liquide-liquide
en continu (CLEOR)**