

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - Matériel et méthodes

- 1 - Le bassin d'alimentation de captage de Ste Geneviève
- 2 - Les sols
- 3 - Le sous-sol
- 4 - L'assolement et l'occupation des sols
- 5 - Les produits phytosanitaires
- 6 - Le point de captage
- 7 - Les prélèvements
- 8 - les analyses

II - Les résultats

- 1 - Le carbone organique hydrosoluble
- 2 - Les nitrates
- 3 - L'atrazine et la dééthylatrazine
- 4 - L'isoproturon
- 5 - La carbendazime, la prochloraze, la napropamide et la bentazone

III - Discussion

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ECHANTILLONNAGE ET APPRECIATION DE LA CONTAMINATION DE L'EAU DU CAPTAGE DE S^{te} GENEVIEVE (54) PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

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 (CROLL et FIWEM, 1990). Les travaux menés par THEVENOT (1990) 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 utilisé depuis longtemps sur le bassin d'alimentation. De ce fait, en l'absence de connaissances sur les flux de contamination des nappes, cette relation devait être confirmée par d'autres contrôles 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 de manière sporadique dans l'eau évacuée au moment du prélèvement.

L'étude entreprise entre mars 1991 et février 1996 au niveau du captage de Sainte Geneviève avait donc comme objectif, d'une part, la recherche régulière des résidus de matières actives particulièrement utilisées sur le périmètre ainsi que d'établir la signification d'un dosage isolé de résidus, et d'autre part, de tenter d'établir une relation entre les flux des produits xénobiotiques et ceux de substances plus mobiles, plus faciles à doser, telles que les nitrates ou le carbone organique hydrosoluble . Dans la mesure où il s'agit d'une nappe superficielle, une relation avec les données climatiques était également recherchée

I - MATERIEL ET METHODES

1 - Le bassin d'alimentation du captage de Sainte Geneviève

Situé sur le flanc ouest d'une butte calcaire du Bajocien, entre Sainte Geneviève et Bezaumont, le périmètre d'une surface d'environ 50 ha 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.

Le point de captage se situe dans la partie basse enherbée (figure 1).

2 - Les sols

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 des sols brun calcaire développé sur éboulis.

Deux fosses d'une profondeur de 3,50 m ont été ouvertes le 20 mars 1995 au moyen d'une pelle mécanique sur deux parcelles situées de part et d'autre de la route reliant Ste Geneviève à Bezaumont. D'après la carte géologique (Vincent *et al.*, 1987), cette route correspondrait à la limite entre les formations marneuses et calcaires.

Figure 1: Cartographie des sols du bassin d'alimentation du captage de S^{te} Geneviève

Butte de Ste Geneviève (54)

Topographie : butte à pente moyenne - haut de pente (au-dessus de la route reliant S^{te} Geneviève à Bezaumont) : 333 m

Exposition : nord - ouest

Roche mère : Calcaire bajocien fragmenté, diaclasé (éboulis) issu d'un calcaire dur diaclasé

Végétation : culture (orge)

Observations : réalisées par temps sec mais très pluvieux les jours précédents

Ap : 0-30 cm

Brun foncé (7,5 YR 4/6) : organo-minéral. Argile limono-sableuse¹. Structure grumeleuse à polyédrique. Très poreux : forte macroporosité (bien aéré). Racines abondantes. Meuble et cohérent. 40% de cailloux calcaires centimétriques. Effervescence faible à moyenne. Transition nette et rapide.

(B) : 30-100 cm

Brun rougeâtre (5 YR 4/6). Argile limono-sableuse. Structure plus ou moins développée et plus ou moins polyédrique. Très poreux, quelques fissures quelques racines fines, quelques galeries de vers de terre. Ensemble meuble mais cohérent .40 à 50% de cailloux calcaires centimétriques. Faible effervescence. Transition assez nette.

C : 100-250 cm

Jaunâtre (10 YR 5/8). Texture sableuse. Non structuré. Très poreux. Pas de traces de racine ou d'activité biologique. Cohérent mais s'effrite sous la pression. 80% de cailloux calcaires de taille centimétrique à décimétrique, sans orientation préférentielle (matériau colluvial) et 1 à 2% de calcaire sableux ferrugineux. Vive effervescence de la terre fine. Transition nette et rapide

R : 250-350 cm

Bancs de calcaire blanc fortement diaclasés, se débitant en blocs. Forte précipitation de calcite (cristallisée) sur des blocs humides.

¹ déterminée avec le diagramme de texture du GEPPA (1963)

Figure 2-1 : Profil pédologique et caractéristiques physicochimiques de la fosse amont (1)

Tableau 1 : Caractéristiques physicochimiques de la terre fine						
Profondeur	Argiles	Granulométrie Limons	Sables	CaCO3 Total (%)	pH eau	Carbone %
0-30 (Ap)	33.2	28.9	37.9	9.6	7.9	1.76
30-100 (B)	33.4	30.0	36.6	5.8	8.1	1.01
100-250 (C)	10.7	15.8	73.4	63.1	8.8	0.10

Profil 2 : Sol Brun Calcaire

Butte de Ste Geneviève (54)

Topographie : butte à pente moyenne - haut de pente (en dessous de la route reliant S^{te} Geneviève à Bezaumont): 323 m

Exposition : nord - ouest

Roche mère : Calcaire bajocien fragmenté (éboulis) issu d'un calcaire dur diaclasé

Végétation : culture (blé)

Date : 20/03/95

Observations : réalisées par temps sec mais très pluvieux les jours précédents

Ap : 0-25 cm

Brun-sombre (7,5 YR 4/6) : organo- minéral. Texture argilo-sableuse*. Structure grumeleuse à polyédrique. Poreux : forte macroporosité (bien aéré). Racines fines verticales assez nombreuses, quelques galeries de vers de terre. Meuble et cohérent. 40% de cailloux calcaires centimétriques. Forte effervescence. Transition nette et rapide.

(B) : 25-40/50 cm

Brun rougeâtre (5 YR 4/6). Argilo-sableux. Structure polyédrique, peu développée. Très poreux. Quelques racines fines verticales, quelques galeries fauniques. Meuble. 50 à 60% de cailloux calcaires centimétriques. Forte effervescence. Transition progressive.

C : 40/50-250 cm

Jaunâtre (10 YR 5/8). Pas de structure de la terre fine sableuse emballant 75% de cailloux et blocs calcaires (30-40 cm) sans orientation préférentielle. Meuble. Très poreux. Pas de trace de racines ou d'activité faunique. Vive effervescence de la terre fine. Transition nette et rapide

R : 250-350 cm

Bancs de calcaire blanc fortement diaclasés, fragmentés. Dépôt de calcite cristallisant.

* déterminée avec le diagramme de texture du GEPPA (1963)

Figure 2-2 : Profil pédologique et caractéristiques physico-chimiques de la fosse aval (2)

Tableau 2 : Caractéristiques physicochimiques de la terre fine						
Profondeur	Argiles	Granulométrie Limos	Sables	CaCO3 Total (%)	pH eau	Carbone %
0-30 (Ap)	28,3	24,4	47,3	29,7	8,0	1,66
30-100 (B)	25,0	23,1	51,8	40,8	8,3	0,64
100-250 (C)	11,9	19,1	69,0	60,2	8,7	0,10

Profil 1
(au-dessus de la route Ste Geneviève-Bezaumont)

Profil 2
(au-dessous de la route Ste Geneviève-Bezaumont)

Figure 2-3 : Photographie des 2 fosses réalisées le 20 mars 1995.

La fosse désignée comme "fosse 1" correspond à la fosse la plus en amont .

L'observation des profils (figure 2-1, 2-2 et 2-3 ; tableaux 1 et 2) révèlent une différence dans les profondeurs des horizons de surface (Ap et (B) et une grande épaisseur d'éboulis calcaires à structure homogène. Les bancs calcaires fortement diaclasés n'apparaissent qu'à une profondeur de 2,50 m. Les marnes signalées par la carte géologique ne sont observées dans aucune des 2 fosses.

3 - Le sous-sol

Le sous sol du bassin d'alimentation du captage se compose de trois parties superposées :

- Le sommet est constitué par une couche calcaire du Bajocien qui repose sur une roche rouge de l'Aalénien surmontant des **calcaires sableux** et des marnes micacées.

- La 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. Elle est ornée à sa périphérie de plusieurs sources et points de captages dont celui faisant l'objet de notre étude.

- La troisième couche appartient également au Toarcien. Elle est constituée par un matériau relativement imperméable : argiles et grès argileux.

4 - L'assolement et l'occupation des sols

Le secteur de S^{te} Geneviève, d'une surface d'environ 1000 hectares, est divisé en 9 exploitations orientées vers la polyculture-élevage. L'assolement pratiqué est de type triennal, classique pour la Lorraine. L'importance du maïs dans l'assolement (12,2 % des surfaces) est à relier aux besoins de l'alimentation animale . L'occupation des sols donné par la figure 3 se vérifie également pour les surfaces occupées par le bassin d'alimentation du captage.

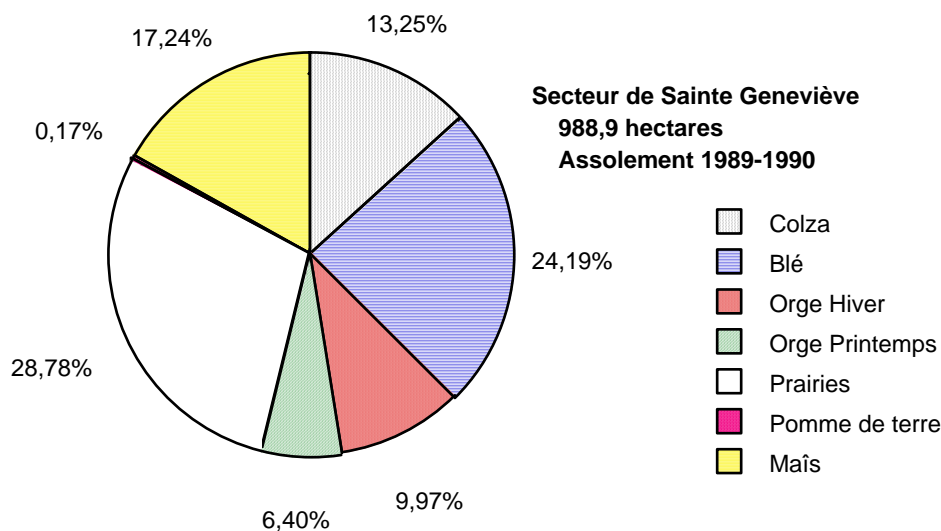


Figure 3 : Occupation des terres sur le secteur de S^{te} Geneviève (% de la SAU)

5 - Les produits phytosanitaires

Une grande diversité de produits phytosanitaires est utilisée sur le secteur : 18 herbicides, 9 fongicides et 4 insecticides. La quantité totale s'élève à environ 3000 kg, cependant 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).

6 - Le point de captage

Alimenté par 2 collecteurs de direction opposée (nord et sud-est) qui débouchent dans une bêche de 1 m de diamètre, il se situe à environ 3,5 m de profondeur. Le débit des 2 collecteurs est apparemment sensiblement identique, mais n'a pas été mesuré.

7 - 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 en continu 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 en 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 800 dont la crépine a été placée dans la bêche à environ 15 cm de profondeur.

8 - Les analyses

a - Extraction des résidus

Dans un premier temps (1991-93), les résidus ont été extraits par lyophilisation de 10 l d'eau. L'extrait sec était ensuite épuisé par 2 fois 150 ml de dichlorométhane. Après évaporation du solvant, les résidus étaient solubilisés dans 2 ml de méthanol en vue du dosage.

A 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 5 ml d'eau distillée, puis de 5 ml de méthanol. En fin d'extraction, les résidus fixés sur la cartouche sont élués par 3 ml de méthanol.

b - Dosage des résidus

- Atrazine et dééthylatrazine

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) imprégnée 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, une solution à 0,5 mg l⁻¹ donne une réponse mesurable pour un volume injecté de 2 µl. Ceci conduit à des limites de détection dans l'eau inférieures à 0,1 µg l⁻¹ pour l'atrazine et 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 et détecteur de masse Ion-Trapp.

- Isoproturon, carbendazime, prochloraze et napropamide

La recherche et le dosage de ces matières actives ont été effectués par HPLC. Les conditions opératoire 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 dosé directement dans l'eau grâce à un analyseur TCM (Total Carbon Monitoring, Carlo Erba), par combustion dans un four fermé à 1020 °C. Le méthane, formé après réduction du CO₂ provenant de la combustion, est dosé par un détecteur à ionisation de flamme. Le seuil de détection est de 0,1 mg l⁻¹.

II - RESULTATS

Pour la clarté de la représentation graphique, seules les moyennes mensuelles sont représentées. Elles permettent toutefois, les mêmes observations que les valeurs hebdomadaires dont elles sont issues.

1 - 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 4) montrent

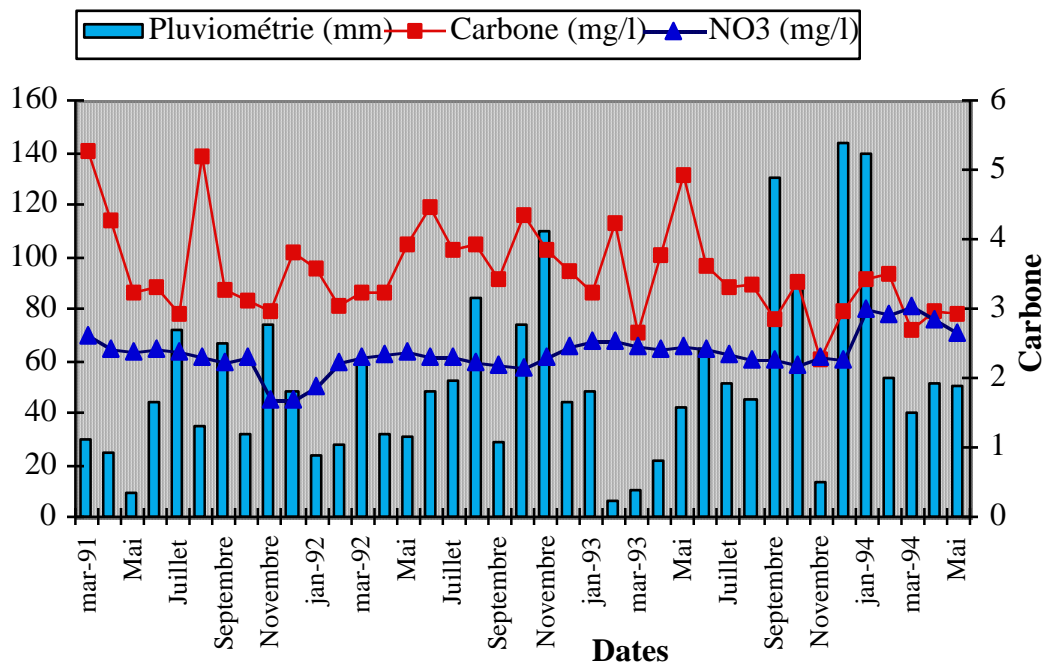


Figure 4 : Variation des teneurs en carbone hydrosoluble et en nitrates des eaux du captage de SLe Geneviève. Valeurs obtenues par analyse de prélèvements ponctuels effectués dans la bêche 1 fois par semaine.

d'importantes fluctuations au cours du temps. La teneur minimum en carbone est observée en novembre 1993 ($2,28 \text{ mg l}^{-1}$), tandis que le maximum atteint $5,26 \text{ mg l}^{-1}$ en mars 1991. Aucune corrélation n'apparaît entre la pluviométrie et la concentration en matières organiques hydrosolubles, 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. La diversité 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 mai 1994, les dosages effectués sur les prélèvements ponctuels bimensuels dans la bêche et les 2 collecteurs donnent des valeurs sensiblement identiques (figure 5). Par contre, les résultats fournis par les échantillons issus d'un prélèvement automatique continu diffèrent des précédents de manière aléatoire. Dans la mesure où cette observation est également valable pour les prélèvements hebdomadaire (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.

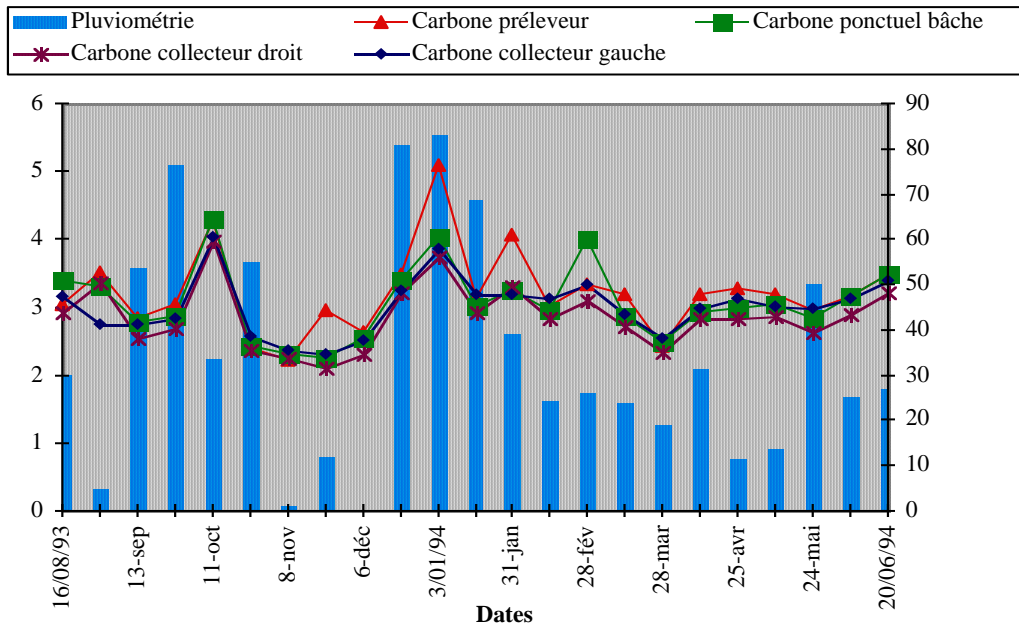


Figure 5 : Teneurs en carbone hydrosoluble des eaux du captage suivant le point de prélèvement (bâche, drain droit, drain gauche) et le mode (ponctuel ou continu par le préleveur)

2 - Les nitrates

On constate pour cet élément, une certaine stabilité avec toutefois, une tendance à l'augmentation de sa concentration (figure 4). Si on excepte les valeurs des mois de novembre et décembre 1992 ainsi que janvier 1993, qui ont été obtenues par calorimétrie et non par chromatographie, l'augmentation est de l'ordre de 10 mg l^{-1} . Trois augmentations sont particulièrement apparentes et se situent toutes trois en fin d'automne-début hiver 1992, 1993 et 1994. Elles seraient consécutives aux fortes précipitations intervenant à ce moment là et qui entraîneraient les nitrates issus de la minéralisation 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 azote de l'eau en dehors de ces 3 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 juin 1994 (figure 6), sont particulièrement intéressants pour comprendre les difficultés à saisir la dynamique du flux de l'azote. On constate en premier lieu, que les 2 collecteurs n'évacuent pas des eaux ayant la même teneur en nitrates et que chacun présente sa dynamique propre, même si une forte pluviométrie provoque dans les 2 cas une augmentation des teneurs et non une dilution. Les fortes teneurs mesurées dans le collecteur gauche pourraient être dues aux déjections animales issues de la ferme qui se trouve à proximité.

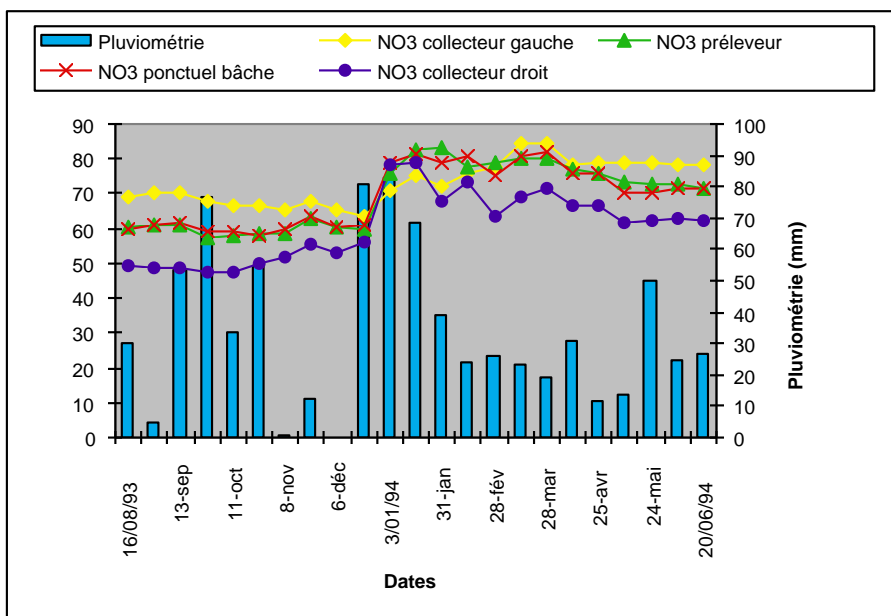


Figure 6 : Teneurs en nitrates des eaux du captage suivant le point de prélèvement (bâche, drain droit, drain gauche) et le mode (ponctuel ou continu par le préleveur)

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.

3 - L'atrazine et la dééthylatrazine

Les teneurs de l'eau en atrazine se caractérisent par un "bruit de fond" de l'ordre de $0,10 \mu\text{g l}^{-1}$ avec des fluctuations épisodiques importantes, mais non associées à des précipitations importantes ou à des apports récents, à l'exception d'un cas particulier en mai 1993 (figure 7). 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. L'entraînement dû aux fortes précipitations peut donc se trouver atténué par les interactions pesticides-sols qui se renforcent au cours du temps (Barriuso *et al.*, 1994).

Contrairement à l'atrazine, les teneurs en dééthylatrazine de l'eau présentent des fluctuations rapides et de très forte amplitude (figure 7). 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.

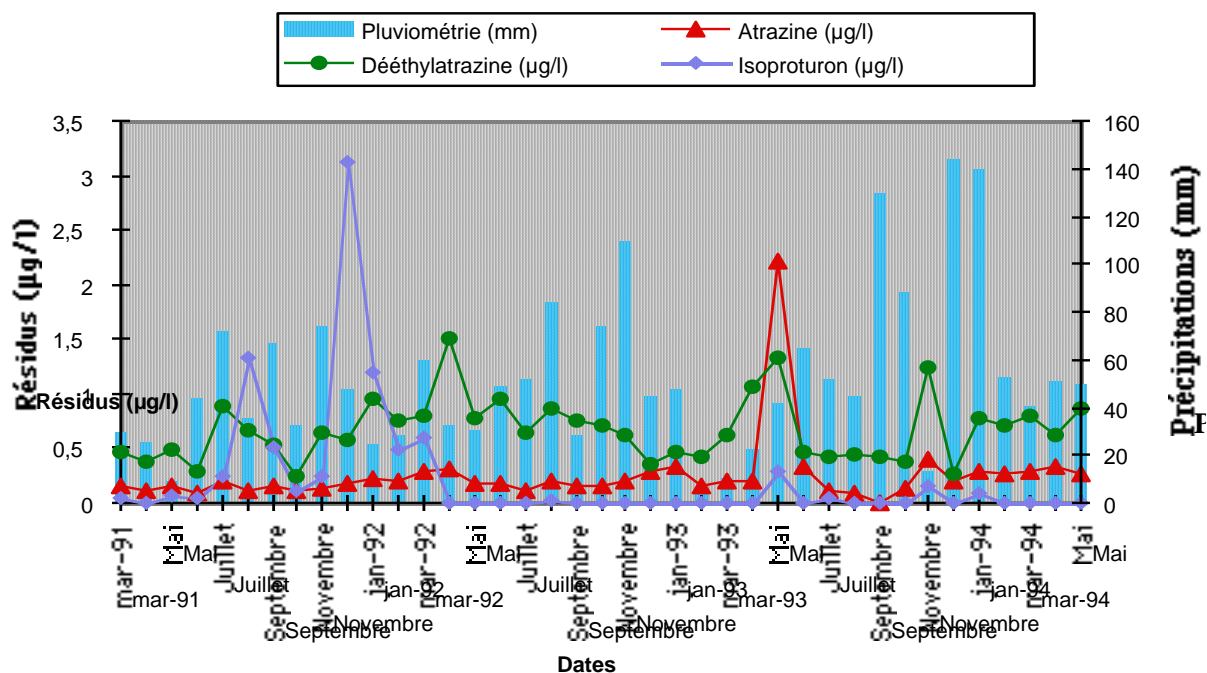


Figure 7 : Evolution des teneurs en atrazine, dééthylatrazine et isoproturon des eaux du captage. Valeurs obtenues à partir de prélèvements ponctuels réalisés une fois par semaine.

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 (figure 8). L'examen de ce classement donné au tableau 3, 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.

Tableau 3 : Comparaison des différentes valeurs obtenues suivant le type de prélèvement des eaux du captage à 2 dates différentes.

Produits	Dates de prélèvement	
	8 novembre 1993	28 février 1994
	Types de prélèvements *	
Atrazine $\mu\text{g l}^{-1}$	PB < P < PCG < PCD 0,1 < 0,2 < 1,8 < 1,9	PCG < PCD < P < PCG 0,12 < 0,19 < 0,31 < 0,58
Dééthylatrazine $\mu\text{g l}^{-1}$	PB < PCD < PCG < P 0,08 < 1,03 < 1,15 < 1,8	PB < PCD = PCG < P 0,76 < 1,01 = 1,01 < 1,23

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

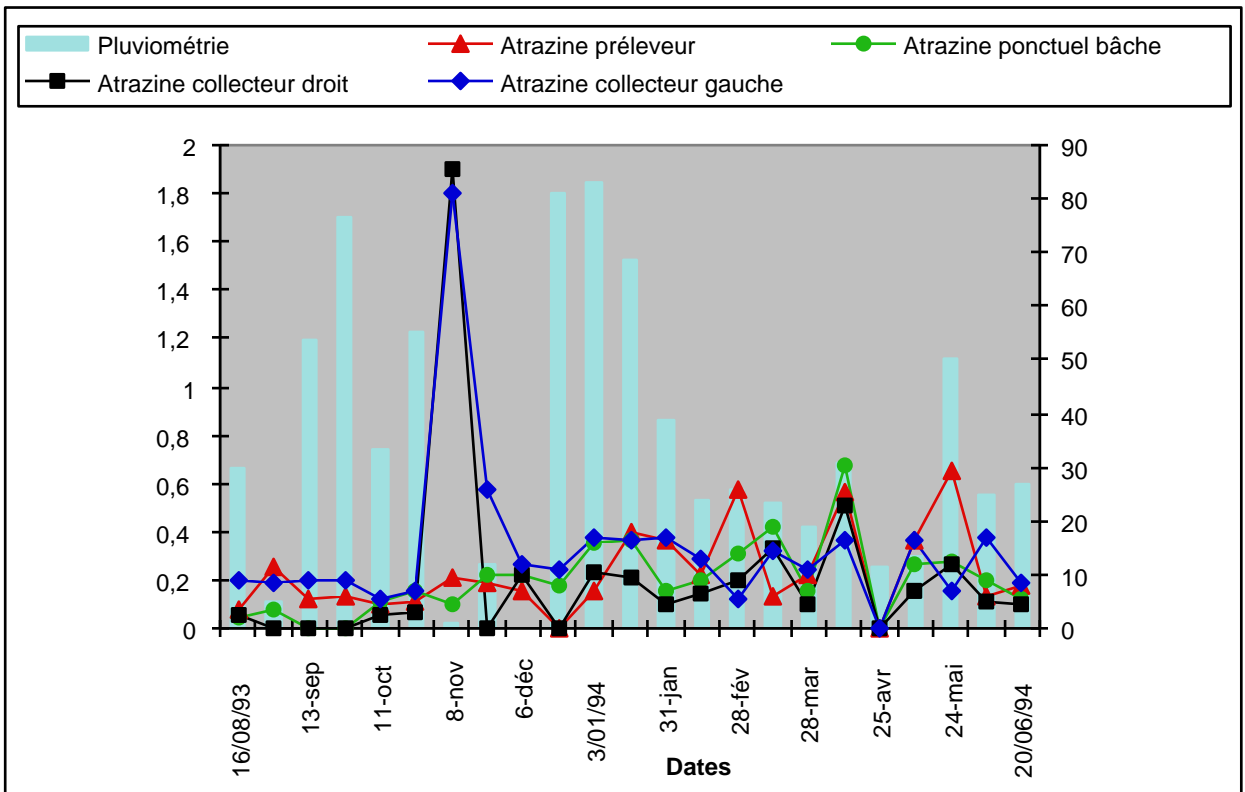


Figure 8 : Influence du type de prélèvement sur l'évaluation de la teneur en atrazine des eaux du captage

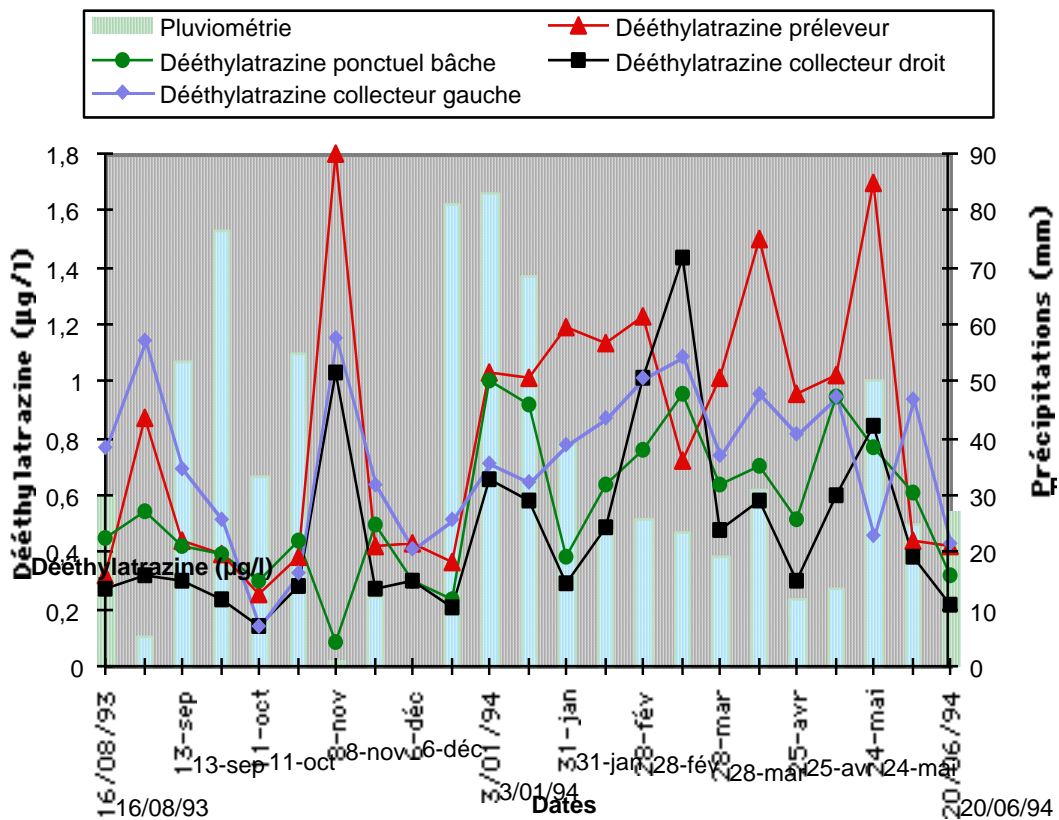


Figure 9 : Influence du type de prélèvement sur l'évaluation de la teneur en dééthylatrazine des eaux du captage.

Dans la mesure où les fluctuations des valeurs des dosages ne peuvent pas être imputées 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 20 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 de 15 jours ou même d'une semaine (résultats non présentés ici).

4 - L'isoproturon

Cet herbicide apparaît dans les eaux du captage de manière aléatoire et sporadique à des concentrations très variables (figure 10), parfois très élevées, plus de $1,4 \mu\text{g l}^{-1}$ en août 1991 et $3,1 \mu\text{g l}^{-1}$ 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 10), seul l'échantillon collecté en continu par le préleveur contient cet herbicide à une concentration de $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$, 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 le prélèvement en continu et surtout dans les prélèvements effectués dans les drains mais pas dans celui réalisé simultanément dans la bêche.

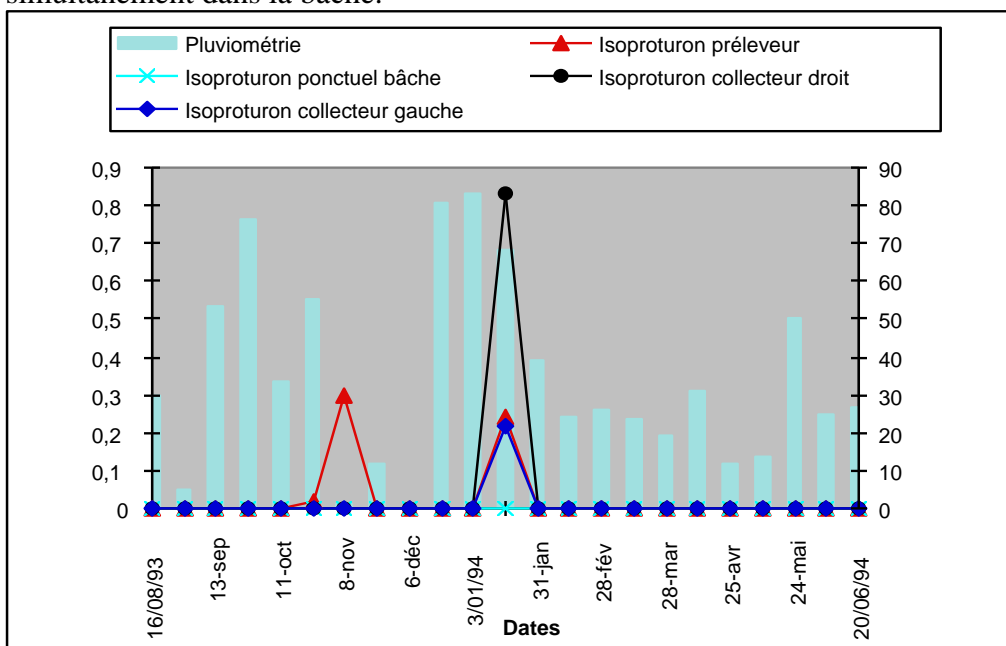


Figure 10 : Influence du type de prélèvement sur l'évaluation de la teneur en isoproturon du captage.

5 - La carbendazime, la prochloraze, la napropamide et la bentazone

Bien qu'utilisées en quantités importantes sur le périmètre, la carbendazime, la prochloraze et la napropamide n'ont jamais été retrouvées dans l'eau. Il en a été de même pour la bentazone, qui du fait de sa forte mobilité avait été utilisée sur le site comme traceur.

III - DISCUSSION

Cette étude menée de mars 1991 à février 1996 montre qu'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 apparent 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. En effet, l'observation des profils pédologiques réalisés sur le bassin d'alimentation du captage montre la présence d'une couche à texture sableuse de l'ordre de deux mètres qui s'interpose entre le sol d'environ 50 cm d'épaisseur à la surface et le banc calcaire diaclasé en profondeur. Cette couche, bien que très perméable, conduirait à un effet retard sur les sorties d'eau qui chemineraient ensuite par des voies rapides dues aux diaclases. Il se pose donc la question de savoir quel est "l'âge" des produits dosés dans la mesure ou nous n'avons certainement pas une circulation de l'eau de type karstique au sens strict. Ceci expliquerait également l'absence de résultats relatifs aux essais de marquage réalisés à l'aide de la bentazone, produit reconnu pour sa mobilité (solubilité dans l'eau : 570 mg l⁻¹, Koc : 34, Kow logP : - 0,46 à pH7) (The pesticide manual; Dabène *et al.*, 1995).

Toutefois, les résultats obtenus avec l'isoproturon semblent contraires à cette hypothèse. Bien que ses interactions avec les constituants du sol soient de même ampleur que celles de l'atrazine (Koc isoproturon = 71, Koc atrazine = 67 et Kfd isoproturon = 1,05, Kfd atrazine = 0,87 pour le sol du bassin d'alimentation du captage) les transferts de ce produit interviennent essentiellement dans un laps de temps très court après le traitement. Ceci tend à montrer que le passage à travers la couche sableuse peut être relativement rapide ou que des circuits préférentiels peuvent exister sur certains secteurs du bassin d'alimentation. En effet, l'arrivée de l'herbicide au point de captage n'a pas été observée systématiquement tout au long du suivi, mais seulement de manière évidente en 1994, peut-être en relation avec l'emplacement de la parcelle traitée.

Par ailleurs, on peut penser que pour ce produit les processus de dégradation qui interviennent très rapidement (demi-vie de 22 jours) (Perrin-Ganier *et al.*, 1994) prédominent sur les interactions sol-pesticide qui se renforcent au cours du temps (Calderbank, 1989). Cependant, en fonction de la pluviométrie, une partie de la matière active peut quitter la surface pour atteindre des niveaux profonds où la biodégradation est très ralentie (Dictor, 1994). Ce sont certainement ces résidus qui sont à l'origine d'une pollution tardive et faible. La rapide dégradation de l'isoproturon et son utilisation plus récente par rapport à l'atrazine expliqueraient l'absence d'une pollution chronique.

A l'évidence les interactions pesticide-sol sont nettement moins fortes pour le dééthylatrazine puisque éliminé de manière bien plus intense, bien que sa formation dans le sol soit lente et dépende de l'activité microbienne.

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.

La multiplication des prélèvements permet certes d'avoir une image du niveau de pollution et de ses fluctuations, mais l'analyse détaillée des résultats montre combien l'appréciation peut évoluer si elle se base sur un prélèvement isolé.

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. Enfin, l'ensemble des résultats souligne les difficultés d'organisation des campagnes dans le cadre du contrôle sanitaire.

CONCLUSION

L'étude entreprise entre mars 1991 et février 1996 au niveau du captage de Sainte Geneviève avait comme objectif, d'une part, la recherche régulière des résidus de matières actives particulièrement utilisées sur le périmètre ainsi que d'établir la signification d'un dosage isolé de résidus, et d'autre part, de tenter d'établir une relation entre les flux des produits xénobiotiques et ceux de substances plus mobiles, plus faciles à doser, telles que les nitrates ou le carbone organique hydrosoluble.

Les résultats obtenus au cours du suivi montrent clairement une distorsion entre la diversité des matières actives utilisées et le nombre limité de produits à l'origine de la pollution des eaux. Dans la mesure où seuls les produits utilisés abondamment et depuis longtemps apparaissent dans les eaux de captage alors que des molécules très mobiles et relativement persistantes (bentazone) n'ont jamais été décelées, on peut penser que dans le cadre d'un suivi sanitaire, il faut prendre en compte non seulement les pratiques du moment et les caractéristiques des molécules utilisées, mais également le passé cultural de la parcelle.

Il faut également prendre en compte, même pour un milieu qualifié de type karstique, la nature exacte du sous-sol. Ainsi, présence éventuelle de couches sus-jacentes des sableuses, comme c'est le cas pour le périmètre suivi, peuvent retarder la sortie des résidus. Ceci explique l'absence de relation entre la dynamique de sortie des résidus identifiés et la pluviométrie. Dans notre cas, cela est peut-être renforcé par le fait que l'alimentation du captage n'est pas forcément assurée par une participation du toit de la nappe.

Il résulte de ces observations que l'appréciation de la pollution d'un captage ne peut être extrapolée à partir d'un prélèvement ponctuel. En fonction des caractéristiques propres des diverses matières actives utilisées (adsorption, désorption, dégradation, solubilité dans l'eau...) et des particularités du milieu (sol, sous-sol, climat, distribution spatiale des traitements), qui définissent la dynamique et l'intensité des transferts, le niveau de pollution d'un captage sera fluctuant, et de ce fait, il ne peut être cerné que par un échantillonnage en continu, proportionnel au débit, avec un pas de temps de l'ordre de l'heure et sur une durée supérieure à l'année. C'est ce que montrent les résultats obtenus pour l'isoproturon.

BIBLIOGRAPHIE

Calderbank A., 1989 : The occurrence and significance of bound residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 108, 71-103

Croll B. T., Ph. D. Fiwem, 1990 : pesticides in surface and underground waters. *In : Symp. pesticides in soil and waters* 11-12 avril 1990 -Londres, 1-15.

Dabène E., Mariž F., Smith F., 1995 : Caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques substances actives dans l'environnement. Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation. DERF. 38 p.

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.

The Pesticide Manual, 1997. British Crop Protection Council. Tomlin CDS Edit. 109-111.

Perrin-Ganier C., M. Schiavon, J-M. Portal, M. Babut, 1994 : Dégradation de l'isoproturon et disponibilité des résidus dans le sol. *Weed Research*. ^ para"tre

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.