



**ENSP**

ÉCOLE NATIONALE DE  
LA SANTÉ PUBLIQUE

**RENNES**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**  
**Formation des ingénieurs du génie**  
**sanitaire**  
**1999 - 2000**

**ORIGINE ET DEVENIR DE L'ATRAZINE ET DE LA  
DEETHYLATRAZINE PRESENTS DANS LES EAUX  
SOUTERRAINES DESTINEES A L'ALIMENTATION,  
DANS LE DEPARTEMENT DE L'ORNE**

**Présenté par :**  
**Dominique MENEUST**  
**Ingénieur Génie Civil et Urbanisme**  
**INSA**

**Lieu du stage :**  
**SDE de l'Orne**

**Accompagnant professionnel :**  
**M. Bernard LEMOINE**

**Référent pédagogique :**  
**M. Jean CARRE**

## Abstract

---

### ORIGIN AND FUTURE OF THE ATRAZINE AND THE DEETHYLATRAZINE PRESENT IN GROUNDWATER INTENDED FOR PEOPLE ALIMENTATION, IN THE DEPARTMENT OF THE ORNE

In the ground, the atrazine is in balance between solid and liquid phases. Absorbed on the superficial part of the organic matter of the ground, the atrazine can undergo biologic damages. This one can not occur when the adsorption is situated more profoundly within the organic matter. The atrazine, quite as its products of degradation, can be so stored for a long time in the ground. To pass in solution, and to be rejected, molecules have to be on sites in the contact of the water. Passage in liquid phase intervenes during arrival of weakly charged waters. These waters result from the infiltration of the rain. Immediate infiltration, by way of macro-porosity, entails very punctual peaks of concentration. The saturated infiltration is at the origin of the seasonal fluctuation of the contents which follow the periods of groundwater recharge. Balances is established very slowly, the discharge of the ground can so ask several years. The reliability of dosages in laboratory is determining. Result on a measure can vary on 15 % for a laboratory and on 25 % between various laboratories, for contents close to the CMA (0,1 $\mu$ g/l).

These parameters must be considered before opting for expensive methods of treatment. Only durable solution to avoid the contagion of the population is to limit contributions.

## Sommaire

---

Abstract .....	2
Sommaire.....	3
Introduction .....	6
<b>I.1. Réglementation sanitaire vis à vis des produits phytosanitaires .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2. Réglementation de l'homologation des produits phytosanitaires.....</b>	<b>7</b>
<b>I.3. Réglementation de l'usage des produits phytosanitaires .....</b>	<b>9</b>
<b>I.4. Conclusion .....</b>	<b>9</b>
<b>II. Molécule étudiée : l'atrazine .....</b>	<b>11</b>
<b>II.1. Caractéristiques physico-chimiques .....</b>	<b>11</b>
<b>II.2. Usage et application de l'atrazine .....</b>	<b>12</b>
<b>II.3. Processus de contamination des eaux .....</b>	<b>12</b>
II.3.1. Principe fondamental du désherbage en grande culture.....	12
II.3.2. Devenir de l'atrazine dans l'environnement .....	13
II.3.2.1. Perte par volatilisation .....	13
II.3.2.2. Perte par ruissellement.....	13
II.3.2.3. Perte par lessivage .....	13
II.3.2.4. Accumulation sous forme de résidus liés dans le sol.....	13
II.3.3. Mécanisme du transfert de l'atrazine dans le sol.....	14
II.3.3. Données bibliographiques sur le transfert et l'accumulation de l'atrazine dans le sol.....	16
II.3.3.1. Notions de persistance et de mobilité.....	16
II.3.3.2. Méthodes d'évaluation du transfert de l'atrazine.....	16
II.3.3.3. Facteurs influençant le transfert dans le sol .....	17
II.3.4. Mode de dégradation de l'atrazine.....	18
<b>II.4. Limites des résultats expérimentaux .....</b>	<b>19</b>
<b>III. Recherche de l'atrazine .....</b>	<b>20</b>
<b>III.1. Analyse des pesticides organo-azoté.....</b>	<b>20</b>
III.1.1. La gamme de calibrage de référence .....	20
III.1.2. Etapes de l'extraction liquide-solide .....	20
III.1.3. Etape d'élution - concentration.....	21
III.1.4. Etape de dosage en chromatographie .....	21
III.1.4.1. Méthode par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) .....	22
III.1.4.2. Méthode par Chromatographie en phase Gazeuse (CG).....	22
<b>III.2. Procédures pour garantir la fiabilité des résultats .....</b>	<b>22</b>
III.2.1. Les points critiques des méthodes de dosages chromatographiques.....	23
III.2.2. Précautions à prendre pour garantir la fiabilité du dosage.....	23
III.2.4. Fiabilité des résultats .....	23
<b>III.3. Limite des techniques de dosage.....</b>	<b>24</b>
<b>IV. Captage d'Essay .....</b>	<b>25</b>
<b>IV.1. Présentation de la situation .....</b>	<b>25</b>
<b>IV.2. Présentation de l'environnement des captages.....</b>	<b>26</b>
IV.2.1. localisation, topographie .....	26
IV.2.2. Caractéristiques de l'aquifère .....	26

IV.2.3. Vulnérabilité des eaux .....	26
IV.2.3.1. Rôle des sols vis-à-vis des matières polluantes .....	26
IV.2.3.2. Sources potentielles et risques de pollution.....	27
IV.2.4. Les usages des produits phytosanitaires.....	27
<b>IV.3 Analyses réalisées et description des résultats.....</b>	<b>29</b>
IV.3.1. Analyses réalisées .....	29
IV.3.2. Présentation des résultats.....	29
IV.3.2.1. Résultats des analyses de sol .....	29
IV.3.2.2. Variations géographiques des teneurs .....	29
IV.3.2.3. Résultats du programme de suivi de la qualité des eaux .....	30
<b>IV.4. Interprétations des résultats .....</b>	<b>31</b>
IV.4.1. Influence du mode d'infiltration.....	31
IV.4.1.2. L'infiltration immédiate .....	32
IV.4.1.3. L'infiltration de saturation.....	32
IV.4.2. Influence de la pluviométrie et de la pluie efficace.....	32
IV.4.3. Hypothèses sur l'évolution des teneurs en dééthylatrazine des sources de La Planche Morin.....	32
IV.4.4. Variations géographiques des teneurs .....	33
<b>IV.5. Conclusion .....</b>	<b>34</b>
<b>V. Le site de la commune de Sées.....</b>	<b>35</b>
<b>V.1. Présentation de l'environnement des captages .....</b>	<b>35</b>
V.1.1. localisation, topographie.....	35
V.1.2. Caractéristiques de l'aquifère .....	35
V.1.3. Vulnérabilité des eaux .....	35
V.1.3.1. Comportement des sols vis-à-vis des matières polluantes .....	35
V.1.3.2. Sources potentielles et risques de pollution .....	36
<b>V.2. Les usages de produits phytosanitaires .....</b>	<b>36</b>
<b>V.3. Analyses réalisées et description des résultats .....</b>	<b>36</b>
V.3.1. Analyses réalisées.....	36
V.3.2. Description des résultats.....	37
V.3.2.1. Variations géographiques des teneurs.....	37
V.3.2.2. Résultats du programme de suivi de la qualité des eaux.....	37
<b>V.4. Interprétations des résultats.....</b>	<b>38</b>
<b>V.5. Conclusion.....</b>	<b>38</b>
<b>VI. Outils pour l'évaluation et la gestion des risques .....</b>	<b>39</b>
<b>VI.1. Démarche d'évaluation des risques.....</b>	<b>39</b>
VI.1.1. Identification du danger .....	39
VI.1.1.1. Résultats des données animales.....	39
VI.1.1.2. Résultats des études épidémiologiques humaines .....	39
VI.1.2. Relation dose-effet .....	40
<b>VI.2. Transfert de produits phytosanitaires à l'échelle du bassin d'alimentation .....</b>	<b>40</b>
VI.2.1. Définition d'un périmètre de protection.....	40
VI.2.2. Evaluation des transferts = comparaison des apports et des sorties au niveau du bassin d'alimentation .....	41
<b>VI.3. Estimation de la vulnérabilité des eaux .....</b>	<b>41</b>
VI.3.1. Classification des substances actives.....	41
VI.3.2. Classification des types de sol.....	42
VI.3.3. Définition de zones à risques sur le bassin d'alimentation.....	43
<b>VI.4. Définition des apports.....</b>	<b>43</b>
VI.4.1. Outils disponibles pour estimer les apports.....	43
VI.4.1.1. Réalisation d'enquêtes agricoles .....	43
VI.4.1.1.1. Les apports des produits phytosanitaires d'origine non agricole.....	44
VI.4.2. Plans de contrôle de la qualité des eaux d'alimentation .....	44

<b>VI.5. Gestion des risques dus à la pollution par les produits phytosanitaires .....</b>	<b>45</b>
VI.5.1. Plan d'action curatif .....	45
VI.5.1.1. Mélange d'eau d'origines différentes .....	45
VI.5.1.2. Recherche d'une autre source d'alimentation.....	45
VI.5.1.3. Procédés de traitement pour éliminer les phytosanitaires.....	46
VI.5.2. Plan d'action préventif .....	47
VI.5.2.1. Modification des pratiques agricoles.....	47
VI.5.2.2. Les mesures non réglementaires de protection des eaux .....	47
VI.5.2.3. Révisions réglementaires.....	48
<b>VII. Conclusion et discussion .....</b>	<b>49</b>

Annexes

Bibliographie

## Introduction

---

L'évolution des techniques agricoles et de la production de denrées depuis la fin de la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale a eu de nombreuses répercussions sur la qualité des eaux souterraines et superficielles. L'agriculture contribue pour une large part à la pollution nitratée et pesticide. Ceci conduit à la recherche de pratiques agricoles moins polluantes.

C'est au cours de la décennie 1960-1970 que le marché mondial des phytosanitaires a connu son plus fort taux de croissance. Actuellement, plus de 900 matières actives entrent dans près de 3000 formules commerciales (SEUX, 1999). Il semble que depuis 1990, on assiste à un tassement de la consommation, voire même à une baisse sous l'effet notamment de la Politique Agricole Commune. Les bilans des teneurs en atrazine des eaux d'alimentation en 1990 montraient que 25% des unités de distribution desservaient à 33% de la population une eau dont la teneur maximale était supérieure à 0,1µg/l (BUFFAUT, 1992).

Les produits phytosanitaires ne présentent un intérêt agronomique que pendant le laps de temps ou ils préservent la culture, sur laquelle ils sont appliqués, vis-à-vis des adventices, des insectes ou des maladies. Lorsqu'ils quittent leur site d'application ou lorsqu'ils tendent à s'accumuler dans le sol, ils sont considérés comme des micropolluants à l'origine de contaminations diffuses de l'environnement.

La population est exposée aux produits phytosanitaires suite à des transferts par volatilisation, par ruissellement et érosion, mais aussi par lessivage. Ce dernier est à l'origine de la contamination des nappes.

Le sol occupe une position centrale dans la régulation des pollutions, avec un double rôle d'épuration et de stockage des polluants (BARRIUSO et al., 1997). Ainsi il protège les ressources en eaux lorsqu'il retient et dégrade les molécules, mais il est également à l'origine de relargages ultérieurs, par l'intermédiaire des eaux interstitielles en transit qui rejoignent les nappes.

L'atrazine est un désherbant très largement utilisés sur les cultures de maïs, compte tenu des multiples avantages qu'il présente (efficacité, facilité d'emploi, faible coût). Des usages abusifs depuis plus de trente ans, font de l'atrazine, et plus précisément de son principal produit de dégradation, la dééthylatrazine, un des produits phytosanitaires les plus fréquemment retrouvés dans les eaux destinées à la consommation humaine. La mobilité de la molécule est sous la dépendance de processus biologiques qui contrôlent la biodégradation et des mécanismes physico-chimiques d'adsorption-désorption qui régissent le partage entre la phase adsorbée et la phase soluble mobilisable.

Pour parvenir à une utilisation rationnelle de l'atrazine et maîtriser sa dispersion dans l'environnement, une connaissance de son comportement dans le milieu s'avère nécessaire. Des études locales, telles que celles abordées dans ce mémoire, sont indispensables pour maîtriser les pertes et améliorer la qualité des ressources en eaux.

Cette étude porte, tout d'abord, sur les mécanismes de stockage, de dégradation et de transfert de l'atrazine dans le sol. La connaissance de ces mécanismes doit permettre d'expliquer les relargages constatés de la molécule mère et de ses produits de dégradation. Elle doit également permettre de prévoir l'évolution des teneurs à l'avenir de ces produits dans les eaux. Ensuite, l'évaluation des erreurs associées aux analyses de laboratoire est abordée. Ces informations sont essentielles car elles peuvent avoir d'importantes conséquences sur l'autorisation d'exploitation d'une ressource. Enfin, des moyens d'abaisser l'exposition de la population aux résidus de pesticides dans les eaux de consommation sont proposés.

## **I. Aspects législatifs et réglementaires**

---

### **I.1. Réglementation sanitaire vis à vis des produits phytosanitaires**

Le décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relative aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles assure la transcription en droit français des directives européennes suivantes :

- la directive n° 75/440/CEE du 16 juin 1975 concernant la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire. Elle distingue trois qualités d'eau superficielle, à partir de 46 paramètres, auxquelles sont associés trois procédés de traitements permettant d'obtenir des eaux pour la consommation.
- la directive n° 79/869/CEE du 9 octobre 1979 relative aux méthodes de mesure et à la fréquence des échantillonnages et de l'analyse des eaux superficielles.
- la directive n° 15 juillet 1980 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

Le décret n° 89-3 a été modifié par le décret n° 90-330 du 10 avril 1990, par le décret n° 91-257 du 7 mars 1991 et par le décret n° 95-363 du 5 avril 1995 pour répondre aux procédures contentieuses engagées contre la France par la Commission Européenne.

La nouvelle directive n° 98/83/CEE, du 3 novembre 1998, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine reprend les concentrations maximales admissibles (CMA) fixées par la directive de 1980 :

- 0,1µg/l pour chaque substance identifiée individuellement
- 0,5µg/l pour l'ensemble des pesticides identifiés

En complément de ces valeurs paramétriques, une note précise ce qu'il faut entendre par "pesticides". Une liste de substances est ainsi réalisée par fonction. Les métabolites et produits de dégradation appartiennent également à cette liste, ce qui n'était pas le cas de la directive de 1980 qui n'apportait aucun renseignement à leur sujet. Une autre évolution importante concernant les autorisation de dérogation pour le paramètre pesticide, doit être signalée. La directive de 1998 n'exclut plus les dérogations à condition qu'elles soient limitées dans le temps (trois ans maximum). Elle autorise également leur renouvellement lorsque le premier bilan satisfait aux conditions de l'Etat membre. Ces dérogations ont pour but de responsabiliser tous les acteurs. Elles sont uniquement admissibles dans la mesure où elles ne constituent aucun danger potentiel pour la santé des personnes et lorsqu'il n'existe pas d'autre moyen de maintenir la distribution dans le secteur concerné.

L'établissement d'une concentration maximale admissible quasi-uniforme pour tous les produits phytosanitaires indépendamment de leurs propriétés toxicologiques, correspond à un objectif de "résidu zéro" dans l'eau potable. Des raisons analytiques excluant de fixer une CMA nulle, la valeur qui a été retenue correspond approximativement à une limite moyenne de quantification de substances à l'état de traces, au moment de l'élaboration de la directive. Cette démarche trouve sa justification dans l'application d'un principe de précaution destiné à assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine (GUYOT,1996).

### **I.2. Réglementation de l'homologation des produits phytosanitaires**

Le base légale de l'homologation en droit français est la loi du 2 novembre 1943, relative à l'organisation du contrôle des produits antiparasitaires à usage agricole, modifiée par la loi du 22 décembre 1972. Le décret n° 94-359 du 5 mai 1994 relatif au contrôle des produits

phytopharmaceutiques transpose la directive 91/414/CEE du Conseil, datée du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques destinés à la protection des végétaux. Cette directive, entrée en vigueur le 25 juillet 1993, vise à homogénéiser la procédure d'homologation entre les différents Etats membres de l'Union Européenne. La directive 91/414/CEE garantit l'innocuité du produit vis-à-vis de l'utilisateur, du consommateur, de l'environnement ainsi que son efficacité et sa sélectivité vis-à-vis de la culture concernée.

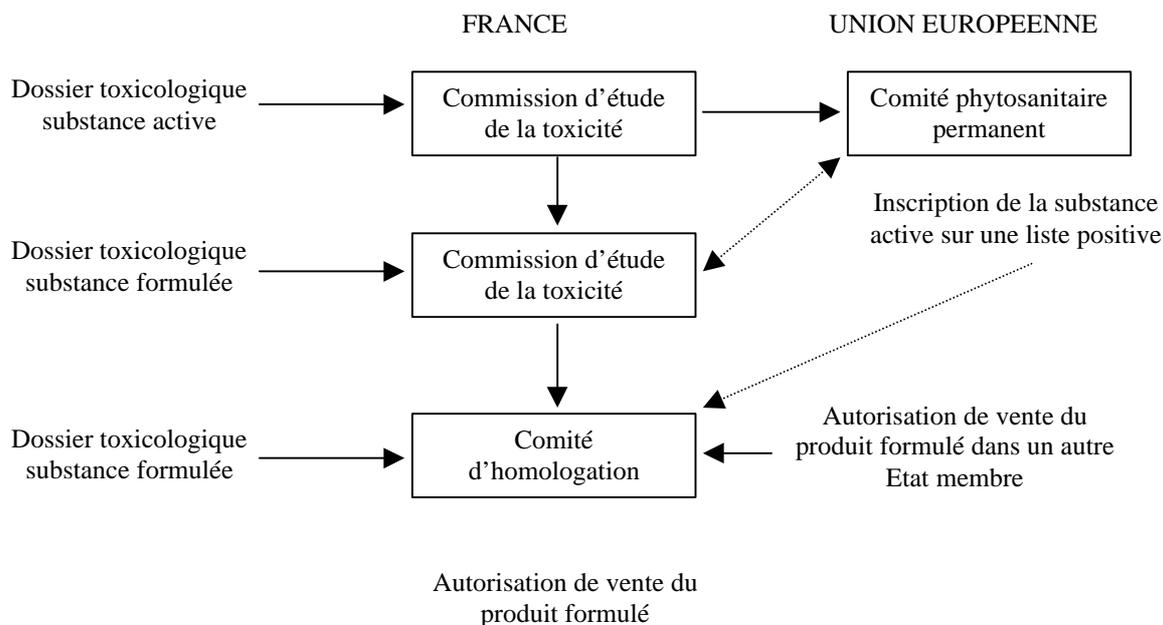
La procédure d'homologation s'organise autour de trois dossiers (Figure 1): administratif, toxicologique et biologique (MICHON, 1992). La directive 91/414/CEE précise, sous forme d'annexes, les conditions que doivent remplir ces dossiers pour qu'une substance active puisse être inscrite sur la liste positive des substances autorisées.

Le dossier toxicologique évalue les effets du produit pour l'homme et les risques pour les manipulateurs et le consommateur. Une seconde partie écotoxicologique précise le comportement et le devenir du produit dans les différents compartiments de l'environnement et évalue les risques pour la faune terrestre et aquatique.

Le ministère de l'Agriculture, par l'intermédiaire de structures consultatives (la Commission d'étude et le Comité d'homologation), a la responsabilité de la mise sur le marché des substances. Dans le cas d'une substance active seule, il est chargé de transmettre les dossiers toxicologiques au Comité Phytosanitaire Permanent pour recevoir une autorisation sur le plan communautaire. Après un avis favorable, une substance active est inscrite sur la liste autorisée pour une durée de 10 ans, renouvelable. Les études de laboratoire et éventuellement de champ ont pour objectif de déterminer les voies principales de dissipation et de dispersion des résidus dans le milieu (LAMY ENVIRONNEMENT, L'EAU, 1996).

Dans le cas des spécialités, le dossier toxicologique et écotoxicologique est examiné dans chaque Etat membre avant d'accorder autorisation de commercialisation.

L'instauration de la liste positive communautaire implique la révision des anciennes listes des substances actives autorisées des Etats membres. La procédure de réexamen est notifiée par la règlement communautaire de la Commission n° 3600/92 du 11 décembre 1992. La Communauté s'est accordée dix ans pour réviser l'ensemble.



- Figure 1 : Procédure d'homologation des produits phytosanitaires (d'après Lamy environnement, L'eau, 1996)

### I.3. Réglementation de l'usage des produits phytosanitaires

Certains produits peuvent être retirés du marché de manière définitive ou provisoire par le Comité d'Homologation si des anomalies toxicologiques sont décelées par la Commission des toxiques. L'usage des pesticides n'est considéré en France ni comme une activité polluante, ni comme un rejet vers le sol. Elle se trouve ainsi exempté des deux législations qui organisent la lutte contre la pollution des eaux : législation sur les Installations classées du 19/07/76 et décret du 23/02/73 sur la qualité minimale d'un rejet.

L'application des produits doit répondre aux exigences définies par l'arrêté du 25 février 1975 intéressant plus particulièrement la protection de l'environnement. Il stipule également l'obligation de n'utiliser les produits que pour les usages pour lesquels ils ont reçu une homologation.

En ce qui concerne les restrictions d'usage, la réglementation française peut intervenir à trois niveaux par l'intermédiaire de trois types de restriction :

- **restriction régionale** : en application de l'article 4 de l'arrêté du 25 Février 1975, des arrêtés préfectoraux peuvent restreindre ou interdire l'utilisation de certains produits lorsque ceux-ci présentent un risque consécutif à leur utilisation.
- **restriction nationale** : sur avis de la Commission d'Etude de la toxicité, le Comité d'Homologation peut proposer des interdictions d'emploi ou des restrictions d'utilisation de certains produits. Le 13 juillet 1990 un avis a restreint l'emploi de l'atrazine (1500g/ha), de la simazine (1500g/ha) et du lindane (1350g/ha). De même, suite à la publication d'un avis au Journal Officiel du 15 février 1997, des dispositions réglementaires ont été prises à l'égard de l'emploi des spécialités à base d'atrazine : la dose d'emploi de l'atrazine en zones agricoles ne peut excéder 1000g/ha quel que soit l'usage considéré. Enfin, un autre avis du 4 juillet 1997 interdit l'utilisation de l'atrazine et de la simazine sur les zones non agricoles. Ces mesures nationales sont prises en concertation avec la profession dans un souci d'équité.
- **restriction communautaire** : une modification de la directive 79/117/CEE relative aux interdictions de substances actives par le Conseil, suite à la demande d'une majorité d'Etat-membres, entraîne une annulation communautaire de l'autorisation du produit concerné.

### I.4. Conclusion

La Communauté Européenne n'a pas suivi le raisonnement de l'OMS pour fixer les concentrations à ne pas dépasser en produits phytosanitaires. En effet, l'OMS reprend une démarche toxicologique initiée par l'EPA, fondée sur des expérimentations animales, pour chaque substances utilisées, et des extrapolations à l'homme sur la base d'hypothèses plus ou moins justifiées (SEUX, 1999).

L'application d'une concentration limite unique pour l'ensemble des produits phytosanitaires, offre un cadre réglementaire clair à partir duquel il est plus facile de proposer une conduite à tenir globale et réfutable. Elle ne prend cependant pas en considération la multiplicité des substances auxquelles nous sommes quotidiennement exposés. L'aspect toxicologique de la contamination des eaux d'alimentation par les pesticides est abordé indirectement par l'intermédiaire des normes d'homologation qui y consacrent une part importante. On peut noter

que la concentration maximale retenue (0,1 µg/l) est très faible. Ceci entraîne des dépassements réguliers des normes fixées par le décret 89-3 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine sur plusieurs points de captages. C'est pourquoi, des dérogations sont accordées en cas de dépassement limités en durée et en qualité.

En vue de prendre en compte les dispositifs de la réglementation actuelle et les prescriptions de la nouvelle directive européenne, l'avis du CSHP de France du 7 juillet 1998 propose une démarche pour faire face aux situations de non-conformité. Celles-ci sont abordées par rapport aux valeurs limites fixées par l'OMS. Cette directive aborde le problème à travers la notion de risques sanitaires, plus réaliste que l'objectif de "risque zéro" difficilement accessible et qui entraîne un surdimensionnement des facteurs de sécurité qui sont généralement adoptés.

Deux critères sont utilisés pour décrire la situation :

- Le niveau de dépassement réalisé en sommant les concentrations de la substance et de ses métabolites qui sera comparé à la valeur recommandée par l'OMS (2µg/l)
- La durée cumulée de dépassement sur 12 mois consécutifs

Pour tout dépassement, des exigences de qualité, une information de la population est nécessaire. L'avis prévoit des restrictions pouvant aller jusqu'à la non utilisation de l'eau pour la boisson ou la préparation des aliments dans les situations les plus critiques.

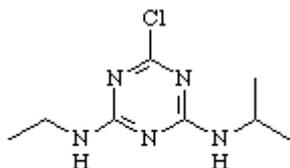
## II. Molécule étudiée : l'atrazine

Les enquêtes agricoles montrent que certains herbicides sont employés sur de grandes surfaces de territoire. C'est le cas de l'atrazine, désherbant total du maïs (GRIVAULT, 1995). Il apparaît que les doses appliquées peuvent être relativement importantes. L'atrazine est de plus en plus fréquemment retrouvée dans les eaux souterraines. Les analyses de contrôle effectuées par les Directions Départementales des Affaires Sanitaires et Sociales, entre 1990 et 1995 sur 18 départements du bassin Seine-Normandie, ont montré que plus de 25% des captages présentaient une analyse dépassant le seuil de 0,1 µg/l et que 4% ont eut des teneurs dépassant 0,5 µg/l. Une étude plus globale (BUFFAUT, 1992) portant sur l'ensemble du territoire français, au cours de l'année 1991, a montré que 30% des captages d'eau souterraine utilisées pour l'alimentation en eau potable présentaient des teneurs en atrazine supérieures à 0,1 µg/l. Il faut noter que ces études ne prennent pas en compte les produits de dégradation de l'atrazine, qui peuvent atteindre des concentrations équivalentes à celles de la molécule mère. C'est le cas de la dééthylatrazine, principal métabolite de l'atrazine, et qui présente un degré de toxicité équivalent.

Ainsi, les résultats des réseaux de mesure mis en place par plusieurs Agences de l'Eau montrent que la dééthylatrazine est détectée plus fréquemment que l'atrazine, et un pourcentage plus important de mesures (40%) se situe entre 0,1 et 0,5 µg/l.

### II.1. Caractéristiques physico-chimiques

L'atrazine (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>) est le nom usuel de la 2-chloro 4-éthylamino 6-isopropylamino 1,3,5-triazine (Figure 2). Cet herbicide, d'origine suisse, appartient à la famille chimique des triazines. Il se présente sous la forme de cristaux incolores. L'atrazine est très utilisé en Europe et aux USA. Sa durée de demi-vie dépend du type de sol, et est égale à environ 60 jours.



- Figure 2 : représentation développée de la molécule d'atrazine.

Poids moléculaire	215,7
Pression de vapeur à 25°C	3,85.10 <sup>-2</sup> mPa
Densité à 22°C	1,23
Coef. de partage octanol-eau Kow log P	de 2,33 à 2,71
Solubilité dans l'eau à pH=7 et 22°C	33 mg/l
Pka	1,7

Comme les urées substituées, les triazines agissent surtout en bloquant la photosynthèse. L'atrazine est absorbé par les racines, mais également par les feuilles. La solubilité de l'atrazine lui donne une capacité de ruissellement accrue, d'adsorption limitée et de mobilité réduite. Sa durée d'action est de 2 à 6 mois et reste stable en conditions neutres et faiblement acides ou basiques.

## **II.2. Usage et application de l'atrazine**

Bien qu'elle soit essentiellement utilisée pour le désherbage du maïs, l'atrazine peut être appliquée comme désherbant total. Dans ce cas, l'application a lieu en pré-levée, ou au stade plantule de la mauvaise herbe à la sortie de l'hiver. Comme désherbant du maïs, l'application a lieu en pré-semis avec incorporation.

Suite à la publication d'un avis au Journal Officiel du 15 février 1997, les dispositions réglementaires suivantes ont été prises à l'égard de l'emploi des spécialités à base d'atrazine. La dose d'emploi de l'atrazine en zones agricoles ne peut excéder 1000g/ha quel que soit l'usage considéré. Son emploi en zone non agricole est interdit depuis la publication de l'avis du 4 juillet 1997.

## **II.3. Processus de contamination des eaux**

Les produits phytosanitaires ne présentent un intérêt agronomique que pendant le temps où ils préservent les plantes ou le sol, vis-à-vis des adventices, des insectes ou des maladies. Lorsque sous l'action de différents facteurs climatiques, ces produits quittent leur site d'application, ils sont considérés comme des micropolluants, à l'origine de contaminations diffuses du milieu.

En dehors des différents paramètres qui conditionnent la disponibilité de ces molécules par rapport au processus de transfert, ce sont les fortes doses et les usages fréquents qui favorisent la contamination du milieu. Cette dispersion du pesticide est le résultat de plusieurs types de transferts : transfert dans l'atmosphère par volatilisation, transfert horizontal à la surface du sol, par ruissellement et érosion, mais aussi transfert vertical à l'intérieur du sol, par lessivage. Ces pertes se retrouvent dans les eaux superficielles et souterraines ainsi que dans l'atmosphère.

### **II.3.1. Principe fondamental du désherbage en grande culture**

Le principe fondamental du désherbage en agronomie est de détruire ou d'empêcher le développement de l'ensemble de la flore adventice d'une culture donnée, tout en épargnant cette culture (M. TISSUT, 1992). Ce principe est résumé en deux termes : efficacité – sélectivité.

La sélectivité peut découler d'un simple effet de position (herbicide fortement adsorbé en surface et qui épargne les cultures à enracinement profond) ou d'une séparation dans le temps de l'action herbicide et du développement de la culture.

Le plus souvent, la sélectivité provient d'une aptitude biochimique de la plante cultivée à métaboliser l'herbicide considéré et à le transformer en produits dérivés dépourvus de phytotoxicité. Ainsi, le maïs est capable de transformer et de neutraliser les molécules d'atrazine qu'il absorbe au niveau des racines et des tiges, par hydroxylation, et au niveau des parties aériennes, par conjugaison. Au cours de la dernière décennie, des adventices résistants à l'atrazine sont apparues suite à l'utilisation répétitive des s-triazines.

Deux raisons expliquent l'emploi des doses importantes à l'origine de la contamination des eaux. Premièrement, l'atrazine doit être maintenue assez longtemps dans le sol après le traitement pour aboutir à l'action herbicide recherchée et pour supporter l'échelonnement des germinations des adventices dans le sol. Ce laps de temps est estimé à environ deux mois. Deuxièmement, pour maintenir une efficacité satisfaisante au cours de cette période, il faut que la concentration de matière active, dans la solution de sol, soit supérieure à une concentration critique déterminée.

Ainsi, la dose de produit phytotoxique initialement appliquée est nettement supérieure à la dose strictement nécessaire pour neutraliser le développement des adventices. Pour satisfaire les

deux contraintes précédentes, régies par les pertes environnementales, la dose de produit épandue est importante, et à l'origine d'une pollution diffuse difficilement contrôlable. Des calculs de flux faits sur le maïs montrent que la concentration dans la sève brute nécessaire pour aboutir à l'action herbicide est 6 fois inférieure à celle de la solution du sol. Cela signifie que sur la dose initialement appliquée, seulement 15% du produit est absorbé par les plantes. Le reste est libre de diffuser dans l'environnement ou de s'accumuler dans le sol.

### **II.3.2. Devenir de l'atrazine dans l'environnement**

#### ***II.3.2.1. Perte par volatilisation***

En ce qui concerne les pertes par volatilisation, les données de la littérature sont limitées et discordantes, car les mesures sont plus souvent menées dans des conditions éloignées de la réalité. Les valeurs rencontrées pour cette voie de transfert vont, suivant les auteurs, de 0,017% à 60% de la dose appliquée au sol en 72h. SCHIAVON, 1980, considère que sous conditions naturelles la matière active est progressivement soustraite aux réactions de surface par lessivage et par dégradation, et que la volatilisation joue un rôle mineur dans la dissipation de l'atrazine. Ces pertes seraient au plus, de l'ordre de 3% de la dose appliquée sur une année.

Les auteurs soulignent le rôle joué par le travail du sol (modification de la répartition de l'eau et de la matière organique) la température du sol et la ventilation.

#### ***II.3.2.2. Perte par ruissellement***

Les transferts latéraux à la surface du sol peuvent se réaliser sous forme hydrosoluble ou particulaire, après adsorption sur des particules de sol mises en mouvement lors de l'érosion. La forme hydrosoluble est 7 à 10 fois plus importante que la forme particulaire dans le cas de l'atrazine. Tous les auteurs signalent que les plus fortes teneurs en atrazine accompagnent les premières eaux de ruissellement après le traitement. Globalement, dans les conditions favorables, les exportations par ruissellement sont comprises entre 0,2% et 2%, et n'excèdent pas 5% de la dose appliquée.

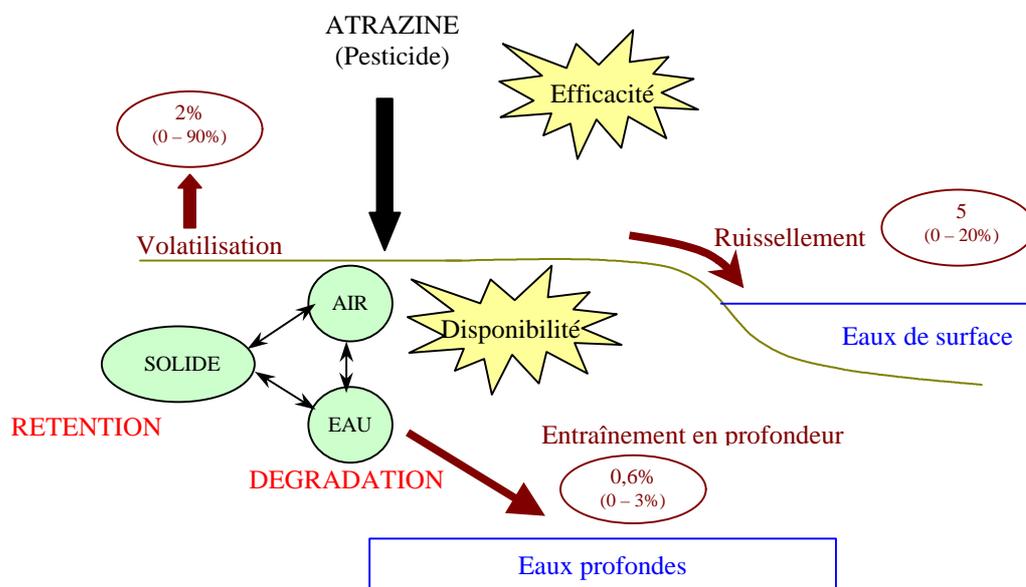
#### ***II.3.2.3. Perte par lessivage***

Les concentrations en atrazine enregistrées dans les eaux de drainage (ou dans les eaux de lessivage) sont variables. Elles fluctuent entre 6µg/l et 290µg/l (SCHIAVON et al, 1991). KRUGER et al, 1993, ont retrouvé une concentration moyenne de 7,6µg/l d'eau lessivée au bout de 12 semaines d'étude, soit 1,2% de l'atrazine appliquée. SCHIAVON, 1988a, a quant à lui, déterminé que 5,62% de la radioactivité appliquée était entraînée par les eaux de percolation sous différentes formes et que l'atrazine ne représentait que 10% de celle-ci. Dans ces conditions, la proportion d'atrazine transféré sous forme inchangée n'est que de 0,6%. Cette valeur est confirmée par différentes études réalisées sur différents types de sol (argileux, limoneux, limono-sableux).

#### ***II.3.2.4. Accumulation sous forme de résidus liés dans le sol***

D'après ce qui précède, l'évolution de l'atrazine est variable dans l'environnement (Figure 3), la part de produits réellement exploitée pour l'action herbicide ne représentant que 16,7% du produit appliqué. Les pertes environnementales se divisent en trois voies principales, la volatilisation (environ 2%), le ruissellement (environ 5%) et le lessivage (environ 0,6%). L'importance de chaque voie de transfert dépend des caractéristiques physico-chimiques du

sol, de la molécules et des caractères environnementaux (température, pluviométrie...). On note ainsi que la grande partie du produit appliqué (environ 75%) s'accumule dans le sol. Ce constat est confirmé par SCHIAVON et al., 1991, qui montre que 77% de l'atrazine marquée au 14C initialement appliquée se retrouvait dans les 10 premiers centimètres de sol. Parmi ces 77%, 57% se trouvent sous forme de résidus liés à la matière organique du sol et sont non extractible lors des dosages. Ainsi, la matière active s'accumule dans la partie supérieure du sol et peut être libérée ultérieurement de façon diffuse.



- Figure 3 : Processus impliqués dans le devenir des pesticides dans le sol conditionnant leur disponibilité et, par conséquent leur efficacité phytosanitaire ou la manifestation de leur caractère polluant. (E. BARRIUSO et al, 1997)

### II.3.3. Mécanisme du transfert de l'atrazine dans le sol

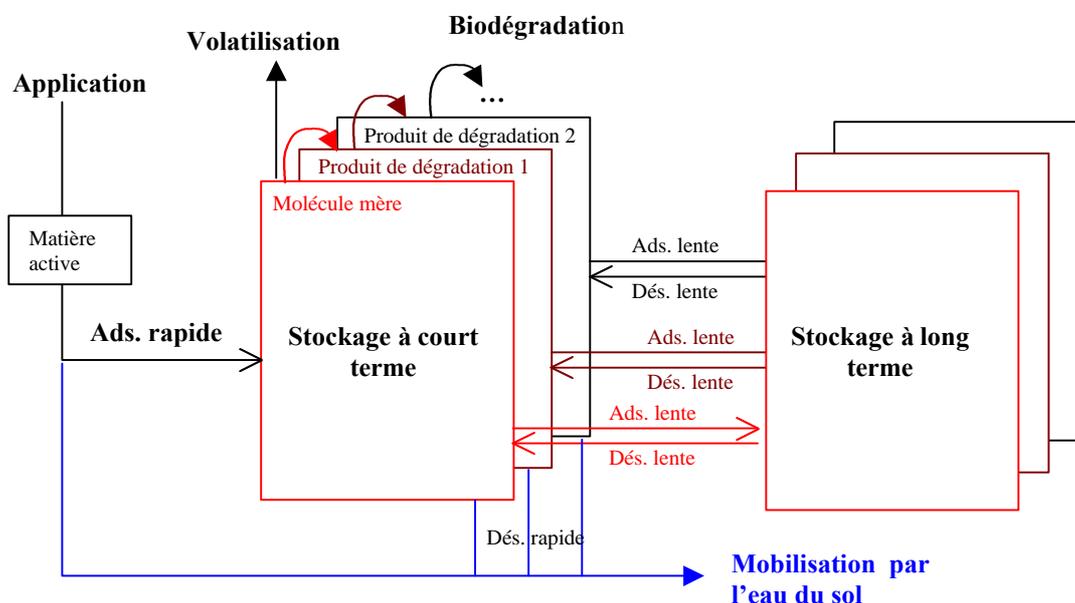
Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser au devenir des 75% de produit appliqué qui s'accumulent dans le sol (Figure 4). La zone principale de rétention des molécules se situe dans les premiers centimètres de sol, principalement dans la couche de labour, qui atteint environ 40 cm. En effet, cette zone est favorable à la circulation de l'eau suite aux remaniements fréquents de la terre, mais elle est également favorable à la rétention de l'atrazine compte tenu de sa forte teneur en matières organiques.

Après son application, l'atrazine peut connaître deux devenirs. Elle peut être mobilisée par l'eau, vecteur des composés chimiques, qui transite dans le sol. Elle peut également être piégée et s'accumuler dans la matrice de sol. Il existe deux sites principaux de rétention avec des particularités qui vont définir le devenir du composé parent dans le sol. Le premier correspond à des sites d'adsorption facilement accessibles du sol. Ils sont généralement localisés à la périphérie de la matière organique. Les molécules accumulées sur ces sites peuvent subir des dégradations suite aux actions des microorganismes du sol. Pour pouvoir être lessivés, les molécules doivent avant tout être situées sur ces sites facilement accessibles au contact avec la solution de sol.

Cette phase d'adsorption rapide de quelques heures, est suivie d'une phase lente correspondant à un processus de diffusion du polluant dans la microporosité du sol. Le pesticide s'associe plus profondément et plus fortement au sol. Il n'est plus accessible par le flux d'eau de la

matrice du sol et n'est pas lessivable. Ces sites d'accumulation à long terme sont également inaccessibles aux microorganismes du sol, à l'origine de la dégradation du produit. Les molécules ainsi stockées ne subissent donc pas de modification structurale.

Un équilibre s'installe entre la part de pesticide mobilisable sur les sites exposés de la matrice du sol et la part fixée sur les sites non accessibles par le flux d'eau (LAROCSQUE et al., 1997). La plupart des processus impliqués dans la rétention des pesticides dans le sol sont évolutifs dans le temps. L'arrivée d'eaux moins concentrées en atrazine favorise le phénomène de désorption et la molécule est à nouveau mobilisable. Ce processus d'équilibre et de transfert entre les sites d'accumulation est similaire pour les produits de dégradation de l'atrazine. Les résidus liés posent le problème de leur comportement à long terme et de leur disponibilité potentielle. Ainsi, leur stabilisation ne conduit pas nécessairement à un blocage définitif des résidus. L'atrazine peut rester mobilisable dans le sol plusieurs mois après son application (BARAN, 1991 ; SCHIAVON et al., 1991).



- Figure 4 : Mécanisme du transfert de l'atrazine dans le sol

Dès son application, la masse totale de pesticide est en équilibre instantané entre l'eau interstitielle, la matière organique en solution (complexation) et les sites de rétention facilement accessibles de la matrice du sol (adsorption rapide). Cet équilibre entre le pesticide en solution dans l'eau et le pesticide adsorbé sur la matière organique est fonction des caractéristiques du sol et du pesticide. On utilise pour caractériser l'équilibre le coefficient de partition sol/eau ( $K_d$ ), le coefficient de partition carbone organique/eau ( $K_{oc}$ )... . On définit ainsi le facteur de retard  $R$  qui représente le partage entre la masse de pesticide en solution et immobile.

L'équilibre entre les sites d'adsorption lente et les sites d'adsorption rapide peut être représenté par l'intermédiaire des constantes d'adsorption et de désorption lente ( $k_{ads}$  ;  $k_{des}$ ). de même pour la biodégradation qui peut être définie par l'intermédiaire d'une constante ( $k_{bio}$ ) qui définit une cinétique d'ordre 1.

### **II.3.3. Données bibliographiques sur le transfert et l'accumulation de l'atrazine dans le sol**

#### ***II.3.3.1. Notions de persistance et de mobilité***

Le mouvement vertical de l'atrazine dans le sol a fait l'objet de travaux menés en laboratoire ainsi qu'au champ. La bibliographie fait essentiellement appelle aux notions de persistance et de mobilité du produit dans le sol.

**La persistance** d'un produit phytosanitaire se définit comme l'indicateur de la vitesse de dissipation de ce dernier. Elle résulte d'un ensemble de processus de dissipation, physico-chimiques et biologiques qui font diminuer la concentration du polluant en fonction de ses caractéristiques et de celles du milieu (BARRIUSO et al., 1997). La persistance est représentée par la valeur de la DT50 : l'atrazine et la dééthylatrazine ont des DT50 équivalentes (entre 23 et 64 jours), l'hydroxyatrazine à une DT50 de 121 jours. L'atrazine comme la DEA sont des molécules relativement persistantes.

**La mobilité** traduit la capacité de sorption d'un produit phytosanitaire sur le sol. Elle est le résultat global d'un ensemble d'interactions avec les constituants organiques et minéraux du sol. En effet, des études ont montré l'importance du rôle de la matière organique (PERRIN-GARNIER C., 1998) dans l'adsorption de l'atrazine et plus généralement des triazines.

Les avis sont partagés en ce qui concerne la mobilité de l'atrazine dans le sol. BRJDA et al., 1988, considèrent qu'il n'y a pas de lessivage de l'atrazine au-delà de 15 cm de profondeur, alors que de nombreux auteurs l'ont détecté à des profondeurs variables mais plus importantes. KRUGER et al., 1993, observent la présence d'atrazine à tout les niveaux de sol dans une colonne de 60 cm, après 15 semaines d'expérience (2,2 kg/ha d'atrazine appliqués suivi d'un lessivage hebdomadaire de la colonne après 3 semaines d'attente). De même, SCHIAVON et al., 1991, ont noté la présence d'atrazine à la profondeur de 60 cm au bout d'un an. Ces expériences ont également confirmé que la majeure partie (77%) de l'atrazine marquée au <sup>14</sup>C initialement appliquée se retrouvait dans les 10 premiers centimètres de la colonne. L'analyse au <sup>14</sup>C permet d'avoir une vision plus fine dans l'identification et la quantification des produits issus de la dégradation.

Ainsi, outre la toxicité propre du produit appliqué, sa rétention par le sol et sa persistance dans le sol sont deux facteurs fondamentaux conditionnant son caractère polluant et/ou sa manifestation.

#### ***II.3.3.2. Méthodes d'évaluation du transfert de l'atrazine***

##### **Le DAR**

La dééthylatrazine est le produit de dégradation majeur de l'atrazine en zone non saturée. Plusieurs auteurs ont utilisé ce constat pour estimer la rapidité du transfert de l'atrazine dans le sol. Ainsi, ADAM et THURMAN, 1991, tentent d'estimer le temps de transfert de l'atrazine dans la zone insaturée du sol en faisant le rapport entre le taux de dééthylatrazine et le taux d'atrazine rencontrés dans l'eau. Ils introduisent la notion de Ratio Dééthylatrazine / Atrazine (DAR) qui représente un bon indicateur de la capacité de transport de l'atrazine dans un sol considéré. En effet, le passage atrazine – dééthylatrazine est principalement le résultat de l'activité métabolique des bactéries contenues dans le sol. Dans le cas où le transfert se fait rapidement, par l'intermédiaire de macro-pores ou de fissures, l'insuffisance du temps de séjour de l'atrazine dans le sol entraîne un DAR moins important, c'est-à-dire une concentration en atrazine supérieure à celle de la dééthylatrazine. Dans le cas où le transfert de

l'atrazine est lent, les microorganismes ont la possibilité de dégrader une grande quantité d'atrazine, ce qui entraîne l'augmentation du DAR.

### **Le facteur de retard ( $R_t$ )**

Les pesticides lessivés à travers la zone insaturée d'un sol perméable entrent dans un environnement qui contient une proportion de matières organiques et de bactéries qui diminuent avec la profondeur. KRUGER et al., 1993, ont tenté de suivre la mobilité et la persistance de l'atrazine à différentes profondeurs d'une colonne de sol. Ils montrent que la demi-vie de l'atrazine augmente avec la profondeur en zone non saturée (passage de 41j pour les horizons proches de la surface à 231j à 120cm), avant de constater une augmentation à 87j lors du passage en conditions saturées. Ils ont ainsi mis en parallèle l'augmentation de la persistance (augmentation de la demi-vie) avec la diminution du taux de matière organique et de l'activité des microorganismes.

FOSTER et al, 1991, ont tenté d'introduire un coefficient qui traduit cette influence de la matière organique sur les capacités de transfert des pesticides. Le facteur de retard ( $R_t$ ), calculé en tenant compte des teneurs en matière organique, permet d'estimer le rapport entre la part du pesticide en solution et la part de pesticide accumulée suite à l'adsorption sur les particules de sol.

### **L'indice GUS (Ground Ubiquity Score)**

Le potentiel de mouvement d'un produit s'apprécie par l'intermédiaire d'un graphique qui prend en compte la persistance ( $\log_{10}(T_{50})$ ) et la mobilité ( $\log_{10}(K_{oc})$ ) d'un produit. Des seuils sont proposés pour caractériser l'aptitude à la lixiviation (MOUVET, 1996). Les produits mobiles correspondent aux produits ayant une demi-vie longue et un coefficient  $K_{oc}$  faible.

Le GUS est déterminé à partir de la relation suivante :

$$GUS = \log_{10}(T_{50}) \cdot (4 - \log_{10}(K_{oc}))$$

Cet indice permet de classer les produits du point de vue de leur potentiel de mouvement. Les produits dits immobiles ont un GUS inférieur à 1,8, les produits mobiles ont un GUS supérieur à 2,8 et les valeurs intermédiaires correspondent aux produits difficilement caractérisables.

### **II.3.3.3. Facteurs influençant le transfert dans le sol**

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur le devenir du produit phytosanitaire dans le sol. Ils se rapportent aux caractéristiques du sol et de la molécule, mais également aux conditions environnementales (pluviométrie...). Ces paramètres vont influencer sur l'évolution de la molécule mère et de ses métabolites.

Les taux de matière organique et d'argile sont des paramètres qui favorisent la rétention et la dégradation des produits. En effet, la structure cristalline de l'argile favorise l'adsorption. A l'inverse, la porosité favorise les transferts. Toutefois, cet effet peut être plus ou moins marqué suivant la période d'application et la structure du sol (BARBUT, 1996). Au printemps, le sol argileux se comporte, par rapport au sol limoneux, comme le système favorisant l'infiltration immédiate. En effet, pour un même travail du sol, le sol argileux conserve toujours une structure plus motteuse et plus régulière qui favorise la circulation rapide de l'eau à travers la couche de labour. Les temps de contact sol-eau sont réduits et limite l'adsorption au cours du trajet du produit solubilisé dans l'eau. En conditions hivernales, les valeurs, tant pour les concentrations que pour les quantités exportées, sont très proches. En effet, les deux sols acquièrent une couche de labour à structure et porosité comparables et donc à des interactions sol-herbicide de même intensité.

Le pH du sol va également intervenir sur l'hydroxylation de l'atrazine qui sera favorisée dans des conditions acides ou basiques.

La solubilité du composé favorise son transfert dans l'eau du sol. Une solubilité importante entraîne des pertes plus rapides et une possibilité de dégradation diminuée. Le coefficient de partage octanol/eau  $K_{oc}$  traduit la solubilité des composés organique. Un fort  $K_{oc}$  traduit une faible solubilité, et par conséquent une faible mobilité. Une augmentation  $K_{oc}$  traduit également une plus grande toxicité compte tenu d'une plus grande liposolubilité. La dééthylatrazine présente un  $K_{oc}$  inférieur à celui de l'atrazine (DEA : 76 +/- 40 ; atrazine : 176 +/- 113). Ces résultats montrent que la DEA est susceptible d'être adsorbée sur le sol, mais en quantités moins importantes que l'atrazine et que la DEA peut migrer plus facilement au sein d'un profil de sol (SCHIAVON, 1988).

La symétrie de la molécule favorise son adsorption.

Les conditions environnementales vont essentiellement jouer un rôle à travers la pluviométrie et la température. L'intensité des premières pluies et l'intervalle qui les sépare de l'épandage sont déterminants pour les transferts par ruissellement.

Des études ont montrées l'importance de la température et des apports d'eau (GISH T.G. et al., 1994) sur la quantité de dééthylatrazine produite. L'assèchement estival des sols et les faibles températures hivernales peuvent donc limiter la dégradation et expliquer la persistance de l'atrazine.

#### **II.3.4. Mode de dégradation de l'atrazine**

La dégradation de l'atrazine peut être d'origine chimique, photochimique ou biologique.

La minéralisation de l'atrazine consiste dans la conversion du pesticide en composés simples tels que  $H_2O$  ou  $CO_2$  (Annexe I). Ce processus peut avoir une origine chimique, telle que l'hydrolyse ou la photolyse, mais la voie principale de minéralisation reste microbiologique.

Outre la matière active, les produits de dégradation sont également entraînés vers les nappes. Une molécule déterminée peut avoir plusieurs métabolites qui n'auront pas les mêmes caractéristiques physiques (solubilité...) ou chimique (toxicité...). La dééthylatrazine (DEA) est reconnue comme étant un des métabolites principaux de l'atrazine. D'autres métabolites sont également bien identifiés comme l'hydroxyatrazine ou la deisopropylatrazine (Annexe II). La dééthylatrazine possède une toxicité équivalente à celle de sa molécule mère, alors que celle de l'hydroxyatrazine est nulle.

Les auteurs admettent généralement que la dégradation de l'atrazine suit une cinétique d'ordre 1 (LAROCQUE M. et al., 1998). Ce processus est certainement plus complexe compte tenu du nombre de facteurs intervenant. L'adsorption, par exemple, peut se produire sur des sites inaccessibles rendant impossible la dégradation. Ainsi, la présence régulière de la DEA peut résulter d'une dégradation régulière de l'atrazine ou d'un relargage régulier du métabolite piégé au niveau du sol.

La dégradation est la plus grande voie de disparition de la molécule mère. En effet, plusieurs expériences signalent la présence de la dééthylatrazine à des concentrations équivalentes voir même supérieures à celles de l'atrazine, dans les eaux de lessivage (KRUGER et al., 1993 ; CANN C., 1995 ; PERRIN-GARNIER C., 1998).

La déalkylation est le mécanisme de dégradation biologique de l'atrazine le plus important. Les métabolites résultants sont la dééthylatrazine (DEA) et la deisopropylatrazine (DIA). La chaîne latérale éthyle de l'atrazine est plus facilement métabolisée que la chaîne latérale isopropyle, c'est pourquoi la DEA est plus souvent rencontrée que la DIA. Les produits issus de la déalkylation conserve une toxicité moyenne par rapport à celle de l'atrazine.

L'hydroxylation biologique consiste en un remplacement du groupement Cl par un groupement OH. Les produits issus de l'hydroxylation, comme l'hydroxyatrazine (HYA), ont une toxicité nulle. L'HYA est beaucoup moins mobile que l'atrazine .

#### **II.4. Limites des résultats expérimentaux**

Les études du mode de transfert sont réalisées en laboratoire ou au champ. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients :

- des durées expérimentales insuffisantes :

Les laps de temps retenus pour ces études sont souvent trop courts (<1an) par rapport au temps de latence nécessaire à aboutir à la phase finale du processus de transfert. Dans ces conditions, nous n'avons qu'un aperçu du comportement du produit et de ces métabolites. Elles nous permettent de suivre l'évolution des molécules, dissoutes dans les eaux libres, rapidement transférées via les macropores du sol, mais ne nous donnent pas d'informations sur les capacités de rétention et de relargage à long terme des sols. Cette difficulté est rencontrée à la fois dans les expériences au champ et laboratoires ;

- l'hétérogénéité spatiale des bassins de terrain ne permet pas de maîtriser les mécanismes de transfert de l'eau dans le sol. Dans ces conditions, les expériences de champs ne peuvent traduire que le comportement d'un système particulier. Les expériences de laboratoire peuvent permettre de maîtriser la composition des sols mais ne traduisent pas des comportements réalistes.

- difficulté de connaître précisément les apports en produits phytosanitaires et les quantités de produits qui influencent réellement les évolutions des teneurs. En effet, l'enrichissement des eaux souterraines s'est réalisé régulièrement depuis 20 à 25 ans. Les concentrations dans les eaux souterraines résulteront de l'ensemble de ces apports difficilement quantifiables.

### **III. Recherche de l'atrazine**

---

Le Syndicat Départemental de l'Eau (SDE) a régulièrement besoin de connaître la qualité des eaux distribuées, soit dans le cadre du contrôle sanitaire réalisé par la DDASS, soit au moment de réaliser des dossiers de demande de mise en exploitation AEP. En règle générale, les teneurs en atrazine et en ses métabolites sont proches de la CMA de 0,1µg/l. Mais les concentrations varient dans le temps. De ce fait, il arrive que la norme soit dépassée pour des périodes plus ou moins importantes et à des teneurs plus ou moins fortes. Ces dépassements peuvent provoquer un retard voire un arrêt dans la réalisation d'un projet.

Dans le cadre de ce travail, nous avons cherché à apprécier la réelle influence des variations saisonnières des teneurs dans les eaux souterraines par rapport aux incertitudes relatives aux analyses de laboratoire.

Deux laboratoires pour les analyses de pesticides ont été consultés. Le Laboratoire Départemental de Caen, pour les suivis mensuels réalisés par la DDASS, et le LERES à l'ENSP de Rennes pour les analyses réalisées au cours du stage.

Cette partie ne vise pas à faire une liste exhaustive des différentes techniques de dosage des pesticides. Nous décrirons tout d'abord les méthodes utilisées par chacun des laboratoires consultés pour ensuite tenter de quantifier les incertitudes liées au résultat fournis par les laboratoires.

#### **III.1. Analyse des pesticides organo-azoté**

Deux grandes techniques d'analyses, classiquement employées dans le cas des phytosanitaires, sont utilisées par les laboratoires de Caen et de Rennes : la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) (Caen) et la Chromatographie en phase Gazeuse (CG) (Rennes).

L'analyse des produits phytosanitaires comporte trois étapes. Dans un premier temps, il s'agit d'extraire les molécules de la matrice, solide ou liquide, en éliminant si possible les autres composés susceptibles d'interférer lors du dosage. Dans un deuxième temps, l'extrait obtenu doit être concentré, puisque présent en faible proportion dans le milieu naturel. La concentration va d'un facteur 100 à 1000 suivant les taux de résidus à rechercher. Après cette phase de concentration, l'extrait obtenu peut être analysé dans une troisième phase.

##### **III.1.1. La gamme de calibrage de référence**

Une première manipulation consiste à préparer une gamme de calibrage à partir de standards portant un pourcentage de pureté (97 à 99,9%), sur l'ensemble des s-triazines. Une solution mère dosée à 1g/l est utilisée pour réaliser les solutions filles (20mg/l ou 0,5mg/l) nécessaires à la constitution de points de gamme d'une courbe de calibrage (concentrations de 0,025µg/l à 0,5µg/l dans 500ml d'eau d'Evian) pour chaque triazine dosé. Les gammes de calibrages obtenues ne sont valides que pour un coefficient de corrélation satisfaisant ( $r^2=0,999\dots$ ).

##### **III.1.2. Etapes de l'extraction liquide-solide**

Le principe de cette méthode consiste à faire percoler l'échantillon d'eau chargé de pesticides au travers d'une cartouche qui contient une phase susceptible de les adsorber. Ensuite, l'élution d'un solvant permet de récupérer les composés organiques. Cette étape obligatoire avant de débiter le dosage au chromatographe est utilisée par les deux laboratoires. Une autre technique, l'extraction liquide – liquide, peut également être utilisée, mais elle présente des inconvénients, notamment au niveau du coût et de la durée de la manipulation.

La phase contenue dans la cartouche est choisie en fonction du composé à retenir.

- Le charbon actif (phases C18 ou C8) a un spectre d'absorption très large. Il est plus spécifique des composés apolaires qu'il retient fortement. Le problème du charbon est qu'il est difficile de désorber les composés retenus sans l'utilisation d'un solvant très polaire. Ces solvants étant rarement compatibles avec les détecteurs utilisés en chromatographie gazeuse.
- Les résines macroréticulaires sont des résines de structures chimiques définies, apolaires ou polaires, avec une surface spécifique importante. Les plus utilisées sont des copolymères du styrène et du divinyl benzène ou des esters acryliques.

Des paramètres, tels que le pH, la taille et la granulométrie du composé, le débit de passage de l'échantillon au travers la cartouche de rétention, peuvent influencer les phases relatives à l'extraction du produit recherché.

Avant de démarrer l'extraction, il faut que la cartouche soit conditionnée. Cette phase permet de purifier l'adsorbant avant de commencer l'adsorption. Le conditionnement est réalisé par l'écoulement successif, à travers la cartouche, d'un solvant (méthanol pour Caen (C), dichlorométhane-méthanol pour Rennes (R)) suivi d'un passage d'eau ultra-pure.

Un volume déterminé d'échantillon à doser (1l (C), 500 ml (R)) passe ensuite sous pression, au travers de la cartouche d'adsorption. Le débit de passage doit être déterminé pour avoir le temps de contact solide - liquide optimum qui permet d'avoir la meilleure rétention possible. La valeur du débit de passage de la solution dans la cartouche est donc déterminant. Il est généralement compris aux alentours de 20 ml/min. Un passage d'air permet de pousser la totalité de l'échantillon au travers la cartouche.

### **III.1.3. Etape d'élution - concentration**

Une fois la rétention terminée, la cartouche est séchée par de l'azote. Cette manipulation permet d'évacuer l'eau qui pourrait rester dans la cartouche.

L'élution du composé de la cartouche se fait par le passage d'un solvant sous pression (acétonitrile - méthanol (C), dichlorométhane (R)), au travers de la cartouche. Le solvant est ensuite partiellement évaporé, ce qui permet d'obtenir un volume minimum de solution pour une concentration maximum. Les facteurs de concentration varient généralement entre 100 et 1000.

Les rendements d'extractions obtenus pour l'atrazine, généralement bon, sont proches de 100%. Nous n'avons pas eu connaissance des rendements d'extraction du laboratoire de Caen. Le LERES a un rendement d'extraction de 96% pour l'atrazine. En ce qui concerne les métabolites de l'atrazine, les rendements sont moins forts puisqu'ils avoisinent les 70% pour la dééthylatrazine et pour la deisopropylatrazine.

Il faut remarquer que le plus important n'est pas la valeur du rendement d'extraction elle-même, mais sa régularité. En effet, un mauvais rendement, mais régulier, permettra d'ajuster les résultats par un coefficient correcteur, ce qui n'est pas le cas lorsque le rendement est correct mais avec de fortes variations.

### **III.1.4. Etape de dosage en chromatographie**

Les méthodes chromatographiques, liquide (C) ou gazeuse (R), ne sont que des méthodes de séparation. La séparation est l'étape qui détermine les résultats analytiques rendus par la détection. C'est le choix de la colonne de séparation qui fait la performance de l'analyse.

### ***III.1.4.1. Méthode par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)***

La méthode HPLC est basée sur les différences d'affinité des molécules à doser entre une phase stationnaire (adsorbant type C18 (C)) contenue dans la colonne chromatographique et une phase mobile liquide (acétonitrile – eau (C)) (Annexe III). Une séparation du composé s'établit entre la part mobile qui se déplace dans le liquide et la part immobile, adsorbée sur la phase stationnaire. La phase mobile poussée par une pompe haute pression, parcourt en permanence le système. A chaque passage, les molécules du composé sont libres de passer tour à tour de la phase mobile à la phase stationnaire. Un détecteur note l'évolution dans de la concentration du produit recherché en sortie de colonne.

C'est le coefficient de partage (K) du composé qui définit la part retenue et la part mobile. K représente la concentration, en fonction de son coefficient de partage, rapport entre la concentration du soluté dans la phase stationnaire ( $C_s$ ) et la concentration dans la phase mobile ( $C_m$ ) au temps t.

$$K = C_s / C_m$$

Un pic de concentration propre à chaque produit s'établit à chaque passage. Le produit va progressivement avancer dans la colonne pour en sortir à un temps qui caractérise la nature du composé. Ce pic est défini par son intensité et le temps auquel il est détecté. Ce temps représente le temps mis par les molécules en contact avec la phase stationnaire pour parcourir la colonne. Cette technique de dosage permet donc de caractériser qualitativement et quantitativement les produits présents dans une solution.

### ***III.1.4.2. Méthode par Chromatographie en phase Gazeuse (CG)***

Le substrat contenu dans la colonne peut être un adsorbant ou un liquide lourd stationnaire. La phase mobile est toujours un gaz (hexane (R)) (Annexe II). Le solvant d'extraction (dichlorométhane), n'est pas adapté pour la technique de dosage chromatographique en phase gazeuse. L'hexane est utilisé comme gaz vecteur. A la suite des phases d'extraction et de concentration, le volume obtenu est donc ajouté à 1ml d'hexane puis transvasé dans un vial de 2ml pour être analysé. Quand le mélange à analyser est un liquide, il est introduit sous cette forme dans l'appareil. Il sera vaporisé par l'intermédiaire de la température à laquelle est portée la colonne qui peut être maintenue constante ou programmée.

La température a une grande incidence sur la séparation. Suivant le programme de température, les composés en solution passeront en phase gazeuse à des temps déterminés. L'identification des différents produits se fera par l'intermédiaire des temps de rétention (passage en phase gazeuse qui dépend du mode d'élévation de la température) et de la polarité des molécules qui favorise ou non la rétention dans la colonne.

Les valeurs obtenues sont comparées à la gamme de calibrage, ce qui permet de quantifier les concentrations des produits recherchés.

## **III.2. Procédures pour garantir la fiabilité des résultats**

Le dosage des produits phytosanitaires par les méthodes HPLC ou CG demande beaucoup de rigueur et d'attention. En effet, les concentrations traitées sont faibles et les manipulations multiples réalisées au court du dosage sont autant de sources d'erreurs qui peuvent influencer sur le résultat final.

Les résultats fournis par les laboratoires prennent généralement la forme d'un simple chiffre qui ne rend pas compte des incertitudes qui lui sont inévitablement associées.

Les points critiques des méthodes de dosages, ainsi que quelques techniques utilisées pour garantir une bonne fiabilité des résultats sont présentés ci-après.

### **III.2.1. Les points critiques des méthodes de dosages chromatographiques**

Plusieurs points critiques de la manipulation peuvent entraîner des erreurs et influencer la fiabilité des résultats.

Pour minimiser les erreurs aléatoires lors des "transvasements" et pour assurer un maximum de reproductibilité, des automates sont utilisés lors phases d'extraction et d'injection dans le chromatographe. On assure ainsi une constance dans les quantités de produits mis en œuvre et dans l'évolution de la manipulation.

Les points critiques de la manipulation se rencontrent lors de l'extraction et de l'injection. L'introduction de standards internes peut permettre de vérifier la bonne réalisation de ces étapes. Cette technique est utilisée par le LERES. L'introduction dans la solution d'une quantité déterminée d'un produit connu (standard interne d'extraction : méthoprotrine), avant le passage dans la cartouche, permet de vérifier la fiabilité de l'extraction. Il est fait de même avant la phase d'injection dans la colonne en introduisant du trichloronitrobenzène.

### **III.2.2. Précautions à prendre pour garantir la fiabilité du dosage**

La quantification du produit à doser se fait par comparaison à une gamme de calibrage. Pour limiter les erreurs, il faut que cette gamme soit renouvelée régulièrement, et que les solutions utilisées pour sa réalisation soient conservées sur une durée limitée (2 ou 3 mois). Le LERES effectue cette manipulation chaque semaine, alors que le laboratoire de Caen ne la réalise que tous les trois mois.

Une méthode complémentaire permet de contrôler la présence d'éventuels "dérèglements" ou de fausses manipulations. On effectue un dosage de contrôle avec une des solutions utilisée pour faire la gamme de calibrage (point de gamme à 0,5µg/l (C) et (R)). Si cette technique est utilisée par les deux laboratoires, on note une différence sur la fréquence du contrôle. Le laboratoire de Caen réalise cette opération une fois tous les 10 échantillons et le LERES avant nouveau dosage. Pour les deux laboratoires, cette étape est validée lorsque l'écart entre la mesure et la valeur théorique de référence (0,5µg/l) ne dépasse pas 15%.

### **III.2.4. Fiabilité des résultats**

Il est important de noter que la qualité du résultat dépend de l'extraction des composés. L'EPA considère qu'en dessous d'un rendement de 60 à 70%, le résultat d'analyse est considéré comme non fiable. Les rendements dépendent des quantités contenues dans les échantillons à doser. Il faut calculer les rendements d'extraction pour les plages de concentrations qui nous intéressent. Il convient donc d'exiger des laboratoires chargés des analyses de préciser les rendements des méthodes d'extraction qu'ils pratiquent.

Compte tenu du coût important des analyses, une attention toute particulière doit être portée sur la qualité des résultats fournis par le laboratoire. Le laboratoire sera choisi préférentiellement selon les critères suivants :

- Un laboratoire accrédité par le COFRAC ;
- Un laboratoire agréé par le ministère de la Santé ou de l'Environnement et participant régulièrement à des tests d'intercalibration entre laboratoires (ex : programme AGLAE) ;

- Un laboratoire agréé par le ministère de la Santé ou de l'Environnement ne participant pas (ou seulement occasionnellement) à des tests d'intercalibration.

Il est indispensable de prévoir un minimum de garanties quant aux résultats produits. On peut suggérer, si le laboratoire n'est pas accrédité COFRAC, les points suivants :

- L'existence d'une démarche de qualité ;
- La participation régulière à des tests d'intercalibration ;
- L'audit du laboratoire ;
- Le contrôle de la qualité des résultats par l'envoi d'échantillons tests.

### III.3. Limite des techniques de dosage

L'atrazine peut se présenter dans l'eau sous forme de résidus liés à la matière organique, non extractibles. Le paramètre utilisé pour décrire la persistance d'un composé est la demi-vie. Cette grandeur est sensée représenter le temps de dissipation de la moitié d'une quantité de produit. Or, la valeur définit dépend fortement des techniques de dosage utilisées. Selon HEYDEL, 1996, la demi-vie ne traduit pas fidèlement la vitesse de dégradation du composé, elle correspond au temps nécessaire pour que 50% de la molécule ne soit plus dosable.

Les deux laboratoires consultés semblent présenter toutes les mesures qui garantissent l'obtention d'un résultat fiable. Leurs procédures de dosage font références aux normes éditées par l'AFNOR, ce qui garantie une certaine qualité dans les démarches utilisées.

Néanmoins, il ne faut pas se faire trop d'illusion sur la précision des mesures, même par des techniques telles que HPLC ou CG. Des intercalibrations de laboratoires officiels agréés ont mis en évidence des écarts de  $\pm 25\%$ , en retirant les valeurs aberrantes pouvant donner le double de la concentration recherchée, par rapport à la valeur réelle sur un échantillon de synthèse. Pour des concentrations de l'ordre de la CMA, cela représente une plage de variation comprise entre 0,05 et 0,15 $\mu\text{g/l}$ . Des erreurs d'appréciations peuvent résulter de la présence de ces variations (tableau 1).

Valeur observée ( $\mu\text{g/l}$ )	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
Classement	Potable						
Risque de se tromper (%)	1	2,5	5,5	11,5	21,5	34,5	50

Valeur observée ( $\mu\text{g/l}$ )	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16
Classement	Non potable					
Risque de se tromper (%)	34,5	21	11,5	5,5	2,5	1

- Tableau 1 : fidélité du dosage de l'atrazine sur eaux propres (GARINI, 98)

Ces écarts sont vraisemblablement encore supérieurs dans le cas de matrices réelles d'eaux brutes.

Le fait d'utiliser toujours le même laboratoire minimise les erreurs de reproductibilité possibles qui sont alors aux environs de  $\pm 15\%$ . Cela permet d'avoir un meilleur suivi dans le temps de l'évolution des teneurs, mais ne garantie la justesse des concentrations mesurées. Le laboratoire peut avoir des résultats fiables mais injuste pour rapport aux teneurs en solution.

## IV. Captage d'Essay

---

Les programmes de suivi de la qualité des eaux distribuées au public sont définis par l'annexe II du décret 89-3. Les contrôles sont effectués par la DDASS. Les eaux exploitées par les captages auxquels nous allons nous intéresser sont d'origine souterraine. Les débits journaliers de production sont compris entre 100 et 1000 m<sup>3</sup>. D'après le tableau n°4 de l'annexe II, la fréquence annuelle des prélèvements d'échantillons d'eau pour le contrôle des teneurs en pesticide est de 1/5, c'est-à-dire 1 fois tous les 5 ans.

Dans le cas où un dépassement de norme est constaté lors d'un des contrôles, la DDASS peut décider de mettre en place un suivi mensuel du captage considéré.

Les résultats exploitables sont limités. Une analyse tous les 5 ans ne tient pas compte de la réalité des variations de teneurs en pesticide dans les eaux. Chaque mesure reflète une concentration à un temps t plus ou moins pollué. Pour avoir une idée de l'évolution des concentrations, il faut que le suivi soit régulier et sur plusieurs années.

Pour les captages considérés, les suivis mensuels ne datent que d'une ou deux années. Les conclusions que nous en tirerons devront être révisées au vu des résultats futurs.

### IV.1. Présentation de la situation

L'ouvrage actuellement exploité sur la commune d'Essay est constitué par le captage des sources de La Planche Morin. Les eaux captées ont vu leur qualité se dégrader progressivement, notamment en ce qui concerne les nitrates, pour atteindre, en 1992, des teneurs proches de la CMA. Des nouvelles investigations sur le site ont alors débuté pour mettre en évidence de nouvelles ressources en eau de bonne qualité.

L'ancien captage des sources de La Planche Morin résultait du "trop plein" de la nappe des calcaires du Bathonien au contact avec la remontée des terrains du socle au niveau de la commune d'Essay. Des études géophysiques ont révélé une hétérogénéité dans cette aquifère avec deux arrivées d'eaux séparées par une couche plus ou moins imperméable. De ce fait, l'arrivée profonde présentait une eau de meilleure qualité que la première. Des essais ont permis de positionner un forage, situé 100m à l'amont des sources existantes pour pouvoir capter plus en profondeur et pas uniquement le trop plein de la nappe.

Le nouveau forage du Gué ainsi créé exploite la ressource entre -12 et -20m sous la surface du sol, après isolation des premières arrivées d'eaux, entre 0 et -12m (Annexe III-1).

La campagne de recherche d'eau sur le site du Gué a débutée en 1992. Un échantillon a été prélevé en fin de l'essai de nappe (14/05/92) pour vérifier les caractéristiques de l'eau captée. Les résultats ont révélé une eau conforme au décret 89/3 (teneur en nitrate de 26mg/l et teneur en atrazine de 0,05µg/l). L'ouvrage de production a été réalisé aux mois de mai et juin 1995. Un événement imprévu c'est produit lors de la foration, à 11m de profondeur. Le 23 mai 1995, au matin, le forage était comblé par du sable, sur une épaisseur de 1,60 m. Malgré les arrivées de sables qui rebouchaient l'ouvrage sur 4 à 5m dans le fond, les opérations de foration se sont poursuivies, jusqu'à la fin du mois de mai. Une fois la foration terminée, les opérations de confortement au droit de la zone problématique (entre 6 et 11m de profondeur) ont pu être réalisées.

Une cavitation importante a dû se produire derrière le tubage de soutènement entraînant une déstabilisation des blocs calcaires du terrain.

Le banc de sable, cause des ennuis rencontrés, n'avait pas été détecté lors de la réalisation du forage d'essai. En effet, la méthode, marteau fond de trou, utilisée pour le forage de production est plus rapide que la méthode du battage utilisée pour le forage d'essai. De plus, les essais ayant été réalisés en période de sécheresse, le sable devait être moins saturé, donc plus

cohérent et moins fluide. Enfin, l'importance du diamètre de production par rapport au diamètre d'essai a probablement d'avantage fragilisé le terrain.

Un nouvel échantillon a été prélevé en fin de pompage du premier essai de nappe (27/06/96). L'eau captée présentait une teneur moyenne en nitrate (28mg/l) ainsi que des teneurs en atrazine et en dééthylatrazine similaires et égales à 0,07µg/l.

## **IV.2. Présentation de l'environnement des captages**

### **IV.2.1. localisation, topographie**

Le nouveau forage d'exploitation du Gué est implanté sur le territoire de la commune d'Essay, à 160 m à l'est du hameau du Gué (Annexe III-2). Il se situe à une distance de moins de 100 m au nord du captage des sources de La Planche Morin. L'ouvrage est situé sur le versant occidental du vallon de la Planche Morin, drainé par un petit cours d'eau temporaire, affluent de la Vézone. Ce vallon s'étend en direction nord de l'ouvrage et est encaissé d'une vingtaine de mètres dans les couches calcaires de la campagne d'Essay.

### **IV.2.2. Caractéristiques de l'aquifère**

Au vallon du Gué, les calcaires du bathonien renferment une nappe semi-captive dont le niveau statique a été observé jusqu'à une cote de -3,34 m sous le niveau naturel du sol. Au niveau du forage, la nappe ne bénéficie pas de protection par les formations superficielles (Annexe III-3). Cependant, l'intercalation de niveaux argileux, décelés dans la coupe de forage, permet de protéger les eaux plus profondes de la nappe. Les dépôts calcaires en présence sont parfois demeurés meubles, ce qui leur confère de bonnes qualités de réservoir aquifère. Cet aquifère paraît de plus être de type fissuré-poreux. En effet, le contact entre le calcaire du Bathonien (au nord) et le socle se fait probablement par faille orientée est-ouest au niveau du forage. Un autre couloir fissural, de direction nord - sud, semble avoir donné un caractère rectiligne à la direction du vallon du Gué. Cette faille s'atténue vers le nord et se raccorde à une flexure, de direction sud ouest-nord est, au niveau de la ferme de Vilhatel. Ces failles peuvent créer un réseau de "courts-circuits" vers les captages, ceci est favorable à la productivité des ouvrages mais augmente la vulnérabilité des eaux vis à vis des activités à risque.

### **IV.2.3. Vulnérabilité des eaux**

#### ***IV.2.3.1. Rôle des sols vis-à-vis des matières polluantes***

La vulnérabilité des eaux captées par les sources de La Planche Morin et le forage du Gué doit être considérée sur l'ensemble de la zone d'alimentation. Le sens d'écoulement de la nappe exploitée est NE-SW. Or, il est probable que l'aire globale de réalimentation du réservoir ne se confond pas avec le bassin de drainage du vallon qui s'étend en direction nord.

Le vallon est encaissé par des couches trop perméables pour constituer une bonne protection vis à vis des eaux de surface. De même, les couches superficielles du plateau à l'ouest du vallon sont constituées principalement de limons favorables à l'agriculture, mais leur discontinuité diminue leur action protectrice.

Au nord du vallon, les calcaires du Jurassique sont recouverts par des dépôts argileux du Callovien aux pouvoirs filtrant et adsorbant élevé, offrant ainsi une protection efficace de la nappe. Cependant, leur faible perméabilité en cas de forte précipitation peut entraîner des transferts de polluant par ruissellement ou par drainage.

#### ***IV.2.3.2. Sources potentielles et risques de pollution***

L'environnement des ouvrages comporte plusieurs sources de pollutions défavorables à la préservation de la qualité des eaux. Des risques diffus de pollutions agricoles (sur-fertilisation et apport de produits phytosanitaires) peuvent résulter de l'exploitation des parcelles exploitées en grandes cultures céréalières au nord-ouest des captages. De plus, sur l'exploitation agricole du Gué, toute proche, les abords sont encombrés de tas de fumiers et d'épaves automobiles, autant de sources potentielles de pollution.

Les ouvrages de production sont surplombés par les constructions de la zone artisanale des Vaux, distante de 220 m. La coopérative ORCAL stocke des engrais et pesticides liquides, et des pertes accidentelles ou chroniques pourraient être observées.

#### **IV.2.4. Les usages des produits phytosanitaires**

Pour reconstituer l'historique des apports en atrazine, il faut d'abord avoir une idée des surfaces consacrées à la culture du maïs sur la zone d'étude. La culture de maïs a commencée à se développer de façon importante dans les années 1970.

Il existe deux possibilités pour évaluer les assolements d'une commune.

La première consiste à prendre en compte la situation géographique des exploitations. Le Recensement Général Agricole prend en compte les exploitations ayant leur siège sur la commune considérée, quelle que soit la localisation des terres exploitées. Ces données évoluent continuellement en fonction des variations économiques (vente ou achat de terres à une exploitation ayant son siège implanté dans une autre commune...) ou urbaines (agrandissement d'agglomérations, réalisation de routes...). Elles ne peuvent donc pas être comparées à des grandeurs fixes telle que la superficie d'une commune.

Pour annuler les effets de ces variations, le rapport entre la Surface Agricole Utile (SAU) et la surface cultivée en maïs est utilisé. Cette première possibilité est appelée : **option siège**.

La deuxième possibilité considère une surface donnée sur laquelle les utilisations du sol sont repérées. Dans ces conditions, les parcelles relatives à une zone déterminée peuvent appartenir à des exploitations implantées sur des zones extérieures. Cette deuxième possibilité est appelée : **option territoire**.

L'option territoire présente l'avantage de considérer une zone de surface constante, ce qui lui donne une meilleure représentativité de la réalité des évolutions. Néanmoins, l'option siège est plus souvent utilisée compte tenu de sa facilité de mise en œuvre : elle nécessite de s'adresser uniquement qu'à la population habitant la zone considérée (commune, département...).

Plusieurs sources ont été utilisées pour suivre l'évolution de l'assolement. Les Recensements Généraux Agricoles (RGA) utilisent l'option siège. Ils sont réalisés environ une fois tous les dix ans et donnent une image complète de l'agriculture à un moment donné. Nous avons eût accès aux trois RGA réalisés en 1970, 1979 et 1988. Pour avoir des données plus récentes, nous avons également utilisé les fichiers d'aide PAC 98 du service statistique de la DDAF de l'Orne. Les résultats fournis ne sont pas exhaustifs puisqu'ils ne prennent en compte que les demandeurs d'une aide à l'exploitation. Ils sont néanmoins intéressants puisque les surfaces considérées représentent entre 80 et 95% de la SAU.

Les données des RGA nous permettent d'avoir l'évolution générale de l'assolement sur la commune d'Essay ainsi que sur la zone d'étude de 276 ha. La répartition des surfaces de maïs sur la commune d'Essay n'est pas homogène, celles-ci sont moins représentées sur la zone considérée. Les estimations de la chambre d'agriculture, sur ces trois dernières années, indiquent en moyenne une présence 2.5 fois moins importante sur cette zone que sur l'ensemble de la commune (tableau 2).

Cette évolution générale, multipliée par les doses utilisées, nous permet de calculer la quantité d'atrazine utilisée sur la zone d'étude chaque année, et sur l'ensemble des 30 années considérées, par l'intermédiaire de régressions linéaires (tableau 3).

Années	1970	1979	1988	1998
SAU commune (ha)	1152	1112	1095	1072
S maïs commune (ha)	19	90	136	124
% maïs	1,65	8,09	12,42	11,57
S maïs zone d'étude (ha)	4,55	22,33	34,28	31,93

- Tableau 2 : estimation de l'évolution générale des surfaces consacrées à la culture du maïs sur Essay et sur la zone d'étude.

Années	%maïs	S. maïs zone (ha)	S. maïs zone rectif 40%	Dosage (kg/ha)	Q ATR (kg)
1970	1,95	5,38	2,152	2,5	5,38
1971	2,55	7,04	2,816	2,5	7,04
1972	3,15	8,69	3,476	2,5	8,69
1973	3,75	10,34	4,136	2,5	10,34
1974	4,34	11,99	4,796	2,5	11,99
1975	4,94	13,64	5,456	2,5	13,64
1976	5,54	15,29	6,116	2,5	15,29
1977	6,14	16,94	6,776	2,5	16,94
1978	6,74	18,6	7,44	2,5	18,6
1979	7,34	20,25	8,1	2,5	20,25
1980	7,93	21,9	8,76	2	17,52
1981	8,53	23,55	9,42	2	18,84
1982	9,13	25,2	10,08	2	20,16
1983	9,73	26,85	10,74	2	21,48
1984	10,33	28,5	11,4	2	22,8
1985	10,93	30,15	12,06	2	24,12
1986	11,52	31,81	12,724	2	25,448
1987	12,12	33,46	13,384	2	26,768
1988	12,72	35,11	14,044	2	28,088
1989	12,34	34,04	13,616	2	27,232
1990	12,25	33,81	13,524	1,5	20,286
1991	12,17	33,58	13,432	1,5	20,148
1992	12,08	33,34	13,336	1,5	20,004
1993	12	33,11	13,244	1,5	19,866
1994	11,91	32,87	13,148	1,5	19,722
1995	11,83	32,64	13,056	1,5	19,584
1996	11,74	32,4	12,96	1,5	19,44
1997	11,66	32,17	12,868	1	12,868
1998	11,57	31,93	12,772	1	12,772
1999	11,49	31,7	12,68	1	12,68
2000	11,4	31,46	12,584	1	12,584
Moyenne annuelle	9,09	25,09	10,04	1,92	17,76
Q totale épandue (kg)					550,57

- Tableau 3 : estimation de l'évolution annuelle des quantités d'atrazine utilisées sur la zone d'étude

Les résultats sont présentés sous forme de courbes en annexe III-4. Ils permettent de comparer les évolutions des surfaces de maïs et des quantités d'atrazine sur la zone d'alimentation (276 ha) des captages.

La surface de maïs est en augmentation régulière entre 1970 et 1988 puis atteint un palier correspondant à une surface d'environ 15 ha. La quantité totale d'atrazine apportée sur les 30 années est de 550 kg. Les apports étaient maximum à la fin des années 80, période où l'utilisation de l'atrazine n'était pas encore réglementée et où les surfaces exploitées étaient importantes.

### **IV.3 Analyses réalisées et description des résultats**

#### **IV.3.1. Analyses réalisées**

Trois types d'analyses sont à notre disposition:

- les suivis mensuels, réalisés par la DDASS de l'Orne sur les captages du Gué et de la Planche Morin, mis en place suite au constat du dépassement de la CMA. Ces campagnes de mesures ont débuté en août 1998 et sont toujours en vigueur (Annexe III-5a et 5b),
- deux campagnes de mesures des taux d'atrazine et de ses métabolites dans l'eau. L'échantillonnage est réparti sur l'ensemble de la zone d'alimentation des captages. Les prélèvements ont été réalisés le 15/06/00 et le 11/07/00, et ont pour objectif de tenter de déceler des variations géographiques dans des contaminations de la nappe qui alimente les captages, (Annexe III-6).
- une campagne d'analyse des résidus d'atrazine et de ses métabolites, dans le sol, réalisée le 07/07/00, en plusieurs points de la zone d'étude à environ 50 cm de profondeur, à la base de l'horizon labouré. Cette série de mesures devrait aider à l'interprétation des résultats obtenus sur les analyses d'eau.

#### **IV.3.2. Présentation des résultats**

##### ***IV.3.2.1. Résultats des analyses de sol***

Les résultats fournis par les analyses de sols ne sont pas concluants puisque les concentrations en atrazine et en métabolites sont au-dessous du seuil de détection. En supposant que les phases liquide et solide sont en équilibre suivant une relation linéaire du type  $C_{\text{sol}} = K_d \cdot C_{\text{eau}}$  et que la valeur du  $K_d$  pour l'atrazine est de l'ordre de 2 l/kg (PERRIN-GARNIER C. et al, 1998), des teneurs de 0,2 µg/l d'atrazine dans l'eau correspondraient à des concentrations de 0,4 µg/kg dans le sol. Or, le seuil de détection de la méthode utilisée est de 20 µg/kg, c'est-à-dire très supérieur à cette gamme de concentration. Il n'est donc pas surprenant que les analyses de sols ne permettent pas de détecter la présence d'atrazine.

##### ***IV.3.2.2. Variations géographiques des teneurs***

Les deux séries de mesures réalisées sur plusieurs points de la zone d'étude (Annexe III-6) donnent des résultats similaires : les eaux situées à l'amont du captage ont des teneurs équivalentes, toujours inférieures à la CMA (environ 0,04 pour l'ATR et 0,06 pour la DEA) et deux fois moins importantes que celles du captage du Gué.

Ainsi, on note un doublement des teneurs en dééthylatrazine entre le puits de la ferme du Gué (point de prélèvement ②) et le captage du Gué (point de prélèvement ①), distant seulement de 700m.

### **IV.3.2.3. Résultats du programme de suivi de la qualité des eaux**

#### *IV.3.2.3.1. Evolution des teneurs en atrazine et en dééthylatrazine*

##### a) Différences des comportements de l'atrazine et de la dééthylatrazine (Annexe III-7a et 7b)

Sur les deux sites étudiés, deux similitudes peuvent être mises observées. La première concerne la différence entre les niveaux moyens atteints par l'atrazine (ATR) et la dééthylatrazine (DEA). En effet, l'ATR a une valeur moyenne proche du seuil de détection, aux environs de  $0,06\mu\text{g/l}$ , et dépasse très rarement la CMA, alors que la DEA est quasiment toujours au-dessus de la CMA, avec des valeurs moyennes de  $0,17\mu\text{g/l}$  pour les eaux des sources de La Planche Morin et de  $0,15\mu\text{g/l}$  pour les eaux du forage du Gué. Le deuxième point est relatif aux amplitudes des variations. L'amplitude des variations est nettement plus marquée pour la DEA (plusieurs dixièmes de  $\mu\text{g/l}$ ) que pour l'ATR (quelques millièmes de  $\mu\text{g/l}$ ). De ce fait, l'analyse de la DEA sera plus facile que celle de l'ATR, surtout lorsque l'on sait que l'incertitude sur les dosages augmente en se rapprochant du seuil de détection.

Les deux résultats confirment l'importance de la prise en compte de l'ensemble des produits, molécule mère + métabolites, spécialement dans le cas d'un composé comme la DEA qui présente une toxicité équivalente à celle de l'ATR. Pour pouvoir réaliser une analyse des résultats, nous prendrons en compte les évolutions des teneurs en DEA des deux sites.

##### b) Evolution de la dééthylatrazine aux sources de La Planche Morin (Annexe III-7a)

Les résultats dont nous disposons ne couvrent qu'une période d'environ un an et demi. Celle-ci est insuffisante pour pouvoir analyser avec certitude les grandeurs mesurées. Nous n'avons pas le recul nécessaire pour réaliser des comparaisons sur plusieurs années. Il faudra donc éventuellement réviser les conclusions des résultats ultérieurs.

Comme nous l'avons déjà remarqué, les teneurs en DEA subissent de fortes variations au cours d'une saison. Pour les eaux de La Planche Morin, l'amplitude est de  $0,27\mu\text{g/l}$  avec des pics très prononcés qui atteignent un maximum de  $0,32\mu\text{g/l}$  le 7 juillet 1999. Ces pics semblent être indépendants des périodes de traitement du début du mois de mai, compte tenu de leur période d'apparition (mois de février et juillet). De plus, ils semblent avoir une fréquence régulière de retour, puisque deux d'entre eux sont mesurés durant deux mois de février consécutifs, en 1999 et en 2000.

##### c) Evolution de la dééthylatrazine au captage du Gué (Annexe III-7b)

Les variations des teneurs dans les eaux du captage du Gué semblent être moins importantes que celles des sources de La Planche Morin. En effet, l'amplitude est de  $0,2\mu\text{g/l}$  et les pics sont moins prononcés, avec un maximum de  $0,25\mu\text{g/l}$  le 3 mars 1999. Les pics principaux se produisent en août 98 et en mars 99 et sont là aussi indépendants des périodes de traitement. On peut tout de même les rapprocher des pics des eaux de La Planche Morin puisqu'ils semblent se produire avec un retard d'un mois. Il faut néanmoins rester prudent sur ce constat et tenir compte de l'influence possible de la fréquence des prélèvements sur les pics repérés.

##### d) Absence des "pics d'après traitement"

Les pics d'après traitement sont systématiquement rencontrés sur les eaux superficielles et témoignent d'un transit rapide des pesticides par ruissellement de surface. Ces pics peuvent également apparaître dans les eaux souterraines via l'infiltration immédiate dans la zone non-saturée. Ces pics ne sont pas présents sur les eaux analysées, alors que la nappe ne se situe qu'à

quelques mètres sous la surface du sol. Ceci est probablement dû au fait que la zone d'alimentation du captage du Gué fait l'objet d'une expérience "atrazine 0", depuis deux saisons, qui interdit l'utilisation de l'atrazine comme produit de traitement du maïs. Les années 1999 et 2000 n'ayant pas subi de traitement à l'atrazine, il est normal de ne pas trouver de pic d'après traitement.

#### *IV.3.2.3.2. Comparaison des teneurs en dééthylatrazine entre les sources de La Planche Morin et le forage du Gué*

La superposition des évolutions des teneurs en DEA des deux sites (Annexe III-8) renforce les hypothèses ci-dessus. Les pics sont moins prononcés pour les eaux du forage que pour les eaux des sources.

Les eaux de La Planche Morin sont prélevées dans la partie superficielle de la nappe, alors que celles du Gué le sont à des profondeurs comprises entre -12 et -20m. Les venues d'eaux de bonne qualité, à partir de 8m sous le niveau du sol, peuvent entraîner une dilution qui favorise l'atténuation des teneurs du forage du Gué.

La différence des niveaux de captage peut également expliquer le décalage dans le temps des deux évolutions. En effet, la présence d'intercalations argilo-sableuses, repérées lors des forages de reconnaissance, entraîne la séparation de la nappe en zones plus ou moins dépendantes. La couche inférieure de la nappe bénéficie d'une protection supplémentaire, qui accroît les temps de transferts du polluant dans le sol, à l'origine du retard des pics en DEA constatés entre la surface et les fondeurs de la nappe.

#### *IV.3.2.3.3. Comparaison des évolutions annuelles*

Le programme de suivi de la qualité a débuté il y a 2 ans. Une première comparaison de l'évolution est possible en regroupant le début de l'année 2000 et la fin de l'année 1998 aux teneurs constatées en 1999 (Annexe III-9). Une ébauche des variations saisonnières de la teneur en DEA, pour les eaux de La Planche Morin, peut être établie.

Dans les deux cas considérés, on retrouve des variations comparables : une augmentation des teneurs aux mois de février, suivie d'une diminution plus ou moins prononcée avant une nouvelle augmentation au mois de juillet.

Toutefois, il faut garder à l'esprit l'existence de plusieurs incertitudes qui peuvent fortement influencer les résultats : les prélèvements sont réalisés systématiquement en début de chaque mois, sans tenir compte des conditions météo. Les analyses peuvent ainsi révéler la présence de pics ponctuels qui ne reflètent pas l'évolution générale de la période considérée. Il faut donc être très prudent lorsqu'on réalise ce type de comparaison, surtout lorsqu'elles ne tiennent compte que de deux années.

## **IV.4. Interprétations des résultats**

### **IV.4.1. Influence du mode d'infiltration**

Les évolutions annuelles dépendent de plusieurs paramètres environnementaux, mais celui qu'il convient de privilégier est certainement la pluviométrie. Elle est à l'origine de la réalimentation des nappes et du transfert des résidus stockés dans le sol. Le mode d'infiltration de l'eau va jouer un rôle important sur le transfert du polluant.

Il est possible de distinguer deux types de signaux. Les premiers correspondent à une augmentation brutale et marquée, pendant une courte durée, des teneurs en DEA : ce sont des

pics de concentrations. Les seconds signaux existent entre deux pics de concentration : ils constituent le bruit de fond.

La différence entre ces deux réponses est due à l'existence de deux processus d'infiltration différents. Le premier, l'infiltration immédiate, utilise les voies de circulations rapides (macropores, failles...), et le second, l'infiltration lente, utilise les micropores du sol.

#### ***IV.4.1.2. L'infiltration immédiate***

L'infiltration immédiate comme son nom l'indique se produit immédiatement après le début d'un événement pluvieux. Elle caractérise les transferts rapides d'eau via les macroporosités du sol. Elle est fortement dépendante du taux d'humidité du sol et est plus importante lorsque le sol est sec et qu'il présente de nombreuses fissures de retrait. Ce mode d'infiltration n'est pas le processus principal d'alimentation des nappes. Il représente souvent le premier processus de lessivage des sols fortement chargés en DEA, suite à la biodégradation de l'ATR pendant une période sèche, sans apport en eau et donc sans possibilité de progression en profondeur. Dans ces conditions, les eaux issues de l'infiltration immédiate sont fortement chargées en dééthylatrazine et en atrazine, suivant les quantités stockées dans le sol. Elles pourront être à l'origine de pics lors des périodes sèches.

#### ***IV.4.1.3. L'infiltration de saturation***

L'infiltration de saturation caractérise un mouvement d'ensemble de l'eau dans le sol lorsque celui-ci est saturé. Ce mode de transfert est plus lent que le précédent mais représente la principale voie de réalimentation des nappes. C'est l'infiltration de saturation qui donne le bruit de fond des variations saisonnières des teneurs en DEA et en ATR.

#### **IV.4.2. Influence de la pluviométrie et de la pluie efficace**

On peut rapprocher les modes d'infiltration décrits précédemment aux précipitations, à l'origine de l'alimentation des nappes.

La pluviométrie représente la pluie effectivement tombée à une date donnée. Elle nous permet d'avoir une idée de l'infiltration immédiate en nous indiquant les volumes d'eau tombés. Ces notions sont particulièrement importantes dans le cas des pluies d'orage, événements de forte intensité et de courte durée se produisant pendant les périodes sèches, synonyme infiltrations immédiates importantes.

La pluie efficace est une notion théorique qui traduit la capacité des eaux de pluie à alimenter les nappes ou les eaux superficielles. Pour avoir une pluie efficace, il faut avant tout que le sol soit saturé et qu'il ait atteint le maximum de sa réserve utile (RU). Certains événements ne sont toutefois pas pris en compte. C'est le cas par exemple lors des pluies de fortes intensités où le sol n'a pas la capacité d'absorption suffisante pour éviter les ruissellements qui alimentent les rivières sans que la RU soit complète. Ou encore lorsque les failles de retrait, qui apparaissent après un période sèche, entraînent les premières eaux de pluie en profondeur, vers les nappes, sans contribuer à l'alimentation de la RU.

Les pluies efficaces ne représentent pas les processus fins, mais permettent de repérer les périodes réellement utiles à l'alimentation des nappes.

#### **IV.4.3. Hypothèses sur l'évolution des teneurs en dééthylatrazine des sources de La Planche Morin**

Nous avons tenté d'expliquer les variations des teneurs en dééthylatrazine au niveau des sources de La Planche Morin. Pour cela nous avons utilisé les données pluviométriques

fournies par météo – France ainsi que les valeurs de l'évapotranspiration potentielle (ETP). Une estimation de la pluviométrie sur Essay, pour les années 1998,1999 et 2000, a été établie en faisant la moyenne des données météorologiques des quatre postes de suivis les plus proches : Sées, Radon, Le Mêle sur Sarthe et Sainte Scolasse sur Sarthe. La pluie efficace a été calculée à partir de l'ETP mensuelle d'Alençon, ville distante de 20 km et seul poste pour lequel ce paramètre est disponible sur le département de l'Orne. Pour le calcul du bilan, une Réserve Utile égale à 100 mm a été utilisée.

Dans un premier temps, la pluie efficace mensuelle et la pluviométrie ont été corrélées aux teneurs en DEA des eaux des sources de La Planche Morin (Annexe III-10). Deux constats peuvent être réalisés. D'une part, les fortes teneurs en DEA (pics des mois de février, d'avril et de juillet 1999, respectivement à 0,28µg/l, 0,22µg/l et 0,32µg/l) apparaissent lorsque les pluies efficaces sont à leur minimum. D'autre part, l'évolution des teneurs en DEA peut être séparée en deux périodes de comportements différents : une première avec des variations brutales et des pics de fortes intensités (entre les mois de décembre et août) et une deuxième avec des teneurs plus régulières et plus faibles, proches de la CMA (entre les mois d'août et de décembre).

Cette deuxième période correspond à une époque de lessivage moins importante qui ne permet pas la mobilisation des résidus stockés dans le sol. Elle dure environ quatre mois (août à décembre) et pourrait être rapprochée de la période de pluie efficace nulle, qui dure également quatre mois (de mai à août). En réalisant un décalage de trois mois entre les teneurs en DEA et les pluies efficaces, une certaine corrélation peut être constatée (Annexe III-11). Le pic du mois de février 1999 pourrait résulter des infiltrations du mois d'octobre 1998, tout comme la baisse des teneurs du mois de janvier 2000 serait due à une diminution des pluies efficace de deux mois consécutifs (octobre et novembre 1999).

La fréquence des analyses de DEA n'est pas suffisante pour rendre compte de tous les pics qui peuvent apparaître. Ainsi, certains événements pluvieux peuvent entraîner de brusques augmentations dans les teneurs, difficilement prévisibles, à la suite d'infiltration immédiate ou d'effet de chasse qui sature le sol et entraîne des relargages d'eau fortement chargées. Quelques couples d'analyses, réalisées à quelques jours d'intervalle, peuvent nous permettre de mettre en évidence ce phénomène. La variation de + 0,05µg/l par exemple, qui se produit sur une semaine, entre le 2 et le 10 septembre 1998, peut être le résultat des fortes pluies du 2 septembre (33,3 mm) et du 4 septembre (18.4 mm) qui se produisent après une longue période estivale. De même, les pluies du 24 (34,7mm) et du 27 (9,2mm) octobre 1998 peuvent être à l'origine de l'augmentation de 0,02µg/l constatée entre le 13 et le 29 octobre 1998.

Le pic du mois de juillet 1999 (0,32µg/l) pourrait résulter des actions combinées de la pluviométrie et de la pluie efficace. En effet, une pluie efficace de 22,21mm apparaît au mois d'avril 1999, après un mois de mars peu pluvieux. L'action de celles-ci sur les teneurs peut être renforcée par l'événement pluvieux de 15,8mm qui s'est déroulé le 5 juillet 1999, deux jours avant le prélèvement.

#### **IV.4.4. Variations géographiques des teneurs**

Les résultats qui demandent explication sont l'origine des faibles teneurs en ATR et surtout en DEA sur l'ensemble de la zone d'alimentation et le doublement des concentrations en DEA au niveau du captage.

La faille se trouvant entre la ferme du Gué (②) et le captage (①) peut être une explication à la différence de teneur constatée entre ces deux sites. Elle pourrait apporter des eaux fortement chargées en dééthylatrazine, provenant d'une zone extérieure à celle étudiée, et augmenter les concentrations des eaux du captage. Dans ce cas, il faudrait définir l'origine de ces eaux parasites et réviser la zone qui est supposée alimenter le captage.

Une autre explication peut également être avancée. Les sources peu profondes de La Planche Morin ont des concentrations variant autour de 0,15µg/l. Une teneur de 0,06µg/l, comme celle relevée sur la zone d'alimentation, n'a été constatée qu'une seule fois en deux ans de suivi, en mars 1999. Cette faible valeur pourrait refléter une tendance à la baisse des concentrations en DEA, suite à la diminution des apports en atrazine. Dans ces conditions, cette diminution devrait être constatée dans les mois à venir sur les eaux du captage, si on tient compte du temps de transferts entre la surface et les profondeurs de la nappe.

#### **IV.5. Conclusion**

Depuis deux années, la zone d'alimentation des captages d'Essay fait l'objet d'une expérience (l'opération zéro atrazine), qui incite au désherbage sans atrazine. Malgré cela, les teneurs en atrazine, et plus précisément en dééthylatrazine, son principal métabolite, ne diminuent pas et sont toujours supérieures à la CMA.

Le devenir de l'atrazine et de ses métabolites dans le sol dépend d'équilibres complexes entre les phases solide et liquide du sol. Les relargages des résidus stockés dans le sol résultent principalement de l'infiltration, immédiate ou après saturation, d'eaux de pluie faiblement chargées pendant les saisons pluvieuses. La variation des infiltrations entraîne la variation des teneurs retrouvées dans l'eau de captage. Chaque cycle de relargage ne constitue qu'une faible décharge par rapport à la quantité totale de produit retenu dans le sol. Ainsi il faut attendre plusieurs cycles, sans nouvel apport en atrazine, pour constater une diminution significative des concentrations dans les eaux.

Pour illustrer ce phénomène, on peut citer l'expérience menée par NOVAK S. et al., 1998 : ils ont suivi l'évolution des teneurs en résidus dans les eaux de drainage d'une parcelle qui avait été soumise à la nonculture de maïs pendant 20 ans, après arrêt total des apports en atrazine. Ils ont montré qu'il fallait attendre 8 ans, pour que les teneurs moyennes passent en dessous de la norme de potabilité de 0,1 µg/l.

Le cas d'Essay ne correspond pas exactement au cas théorique précédent. Les apports ne sont totalement stoppés que depuis deux ans et étaient réduits depuis une dizaine d'années, consécutivement à des mesures de réglementation d'usage. On peut donc supposer que les teneurs mesurées actuellement traduisent encore les relargages du "pic" des apports d'atrazine de la fin des années 80, et que la situation devrait s'améliorer sensiblement dans les années à venir.

Il faut rappeler que les hypothèses développées ci-dessus se basent sur un suivi qualitatif qui ne couvre qu'une seule année complète. Les résultats à venir permettront de préciser la réalité du phénomène étudié, et de confirmer la diminution des teneurs.

## **V. Le site de la commune de Sées**

---

La commune de Sées dispose de trois forages de production :

- le forage de la route de Rouen,
- le forage de la route de Macé,
- le forage de la Luzerne.

La nappe du Bathonien exploitée par les trois ouvrages se situe à environ 20 m sous la surface du sol et est captée à des profondeurs comprises entre 21,5 et 48 m (Annexe IV-1). Suite à un diagnostic réalisé en 1995, il a été constaté un mauvais état général des ouvrages de la route de Rouen et de la route de Macé. Les travaux de nettoyage n'ont pu être effectués que sur le deuxième. Le captage de la Luzerne, exploité depuis juillet 1991, devait représenter une source complémentaire de bonne qualité, chose qui ne s'est pas vérifiée par la suite.

### **V.1. Présentation de l'environnement des captages**

#### **V.1.1. localisation, topographie**

Les trois captages AEP sont situés au nord de la ville de Sées (Annexe IV-2). Ils sont situés dans des bassins topographiques différents, de surfaces relativement faibles. Les altitudes varient de 175 m à 220 m avec des pentes généralement douces (<5%).

#### **V.1.2. Caractéristiques de l'aquifère**

Les 3 captages AEP de la ville de Sées sont alimentés par un aquifère unique.

L'aquifère sollicité dans la région est celui du Bathonien qui offre une porosité de fissure très développée. Ainsi, l'élément structural majeur est la faille de Moulins la Marche, au nord, de direction Est/Ouest, qui met en contact les formations du Bathonien (au nord) et les formations du Callovien (au sud). Une autre petite faille dans la vallée de l'Orne à également été mise en évidence. Entre ces deux failles, un compartiment effondré Bathonien apparaît, formant une sorte de gouttière drainant les eaux de la nappe bathonienne.

Le réseau hydrographique est peu développé dans la région proche des captages. La nappe captée s'écoule de façon régulière d'est en ouest et est drainée par l'Orne, dans le sud. L'Orne prend sa source quelques kilomètres à l'est, suite au débordement des eaux du Bathonien en contact par faille avec la formation du Callovien.

Une nappe perchée plus superficielle, sans intérêt économique, et plus sensible à la pollution, est également localisée dans les calcaires du Callovien. La qualité des eaux de cette nappe superficielle est globalement moins bonne que celle des eaux du Bathonien. Des mélanges d'eaux entre ces deux nappes peuvent se produire suite à une mauvaise isolation des parties supérieures des captages et ainsi dégrader la qualité de l'eau.

#### **V.1.3. Vulnérabilité des eaux**

##### ***V.1.3.1. Comportement des sols vis-à-vis des matières polluantes***

Les principaux terrains affleurants sont les formations calcaires du Bathonien et du Callovien. Le calcaire du Bathonien est largement représenté en affleurement et repose directement sur les formations primaires (Annexe IV-3).

Les formations du Callovien sont recouvertes par des sols peu caillouteux, de texture lourde, limono-argileuse, mais d'épaisseur limitée (<60cm). Leur pouvoir filtrant et adsorbant est élevé. Cependant, leur faible perméabilité peut entraîner des transferts de polluant par

ruissellement vers les zones plus perméables. Les formations du Bathonien sont recouvertes par des sols très caillouteux de faible épaisseur (< 40 cm). L'eau circule facilement au travers de ce type de sol, et ils ont une faible capacité à retenir les matières polluantes.

On note la présence de quelques parcelles drainées à l'amont hydrogéologique des captages. Elles représentent un potentiel polluant non négligeable car les eaux rejetées s'infiltreront dès qu'elles entrent en contact avec les terrains bathoniens subaffleurants.

En conclusion, au nord des captages et au sud de la faille de Moulins la Marche, la nappe du Bathonien est protégée par le Callovien marneux qui renferme des nappes perchées sensibles aux pollutions superficielles, compte tenu de la faible épaisseur des formations superficielles. Ces formations représentent une bonne protection immédiate pour les captages de la Route de Rouen et de la Luzerne. La vulnérabilité de l'aquifère se situe à l'amont hydrogéologique des ouvrages. Elle correspond aux zones où l'aquifère Bathonien affleure et où les eaux de ruissellement s'infiltreront.

### ***V.1.3.2. Sources potentielles et risques de pollution***

L'environnement des ouvrages comporte plusieurs sources de pollutions défavorables à la préservation de la qualité des eaux. Comme pour le site d'Essay, les risques de pollution sont essentiellement liés à l'activité agricole, d'autant plus que les zones les plus vulnérables (Bathonien à l'affleurement recouvert par un sol caillouteux de texture limono-argileuse, jamais engorgé) sont généralement propices pour la culture céréalière, origine des contaminations en produits phytosanitaires.

D'autres sources potentielles de contaminations bactériologiques et physico-chimiques telles que les dépôts de boues de station d'épuration aux Brisets, les tas de fumiers, la voie ferrée du captage de la Route de Macé, ne sont pas négligeables, et mis à part la voie ferrée, ne nous intéressent pas directement quant à la pollution en atrazine.

## **V.2. Les usages de produits phytosanitaires**

Les résultats exploités ont comme origine les Recensements Généraux Agricoles de 1970 – 79 – 88 ainsi que les fichiers d'aide PAC 98 du service statistique de la DDAF de l'Orne (tableau 4). Comme nous l'avons déjà constaté pour la commune d'Essay, les surfaces consacrées à la culture du maïs sont en diminution entre 1988 et 1998. Cette tendance renforcée par les contraintes réglementaires fait que la pression polluante est de plus en plus faible sur la zone d'alimentation des captages de la commune de Sées.

Années	1970	1979	1988	1998
SAU commune (ha)	4056	3738	3304	3769
Surfaces maïs commune (ha)	76	253	435	329
% maïs	1,87	6,77	13,17	8,73

- Tableau 4 : estimation de l'évolution générale des surfaces consacrées à la culture du maïs sur Sées et sur la zone d'étude.

## **V.3. Analyses réalisées et description des résultats**

### **V.3.1. Analyses réalisées**

Deux types d'analyses sont à notre disposition. D'une part, le suivi mensuel de la DDASS réalisé sur les trois captages de la commune de Sées depuis janvier 1999 (Annexe IV-4).

D'autre part, deux campagnes de mesure, le 15/06/00 et le 11/07/00, pour évaluer les teneurs en atrazine et en dééthylatrazine des eaux sur une zone susceptible d'alimenter les captages (Annexe IV-5).

### **V.3.2. Description des résultats**

#### ***V.3.2.1. Variations géographiques des teneurs***

Les deux campagnes de mesures ne mettent pas en évidence de variations particulières sur l'ensemble de la zone d'alimentation. Les différences de teneurs entre les eaux superficielles et les eaux souterraines étaient prévisibles. En effet, les eaux souterraines sont fortement chargées en dééthylatrazine et inversement, les eaux de surface (prélèvement de la Source de l'Orne) ont des concentrations importantes en atrazine (de 0,17 à 0,33µg/l), supérieures à celles en dééthylatrazine.

Les composés présents dans les eaux de surface correspondent à des épandages récents. A l'inverse, les composés présents dans les eaux souterraines correspondent à des épandages plus anciens. Il est donc normal de retrouver de plus fortes teneurs en molécules mère (atrazine) qu'en produits de dégradation dans les eaux de surface puisque celles-ci n'ont pas eu le temps de subir l'action des microorganismes du sol. La disparition progressive de la molécule mère s'accompagne à la formation des métabolites. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le temps de présence dans le sol est important.

#### ***V.3.2.2. Résultats du programme de suivi de la qualité des eaux***

##### *V.3.2.2.1. Evolution des teneurs en atrazine et en dééthylatrazine*

Les résultats pour les trois captages de Sées sont similaires et ne font que confirmer ceux constatés sur le site d'Essay (Annexe IV-6a, 6b et 6c). En effet, les teneurs en atrazine varient faiblement dans le temps et restent toujours conformes à la CMA puisqu'elles ne dépassent jamais les 0,05µg/l. De même, les teneurs en dééthylatrazine sont caractérisées par une forte variabilité et un dépassement fréquent de la CMA. La dééthylatrazine est toutefois présente à des concentrations inférieures à celles rencontrées sur les captages d'Essay : la valeur moyenne est de l'ordre de 0,11µg/l, avec de pics qui ne dépassent pas les 0,2µg/l.

Le suivi mensuel a débuté en janvier 1999, il est donc difficile de cibler des périodes d'apparition de pics de concentration. Il faut toutefois noter l'absence de pic d'après traitement, pour les trois captages étudiés, bien que, contrairement au site d'Essay, aucun programme ne vise à diminuer les apports en atrazine.

##### *V.3.2.2.2. Comparaison des teneurs en dééthylatrazine sur les trois captages de Sées*

Les évolutions des teneurs en dééthylatrazine des 3 captages sont représentées en annexe IV-7. Il semble difficile de faire une corrélation entre les teneurs du captage dit de la Route de Rouen et celles des deux autres forages. En effet, les teneurs de ce forage sont assez régulières et ne présentent pas de variations particulières qui pourraient servir de repère à une éventuelle comparaison. Par contre, les forages de la Route de Macé et de La Luzerne ont un point commun puisqu'ils présentent une période de baisse des concentrations entre les mois d'août et d'octobre. Cette période d'environ trois ou quatre mois peut servir de point de départ pour la recherche des infiltrations à l'origine des relargages en résidus retenus dans le sol.

#### **V.4. Interprétations des résultats**

Les forages de Sées exploitent la nappe à des profondeurs comprises entre 20 et 50m. Dans le cas des eaux de La Planche Morin à Essay, la nappe était captée aux alentours de - 10m. Cette différence de profondeur entraîne une variation de l'influence directe de la pluviométrie sur les teneurs en résidus dans les eaux. Plus le captage est profond, plus les variations des teneurs sont dépendantes des pluies efficaces au dépend de la pluviométrie elle-même.

Aux profondeurs rencontrées sur les captages de Sées, l'impact immédiat des pluies est négligeable devant celle des pluies efficaces. Nous avons choisi de ne tenir compte que des pluies efficaces pour expliquer les variations des teneurs en dééthylatrazine des 3 forages.

La période de faibles teneurs en dééthylatrazine correspond à une diminution du lessivage du sol qui limite le transfert des résidus. Elle résulte probablement des quatre mois consécutifs (entre mai et août) dans la saison où la pluie efficace est nulle. Compte tenu des temps de transfert de l'eau nécessaire pour atteindre le niveau de captage un certain décalage est constaté entre les pluies efficaces infiltrées et les teneurs en dééthylatrazine.

Ainsi, ce décalage est d'environ 3 mois pour les eaux du forage de la Route de Macé (Annexe IV-8a) et d'environ 6 mois pour le forage de La Luzerne (Annexe IV-8b). Le doublement du temps de transfert peut résulter de la différence entre le niveau de captage du forage de la Route de Macé (entre 21,50 et 33,50m) et celui du forage de La Luzerne (entre 38 et 48m).

En ce qui concerne le forage de la Route de Rouen (Annexe IV-8c), l'absence de période de faibles teneurs peut provenir de mélanges entre les eaux profondes faiblement chargées et les eaux plus superficielles d'une nappe perchée, plus fortement chargées, compte tenu de l'absence d'isolation de la partie supérieure du forage.

#### **V.5. Conclusion**

Les résultats des forages de Sées ont permis de confirmer le lien qu'il existe entre les pluies efficaces et les teneurs retrouvées dans l'eau des captages. Les décalages entre ces deux grandeurs est fonction du temps de transfert dans le sol, nécessaire pour atteindre le niveau de captage. Il est proportionnel à la profondeur à atteindre et correspond à environ 3 mois pour une profondeur de 21,50 à 33,50m ou encore à environ 6 mois pour une profondeur de 38 à 48m.

Le niveau de captage peut également influencer sur l'ordre de grandeur des teneurs des produits. En effet, l'augmentation du temps de présence dans le sol favorise l'avancement de la dégradation des produits. Ainsi, on a noté des teneurs en dééthylatrazine inférieures pour les forages de Sées que pour le forage d'Essay. Ce constat ne traduit pas la diminution de polluant dans les eaux captées puisque d'autres produits de dégradation plus avancée que la dééthylatrazine, et tout aussi toxique, peuvent se trouver dans l'eau sans être recherchés.

## **VI. Outils pour l'évaluation et la gestion des risques**

---

L'évolution des techniques et de la production des denrées végétales depuis la 2<sup>ème</sup> guerre a eu de nombreuses répercussions sur la qualité des eaux de surfaces et souterraines. La mise en évidence de l'origine agricole d'une partie des pollutions (nitrate, phosphate, résidus de produits phytosanitaires) a incité à la recherche de pratiques agricoles moins polluantes. L'ensemble des polluants retrouvés dans les eaux captées provient d'applications effectuées sur les bassins d'alimentation des captages. Afin de proposer des outils de maîtrise des risques liés à la contamination des eaux par les résidus de produits phytosanitaires, il faut d'abord identifier les relations qui permettent de comparer l'ensemble des apports de produits phytosanitaires, aux résidus retrouvés dans les eaux de captage.

### **VI.1. Démarche d'évaluation des risques**

#### **VI.1.1. Identification du danger**

##### ***VI.1.1.1. Résultats des données animales***

Les études animales de laboratoire permettent d'avoir une idée des potentiels toxique et cancérogène d'une substance. Ces expériences sont principalement réalisées sur des rats et des souris. Une augmentation significative des tumeurs mammaires pour les femelles et des tumeurs des testicules pour les mâles ont été révélées lors d'une étude sur les rats, suite à des administrations journalières de différentes doses d'atrazine pendant deux ans. Cette étude a également montré une dégénération de la rétine et une augmentation des nécroses du foie, à fortes doses. Une autre expérience a mis en évidence une relation entre l'augmentation des cancers du système lymphatique, des tumeurs mammaires pour les mâles et des cancers de l'utérus pour les femelles.

Des effets sur la reproduction ont été constatés lors d'études sur le rat : un traitement à l'atrazine donné à des rattes enceintes a entraîné une réduction du poids de la progéniture ainsi qu'un développement incomplet des organes sexuels. D'autres effets, tels qu'une croissance anormale, un développement incomplet du squelette voir même une mort prénatale, à forte dose, ont également été constatés.

Des effets mutagènes ont été également mis en évidence après administrations orales de fortes dose d'atrazine qui ont entraîné des lésions d'ADN dans l'estomac, les reins et le foie.

##### ***VI.1.1.2. Résultats des études épidémiologiques humaines***

Il existe peu de données épidémiologiques sur les expositions aux triazines chez l'homme.

Un rapport de l'EPA indique une possible relation entre l'augmentation du nombre de cancer des ovaires, constatée sur une population de travailleurs italiens, et l'exposition à l'atrazine et à la simazine. Les femmes exposées aux triazines développaient 2,7 fois plus souvent des tumeurs que les femmes non exposées.

D'autres études américaines rapportent une augmentation des cas de leucémie et du cancer du colon dans des Etats où les triazines étaient employés comme herbicide. De même que des preuves de l'association entre des cancers du système lymphatique (maladie de nonHodgkin), spécialement chez les enfants, et l'exposition aux triazines dans les régions nord-américaines. Quelques études, menées auprès des populations d'agriculteurs américains, font apparaître un risque plus élevé de développer certains types de cancers chez ce groupe professionnel (cancer de la peau, de la prostate, du cerveau...).

L'EPA ne possède pas de données suffisantes permettant d'établir un lien entre l'absorption de triazine et le cancer du sein chez l'homme, malgré l'existence de rapports démontrant l'inverse. Toutes ces études semblent fournir des preuves sur la cancérogénécité des triazines, et de l'atrazine. Néanmoins, la complexité des facteurs d'exposition et l'insuffisance des études font qu'il est difficile d'établir la part de cancers réellement liés à l'exposition aux triazines.

Au vu des preuves limitées de cancérogénécité chez l'homme et à l'insuffisance de cancérogénécité chez l'animal de laboratoire, le Centre International de Recherche sur le Cancer a classé l'atrazine et la majorité des triazines dans le groupe IIb, et dans le groupe C de l'EPA (agent peut-être cancérogène pour l'homme).

### VI.1.2. Relation dose-effet

L'estimation des probabilités de survenue des dangers permet de définir un niveau de dose "virtuellement sûr" pour établir des normes d'exposition. Une extrapolation de la relation dose - réponse, établie pour de fortes doses lors d'expériences animales, est nécessaire pour qu'elle soit adaptée aux faibles doses rencontrées chroniquement dans la réalité.

En ce qui concerne la cancérogénécité, la dose "virtuellement sûre" est celle qui entraîne au plus, dans la population générale pour une exposition durant la vie entière, un supplément de risque d'un millionième par rapport au bruit de fond. Cela correspond à un excès de risque individuel de  $10^{-4}$ .

Des expérimentations animales sont utilisées, et plus précisément la diminution du gain de poids, pour définir la NOEL (niveau de dose le plus élevé sans effet pathologique observé) ou la LOAL (niveau de dose le plus faible ayant entraîné l'effet observé). Dans le cas de l'atrazine, ceux-ci sont de :

$$\begin{aligned} \text{LOAL} &= 500 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{poids corporel}} \text{ (ppm)} \\ \text{NOEL} &= 70 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{poids corporel}} \text{ (ppm)} \end{aligned}$$

Suite à la division par un facteur de sécurité de 1000, pour extrapoler les valeurs animales à l'homme, on obtient la Dose Journalière Tolérable pour l'espèce humaine.

$$\text{DJT} = 0,5 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{poids corporel}}$$

## **VI.2. Transfert de produits phytosanitaires à l'échelle du bassin d'alimentation**

### VI.2.1. Définition d'un périmètre de protection

Conformément à l'application de l'article L 20 du code de la santé publique (Loi du 16 décembre 1964), complété par l'article 13-I de la Loi sur l'eau du 3 janvier 1992, pour les ouvrages existants avant la publication de la loi du 16 décembre 1964, les points d'eau destinés à l'AEP doivent être protégés par des périmètres de protection.

Les périmètres de protection correspondent à des zones établies autour des points de prélèvement d'eau en vue d'assurer la préservation de sa qualité. Ils concernent l'ensemble des activités humaines et notamment celles dues à l'agriculture.

Trois périmètres de protection sont ainsi définis. Le **périmètre immédiat** correspond à l'environnement proche (quelques dizaines de m<sup>2</sup>) du point d'eau sur lequel toute activité autre que celle de l'entretien mécanique est interdite. Il est acquis par la collectivité, clôture. Le **périmètre rapproché** protège le point de prélèvement des risques de pollution de proximité (plusieurs dizaines d'hectares). Dans ce périmètre, certaines activités telles que l'épandage

(déjections animales, produits phytosanitaires), l'implantation d'installations classées, réalisation de voiries... peuvent être interdites ou réglementées indépendamment des dispositions générales. Le **périmètre éloigné** n'est pas obligatoire. Il couvre au moins la zone d'alimentation du point de captage. Tout nouveau projet situé dans cette zone doit être examiné sous l'angle de son incidence sur le sous-sol.

### **VI.2.2. Evaluation des transferts = comparaison des apports et des sorties au niveau du bassin d'alimentation**

La comparaison des entrées et des sorties d'eau à l'échelle du bassin d'alimentation revient à considérer celui-ci comme une boîte noire sans rechercher à suivre le polluant au sein du bassin. Les termes d'entrées incluent l'ensemble des apports de produits phytosanitaires agricoles et non agricoles réalisés sur le bassin d'alimentation.

Nous avons déjà noté que les quantités de produits phytosanitaires exportées annuellement à l'échelle des bassins d'alimentation représentent moins de 1% des apports réalisés sur la même année culturale. Il convient donc de s'interroger sur le devenir des 99% de polluants restant, ainsi que de l'âge réel des résidus retrouvés. La description des mécanismes de dégradation, de stockage et de transfert ne nous renseigne pas sur le temps de séjour des résidus dans le sol ou le milieu saturé. Les résidus observés une année donnée dans les eaux captées correspondent-ils aux pratiques de l'année culturale, à celles des années antérieures ou aux deux ?

Les premières utilisations de produits phytosanitaires remontent à l'après-guerre. Une évaluation réelle des entrées nécessite donc un certain recul historique.

L'estimation des apports de produits phytosanitaires se fait à partir de l'évaluation des surfaces occupées pour chaque culture et des dosages en produits phytosanitaires appliqués. Plusieurs outils peuvent être utilisés pour reconstituer l'assolement dans la zone concernée. Les Recensements Généraux Agricoles (RGA), ainsi que les informations recueillies lors des enquêtes agricoles, nous renseignent sur les superficies consacrées aux différentes cultures. Il est fait de même pour l'estimation des apports en produits phytosanitaires par l'intermédiaire d'enquêtes réalisées auprès de l'ensemble des agriculteurs exploitant au moins une parcelle du bassin d'alimentation. Nous avons ainsi l'évolution générale des entrées de produits phytosanitaires.

En ce qui concerne l'estimation des pertes, elle est encore plus difficile à quantifier puisqu'elle touche une très faible quantité de produit, soumise à de multiples variations qui ne sont pas forcément prises en compte dans le suivi de qualité des eaux.

## **VI.3. Estimation de la vulnérabilité des eaux**

Il est impossible de déterminer exactement la part de produit épandu qui sera retrouvée dans les eaux captées. Les connaissances du comportement des substances dans le sol sont assez mal connues d'autant qu'elles sont dépendantes de multiples facteurs environnementaux tout aussi difficiles à déterminer.

Il serait hasardeux de s'aventurer dans la définition d'une méthode qui tenterait d'évaluer avec précision les risques de pollution que représente l'utilisation de tel produit sur tel type de sol. La méthode présentée est simple, voire simpliste, mais rapide et donne une idée globale de la vulnérabilité d'une zone considérée.

### **VI.3.1. Classification des substances actives**

Pour instaurer un suivi de la qualité des eaux, il faut d'abord fixer les produits qui seront recherchés, compte tenu des toxicités, des quantités employées, mais également des possibilités

techniques de dosage. L'évolution de ces connaissances a entraîné une évolution sur la nature des produits phytosanitaires suivis dans les eaux souterraines. Dès les années 1980, les molécules recherchées étaient les triazines et quelques organochlorés (MOUVET C., 1996). En 1990, la Sous Direction de la Protection des Végétaux proposait une liste de 47 matières actives, à rechercher en priorité dans les eaux, sélectionnées essentiellement sur la base des quantités mises en œuvre. Le choix des molécules à étudier en priorité a été revu par rapport aux possibilités d'exportation à partir des caractéristiques des molécules et des données sur les usages. La liste NPS (National Pesticide Survey) aux USA comporte 143 substances et produits de transformation. La liste ESO Tox retient ainsi 15 molécules pour les eaux souterraines.

Plusieurs outils sont utilisables pour prédire le risque de lessivage des produits vers les nappes. La modélisation a l'avantage de donner des résultats dynamiques. Ils prennent en compte de multiples paramètres plus ou moins bien déterminés pour le site particulier considéré. Une autre technique consiste à représenter le risque global de pollution des eaux par l'intermédiaire d'indices de classement. Cette méthode est plus grossière mais sa simplicité offre une grande souplesse d'application. Elle offre des points de repère utiles lorsqu'on doit réaliser un diagnostic rapide.

Pour chaque culture considérée, il faut caractériser les substances actives utilisées selon leur dose d'application et leur capacité de transfert. Les molécules sont réparties en classe de mobilité d'après leurs caractéristiques. Différents classements existent.

Le classement réalisé par la commission transfert de la CORPEP se base sur les valeurs de la dose homologuée d'application, de  $K_{oc}$  et de  $DT_{50}$ . 3 groupes sont ainsi définis pour caractériser le risque de pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Dans ce classement, l'atrazine est répertoriée dans le groupe 3 (Dose > 500 g/ha et  $K_{oc} < 1000 \text{cm}^3/\text{g}$  et  $DT_{50} > 30 \text{ j}$ ) caractérisant les produits mobiles et persistants représentant un risque probable de transfert dans les eaux.

D'autres classements utilisent le GUS (notion déjà abordée au II.3.3.2.) pour estimer la mobilité des produits. Là encore, l'atrazine, avec un GUS supérieur à 2,8 est considérée comme une molécule mobile susceptible de se retrouver dans les eaux souterraines.

### **VI.3.2. Classification des types de sol**

Nous savons que les facteurs les plus influents sur la mobilité et la persistance des produits phytosanitaires sont les teneurs en argiles et en matière organique. Ils définissent les équilibres entre les phases liquide et solide du sol, ainsi que les phénomènes de dégradation. Leur détermination doit être établie sur les 30 premiers centimètres du sol, puisque c'est dans cette zone qu'ils sont principalement localisés.

Les caractéristiques du sol et du sous-sol peuvent également jouer un rôle de protection des nappes. La capacité d'infiltration, déterminée par des prospections géophysiques (conductivité, résistivité) nous en donnent une bonne estimation.

Comme pour les matières actives, on peut tenter de définir des classes de sol et de sous-sol qui tiendraient compte des critères décrits précédemment. C'est ce qu'ont réalisé ESCUTIA ACEDO M. et RIVOIRE P., 1993. Ils ont déterminé une classe de vulnérabilité du milieu naturel qui tenait compte des caractéristiques :

- Du sol : 8 classes définies à partir des teneurs en argile, limon, sable et caillou,
- Du sous-sol : 5 classes allant des terrains imperméables aux terrains karstiques,
- De la profondeur de la nappe

Cette méthode est loin de décrire avec précision le cycle hydrogéologique du système qui alimente un captage. Elle ne tient pas compte des écoulements d'eau, souvent très complexes et difficiles à maîtriser. Elle n'empêche pas d'avoir une étude plus approfondie qui tienne compte de l'influence des paramètres particuliers à chaque situation (présence de failles, intercalation d'horizons plus ou moins perméables). Elle a surtout pour objectif de fixer le comportement de base de la zone considérée.

### **VI.3.3. Définition de zones à risques sur le bassin d'alimentation**

Le couplage des classements peut être utilisé pour établir une politique de reconquête ou de protection de la qualité des eaux. Connaissant les caractéristiques des sols constituant la zone d'alimentation, une liste de substances actives pourra être constituée. Elle permettra de définir les produits qu'il est préférable d'utiliser, et ceux à éviter, compte tenu de leur classement. Ces recommandations devront être établies sur une zone globale et non parcelle par parcelle étant donné le manque de précision de la méthode.

## **VI.4. Définition des apports**

Dès 1970, le développement de la culture du maïs a remplacé progressivement les autres cultures fourragères. Les premiers traitements à l'atrazine, jusqu'en 1988, avaient des dosages moyens de l'ordre de 2,5kg/ha, avec des doses maximales pouvant atteindre 5kg/ha. Après cette date, la dose moyenne de traitement à l'atrazine diminue pour atteindre, en 1993, la dose maximale autorisée de 1,5kg/ha. La mise en place de ces contraintes a eu l'avantage de diminuer les apports directs en atrazine, mais à entraîné l'usage progressif de traitements complémentaires réalisés tels que le pyridate (0 parcelle en 1988 ; 90% des parcelles en 1992). En même temps qu'on diversifiait la nature des apports, la proportion de parcelles désherbées progressait (15% en 1989 contre 86% en 1993).

### **VI.4.1. Outils disponibles pour estimer les apports**

Les utilisations des produits phytosanitaires sur les bassins d'alimentation sont étudiées grâce à la réalisation d'enquêtes chez les agriculteurs et aussi chez les autres utilisateurs présents ou passés tels que la DDE, les communes, la SNCF.

#### ***VI.4.1.1. Réalisation d'enquêtes agricoles***

L'objectif de ce type d'étude est une connaissance assez exhaustive des pratiques phytosanitaires des agriculteurs. L'enquête sera réalisée sur l'ensemble de la zone supposée alimenter le captage étudié. Elle doit permettre d'avoir les grandes évolutions culturelles de la zone considérée à partir des dosages utilisés et de surfaces exploitées. L'exhaustivité de l'étude va dépendre de plusieurs paramètres tel que le temps disponible à sa réalisation, la taille de la surface d'alimentation, le nombre d'agriculteurs à rencontrer, le nombre d'années de recul désiré ...

L'évolution de chaque parcelle permet de situer les zones les plus fortement exploitées par un type de culture, mais paraît difficile à réaliser. Néanmoins, en raisonnant par type de culture et par système de rotation certaines surfaces sensibles peuvent ressortir.

Plusieurs outils peuvent être exploités pour apporter un complément à ces enquêtes.

En ce qui concerne les surfaces consacrées à chaque type de culture, les Recensements Généraux Agricoles semblent être un bon moyen d'avoir une vision de leur évolution sur

l'ensemble des communes touchées par la zone d'étude. Ses résultats peuvent également servir de base en vue d'études prévisionnelles sur les assolements et donc sur les futurs apports en polluant.

Pour ce qui est de vérifier la fiabilité des résultats des enquêtes en terme de quantités de produits phytosanitaires appliquées, il pourrait être utile de contacter les principaux fournisseurs des communes concernées par l'étude. Ces données ne représentent toutefois qu'une approximation puisqu'il est indispensable d'utiliser des rapports de surface (surface d'étude / surface de la commune) pour obtenir les quantités recherchées.

Il est également conseillé de travailler en collaboration avec des services proches des activités agricoles tel que la Chambre d'Agriculture ou DDA qui peuvent détenir des informations qui peuvent intéresser nos recherches.

#### ***VI.4.1.1. Les apports des produits phytosanitaires d'origine non agricole***

L'intérêt de l'étude des apports d'origine non agricole réside dans l'utilisation de molécules différentes que celles appliquées par les agriculteurs.

L'obtention des quantités appliquées sur le bassin d'alimentation n'est pas toujours facile car les données fournies par les mairies ou les DDE sont référées à l'ensemble de la commune ou de la subdivision. Il est donc nécessaire de réaliser une estimation de ces quantités. Les quantités mises en jeu par rapport à l'agriculture sont faibles, et la possibilité de rencontrer ces molécules dans l'eau est moins probable que pour celles utilisées massivement. L'objectif principal de ce type d'étude est de connaître qualitativement et de localiser les matières actives utilisées, pour être capable de les identifier en cas de contamination accidentelle.

#### **VI.4.2. Plans de contrôle de la qualité des eaux d'alimentation**

Le comportement de l'atrazine, et plus généralement des substances phytosanitaires, dans l'environnement, varie fortement suivant le site considéré. Il faut que le programme de suivi de qualité des eaux soit adapté à chaque situation. Un suivi annuel à fréquence régulière, une fois par mois par exemple, ne garantit pas la fiabilité du suivi. Si on ne prend pas de précaution, la périodicité des analyses peut influencer l'interprétation des résultats. Ce type de suivi risque de ne rendre compte que de l'évolution du bruit de fond sans faire apparaître les pics de concentrations. L'absence de pics peut être due à un manque de données et se produire au moment où il n'y a pas d'analyse.

Il ne faut pas se contenter de suivis programmés identiques pour tous les captages. Il faut tenir compte du contexte environnemental (origine des eaux captées, durée après traitement, cycle hydrologique, pluviométrie...) qui entraînera une augmentation du nombre de mesure pendant des périodes sensibles déterminées. Les données qui étaient à notre disposition lors de l'étude précédente nous a permis de mettre en évidence une périodicité dans l'apparition de ces pics : aux mois de janvier – février ainsi qu'au mois de juillet pour le site de la Planche Morin à Essay par exemple.

Il faut différencier le cas des eaux de surface, où les pics se produisent généralement dans les semaines qui suivent l'emploi des produits phytosanitaires (mai, juin). Dans ce cas, l'atrazine est souvent en plus forte concentration que ses métabolites, car elle n'a pas eu le temps de subir de dégradation. Les conditions météo jouant un rôle important, les analyses seront calées sur les précipitations. En effet, on sait que plus de 50% des transferts latéraux de produits phytosanitaires résultent des deux premiers événements pluvieux qui suivent le traitement. Cette proportion dépend de l'intensité des pluies et du temps qui les sépare de l'épandage.

Dans le cas des eaux souterraines, les pics se produisent à des périodes qui dépendent des conditions hydrogéologiques du site considéré. Dans ce cas, il faut augmenter la fréquence des mesures la ou les périodes définies.

## **VI.5. Gestion des risques dus à la pollution par les produits phytosanitaires**

Les plans d'actions doivent être mis en œuvre au cas par cas. Pour une situation, plusieurs solutions seront envisageables. Celle qui sera retenue devra satisfaire à plusieurs contraintes. Il faut tout d'abord qu'elle assure le retour à une eau de consommation qui réponde aux normes de qualité, dans un délai acceptable et de façon durable. Les analyses à notre disposition doivent nous permettre de faire un choix entre plusieurs options. Celles-ci nous permettront de faire des hypothèses sur l'évolution générale du bruit de fond, ainsi que sur la fréquence et les valeurs des pics de contamination.

Suivant le temps dont on dispose, on pourra définir plusieurs types de plan d'action. Le plan d'action curatif agit sur les eaux captées. Il présente l'avantage de donner des résultats en un minimum de temps. Néanmoins, il n'agit pas sur la réelle origine du problème et représente de gros investissements pour la réalisation et l'entretien. Le plan d'action curatif représente une solution à long terme. Il vise à protéger les ressources en limitant les apports en produits polluants par l'intermédiaire de règles d'emploi, mais également en jouant sur une prise de conscience des utilisateurs.

La solution retenue, pour être le plus facilement acceptée par les personnes concernées, devra minimiser les contraintes, que se soit au niveau de la mise en œuvre, du coût financier ou des modifications des pratiques culturales qu'elle pourrait représenter.

### **VI.5.1. Plan d'action curatif**

#### ***VI.5.1.1. Mélange d'eau d'origines différentes***

Cette solution consiste à mélanger des eaux d'origines et de qualités différentes et complémentaires pour aboutir à une eau qui réponde aux normes de qualité. Pour pouvoir être appliquée, il faut que les points de captages ne soient pas trop éloignés pour minimiser les coûts de fonctionnement. Cette méthode est acceptable dans le cas où les dépassements ne touchent qu'un seul paramètre caractéristique des eaux considérées. Elle devient difficilement applicable lorsque plusieurs critères fondamentaux sont atteints.

Cette méthode est utilisée par le SIAP de Sées avec les eaux des captages de la Luzerne, de la Route de Rouen et de la Route de Macé. Le problème est qu'elle a apporté une solution aux difficultés relatives aux teneurs en nitrate mais pas à ceux qui touchent les fortes concentrations en atrazine et en ses métabolites. Il lui faut donc rechercher une autre solution pour traiter ce problème.

#### ***VI.5.1.2. Recherche d'une autre source d'alimentation***

Cette solution est envisageable lorsque la présence d'une nouvelle ressource de meilleure qualité se trouve à proximité de la zone à alimenter. La mise en place de ce procédé demande souvent plusieurs années (recherches géophysiques, réalisation des ouvrages d'essai, réalisation des ouvrages de production). De plus, il faut être sûr de la qualité de la nouvelle ressource.

Le choix d'un nouveau forage sur la commune d'Essay n'apporte pas le résultat recherché puisqu'une fois les travaux réalisés, la présence de dééthylatrazine a été détectée. Il faut donc rechercher une nouvelle solution pour alimenter la population avec des eaux de meilleure qualité.

### ***VI.5.1.3. Procédés de traitement pour éliminer les phytosanitaires***

Les procédés de traitements classiques offrent souvent des résultats insuffisants face à la contamination en produits phytosanitaires. DUGUET et al., 1990, estiment que les efficacités des phases de coagulation - floculation, de chloration et d'oxydation au dioxyde de chlore sont respectivement de 10%, 20% et 10%. La mise en place de procédés d'affinage est donc indispensable pour avoir de meilleurs résultats.

On peut classer en deux catégories les procédés utilisés pour réduire la concentration en résidus de produits phytosanitaires dans les eaux d'alimentation (SEUX, 1995).

La première regroupe les procédés qui permettent de retirer les pesticides contenus dans l'eau brute (adsorption sur du charbon actif ou rétention sur des membranes). La deuxième regroupe les procédés qui agissent directement sur les substances contenues dans l'eau (oxydation).

#### **a) Procédés d'adsorption sur du charbon actif**

La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend de la nature et des caractéristiques de l'adsorbât (masse moléculaire, polarité, solubilité, concentration ...), de la nature de l'adsorbant (surface spécifique, répartition poreuse ...) et des conditions expérimentales (pH, température, force ionique ...). Des expérimentations en laboratoire, sur des solutions ne contenant que de l'atrazine, ont que la capacité d'adsorption d'un charbon actif se situe aux environs de 10 à 30 mg/g, pour une concentration à l'équilibre de 0,1µg/l. Mais en réalité, les capacités sont beaucoup plus faibles à cause de la compétitivité entre les différentes molécules organiques adsorbables contenues dans les eaux brutes.

Le Charbon Actif en Poudre (CAP) est utilisé principalement pour faire face aux pointes de pollution. Son utilisation doit être limitée dans le temps. Il est intéressant dans le traitement des pollutions accidentelles.

Le Charbon Actif en Grain (CAG) est surtout utilisé en second étage de filtration, après le filtre à sable. La rétention se fait par adsorption mais aussi par biodégradation grâce à la population bactérienne qui se développe dans les macropores du matériau.

#### **b) Procédés utilisant les membranes de filtration**

Les procédés tels que l'ultrafiltration et la nanofiltration permettent de réduire efficacement les concentrations en résidus de pesticides dans les eaux destinées à l'alimentation. Le rendement de la nanofiltration est très bon puisqu'il est de l'ordre de 90 à 95% des substances indésirables. Par contre, avec l'ultrafiltration, il est nécessaire d'ajouter à l'eau, avant le passage sur membrane, du Charbon Actif en Poudre.

Ces procédés sont par ailleurs efficace pour réduire simultanément la concentration en matière organique des eaux ainsi traitées.

#### **c) Procédés d'oxydation**

Ces procédés font appel à l'action directe de l'ozone et à la formation à partir d'ozone d'entités radicalaires. Les radicaux sont produits par le couple  $O_3-H_2O_2$  qui forme les espèces  $OH^\circ$ ,  $HO_2^\circ$ ,  $O_3^\circ$  et  $O_2^\circ$ . Le radical  $OH^\circ$  est celui qui présente le plus de réactivité sur les molécules organiques. Les radicaux libres sont peu sélectifs et s'attaquent également à toutes les matières organiques contenues dans l'eau brute, ce qui limite l'efficacité de l'oxydation radicalaire. On observe généralement des dégradations incomplètes des substances libres. C'est ainsi que l'oxydation de l'atrazine peut conduire à la formation d'autres triazines parmi lesquelles on trouve la dééthylatrazine et la deisopropylatrazine, deux composés de toxicité non nulle.

Ces méthodes ne sont pas à terme des solutions souhaitables car elles ne traitent pas la source du problème qui se situe au niveau des apports en produits phytosanitaires.

### **VI.5.2. Plan d'action préventif**

#### ***VI.5.2.1. Modification des pratiques agricoles***

Les propriétés physico-chimiques des sols et les conditions climatiques déterminent en partie l'ampleur des mouvements des résidus dans le sol. Pour un site donné, ces caractéristiques sont difficilement modulables. Ainsi, les quantités de produits phytosanitaires atteignant les eaux souterraines sont uniquement modulables par le changement des pratiques agricoles. La réduction des teneurs dans les eaux peut être obtenue par une diminution des apports totaux d'atrazine sur le bassin d'alimentation. Cette diminution peut-être obtenue par la réduction de la dose moyenne apportée à l'hectare ou par la diminution des surfaces consacrées au maïs.

Dans le cas d'une réduction de la dose apportée en atrazine, l'efficacité du désherbage risque de diminuer, c'est pourquoi il faut prévoir des produits de remplacement. Ces produits de substitution sont souvent mal connus tant au niveau de leur comportement dans l'environnement qu'au niveau de leur toxicité. De plus, leur emploi entraîne souvent des coûts de traitement multipliés par 2 ou 3. En effet, l'atrazine présente le double avantage d'être l'herbicide le plus efficace et le moins coûteux (prix volumique dix fois moins important que les autres herbicides). Les alternatives mécaniques sont peut envisageables à cause d'un coût excessif dû notamment à la charge de travail et à la perte de temps.

La suppression ou la diminution de l'assolement en maïs pourrait aussi constituer un moyen efficace pour réduire la contamination par les résidus de s-triazines. Cette solution exige une gestion différente des cultures fourragères. En effet, le maïs, étant donné sa valeur énergétique, son bon rendement et sa facilité de récolte, représente de 30 à 50% de l'alimentation énergétique des vaches. Cette solution est difficilement applicable d'un point de vue technique, mais aussi social, car elle entraînerait un changement du système de production actuel.

Enfin, les aspects techniques et économiques doivent être satisfaisants pour que de tels changements (dans les techniques de désherbage ou dans les fourrages utilisées) soient adoptés par les agriculteurs.

#### ***VI.5.2.2. Les mesures non réglementaires de protection des eaux***

Il existe un décalage entre la réglementation d'homologation qui autorise l'emploi des produits phytosanitaires sur l'ensemble du territoire et celle destinée à protéger localement les milieux et les organismes qui y vivent. Jusqu'à maintenant, la diminution des apports résulte des actions réglementaires qui limitent les dosages appliqués par les utilisateurs. Cette diminution a pu être constatée malgré l'augmentation constante des surfaces consacrées à la culture du maïs. Les connaissances qui ont permis l'homologation d'un produit phytosanitaire se résument à une étiquette sur l'emballage qui arrive dans les mains de l'agriculteur. Elle précise rarement les précautions de mise en œuvre et n'empêche pas les emplois abusifs, volontaires ou non. La réglementation ne représente qu'un garde-fou qui doit être couplé à l'information des agriculteurs pour la bonne utilisation des produits.

L'information et la réglementation sont complémentaires et ne peuvent se substituer l'une à l'autre. Les exigences actuelles impliquent des difficultés techniques qui en cas de renforcement deviendraient pénalisantes pour l'agriculture.

L'information et mieux encore, une prise de conscience, doit permettre de une prévention générale des pollutions. Celle-ci doit permettre de choisir des techniques qui limitent les risques de pollution diffuse, de mettre en œuvre des traitements qui évitent les risques de pollutions ponctuelles et de réaliser des aménagements adaptés qui limitent les transferts vers les eaux superficielles.

### ***VI.5.2.3. Révisions réglementaires***

Tous les acteurs agricoles et industriels sont d'accord pour améliorer la qualité de l'eau et protéger les ressources. Malgré les recommandations faites aux agriculteurs, il y a toujours des résidus dans l'eau. Les avancées techniques en matière de dosages ont entraîné une facilité dans la mise en œuvre de réseaux de surveillance. Elles ont permis de diminuer les temps de manipulation, d'augmenter la fiabilité, et surtout d'atteindre de coûts de plus en plus abordables. La présence de substances indésirables, non recherchés dans le passé, est observée régulièrement et à des doses souvent importantes. D'une situation "contrainte 0" d'utilisation et de contrôle, nous sommes passés à une situation de forte restriction et de contrôles renforcés.

Les lacunes dans la compréhension des mécanismes de transferts des résidus dans le sol ont fait que les actions mises en œuvre pour regagner la qualité des eaux n'ont pas eu de résultats immédiats. Les actions sont devenues de plus en plus sévères car elles ne tenaient pas compte des temps de latence nécessaires pour observer leurs conséquences sur les eaux captées. En effet, les temps de réponse sont de plusieurs années et actuellement, nous commençons simplement à ressentir les effets des actions mises en œuvre au début des années 90.

Aujourd'hui, nous sommes en présence d'une CMA, quasi-unitaire pour l'ensemble de produits phytosanitaires. Elle ne tient pas réellement compte des dangers pour la population puisque définit à partir de critères de détection.

Il serait souhaitable que la réglementation tienne compte des études toxicologiques, en même temps que des temps de latence nécessaires pour constater les résultats des actions mises en œuvre. C'est ce qu'a tenté de mettre en place le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France à travers son avis du 7 juillet 1998 qui se base sur les valeurs limites fixées par l'OMS ainsi que sur des temps de dépassement sur les eaux captées.

## VII. Conclusion et discussion

---

L'atrazine apparaît comme une molécule persistante et mobilisable pendant une période de plusieurs mois voire même plusieurs années. La dééthylatrazine, son principal produit de dégradation, est systématiquement associé à la molécule mère. Les teneurs en dééthylatrazine dans l'eau sont généralement supérieures aux teneurs en atrazine et à la CMA de  $0,1\mu\text{g/l}$  fixée par le décret 98-3. Le sol est donc capable de stocker puis de relarguer régulièrement de l'atrazine et de la dééthylatrazine. Les sources de La Planche Morin, deux types de signaux relatifs, à l'évolution de la dééthylatrazine, peuvent être observés. L'état d'avancement de la dégradation de l'atrazine est telle que ce produit ne permet pas d'observer de variations significatives.

Le premier signal se traduit par des pics de dééthylatrazine très ponctuels. Ces pics résultent d'une remobilisation de la dééthylatrazine stockée dans le sol et qui rejoint ensuite des voies de circulations rapides lors d'un événement pluvieux. Ils sont très ponctuels et d'autant moins marqués que le niveau de captage est important, comme nous l'avons constaté sur le site de Sées. Lorsqu'un événement pluvieux se produit après une période de traitement, les pics sont plus importants en atrazine qu'en dééthylatrazine, suite à la mobilisation des molécules fraîchement épandues.

Le premier signal traduit un transfert rapide du polluant, fortement dépendant de la pluviométrie. Il peut donc être prévu puisqu'il se produit dans les jours qui suivent un événement pluvieux important. Néanmoins il est impossible de déterminer le niveau que va atteindre la contamination lors de ces relargages. Les moyens de traitement existants ont essentiellement pour objectif de "gommer" ces pics résultants. A titre préventif, l'ajout de charbon actif en poudre dans la filière de traitement peut être envisagé, spécialement durant les mois d'été, après les orages.

Le deuxième signal (bruit de fond), produit des variations plus durables. Il résulte d'un lent transfert de la dééthylatrazine par les eaux qui alimentent les nappes, lorsque le sol est saturé. Le temps nécessaire à ce transfert entraîne un retard entre le moment d'infiltration des pluies et le moment du relargage dans la nappe.

Les pluies efficaces entraînent de fortes infiltrations et précèdent de quelques mois une période où la contamination des eaux est plus importante. C'est lors de ces relargages que la plus grande partie de la contamination des nappes se produit. Il serait intéressant d'augmenter les fréquences d'analyses durant cette période à risque. D'une part, cela permettrait de mieux connaître les processus de transferts des polluants dans le sol, pour une zone considérée. D'autre part, renouvelé sur plusieurs années, cela indiquerait l'évolution des quantités de polluant relargées en même temps que l'évolution des stocks disponibles dans le sol. Nous aurions ainsi une idée des retombées des actions à long terme, menées pour limiter les apports.

La superposition de ces différents signaux ne facilite pas l'interprétation des suivis de qualité des eaux. Celles-ci se traduisent par des pics désordonnés et permanent dont l'origine est parfois difficile à déterminer.

Les eaux des captages d'Essay, comme ceux de Sées ont des teneurs en dééthylatrazine qui oscillent entre les seuils de détection des appareils de dosage et  $0,3\mu\text{g/l}$ . Les pics sont bien marqués et ne posent pas d'ambiguïté quant à la contamination des eaux. Cette conclusion n'est pas aussi évidente lorsque les teneurs se rapprochent de la CMA. Les erreurs analytiques peuvent atteindre 25%, et représenter des variations comprises entre  $0,05$  et  $0,015\mu\text{g/l}$  pour une concentration réelle de  $0,1\mu\text{g/l}$ . Il faut toutefois noter que les résultats interlaboratoires sont des

moyennes qui masquent de grandes disparités entre les laboratoires qui ont les moyens de développer leurs techniques (investissement dans du matériel coûteux, démarche de qualité...) et les autres qui sont amenés à disparaître. En effet, pour diminuer les Coefficients de Variation des résultats, il faut reculer le seuil de détection ce qui impose des techniques de dosage de plus en plus perfectionnées.

L'atrazine pose des problèmes difficiles à gérer. La diminution des apports peut contribuer à la baisse des pics ponctuels, mais aussi vraisemblablement du bruit de fond. Les problèmes de pollution risquent cependant de persister sur plusieurs années, même s'ils deviennent sans doute moins marqués. Il n'est pas possible de quantifier les effets de la réduction des apports, ni d'établir le temps nécessaire pour y parvenir. En effet, l'atrazine détectée actuellement ne correspond pas forcément à celle épanchée lors des derniers traitements.

Les pics de concentrations ponctuels posent de difficultés, mais c'est surtout le niveau du bruit de fond qui ne doit pas augmenter. La mise en œuvre de méthodes de traitement de l'eau est envisageable, mais elle représente de gros investissements et n'incite plus à agir sur l'origine du problème. L'utilisation de molécules en remplacement de l'atrazine est envisageable, mais elle doit être réalisée avec prudence. Celles-ci doivent être moins persistantes et moins mobilisables sous peine de rencontrer de nouveaux problèmes dans les années à venir.

Cette méthode de substitution a été appliquée sur la zone d'alimentation des captages d'Essay. Les premières conclusions indiquent des résultats qui poussent à perfectionner l'action menée. D'autres voies peuvent être explorées.

La connaissance des zones d'alimentation des captages peut permettre de mieux gérer l'utilisation des surfaces disponibles, pour éviter la culture de maïs sur ces zones protégées. Les cultures à risque, qui semblent être indispensables pour nourrir les bêtes, seraient poursuivies mais représenteraient moins de danger pour les eaux de consommation.

La mise en œuvre de procédés curatifs est actuellement très contraignante. Les unités de captages sont multiples, de faibles capacités, et la construction d'une station de traitement pour chacune d'entre elles paraît difficile à envisager. Un regroupement de ces petits points de captages pourrait être défini. Chaque usine de traitement alimenterait une plus grande population, pour des frais moins importants.

Les avancées scientifiques doivent se poursuivre pour trouver des molécules plus respectueuses de l'environnement. Elles doivent également fixer les doses strictement nécessaires à l'usage des produits nouveaux et existants, qui peuvent correspondre à des rejets qui limitent les risques d'intoxication pour la population.

## **Critique du programme de lutte contre les apports en atrazine sur le site d'Essay**

Depuis 1999, le SIAP d'Essay fait l'objet d'une expérience, menée en collaboration entre la Chambre d'Agriculture et le SDE, qui vise à instaurer un désherbage plus respectueux de l'environnement. L'opération "zéro atrazine" incite les agriculteurs situés sur la zone d'alimentation des captages à ne plus utiliser l'atrazine comme désherbant du maïs. Des produits de substitution, tels que le nicosulfuron et le sulcotrione, sont employés pour limiter les apports en atrazine et ainsi diminuer les résidus dans le sol.

Plusieurs facteurs expliquent le quasi-monopole de l'atrazine sur les cultures de maïs. D'abord ce produit est efficace contre de multiples adventices telles que les graminées et les dicotylédones. Ensuite, sa facilité d'emploi, grâce à son action racinaire et sa demi-vie de plusieurs mois, assure une sensibilité limitée aux intempéries et une persistance sur toute la saison. Enfin, son faible coût, environ 10 fois plus faible que les autres désherbants disponibles, a probablement favorisé le surdosage souvent pratiqué pour augmenter l'efficacité du traitement.

L'atrazine offrait une solution à toutes les difficultés relatives au développement des mauvaises herbes dans les cultures. De ce fait, les nouveaux produits mis sur le marché visent à compléter l'action de l'atrazine, et non à la concurrencer. En stoppant l'emploi de l'atrazine, il faut s'attendre à des difficultés de traitement dues à l'emploi de composés non spécifiques.

Le nicosulfuron et le sulcotrione sont des produits fortement solubles dans l'eau (atrazine : 33mg/l contre sulcotrione : 165 mg/l et nicosulfuron : 400 mg/l) (Annexe V). Ils sont utilisés en post-levée. Ce type d'utilisation pose de grosses contraintes, surtout lors des saisons pluvieuses, comme pour l'an 2000 par exemple. En effet, l'agriculteur doit trouver la période favorable au traitement, entre le stade de croissance des adventices et les contraintes météorologiques. L'objectif étant d'avoir le maximum d'efficacité pour un minimum de perte. Dans certaines conditions, les traitements sont retardés ou réitérés dans le cas où le résultat n'est pas satisfaisant. Les pertes de matières actives dans l'environnement sont proportionnelles au nombre de traitements et aux caractéristiques des premières intempéries qui suivent l'épandage (date d'apparition après traitement, intensité...). Ces règles sont d'autant plus vraies pour les produits solubles, tels que le nicosulfuron et le sulcotrione, facilement mobilisables par les eaux de ruissellement.

La mobilité du composé doit être rapprochée de sa toxicité pour connaître son impact sur l'environnement. Le nicosulfuron et le sulcotrione présentent une toxicité aiguë inférieure à celle de l'atrazine (DL 50 > 5000 mg/kg pour le nicosulfuron et le sulcotrione, contre DL 50 = 3080 mg/kg pour l'atrazine). La prise en compte de ces deux paramètres conduit à des doses maximum d'emploi pour le nicosulfuron et pour le sulcotrione nettement inférieures à celle de l'atrazine (60 g/ha pour le nicosulfuron, 450 g/ha pour le sulcotrione contre 1000 g/ha pour l'atrazine).

Les bilans de désherbage du maïs de l'année 2000 de la zone test (tableau 4) montrent que la plupart des produits utilisés ont nécessité deux passages sur les cultures. De ce fait, la somme des matières actives épandues à chaque traitement approche les quantités limites autorisées.

Substance active	Nom du produit commercial	Dose en substance active dans le produit commercial	Volume de produit utilisé pour deux traitements	Dose de substance active utilisée par hectare	Dose maximum d'emploi utilisée
Nicosulfuron	Milagro ; Pampa	40 g/l	0,7 + 0,5 = 1,2 l	48 g/ha	60 g/ha
Sulcotrione	Mikado	300 g/l	0,75 + 0,5 = 1,25 l	375 g/ha	450 g/ha

- Tableau 4 : bilan de désherbage du maïs de l'année 2000 pour une exploitation agricole

Plusieurs questions se posent alors quant aux avantages de la méthode :

- Est-il préférable de remplacer, par des nouveaux produits, utilisés à de fortes doses, plus ou bien connus et l'impact réel est ignoré, un produit utilisé depuis des années, de mieux en

mieux connu et dont l'origine des difficultés résulte essentiellement d'emplois abusifs passés?

- N'est-il pas préférable de poursuivre les études pour renforcer les connaissances du devenir des substances actives et des métabolites stockés sous forme de résidus dans le sol. Cela pourrait peut-être permettre de fixer une dose limite d'emploi telle que l'équilibre de répartition des produits entre les phases liquide et solide entraîne des relargages inférieurs à la CMA dans les eaux de lessivages ?
- La quantité de produits accumulés dans le sol résulte de plusieurs années de cultures. Sachant qu'il faut près d'une décennie, avec des apports nuls, pour que les concentrations retrouvées dans les nappes atteignent des valeurs inférieures à la CMA, quelle serait la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre lorsque les apports sont simplement diminués ?

L'avantage majeur de l'opération menée sur le site d'Essay est qu'il interrompt totalement les apports. L'amélioration des teneurs en atrazine et ses dérivés, dans les eaux d'alimentation, devrait être perçus assez rapidement. En contrepartie, elle entraîne de fortes contraintes d'usage (prise en compte des prévisions météo pour éviter les pluies d'après traitement), et de coût (la différence moyenne de prix entre le traitement à l'atrazine et le traitement avec des produits de substitution peut varier du simple au double : de 300 à 600 F/ha) pour des résultats critiquables aussi bien en terme d'efficacité de traitement que d'impact sur l'environnement. Le problème actuel, rencontré avec l'atrazine, pourrait se reproduire dans les années futures, avec les produits de substitutions mal connus et mal maîtrisés.

## ANNEXES

---

### **ANNEXE I : Différents modes de dégradation de l'atrazine**

### **ANNEXE II : Principe de fonctionnement du dosage par Chromatographie en phase gazeuse**

### **ANNEXE III : Documents relatifs au site d'Essay**

ANNEXE III-1 : Caractéristiques du forage du Gué (Essay)

ANNEXE III-2 : Localisation des captages et de la zone d'étude du site d'Essay

ANNEXE III-3 : Carte géologique du site d'Essay

ANNEXE III-4 : Evolution des apports annuels en atrazine sur le site d'Essay

ANNEXE III-5 : Tableaux de valeurs des teneurs en atrazine et en dééthylatrazine des captages d'Essay

ANNEXE III-6 : Localisation des prélèvements et résultats des analyses des teneurs en atrazine et dééthylatrazine

ANNEXE III-7 : Courbes d'évolution des teneurs en atrazine et en dééthylatrazine des captages du site d'Essay

ANNEXE III-8 : Comparaison des évolutions en dééthylatrazine des eaux de La Planche Morin et du Gué

ANNEXE III-9 : Comparaison des évolutions annuelles des teneurs en dééthylatrazine

ANNEXE III-10 : Evolutions corrélées des teneurs en dééthylatrazine, pluies efficaces et pluies journalières

ANNEXE III-11 : Evolution des teneurs retardée de 3 mois par rapport aux pluies efficaces

### **ANNEXE IV : Documents relatifs au site de Sées**

ANNEXE IV-1 : Caractéristiques des forages de Sées

ANNEXE IV-2 : Localisation des captages et de la zone d'étude du site de Sées

ANNEXE IV-3 : Carte géologique du site de Sées

ANNEXE IV-4 : Tableaux de valeurs des teneurs en atrazine et en dééthylatrazine des captages de Sées

ANNEXE IV-5 : Localisation des prélèvements et résultats des analyses des teneurs en atrazine et dééthylatrazine

ANNEXE IV-6 : Courbes d'évolution des teneurs en atrazine et en dééthylatrazine des captages du site de Sées

ANNEXE IV-7 : Evolution des teneurs en dééthylatrazine des 3 forages de Sées

ANNEXE IV-8 : Evolutions décalées des teneurs en dééthylatrazine et des pluies efficaces

### **ANNEXE V : Comparatif entre l'atrazine et les produits de substitution utilisés pour l'opération « zéra atrazine »**

## BIBLIOGRAPHIE

ADAM C. D., THURMAN E. M., 1991 - Formation and Transport of Deethylatrazine in Soil and Vadose Zone. *J. Environ. Qual.* 20, 540-547.

\* ANTEA, 1998 - Etude de vulnérabilité de deux captages AEP de la ville de Sées (captages de la Route de Rouen et de la Route de Macé).

\* AUFFRET J.P., 1998 - Alimentation en eau potable par mise en exploitation du nouveau captage de la Planche Morin, commune d'Essay. Avis hydrogéologique sur l'utilisation de l'ouvrage, proposition de définir des périmètres de protection.

BARAN N., 1991 - Transit de l'isoproturon et de l'atrazine dans un système hydrologique karstique de la craie. *Document du BRGM* 284 1999, 329p.

BARBUT M., SCHIAVON M., PORTAL J.M., 1996 - La parcelle drainée : un outil pour l'évaluation du risque de pollution des eaux par les produits phytosanitaires. *Actes du séminaire national - Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants* - Nancy - 22, 23 mai 1996, 239-260.

BARRIUSO E., CALVET R., SCHIAVON M., SOULAS G., 1997 - Le sol réservoir à polluants ou système épurateur : pesticides et polluants organiques. *Chambre d'Agriculture* 856, 28-34.

BUFFAUT P., 1992 - Produits phytosanitaires : teneurs actuelles des eaux en France. *Colloque Phyt'eau - eau - Produits Phytosanitaires - Usages Agricoles et Connexe* - 21, 22 octobre 1992, 5-19.

CANN C., 1995 - Le transfert des triazines vers l'eau. *Colloque Qualité des eaux et produits phytosanitaires : Du diagnostic à l'action* - Rennes - 27 novembre 1995, 107-115.

C.E.E., 1975- Directive 75/440/CEE du 16/06/75, J.O. des C.E. n° L 194/26 du 25/07/75.

C.E.E., 1979- Directive 79/869/CEE du 09/10/79, J.O. des C.E. n° L 271/44 du 29/10/79.

C.E.E., 1980- Directive 80/778/CEE du 15/07/80, J.O. des C.E. n° L 229/21 du 30/08/80.

C.E.E., 1991- Directive 91/414/CEE du 15/07/91, J.O. des C.E. n° L 230/1 du 19/08/91.

C.E.E., 1975- Directive 75/440/CEE du 16/06/75, J.O. des C.E. n° L 194/26 du 25/07/75.

C.E.E., 1998- Directive 98/83/CEE du 03/11/98, J.O. des C.E. n° L 330/32 du 05/12/98.

ESCUZIA ACEDO M., RIVOIRE P., 1993 - Essai de diagnostic de la pollution des eaux souterraines par les produits phytosanitaires en Isère (France). *Mémoire de fin d'étude*. ENSA Rennes.

\* CHAMBRE D'AGRICULTURE DE L'ORNE, septembre 1999 - Opération de protection de la ressource en eau du forage de la commune d'Essay.

\* CHAMBRE D'AGRICULTURE DE L'ORNE, juillet 2000 - Bilan 1999/2000, Propositions Périmètre de protection de la ressource en eau du forage de la commune d'Essay.

DUGUET J.P., 1990 - Elimination des pesticides par le couplage ozone - peroxyde d'hydrogène. *3<sup>ième</sup> session : Commissions qualité et traitements des eaux, journées techniques 1990*.

FOSTER S. S. D., CHILTON P. J., MARIANNE E. STUART, 1991 - Mechanisms of Groundwater Pollution by Pesticides. *J. IWEM*, 186-193.

\* GEOTHERMA, 1993 - Etude de vulnérabilité et d'évaluation des risques de pollution. Captages d'Essay.

GUARINI P., 1998 - Fidélité du dosage de quelques produits phytosanitaires sur eaux propres. (AGLAE). *T.S.M.*, 9, 09/98.

GISH T.G., SHIRMOHAMMADI A., WIENHOLD B.J., 1994 - Field-scale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.*, 23, 355-359.

GRIVAULT G., 1995 - Les produits phytosanitaires : une vaste gamme de substances, un marché en constante évolution, des utilisations variées. L'exemple de la Bretagne. *Colloque, Qualité des eaux et produits phytosanitaires : du diagnostic à l'action* - Rennes - 27 novembre 1995.

GUYOT C., 1992 - Protection des cultures et protection des eaux souterraines : les mécanismes d'infiltration. *In Colloque phyt'eau* - Versailles - 21, 22 octobre 1992, 63-77.

GUYOT C., 1996 - Protection des cultures et qualité de l'eau, Aspects réglementaires et non réglementaires. *Actes du séminaire national - Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants* - Nancy - 22, 23 mai 1996, 239-260.

HEYDEL L., SCHIAVON M., BENOIT M., PORTAL J.P., BABUT M., 1996 - Outils possibles pour l'évaluation et la maîtrise des risques - Approche agronomique : relation itinéraire culturaux et qualité de l'eau. *Actes du séminaire national - Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants* - Nancy - 22, 23 mai 1996, 214-226.

KRUGER E. L., SOMASUNDARAM L., KANWAR R. S. and COATS J. R., 1993 - Persistence and degradation of [<sup>14</sup>C] atrazine and [<sup>14</sup>C] deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1959-1967.

KRUGER E. L., SOMASUNDARAM L., KANWAR R. S. and COATS J. R., 1993 - Movement and degradation of [<sup>14</sup>C] atrazine in undisturbed soil columns. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1969-1975.

LAROCSQUE M., BANTON O., LAFRANCE P., 1997 - Simulation par le modèle Agriflux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du Québec sous maïs sucré. *Rev. Sci. Eau.* 11 (1998), 191-208.

\* LEMOINE B., 1995 - S.I.A.E.P. d'Essay - Forage de production du Gué. Note sur la réalisation des travaux et les problèmes rencontrés. *Syndicat Départemental de l'Eau de l'Orne*.

\* LEMOINE B., 1996, Ouvrage de production du Gué. Note synthétique des travaux et des essais de pompage. *Syndicat Départemental de l'Eau de l'Orne*.

MINISTRE DE LA SOLIDARITE, DE LA SANTE ET DE LA PROTECTION SOCIALE, 1989 - Décret n° 89/3 du 03/01/89 relatif aux eaux de consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles, J.O. du 04/01/89.

MOUVET C., 1996 - La problématique du transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines. *Actes du séminaire national - Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants* - Nancy - 22, 23 mai 1996, 141-150.

NOVAK S., PORTAL J.M., MOREL J.L., SCHIAVON M., 1998 - Mouvement des produits phytosanitaires dans le sol et dynamique de transfert par l'eau. *Acad. Agric* 5 (1998) 119-132.

NOVEL J.P., DRAY M., FEHRI A., JUSSREAND C., NICOUD G., OLIVE P., PUIG J.M., ZUPPI G.M., 1996 - Homogénéisation des signaux isotopiques, <sup>18</sup>O et <sup>3</sup>H, dans une système hydrologique de haute montagne : la Vallée d'Aoste (Italie). *Rev. Sci. Eau.* 12/1 (1999), 3-21.

OLIVE P., 1999 - la datation des eaux souterraines à long temps de résidence par le radiocarbone. Mode d'emploi. *Hydrogéologie* 1 (1999) 3-19.

PERRIN-GARNIER C., SCHIAVON M., 1998 - Matières organique et immobilisation de pesticides dans le sol. *Congrès mondial de science du sol* - Montpellier - 20-26 août 1998, 8 p.

\* SAUR, Service de distribution de l'eau potable - SIAP de la région de Sées, Rapport annuel d'exploitation exercice 1999.

\* SAUR, Service de distribution de l'eau potable - SIAP d'Essay, Rapport annuel d'exploitation exercice 1999.

SCHIAVON M., 1988 - Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivated and of hydroxyatrazine from soil using <sup>14</sup>C ring-labeled compound under outdoor conditions. *Ecotoxicol. And Environ. Saf.* 15, 46-54.

SCHIAVON M., PORTAL J. M., ANDREUX F., 1991 - Données actuelles sur les transferts d'atrazine dans l'environnement. *Agronomie* (1992) 12, 129-139.

\* SDE - Ouvrages de production de la Route de Rouen des Ormeaux, Synthèse et dyagnostics

SEUX R., 1995 - Prévention des risques, pour le consommateur, liés aux résidus de phytosanitaires et de procédés de traitement adaptés pour la production d'eau alimentaire. *Colloque : Qualité des eaux et produits phytosanitaires : du diagnostic à l'action* - Rennes - 27 novembre 1995, 31-39.

SEUX R., CHAMBON P., 1999 - Evaluation du risque toxicologique lié à l'exposition aux pesticides. Prévention de la contamination des eaux alimentaires et gestion des dépassements des valeurs limites. *TSM* 2, 38-42.

TRICARD D., 1992 - Réglementation : eau et consommation humaine. *Colloque phyt'eau* - Versailles - 21, 22 octobre 1992, 213-227.

\* Bibliographie utilisée lors de l'étude des sites d'Essay et de Sées