Université Pierre et Marie Curie, Université Paris-Sud,
Ecole des Mines de Paris
& Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts

DEA Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatistique et Géochimie

Filière Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives

Répartition des pesticides dans les phases gazeuse, dissoute et particulaire du compartiment atmosphérique : influence sur le transport à longue distance

Elodie GUIGON

Directeur de recherche : Hélène Blanchoud

Laboratoire Hydrologie et Environnement
UMR 7619
4, place Jussieu
75252 Paris cedex 5

Ecole Pratique
des Hautes Etudes

15 septembre 2003

PLAN

Résumé 3
Remerciements 4
Introduction 5
I. Présentation : 6
A. Description des pesticides 6
1) Définition 6
2) Les pesticides étudiés et leurs caractéristiques physico-chimiques 8
3) Réglementations et conséquences sur la santé 12
B. Les processus de transfert dans l'atmosphère 14
1) La dérive et l'érosion éolienne 14
2) La volatilisation 15
3) Le transport atmosphérique 17
4) Le lessivage 19
5) La dégradation 19
C. Le niveau de contamination 21
1) Les différentes phases contenant des pesticides 21
2) Comparaison entre différents pays 22
II. Méthodologie 24
A. Problématique 24
B. Prélèvements des échantillons 26
III. Résultats et Interprétations 28
1. Contamination de l'air 28
2. Contamination de la pluie 29
3. Bilan particulaire 31
4. Comparaison de la contamination de l'air et de l'eau de pluie 31
5. Relations avec les propriétés physico-chimiques 32
6. Conclusion 32
IV. La modélisation du transfert des pesticides 33
A. Présentation du modèle 33
1. Description générale 33
2. Calcul des concentrations 34
B. La partie atmosphérique 35
C. Résultats 37
1. L'atrazine 37
2. Le triallate 38
3. Le méthyl-parathion 39
4. Conclusion 40
Conclusion 41
Perspectives 42
Glossaire 43
Bibliographie 44
ANNEXE 1 48
ANNEXE 2 51
ANNEXE 3 53

Résumé

Ce mémoire a pour objectif de déterminer la répartition des pesticides dans l'air, afin de connaître les propriétés physico-chimiques importantes dans le transfert des pesticides au sein du compartiment atmosphérique. Ces propriétés seront utilisées pour modéliser la contamination atmosphérique.

Nous avons effectué quatre séries de prélèvements d'air et de retombées totales entre les mois d'avril et juillet. Les échantillons ont ensuite été extraits et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

La contamination atmosphérique est plus faible cette année, sûrement à cause des conditions météorologiques inhabituelles. Nous avons détecté 20 molécules dans l'air ayant une concentration allant de 0,013 à 8,016 $ng.m^{-3}$. C'est la phase gazeuse de l'air qui contient le plus de produits. Dans les précipitations, 15 pesticides ont été observés avec une concentration de 0,15 à 846 $ng.l^{-1}$.

Nous nous sommes aperçus qu'il n'y a pas forcement de relation entre la contamination de l'air et celle de la pluie : le lessivage n'est pas le seul processus intervenant dans la contamination des précipitations, il semble aussi que le phénomène de rain-in soit un paramètre à prendre en compte. De plus les propriétés physico-chimiques qui semblent les plus importantes sont la pression de vapeur, la solubilité, le coefficient d'adsorption et la stabilité des molécules dans l'air.

Le modèle SENEQUE qui simule la qualité de la Seine, a été modifié pour intégrer la contamination des pesticides. Le compartiment atmosphérique a été ajouté dans cette version en tenant compte des processus de lessivage et de stabilité tels que nous avons pu les mettre en évidence précédemment.

Notre modèle simule correctement la période de présence des pesticides bien que la saisonnalité ne soit pas prise en compte. Nous avons de bonnes concentrations simulées dans l'air, mais celles-ci sont sous-estimées dans l'eau de pluie. En fait, notre modèle ne prend pas en compte la phase particulaire dans le lessivage, ni le phénomène de rain-in.

Du point de vue hydrologique, la mise en place de la partie atmosphérique dans le modèle n'a pas modifié de manière significative la concentration de la rivière.

Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement Hélène Blanchoud pour son encadrement, son aide et ses précieux conseils.
Je remercie sincèrement Anne Motelay-Massei et Alexandre Rat pour leurs conseils et pour leur aide ainsi que Patrick Ansart pour nous avoir permis d'installer nos appareils sur le site du Cemagref.
Je remercie également vivement toute l'équipe du Laboratoire Hydrologie et Environnement : Mme Blanchard, Mr, Chevreuil, Mme Eurin, Mme Garban, Mme Ollivon et Mme Teil pour leur soutien mais aussi Mme Chestérikoff et Mme Desportes pour leur aide technique.

Introduction

L'atmosphère, transparente, incolore et inodore, a été pendant longtemps considérée comme « propre ». Depuis quelques dizaines d'années, on s'aperçoit qu'elle contient des éléments traces qui sont plus ou moins dangereux pour l'homme.

Ces éléments proviennent de l'activité anthropique, qu'elle soit industrielle, agricole ou automobile. Ce sont le SO_2, les NO_x, les COV (composés organiques volatils), le CO_2, les gaz à effet de serre, les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les PCB (polychlorobiphényles) et les pesticides. Si la majorité de ces produits sont une résultante indésirable de l'activité humaine, les pesticides représentent le plus grand groupe de composés organiques qui sont introduits intentionnellement par l'homme. Quelques uns sont d'ailleurs déjà classés parmi les POP* (polluants organiques persistants) comme par exemple, le lindane et le DDT ; et sont interdits. En revanche, ils sont toujours mesurés à cause de leur caractère persistant.

De nombreuses études ont été effectuées sur la contamination des eaux (de surface et souterraines) par les pesticides, par le biais du ruissellement et de l'infiltration dans les sols. Dans les années soixante, des analyses ont montré la présence de produits phytosanitaires dans les lacs alpins, dont les environs n'étaient pas traités. C'est ainsi que les scientifiques se sont aperçus de la contamination du compartiment atmosphérique, mais également que ces pesticides sont capables d'être transportés par les masses d'air et de se déposer plus loin. A Paris, la présence de pesticides dans l'atmosphère a été mise en évidence par Chevreuil et al. en 1986 (Chevreuil*, et al.*, 1989).

Depuis, de nombreuses études se sont attachées à étudier les pesticides dans le compartiment atmosphérique. En général, elles traitent de la volatilisation des produits, de la présence des substances dans la pluie, le brouillard, l'air et leurs concentrations. En revanche, peu d'études ont essayé de montrer la répartition des pesticides au sein même de l'atmosphère c'est-à-dire dans la phase gazeuse, la phase particulaire (aérosols) et la phase dissoute.

Ce mémoire de DEA se place dans cette logique et aura pour sujet la répartition des pesticides dans les phases gazeuse, dissoute et particulaire du compartiment atmosphérique.
Il décrira dans une première partie les différents pesticides étudiés, puis dans une deuxième partie la méthode analytique utilisée, les résultats seront interprétés pour les différentes molécules selon leurs propriétés physico-chimiques et enfin des premiers essais de modélisation de la contamination atmosphérique seront réalisés pour quelques molécules..

Les mots suivis d'un astérisque sont définis dans le glossaire.

I. Présentation

Les pesticides sont des composés organiques ou minéraux utilisés principalement pour la protection des cultures par l'élimination des espèces nuisibles. Du fait de leur classement en fonction de leur action, leur composition chimique peut être très différente. C'est pourquoi il est nécessaire de rappeler ici quelques notions sur leurs propriétés et leur comportement dans l'environnement.

A. Description des pesticides

1) Définition

Les pesticides* sont également appelés « produits phytosanitaires ». Ils regroupent plus de 900 substances actives* qui rentrent dans la composition de 8800 spécialités commerciales. Dans la société scientifique, le terme « pesticides » représente la substance active contenue dans les produits commerciaux (Sauvegrain, 1981).
Ils peuvent être classés de plusieurs manières :

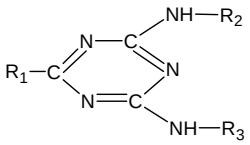
Ils sont groupés en fonction de leur cible :

- Herbicides (plantes indésirables)
- Insecticides, acaricides, mollusicides et nématicides (insectes, acariens, limaces, nématodes)
- Fongicides (champignons, bactéries, virus)
- Corvicides (oiseaux nuisibles)
- Rodonticides (taupes, rongeurs)
- Substances de croissance

Les trois premiers groupes sont les plus connus. Etant donné leur grande diversité, ils peuvent aussi être classés en fonction de la famille chimique.
On a ainsi :

- les triazines : ce sont des herbicides communément utilisés dans le monde. Notamment, l'atrazine est une molécule ubiquiste dans l'environnement ; elle est maintenant interdite dans de nombreux pays européens et bientôt également en France.

Ces molécules sont constituées d'un cycle triazinique avec trois chaînes.



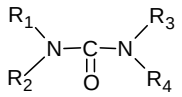
où R_1, R_2 et R_3 sont détaillés dans le tableau suivant (Tableau 1) :

Chloro S Triazines		
R_1 = Cl	R_2	R_3
Atrazine	$-CH_2CH_3$	$-CH(CH_3)_2$
Cyanazine	$-CH_2CH_3$	$-C(CH_3)_2-C\equiv N$
Simazine	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_3$

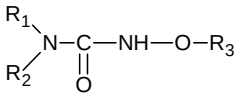
Terbuthylazine	$-CH_2CH_3$	$-C(CH_3)_3$
Méthoxy S Triazines		
$R_1 = -OCH_3$	R_2	R_3
Secbuméton Terbuméton		CH_3 $-CH-CH_2CH_3$ $-C(CH_3)_3$
Méthylthio S Triazines		
$R_1 = -S-CH_3$	R_2	R_3
Amétryne Prométryne Terbutryne	$-CH_2CH_3$ $-CH(CH_3)_2$ $-CH_2CH_3$	$-CH(CH_3)_2$ $-CH(CH_3)_2$ $-C(CH_3)_3$

Tableau 1: description des Triazines

- les urées: ce sont des herbicides utilisés principalement sur les céréales d'hiver. Certaines molécules comme le diuron et le linuron sont également employées pour le désherbage des routes.



- les carbamates: c'est un grand groupe chimique regroupant des herbicides, insecticides et fongicides, suivant l'acide auquel se rattachent les dérivés.



- les organophosphorés : ces insecticides sont généralement connus pour leur grande toxicité. Ils sont utilisés en très petite quantité en milieux agricole et urbain.
- les organochlorés : la majorité de ces insecticides sont interdits en France, mais leur persistance dans l'environnement et leur utilisation en dehors de la CEE expliquent que quelques molécules puissent encore être détectées, comme par exemple le lindane ou même des produits de dégradation du DDT.

Il n'existe pas de classification idéale. Par exemple les substances de la famille des carbamates entrent dans la catégorie des herbicides et des insecticides. Une même molécule peut être ainsi rangée dans plusieurs groupes.

Selon leur activité, les pesticides peuvent être « de contact » ou « externes », ou « systémiques » (pénètrent à l'intérieur de l'organisme) (Munoz, 1992).
Les herbicides peuvent provoquer des blocages de la reproduction cellulaire, de la photosynthèse ou des perturbations de la respiration cellulaire.
Les insecticides agissent principalement par perturbation de la conduction de l'influx nerveux, ou par inhibition de l'acétylcholinestérase.
Quand aux fongicides, ils bloquent les mécanismes enzymatiques de production d'énergie, la biosynthèse des membranes et la division cellulaire.

Les pesticides agissent donc principalement sur le fonctionnement biochimique interne de l'organisme.

Les produits disponibles dans le commerce contiennent en général une ou plusieurs matières actives, qui sont mélangées à des diluants et des adjuvants. En fonction des caractéristiques physico-chimiques des matières actives, les diluants sont solides ou liquides, et les adjuvants soit sont des activateurs, soit réduisent les pertes à l'épandage, soit rendent les manipulations plus aisées.

Parmi toutes les molécules existantes, nous en avons choisi 28 appartenant aux différentes classes présentées, en fonction des quantités utilisées en France et des différences dans leurs propriétés physico-chimiques.

2) Les pesticides étudiés et leurs caractéristiques physico-chimiques

Notre zone d'étude est la région Ile de France, et en particulier Paris et le département de la Seine-et-Marne.

En région parisienne, les pesticides sont utilisés pour le désherbage par les communes, la DDE, la SNCF, EDF-GDF, mais également pour la désinfection de locaux domestiques, pour la protection de matériaux et de bâtiments, dans l'industrie et par les particuliers. En Seine-et-Marne, en milieu agricole, les pesticides sont employés essentiellement pour les traitements des cultures.

Le recensement agricole de 2000 nous donne une bonne indication des pratiques culturales dans ce département (Recensement agricole 2000, 2001). Les céréales sont les cultures dominantes (blé tendre, maïs, orge) puis viennent les oléagineux (Colza), les protéagineux, les betteraves industrielles, les fourrages et les pommes de terres.
Les quantités de matières actives estimées apportées sur le bassin versant de la Marne en 1998 sont pour la part urbaine de 62,5 $t.an^{-1}$ et pour la part agricole de 5200 $t.an^{-1}$ (Guivarc'h - Blanchoud, 2001).

En fonction des capacités de détection de nos appareils de mesure et des pesticides employés, nous avons sélectionné 28 substances actives, notées dans le tableau 2.

De manière générale, la distribution d'une substance entre les différents compartiments de l'environnement : l'air, l'eau, les sols et les êtres vivants dépend du composé en lui-même (solubilité, pression de vapeur) mais également du milieu (température de l'air, de l'eau, structure du sol). Cette distribution permet de nous informer sur la mobilité de la substance dans l'hydrosphère, la pédosphère et l'atmosphère, afin de déterminer son impact sur l'environnement (Bliefert*, et al.*, 2001).

Le Tableau 2, résume les propriétés physico-chimiques des molécules, leurs utilisations et leur mode d'action.

- Le temps de demie-vie correspond au temps de dissipation de 50 % de la substance active dans le sol (DT50) qui est exprimé en jours, c'est également le temps de dégradation. Cela permet d'évaluer la persistance* des substances actives dans l'environnement, et d'estimer le risque d'accumulation et de dispersion dans l'environnement dans les conditions réelles.
- La solubilité dans l'eau est la concentration d'une substance à l'état saturé dans l'eau distillée à une température déterminée. Elle traduit la phase préférentielle dans laquelle le produit se trouve et détermine donc sa mobilité.
- La pression de vapeur est la pression qui règne, dans un état saturé, dans la phase gazeuse au dessus d'une substance solide ou liquide ; elle caractérise l'aptitude d'une

substance active à se volatiliser. Pour les pesticides, la pression de vapeur est très variable et dans le tableau, elle est inférieure à 1 Pa. Ce sont des substances semi volatiles (Bedos*, et al.*, 2002a).

- La constante de Henry (K_h) décrit la solubilité physique d'un gaz dans l'eau. Elle détermine la proportion d'une molécule entre la phase gazeuse et la phase liquide à l'équilibre. Elle correspond au rapport de la pression de vapeur sur la solubilité.
- La solubilité dans les graisses est décrite par le coefficient de partage Octanol / eau (Kow), qui est le rapport de la concentration d'un pesticide dans l'octanol et celle dans l'eau à l'équilibre dans une solution, souvent noté Log Kow. C'est un indicateur de liposolubilité d'une substance. Il reflète la possibilité de transfert du pesticide du milieu vers les organismes ainsi que le potentiel de bioaccumulation. Si log Kow ≥ 3 (Kow ≥ 1000), la substance active est susceptible de bioaccumulation. En effet, celle-ci est alors facilement absorbée par les racines des plantes. Il pourrait également y avoir une corrélation directe entre le Kow et la toxicité des pesticides (Thomas*, et al.*, 2001).
- Le coefficient d'adsorption K_{oc} caractérise indirectement la mobilité de la substance active pour une teneur en carbone organique du sol donnée. C'est en fait le coefficient de partage d'un composé entre la fraction organique des particules et la phase dissoute : $K_{oc} = K/f_{oc}$. Où f_{oc} est la fraction de carbone organique de la phase particulaire et K est un coefficient qui représente la distribution du composé entre la phase particulaire et la phase dissoute : $K = C_{part}/C_{diss}$ (Garmouma, 1996).
- La stabilité dans l'eau est évaluée par le temps de dégradation de 50 % de la substance active (DT50) dans l'eau.

Certains des produits analysés sont déjà ou vont bientôt être interdits à l'utilisation, (EUR-Lex) cela nous permettra de connaître leur rémanence.

Le choix des pesticides qui a été fait, constitue un ensemble de molécules différentes les unes des autres selon plusieurs critères :

Par exemple certaines des substances tels que l'atrazine et l'isoproturon sont utilisées de manière importante.

Ces produits montrent un large éventail en terme de pression de vapeur, de solubilité, de temps de demie-vie….

Par exemple, le triallate et le tébutam sont les pesticides les plus volatiles. Ceux qui sont le plus adsorbés sont le triallate, la trifluraline, l'endosulfan et le parathion-éthyl. Etc…

Ce choix nous permet d'avoir un éventail de molécules dont l'utilisation et le comportement sont très différents afin d'appréhender la répartition des pesticides dans l'atmosphère.

Ces produits sont aujourd'hui réglementés en terme de concentrations dans les eaux de boissons, mais pour l'air rien n'est encore fait. Pourtant les conséquences de la toxicité de ces molécules sur la santé humaine semblent loin d'être négligeables.

Tableau 2: Caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés

Groupe	Famille	Nom	Formule brute	Poids moléculaire (g/mole)	temps de 1/2 vie (DT 50 en plein champs)	constante de Henry (Pa*m3/ mole)	pression de vapeur 10^{-6} Pa	Coefficient de partage Octanol/Eau (P ou Kow)	Coefficient d'adsorption (Koc) min - max	solubilité dans l'eau	stabilité dans l'eau (stable ou 1/2 vie)	Interdiction prévue à partir de	Utilisation principale	Processus Biologique
HERBICIDES	Triazines	Amétryne	C9 H17 N5 S	227,33	14-250 j	1,2 E-4	365	676	171 - 389	200 mg/l à 20°C	pH 5-9 (stable)	30 sept 03 (limité)	Maïs	affecte la photosynthèse proprement dite (Chloroplaste)
		Atrazine	C8 H14 Cl N5	215,69	18-119 j	2,6 E-4	40 à 20°C 188,4 à 30°C	219	38 - 170	33 mg/l à 20°C	pH 7-9 à 20°C (stable) pH 5 (86j)	30 sept 03	Maïs	
		Cyanazine	C9 H13 Cl N6	240,7	12-15 j	3 E-7	0,215 à 20°C 1,35 à 30°C	173,8	116 - 500	171 mg/l à 25°C	pH 5-9 (>3000j)	30 sept 03		
		DEA										Produits de dégradation de l'atrazine		
		DIA												
		Prométryne	C10 H19 N5 S	241,37	37-45 j	9,5 E-4	130 à 20°C 550 à 30 °C	2187,8	185 - 575	33 mg/l à 20°C	pH 6-8 (stable)	30 juin 07	Céleri, Lentille, Poireaux	Affecte la photosynthèse proprement dite (Chloroplaste)
		Simazine	C7 H12 Cl N5	201,66	14-146 j	5,6 E-3	0,12 à 10°C 0,81 à 20°C 4,9 à 30 °C	91,2	79 - 377	6,2 mg/l à 20°C	pH 6-8 (stable)	30 sept 03		
		Terbuthyla-zine	C9 H16 Cl N5	229,72	30-60 j	4 E-3	150 à 20°C	1584,9	162 - 447	8,5 mg/l à 20°C	pH 1 à 20°C (8 j) pH 5 à 20°C (86 j) pH 7 à 20°C (>200 j) pH 13 à 20°C (12 j)	30 sept 2003 (limité)		
		Secbumeton										1995		
		Terbumeton	C10 H19 N5 O	225,3			170 à 20°C	1096,5		130 mg/l à 20°C	pH 5-9 (stable)	1995		
		Terbutryne	C10 H19 N5 S	241,36	7-358 j	1,25 E-3	130 à 20°C 630 à 30°C	4466,8	335 - 1070	25 mg/l à 20°C	pH 1 à 20°C (31 j) pH 5-9 à 30°C (>28 j) pH 5-9 à 70°C (>28 j) pH 13 à 70°C (26 j)	31 dec 03	Blé, Maïs, Pomme de terre, Pois, Tournesol	
	amides	Alachlore	C14 H20 Cl N O2	269,77	4-24 j	2,1 E-3	2900 à 25°C	2,8	102 - 150	148 mg/l	pH 7 (stable)		Maïs	Inhibe la synthèse des lipides
		Métholachlore	C15 H22 Cl N O2	283,8	>200 j	2,4 E-3	4200 à 25°C		41 - 114	488 mg/l à 25°C		31 dec 03	Maïs, Soja, Tournesol	
	Toluidine	Trifluraline	C13 H16 F3 N3 O4	335,5		15	6100 à 25°C	187000 à pH 7,7-8,9 67900 à pH 6-7,5	2500 - 13700	0,184 mg/l à pH 5 0,221 mg/l à pH 7 0,189 mg/l à pH 9	pH 3, 6 et 9 à 52°C (stable)		Colza, Tournesol, Soja	Inhibe la division cellulaire à la métaphase
	Urées	Chlortoluron	C10 H13 Cl N2 O	212,69	26-42 j	5,3 E-5	17,5 à 20°C 92 à 30°C	195 316,2	108 - 384	70 mg/l	pH 1 à 30°C (540 j) pH 5-9 à 30°C (>200 j) pH 13 à 30°C (1390 j)		Blé, Orge	Affecte la photosynthèse proprement dite (Chloroplaste)
		Diuron	C9 H10 Cl12 N2 O	233,1	56-231 j	5,1 E-5	1,1 à 25°C	558,8 707,9	29 - 902	36,4 mg/l à 25°C	pH 5-9 (>500 j)	30 sept 03	Luzerne	

		Isoproturon	C12 H18 N2 O	206,29	12-33 j	9,7 E-6 14,6 E-6	3,3 à 20°C	316,2	36 - 241	70 mg/l à 20°C	pH 1, 13 à 20°C (>200 j) pH 5 à 20°C (1210 j) pH 7 à 20°C (1560 j) pH 9 à 20°C (5400 j)		Blé, Orge	
		Linuron	C9 H10 Cl2 N2 O2	249,1	13-82 j	2 E-4	51 à 20 °C	1010	362 - 877	75-81 mg/l à 25°C	pH 7 (stable) pH 5-9 (945 j)		Pomme de terre, Soja, Tournesol	
	amides	Tébutam	C15 H23 N O	233,4		1,5 E-2	89000 à 25°C			790 mg/l à 20°C pH 7	stable	31 dec 03		Inhibe la division cellulaire à la métaphase
	carba-mate	Triallate	C10 H16 Cl3 N O S	304,66	63-131 j	1,5	13430 à 20°C 15000 à 25°C	45708,8 34673,7	2000 - 3600	3 mg/l à 24°C	pH 4-8 à 25°C (stable)		Betterave, Colza, Lin, Luzerne, Blé, Orge	Inhibe la synthèse des lipides
INSECTICIDES	Carbamate	Carbofuran	C12 H15 N O3	221,25	18-90 j			17 26	9 - 62,5				Betterave, Maïs, Soja, Tournesol	Agit sur le système nerveux
	organochlorés	Endosulfan (α-β)	C9 H6 Cl6 O3 S	406,96	150-240 j	1,056	830 à 20°C	α :4,74 à pH 5 β :4,79 à pH 5	2000 - 200000	0,32 mg/l à 22°C	pH 7 (stable)		Céréales, Pomme de terre	
		Lindane	C6 H6 Cl6	290,3			5600 à 20°C			7,3 mg/l à 25°C 12 mg/l à 35°C	stable	30 juin 03		
	organophosphorés	Azinphos-méthyl	C10 H12 N3 O3 P S2	317,33	10-52 j	1,52 E-5 3,2 E-3		562,3 912	300 - 3400		pH 4 à 22°C (87 j) pH 7 à 22°C (50 j) pH 9 à 22°C (4 j)		Betterave, Pomme de terre	
		Chlorpyriphos							2500 - 1400					
		Chlorpyriphos - methyl	C7 H7 Cl3 N O3 P S	322,50				17300	1189 - 8100					
		Parathion-ethyl	C10 H14 N O5 P S	291,27		8,1 E-3	890 à 20°C	6456,5	1148 - 34674	11 mg/l à 20°C	pH 4 à 22°C (272 j) pH 7 à 22°C (260 j) pH 9 à 22°C (130 j)	30 sept 02	Betterave, Oléagi-neuse,	
		Parathion-méthyl	C8 H10 N O5 P S	263,21	3-30 j	9,6 E-4	200 à 20°C 410 à 25°C	1000 104,6	236 - 236	55-60 mg/l à 25°C	pH 5 à 25°C (68 j) pH 7 à 25°C (40 j) pH 9 à 25°C (33 j)		Betterave	
		Malathion	C10 H19 O6 P S2	330,3			5300 à 30°C	781	93 - 1800	145 mg/l à 25°C	pH 7 (stable)		Oléagi-neuse	
FONGI-CIDES	Triazole	Tebuconazole	C16 H22 Cl N3 O	307,81	43-170 j	1,2 E-5	0,969 à 20°C	5011,9	803 - 1251	32 mg/l à 20°C	pH 4-9 (>365 j)		Avoine, Blé, Orge, Colza	Affecte la biosynthèse des stérols

Sources : (Cluzeau*, et al.*, 1999;Couteux*, et al.*, 2003;Tomlin, 1997)

3) Réglementations et conséquences sur la santé

Il existe des réglementations sur les concentrations maximales en pesticides qu'une eau potable doit contenir. Pour l'Europe, l'eau doit renfermer des pesticides à une concentration individuelle inférieure à 0,1 $\mu g.l^{-1}$ et à une concentration totale inférieure à 0,5 $\mu g.l^{-1}$ (Directive 98/83/CE, 1998). La France a adopté la même réglementation (Décret n°2001-1220, 2001).

Actuellement, aucune réglementation n'existe sur les teneurs dans l'atmosphère. Pourtant, en considérant un volume moyen d'inhalation de 24 $m^3.j^{-1}$ et une concentration de 8 $ng.m^{-3}$ d'un pesticide, une personne inhalerait par jour une quantité de produit équivalente à celle contenue dans 2 litres d'eau à la limite de potabilité fixée pour ce pesticide. Par ailleurs, ces réglementations ne tiennent pas compte de la toxicité des produits. En revanche, l'OMS et l'EPA (Environmental Protection Agency) ont une approche différente, ils ont une norme pour chaque produit (Tableau 3) en fonction des risques engendrés.

$\mu g.l^{-1}$	OMS	EPA
Atrazine	2	3
Cyanazine	0,6	-
Simazine	2	4
Terbuthylazine	7	-
Alachlore	20	2
Métolachlore	10	-
Trifluraline	20	-
Chlortoluron	30	-
Isoproturon	9	-
Carbofuran	7	4
Lindane	2	0,2

Tableau 3 : Concentrations maximales autorisées dans l'eau potable (EPA, ;OMS)

D'après l'OMS, les facteurs influençant la toxicité des pesticides sur l'homme sont :

- la dose,
- les modalités de l'exposition,
- le degré d'absorption,
- la nature des effets de la matière active et de ses métabolites,
- l'accumulation et la persistance du produit dans l'organisme.

Les effets toxiques du produit sont eux-mêmes liés à l'état de santé de l'individu exposé (Tron*, et al.*, 2001).

Dans le cas d'une toxicité aiguë, les effets se manifestent par :

- Les brûlures chimiques au niveau des yeux,
- Les lésions cutanées,
- Les effets neurologiques,
- Les troubles hépatiques.

En général, ils sont liés à la préparation des traitements agricoles. L'exposition se fait essentiellement par voie cutanée et par inhalation. L'exposition orale concerne la population en général, suite à une ingestion accidentelle ou intentionnelle de pesticides, elle est très limitée. Ce sont les agriculteurs qui sont les plus touchés.

Ces effets nocifs peuvent être réversibles ou irréversibles (Bliefert*, et al.*, 2001). Les familles des produits les plus incriminés sont les insecticides (31,3 %), les fongicides (30,4 %), puis les herbicides (18,5 %).

L’état actuel des connaissances semble indiquer que les pesticides pourraient être la cause de :

- cancers
- troubles de la reproduction (infertilité masculine, mort fœtale : avortement spontané et mortinatalité, prématurité et hypotrophie*, malformation congénitale)
- pathologies neurologiques (les polyneuropathies*, les troubles neuropsychologiques, la Maladie de Parkinson).

Les mécanismes de la toxicité des pesticides ne sont véritablement connus que pour quelques molécules ; par exemple l’induction* enzymatique par les organochlorés, et l’inhibition enzymatique par les dithiocarbamates et par les organophosphorés.
Les recherches en cours envisagent d'autres modalités d'action de type immunitaire et hormonal.

En effet en 2000, dans le service d'endocrinologie pédiatrique, au CHU de Montpellier, le professeur Charles Sultan mettait en cause les pesticides suite à la progression inquiétante du nombre de bébés garçons avec une malformation génitale, et à l'apparition de puberté de plus en plus précoce chez les filles. Les pesticides sont soupçonnés de copier l'activité des hormones femelles - les œstrogènes - ou d'annihiler l'action des hormones mâles, les androgènes. L'équipe du CHU a été frappée par la fréquence de ces anomalies dans le milieu viticole, et une étude épidémiologique a alors été engagée avec le soutien de l'Europe. L’équipe du Professeur Sultan a alors montré que :
« Il existe une augmentation de la prévalence des malformations génitales du garçon. Les taux sont dix fois supérieurs aux données habituelles, cent fois plus pour le pseudo-hermaphrodisme.». De plus « Un enfant d'agriculteur a quatre fois plus de risques d'avoir une malformation génitale » (Guiraud, 2001).

B. Les processus de transfert dans l'atmosphère

Il existe de nombreux processus de transfert de pesticides vers l'atmosphère. Les principaux sont synthétisés dans la figure suivante (Figure 1). Une fois épandue, la substance active est absorbée par l'organisme ciblé, ou piégée par le carbone organique. Cette substance peut également être entraînée par ruissellement, par érosion éolienne ou bien se volatiliser.

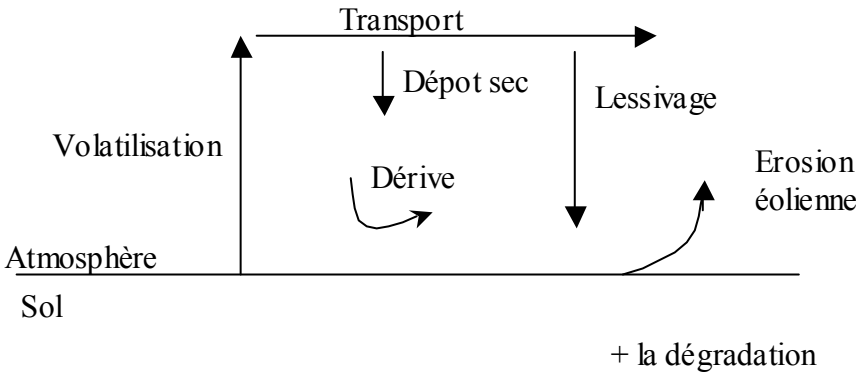


Figure 1 : Schéma des processus de transfert dans l'atmosphère

1) La dérive et l'érosion éolienne

Lors des épandages, une partie des produits rejoint le compartiment atmosphérique avant de toucher le sol. Ces pertes, par dispersion (ou dérive), (Figure 2) sont estimées entre 5 et 30% pour une rampe de pulvérisation et jusqu'à 50% pour un épandage aérien (Cellier, 1999).

Figure 2: épandage de pesticides par voie aérienne

Les particules du sol qui adsorbent une partie des produits, peuvent être emportées par le vent. Ces particules entrent alors dans la composition des aérosols atmosphériques.

2) La volatilisation

La figure suivante (Figure 3) rassemble les facteurs influençant les transferts de pesticides dans l'atmosphère (Bedos, *et al.*, 2002a) :

- Caractéristiques de la matière active
- Conditions météorologiques
- Propriétés du sol
- Pratiques culturales

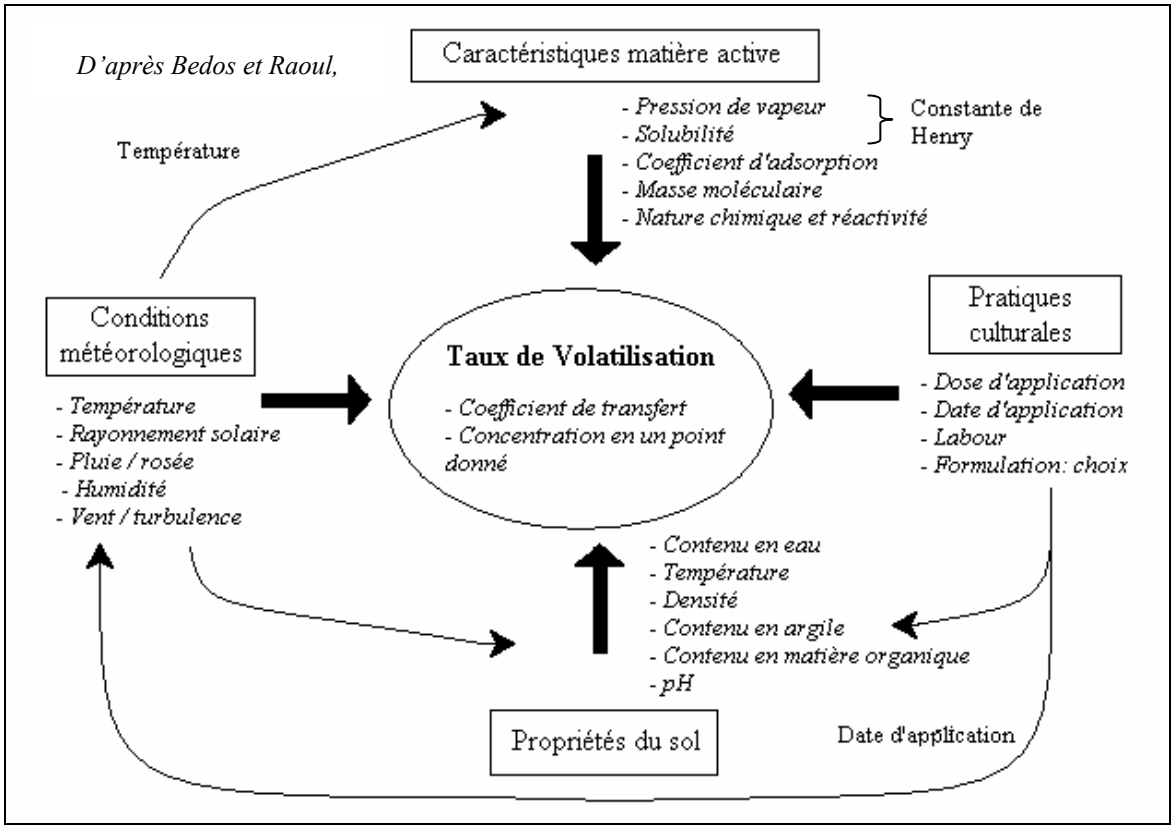


Figure 3: Facteurs influençant les transferts dans l'atmosphère (Bedos, et al., 2002a)

➢ Caractéristiques de la matière active

En moyenne, 90% de la dose appliquée est perdue au bout d'une semaine par volatilisation pour le lindane et pour la trifluraline. Pour l'atrazine, la perte est de 2% en 24 h, ce qui correspond à 14% en une semaine (Bedos, *et al.*, 2002b). Cette différence vient du fait que le lindane et la trifluraline possèdent une pression de vapeur cent fois plus importante que l'atrazine.

Dans l'air, Foreman et al., dans leur étude dans les régions du Minnesota, Iowa et Mississippi, détectent toujours de la trifluraline car elle est appliquée sur beaucoup de cultures avoisinantes. L'atrazine et le métolachlore se retrouvent dans les phases gazeuse et particulaire en milieu agricole, mais seulement dans la phase particulaire en milieu urbain (Foreman, *et al.*, 2000).

Dans la phase dissoute, ce sont l'atrazine, la cyanazine, l'alachlore et le métolachlore qui sont les plus souvent mesurés (Majewski, *et al.*, 2000).

➢ Pratiques culturales

Les pratiques culturales telles que les habitudes de traitement et les utilisations particulières des produits permettent d'observer des différences entre le milieu urbain, et

agricole, entre les périodes de traitement et de non-traitement et également en fonction de la préparation du sol. Une étude a montré que le taux de volatilisation sur un champ non labouré est plus grand que celui sur un champ labouré. Cela a été observé avec le chlorpyriphos et l'atrazine : la différence est d'autant plus visible pour le chlorpyriphos que sa pression de vapeur est élevée (Whang*, et al.*, 1993).

Les insecticides sont plus souvent mesurés dans l'air et dans les précipitations, en milieu urbain qu'en milieu agricole car ils sont les plus utilisés en ville. En revanche, les herbicides tel que l'atrazine sont plus détectés en milieu agricole qu'en milieu urbain (Foreman*, et al.*, 2000; Majewski*, et al.*, 2000).

De même dans la phase dissoute, le chlorpyriphos est retrouvé le plus souvent dans les sites urbains et généralement à des concentrations supérieures ou égales à celles en milieu agricole.

Plusieurs études montrent qu'il y aurait une saisonnalité dans les concentrations des pesticides dans l'atmosphère. La terbuthylazine, la simazine, le métolachlore et le tébuconazole seraient détectés dans les pluies de mai à juin, et le tébutam de août à début novembre (Huskes*, et al.*, 1997). Cela correspond aux périodes de traitement des cultures par ces substances. De plus, seul l'alachlore serait décelé au cours de l'hiver, c'est-à-dire hors des périodes de traitement ; c'est ce que nous appelons un bruit de fond (Charizopoulos*, et al.*, 1999). Cela signifie également que c'est une molécule stable dans l'environnement et possède un potentiel de transport sur plusieurs centaines de kilomètres (Majewski*, et al.*, 2000).

- Propriétés du sol

Une autre étude (Rudel, 1997) a mis en évidence que le flux de volatilisation à partir des plantes est plus élevé que celui à partir du sol (Tableau 4).

	Sol	Plante (haricots verts)
Parathion-méthyl	1	9
Endosulfan	2	12
Lindane	1	4
Trifluraline	14	48

Tableau 4 : taux de volatilisation en % par heure à partir de sol ou de plante (Rudel, 1997)

Il a remarqué également qu'il existe une corrélation entre le taux de volatilisation et la pression de vapeur dans le sol (Rudel, 1997).

- Conditions météorologiques

Glotfelty *et al.* et Majewski *et al.* ont fait les mêmes observations mais avec des molécules différentes. En effet, ils ont remarqué que le taux de volatilisation est maximum quelques heures après la pulvérisation du produit et aussi après une pluie mais également qu'il existe une cycle journalier.

Dans le cas du chlorpyriphos, du lindane, du triallate, de la trifluraline et de l'alachlore, sur sol sec, le flux évaporatoire montre un maximum durant les premières heures qui suivent le lever de soleil, puis il diminue au cours de la journée pour ré-augmenter le soir après le coucher du soleil. Cette évolution semble suivre la teneur en eau de la couche superficielle du sol. Quand la surface du sol s'assèche, le taux de volatilisation diminue. Le pic du matin est dû à la rosée qui humidifie le sol, et celui du soir à la remontée de l'humidité plus profonde du sol suite à la diminution de l'énergie solaire.

De même après un événement pluvieux, le flux augmente et sur un sol humide, le taux de volatilisation de l'alachlore, de l'atrazine et de la simazine est maximum au moment de midi. Ils ont supposé que c'était une réponse du sol à l'augmentation de l'énergie solaire. Glotfelty *et al.* se sont aperçus que sur sol sec, la concentration dans l'air de l'atrazine et de la simazine est, dans ce cas, similaire à celle sur un sol humide, cela serait due au vent qui entraîne des particules du sol dans l'atmosphère.

Ce cycle coïncide aussi avec les variations des conditions atmosphériques. Sur un sol humide où la température au sol est froide (5-10°C), il y a une baisse du taux de volatilisation dû à la diminution de la pression de vapeur des composés. Il existe également une relation log entre la concentration des pesticides dans l'air et la hauteur par rapport au sol (Glotfelty*, et al.*, 1989;Majewski*, et al.*, 1993;Majewski*, et al.*, 1990).

Ces deux études montrent que les molécules ayant une forte pression de vapeur (les plus volatiles) et une forte constante de Henry ont le même comportement que les autres molécules sur sol humide. En revanche, sur sol sec, les premières ont un pic de volatilisation le matin et le soir, ce que ne semblent pas faire les substances les moins volatiles.

Pour résumer, il existe donc deux phénomènes de volatilisation :

- Une volatilisation directe qui dépend de la pression de vapeur et de la température
- Une co-volatilisation (entraînement des pesticides par la vapeur d'eau) qui dépend de la constante de Henry et aussi de la température

Il existe plusieurs modèles pour simuler la concentration des pesticides dans l'atmosphère (Bedos*, et al.*, 2002a) :

- Des modèles globaux basés sur le concept de fugacité et qui incluent tous les phénomènes de partage entre tous les compartiments de l'environnement et prend en considération les transferts dans l'atmosphère.
- Des modèles mécanistiques tels que :
    - Des modèles utilisant de simples corrélations entre les flux et certaines propriétés physico-chimiques tels que SCREEN-2 (Woodrow*, et al.*, 1997).
    - Des modèles conçus pour décrire la volatilisation tels que BAM (Behaviour Assessment Model) de Jury et al., et PEM (Pesticide Emission Model) de Sholtz et Voldner (Scholtz*, et al.*, 2002).
    - Des modèles de transport de solutés dans le sol qui incluent une description de la volatilisation tels que PELMO (Klein*, et al.*, 2000).

Une fois dans le compartiment atmosphérique, les pesticides sont transportés par les masses d'air.

3) Le transport atmosphérique

En Europe, un grand nombre de pesticides a été détecté. L'évolution de la contamination atmosphérique peut se définir selon cinq modes :

- Pic de concentration lors du traitement
- Pic de concentration lors de la période de traitement
- Bruit de fond toute l'année
- Bruit de fond et pic de concentration lors de la période de traitement
- Pic de concentration de faible intensité de temps en temps

A chaque mode correspond un mécanisme de transport de courte, moyenne ou longue distance (Dubus, *et al.*, 2000).

Une des preuves de l'existence de ce transport à grande distance est que des pesticides ont été trouvés dans des lacs de montagne où il n'y a aucun traitement (Van Dijk, *et al.*, 1999).

Il existe un modèle qui permet de prédire les concentrations en pesticides dans l'atmosphère à partir d'un point source : c'est un modèle de diffusion atmosphérique (Watanabe, 2000). Ce modèle se base sur l'équation d'un panache causé par une source continue qui est perpendiculaire à la direction du vent :

$$C = \frac{Q.\exp\left(-\frac{(H_p + Z)^2}{2.\sigma_z^{\,2}}\right) + \exp\left(-\frac{(H_p - Z)^2}{2.\sigma_z^{\,2}}\right)}{\sqrt{2\pi}.U.\frac{\pi}{8}.X.\sigma_z}$$

où C : Concentration en $mg.m^{-3}$
Q : Flux d'émission (continu) en $mg.s^{-1}$
H_p : Hauteur de la base du panache
U : Vitesse du vent en $m.s^{-1}$
X, Z : Coordonnée du point de mesure (distance à la source et hauteur)
σ_z : Largeur de la diffusion atmosphérique verticale ($\sigma_z = \gamma_z . X^{\alpha_z}$)
γ_z et α_z : constantes variants avec la stabilité de l'atmosphère et X.

Dans cette formule, seuls H_p et Q sont des inconnues, C étant mesurée.
Ce modèle nécessite des conditions atmosphériques stables, une vitesse du vent et un point source constant. La corrélation avec les propriétés physico-chimiques n'est pas très évidente.

Van Pul propose un autre type de modèle de transport atmosphérique longue distance (Van Pul, *et al.*, 1998).
Ce modèle prend en compte les réactions photochimiques (dégradation des molécules dans l'atmosphère), des dépôts secs et humides.
Dans ce modèle, le paramètre important est le temps de résidence dans l'atmosphère des molécules. Il est défini par : $\tau_a = \frac{\ln 2}{k_{\deg r} + k_{wet} + k_{dry}}$

Où k_{degr} : taux de dégradation photochimique dans l'air (s^{-1})
k_{wet} : taux de dépôt humide (s^{-1})
k_{dry} : taux de dépôt sec (s^{-1})

Les dépôts humides sont des processus de lessivage par le brouillard et par les précipitations.
Les dépôts secs se font soit par le dépôt de particules (dépend de la taille de celles-ci), soit par les gaz. Ce processus est complexe car il dépend des caractéristiques physico-chimiques de la substance et de la surface sur laquelle elle se dépose (possibilité de re-volatilisation ou d'accumulation).
Van Pul a remarqué que ces résultats dépendaient de la température. De plus pour calculer son temps de résidence, il a supposé que la substance était présente et bien mélangée dans une couche délimitée de l'atmosphère ; or en réalité, la substance peut être transportée très haut dans l'atmosphère.
Ces essais montrent également une dispersion à l'échelle continentale, voire à celle de l'hémisphère ou globale, pour beaucoup de pesticides.

Ces deux modèles se complètent car ils ne prennent pas en compte la même base : Watanabe privilégie dans son modèle la diffusion dans l'atmosphère, alors que Van Pul s'attache plus aux processus de dégradation et aux pertes par dépôts humides et secs.

4) Le lessivage

Une fois dans l'atmosphère, les pesticides peuvent se déposer n'importe où, soit par la voie sèche (gaz, particules), soit par la voie humide (pluie, brouillard) (Cellier, 1999;Millet*, et al.*, 1997).

Dans le cas du dépôt sec, les particules chutent à cause de leur poids et donc de la gravité. Les gaz, quand à eux, sont adsorbés par les sols.

Dans le cas du dépôt humide, chaque molécule possède son propre coefficient de lessivage. Ce coefficient signifie que les molécules se trouvant dans la phase gazeuse ou particulaire, peuvent être dissoutes par l'eau et ainsi contaminer la pluie (Garmouma, 1996).
Il est défini de la façon suivante : $Cp = Cap.Wp + Cag.Wg$

où C est la concentration de la molécule dans la pluie (p), dans l'air phase particulaire (ap) et phase gazeuse (ag)
W est le coefficient de lessivage des particules (p) et de la phase gazeuse (g)

Si Wg n'est pas connu, nous pouvons l'approcher par un coefficient de lessivage théorique α de la phase gazeuse : $\alpha = \frac{R.T}{K_h} = R.T\frac{S}{P_v}$

où R est la constante des gaz parfaits
T est la température en degré Kelvin
K_h est la constante de Henry
S est la solubilité
P_v est la pression de vapeur

Dans ces dépôts, il arrive que des produits de dégradation des pesticides soient mesurés.

5) La dégradation

La présence de produits de dégradation dans l'atmosphère peut s'expliquer de deux façons différentes : tout d'abord par une dégradation au sein même de l'atmosphère, mais également par une dégradation dans le sol puis une volatilisation de ces produits.

Dans l'atmosphère, les processus de dégradation sont une transformation chimique et une photodécomposition (Munoz, 1992). La transformation chimique est un système d'oxydo-réduction et de réactions d'hydrolyse. La photodécomposition est due aux UV allant de 10 à 450 nm. La plupart des pesticides possède un maximum d'absorption entre 200 et 400 nm. Les réactions photochimiques peuvent entraîner de nombreuses réactions telles que l'hydroxylation, l'oxydation, la déchlorination, la polymérisation, la méthyloxydation …, par excitation directe des molécules ou en s'aidant d'un composé intermédiaire (Minero*, et al.*, 1996).

Dans les sols, la dégradation est plus efficace car il existe deux types de décomposition : celle biotique et celle abiotique. La décomposition biotique est due à la faune microbienne du sol, qui utilise les substances comme source de carbone et d'énergie. Elle peut être aérobie ou anaérobie. Les produits de dégradation peuvent ensuite se volatiliser.
La dégradation abiotique comprend la dégradation qui se fait dans l'atmosphère, mais aussi l'hydrolyse chimique par l'intermédiaire des matières organiques, qui résulte de la grande réactivité des groupements fonctionnels (acides), et cela entraîne un mécanisme d'hydrolyse des triazines, lié au pH et à la température. Les argiles interviennent alors comme des catalyseurs de surface et provoquent l'hydrolyse des triazines (Munoz, 1992).

Ainsi les organophosphorés sont dégradés en 48 h, et par exemple, la figure 4 montre les voies de dégradation biotique et abiotique de l'atrazine. L'hydrolyse est le remplacement du Cl en OH, et la déalkylation est la prise d'un ou plusieurs groupements alkyles (CH) par un organisme vivant (Garmouma, 1996).

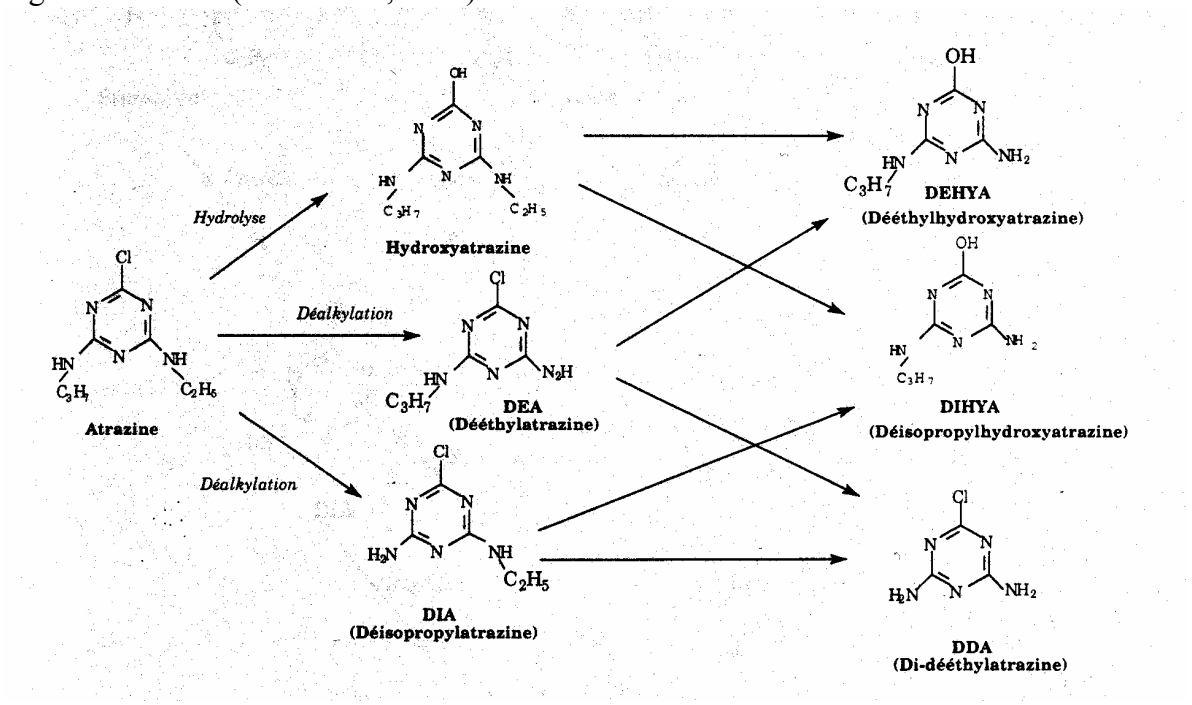


Figure 4 : Voies de dégradation biotique (déalkylation) et abiotique (hydrolyse) de l'atrazine dans l'environnement (Garmouma, 1996)

Afin de connaître l'état de dégradation d'un produit, le rapport entre la concentration de produit de dégradation et le produit mère est utilisé. Dans le cas de l'atrazine, c'est le Dééthylatrazine/Atrazine Ratio (DAR).

De même, le rapport α/γ-HCH est normalement faible et proche de 0.01, or il peut-être plus important, cela serait dû à la photo-transformation de γ-HCH en α-HCH dans l'atmosphère. Ce rapport peut indiquer de manière indirecte, l'effet de la photo-transformation sur les molécules (Halsall, *et al.*, 1998).

C. Le niveau de contamination

Les premiers pesticides synthétiques ont été utilisés après la seconde guerre mondiale afin de développer l'agriculture, et pour lutter contre la malaria. Aujourd'hui, nous les retrouvons quasiment partout.

En Europe mais aussi en Amérique du Nord, il y a 80 pesticides qui sont couramment décelés dans les précipitations et 30 dans l'air. Ces composés montrent une variation saisonnière et les plus souvent observés sont le lindane et l'atrazine. On remarque que l'on mesure également les produits de dégradation de ces substances, tels que la dééthylatrazine (DEA) et la deisopropylatrazine (DIA) pour l'atrazine (Van Dijk*, et al.*, 1999).

1) Les différentes phases contenant des pesticides

Dans l'atmosphère, les pesticides peuvent être décelés sous trois formes : liquide, gazeuse et particulaire.
La répartition de ces substances dans les différentes phases est la conséquence de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions météorologiques, notamment.

Les propriétés physico-chimiques jouent sur la répartition des pesticides dans l'atmosphère de la manière suivante : pour être dans la phase gazeuse, les molécules doivent avoir une forte pression de vapeur (volatilisation directe) et/ou une forte constante de Henry (co-volatilisation). Pour la phase particulaire, le coefficient d'adsorption doit être grand ; et enfin pour la phase dissoute, il faut une forte solubilité et un coefficient de lessivage grand (c'est à dire K_h faible).

Afin de pouvoir estimer la contamination des différentes phases, plusieurs méthodes sont utilisées. La première d'entre elles consiste à effectuer un prélèvement d'air par pompage, où nous déterminons les phases gazeuse et particulaire. Cependant de nombreuses études utilisent une approche indirecte du compartiment atmosphérique en mesurant la contamination des précipitations totales (dépôts secs et humides). Il existe également une méthode qui permet de mesurer séparément les dépôts secs des dépôts humides, mais celle-ci est rarement utilisée.

Malgré ces méthodes, la pollution atmosphérique par les pesticides est difficilement mesurable car les concentrations sont souvent à la limite de détection des méthodes d'analyse.

Voici un récapitulatif des molécules décelées dans les différents types de prélèvement selon plusieurs études (Tableau 5):

Nom	Air		Pluie
	gaz	Particules	
Alachlore	2	2	3, 6
Amétryne	1		
Atrazine	1, 2, 4	2, 4	1, 3, 6
Azinphos-méthyl	2	2	6
Carbofuran	2, 4	2, 4	6
Chlorpyriphos	2	2	3, 6
Chlorpyriphos- methyl			
Chlortoluron			
Cyanazine	1, 2	2	1, 3, 6
DEA	1		1, 6
DIA	nd		6

Diuron	4	4	
Endosulfan (α-β)			6
HCH (γ)-lindane	2, 4	4	6
Isoproturon	4	4	
Linuron	nd	nd	
Malathion	2	2	6
Métolachlore	2	2	3, 5, 6
Parathion-ethyl	nd	nd	6
Parathion-méthyl	2	2	3, 6
Prométryne	nd	nd	6
Secbumeton	nd	nd	nd
Simazine	1, 2	2	1, 3, 5, 6
Tebuconazole			5
Tébutam			5
Terbumeton	1		
Terbuthylazine	1		1, 5
Terbutryne	nd		
Triallate	nd	nd	
Trifluraline	2, 4	2, 4	3, 6

Chiffre = décelé nd = non détecté

Source : 1, (Chevreuil*, et al.*, 1996) 2, (Foreman*, et al.*, 2000) 3, (Majewski*, et al.*, 2000) 4, (Sanusi*, et al.*, 2000) 5, (Huskes*, et al.*, 1997) 6. (Charizopoulos*, et al.*, 1999)

Tableau 5 : contamination des phases de l'atmosphère dans différentes études

La plupart des substances organochlorées possèdent une forte pression de vapeur (> 10^{-4} Pa), ce sont des éléments ubiquistes car nous les retrouvons dans l'air et la pluie, ils sont relativement stables dans l'atmosphère et sont transportés à longue distance (Dubus*, et al.*, 1998). Quelques molécules ayant une faible pression de vapeur (< 10^{-5} Pa) sont détectées sur les particules, mais également dans les précipitations si elles ont une grande solubilité. Elles sont susceptibles d'être transportées à une échelle régionale. Les autres substances, celles qui ne sont pas mesurées dans la pluie, ni dans l'air, ont un faible taux de volatilisation, un faible potentiel d'adsorption sur les particules et sont dégradées rapidement ou sont peu employées.

Il faut savoir que dans l'air, les particules provenant de l'érosion éolienne sont négligeables dans nos régions, il semblerait que ce soit une adsorption des produits (gazeux, dissous) sur des aérosols issus des activités anthropiques, des pollens ou des particules du compartiment atmosphérique.

2) Comparaison entre différents pays

Des études sur la pollution atmosphérique en pesticides ont été menées dans plusieurs pays tels que la France, l'Allemagne, la Suède, la Pologne, le Royaume Uni, la Norvège, Les Etats-Unis, la Grèce …

Ces études ont permis de mettre en évidence une saisonnalité de la contamination. Pendant la période de Mai-Juin, les échantillons possèdent des concentrations les plus fortes. Ces deux mois correspondent à la période maximale de traitement des cultures.

Des différences sont observées quant aux concentrations mesurées, mais cela dépend de la période de prélèvement, du milieu où se situe le site, et des réglementations en vigueur concernant les pesticides.

Les concentrations en pesticides dans les précipitations varient en fonction du milieu observé et également du pays (Tableau 6).

Milieu urbain	
France (Chevreuil, *et al.*, 1996)	400
Etats-Unis (Coupe, *et al.*, 2000)	100
Suisse (Bucheli, *et al.*, 1998)	900
Pologne (Grynkiewicz, *et al.*, 2001)	1,3
Milieu semi-urbain	
Suède (Kreuger, *et al.*, 1999)	60
Grèce (Charizopoulos, *et al.*, 1999)	1810
Milieu rural	
Suède (Kreuger, *et al.*, 1999)	169
France (Chevreuil, *et al.*, 1996)	380
Etats-Unis (Coupe, *et al.*, 2000)	830
France (Blanchoud, *et al.*, 2002)	923
Allemagne (De Rossi, *et al.*, 2003)	218

Tableau 6 : Concentration maximale observée en atrazine dans les précipitations (ng.l^{-1}) dans différents pays et milieux.

D'après ces résultats, la France se situe dans la tranche haute des concentrations observées dans le compartiment atmosphérique, il y a également une nette augmentation de la concentration maximale en milieu rural entre les deux études.
Dans l'air, la concentration maximale en atrazine est de 2 ng.m^{-3} (Chevreuil, *et al.*, 1996).

Certains pays comme l'Allemagne et la Norvège ont déjà depuis plusieurs années interdit l'utilisation de certains produits. Ainsi l'utilisation de l'atrazine est interdite en Allemagne depuis avril 1991 et depuis 1989 en Norvège.
Une équipe norvégienne a mesuré les concentrations de 4 pesticides dans les pluies totales. Deux des pesticides sont toujours utilisés et sont retrouvés régulièrement au cours de l'année. En revanche, les deux autres sont l'atrazine et le lindane. L'utilisation du lindane est en nette diminution depuis les années 1980.
En 1993, Lode *et al.* ont détecté de l'atrazine dans les pluies à une concentration de 86 ng.l^{-1}. Or en 1992 cette molécule n'avait pas été mesurée. La présence de lindane dans les pluies norvégiennes est la preuve d'un transport atmosphérique sur de longues distances et aussi qu'une contamination venant de pays voisins est possible (Lode, *et al.*, 1995).

II. Méthodologie

A. Problématique

Les prélèvements dans le compartiment atmosphérique peuvent s'effectuer en échantillonnant l'air et/ou les retombées atmosphériques.

Il existe plusieurs techniques pour avoir un échantillon d'air. Dans tous les cas, il est obtenu à l'aide d'un système de pompage relié à une cartouche et à un porte-filtre. La cartouche sert à contenir l'adsorbant de la phase gazeuse et le filtre à récupérer les particules aspirées. Le système de pompage peut être une pompe à vide soit de faible débit (0,06 $m^3.h^{-1}$), soit de moyen débit (~ 1 $m^3.h^{-1}$), soit de haut débit (> 10 $m^3.h^{-1}$) (Lig'air, 2001). Un faible débit permet de faire des prélèvements de longues durées telles que une à plusieurs semaines ; alors que le haut débit permet un échantillonnage d'air de quelques jours. La difficulté de mise en place d'un protocole de prélèvement atmosphérique et la complexité de l'échantillonnage explique que la contamination atmosphérique soit généralement estimée de façon indirecte par la mesure de la contamination des retombées totales.

Les retombées atmosphériques sont de deux sortes : les dépôts de particules sèches (dépôts secs), et les précipitations contenant des particules lessivées (dépôts humides). Le prélèvement de ces retombées est généralement réalisé à l'aide d'un pluviomètre. Les retombées totales dites « bulk » sont récupérées, elles contiennent les dépôts secs et humides.

Cependant, la mesure des retombées totales n'est peut être pas représentative de la contamination du compartiment atmosphérique…

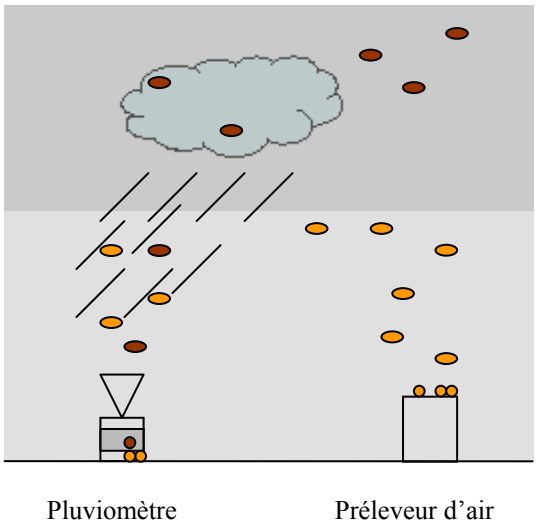


Figure 5: Informations recoltés par les deux types de prélèvement

En effet, comme le montre la Figure 5, un prélèvement d'air permet de mesurer la concentration en pesticides dans l'air ambiant (que nous respirons) c'est-à-dire la contamination locale. Un pluviomètre peut récolter les dépôts atmosphériques totaux (retombées sèches et humides) provenant de masses d'air de différentes altitudes et diversement contaminées. Le pluviomètre contiendra alors un mélange qui ne sera pas représentatif de la contamination locale.

Le tableau 7 résume les différences observées au sein d'un prélèvement d'air

		Faible débit 0,06 $m^3.h^{-1}$ (1 $l.mn^{-1}$)	Moyen débit 1 $m^3.h^{-1}$	Haut débit 10 $m^3.h^{-1}$
Air	Temps constant 24 h	1,44 m^3	24 m^3	240 m^3
	Volume prélevé constant 100 m^3	1666,67 h 70 jours	100 h 4 jours	10 h

tableau 7 : différences en fonction des techniques de prélèvement.

Dans ce cas, le choix d'un faible ou d'un haut débit va dépendre du volume et du temps d'échantillonnage que nous souhaitons. Un faible débit permet d'avoir une concentration moyenne de la pollution, alors qu'un haut débit permet de suivre l'évolution des concentrations de manière plus fine et ainsi les pics de pollution peuvent être mesurés.

Concernant les retombées atmosphériques totales, les dépôts secs ne sont pas forcément semblables aux particules lessivées, car celles-ci peuvent avoir été transportées par les nuages. Les dépôts secs semblent correspondre aux particules des prélèvements d'air. Les retombées sèches seraient d'origine locale, alors que celles humides pourraient être lointaines.

Toutes ces méthodes ne sont pas équivalentes, mais elles se complètent. En effet, ces techniques ne prélevant pas de la même manière, les échantillons ne correspondent pas forcément à la même partie du compartiment atmosphérique mais elles peuvent être comparées afin de mieux comprendre les interactions des molécules dans le compartiment atmosphérique.

Pour notre étude, nous avons décidé de faire des prélèvements de courte durée au moment d'événement pluvieux afin de mesurer les organophosphorés (durée de vie courte) et d'avoir des mesures ponctuelles. Les prélèvements se feront sur deux sites : un urbain à Paris et un rural à Boissy le Châtel.

Si les prélèvements des retombées totales sont simples à mettre en place, le matériel que nécessitent les prélèvements d'air est plus élaboré. Le laboratoire s'est équipé cette année d'un TISCH qui permet des prélèvements d'air à haut débit (600m^3 en 4 jours). Cet équipement a été installé à Boissy le Châtel. Ne disposant pas d'un matériel similaire pour le site de Paris, une pompe à moyen débit a été installée. Afin d'avoir des mesures comparables, nous avons opté pour un volume d'air prélevé équivalent à celui de Boissy le Châtel, c'est à dire environ 600m^3 échantillonnés en 14 jours.

A l'aide du pluviomètre, les retombées totales sont récoltées. Une partie de cette eau est filtrée, afin d'estimer la concentration des pesticides sur les particules et dans l'eau. Avec ce système nous ne pouvons pas estimer la part des particules sèches et celle des particules lessivées dans la fraction particulaire de l'échantillon.

B. Prélèvements des échantillons

Le site urbain se trouve sur le toit de l'université Pierre et Marie Curie et le site rural se situe sur le site expérimental du Cémagref. Nous avons effectué un échantillonnage par mois sur les deux sites, de mars à juillet 2003. Les périodes de prélèvement sont du 26 au 31 mars, du 30 avril au 6 mai, du 4 au 11 juin et du 3 au 10 juillet.

Sur les deux sites, les dépôts atmosphériques sont prélevés par un collecteur dont la surface est de 360 cm^2 et récupérés dans un bidon de 25 litres. Nous utilisons des flacons en aluminium nettoyés préalablement avec de l'acétone puis de l'hexane, les pesticides ne devant pas être mis au contact du plastique.

Figure 6 : pluviomètres sur le toit de l'université

Concernant le prélèvement d'air, nous avons deux dispositifs différents, chacun sur un site.

Sur le site de Jussieu, l'air aspiré par une pompe à vide à palettes sèches est filtré (phase particulaire) puis circule dans deux cartouches mises en série et contenant 76 ml d'adsorbant pour retenir les composés à l'état gazeux (résine XAD-2 Amberlite) (Figure 7).

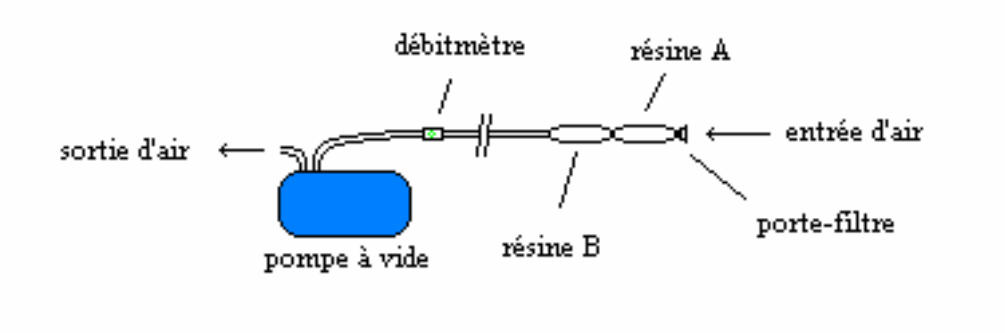


Figure 7 : prélèvement d'air à Paris

En moyenne, le volume d'échantillonnage est de 600 m^3 (deux semaines de fonctionnement), à un débit de 1,98 $m^3.h^{-1}$, cela correspond à une vitesse linéaire dans les cartouches de 1,59 $m.s^{-1}$.

La résine XAD-2 est composée de billes de polystyrène de moins de 1 mm de diamètre dont les propriétés physiques sont les suivantes :

- Surface spécifique >300 m^2/g
- Porosité >0.41 cc/cc
- Volume des pores >0.64 cm^3/g

Nous avons choisi cette résine car elle possède une bonne capacité de rétention des molécules organochlorées. De plus, de nombreux laboratoires l'utilisent, ce qui permet de faire des comparaisons.

Pour le filtre, nous avons choisi le filtre en fibre de verre car il est mécaniquement et chimiquement plus résistant et d'une plus grande pureté. De plus, il ne doit pas contenir d'additif (liant organique) car il doit pouvoir passer au four (à 400°C pendant 24h) pour être

purifié. Malheureusement avec ce type de filtres, nous ne connaissons pas précisément le pouvoir de coupure qui est d'environ 0.45 µm.

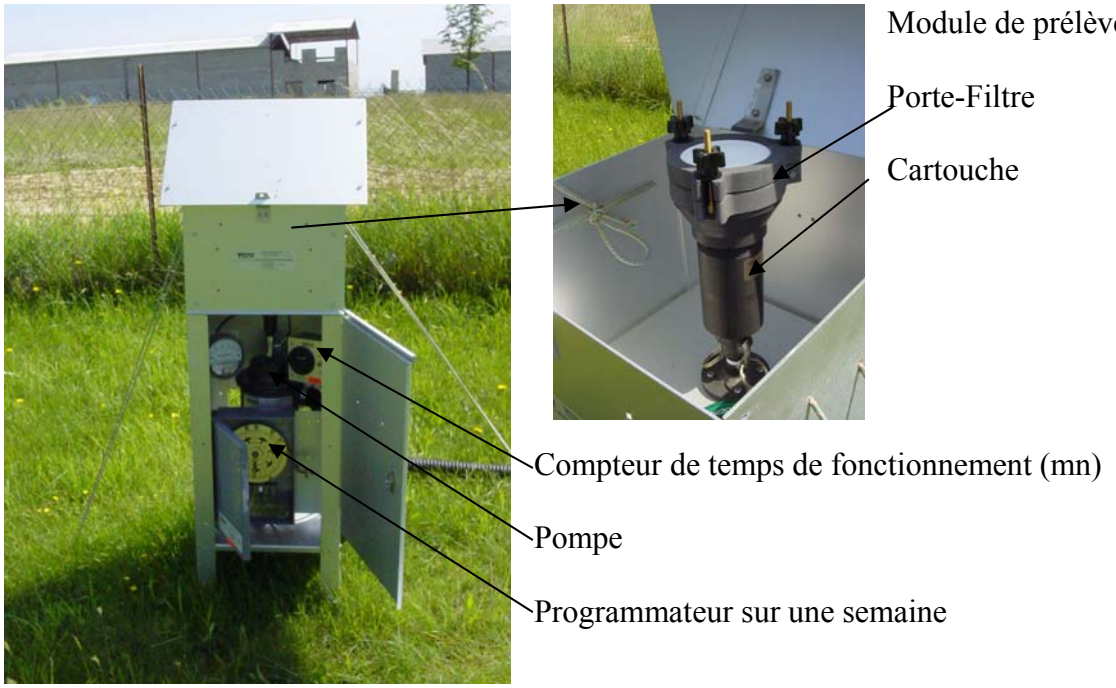


Figure 8: le Tisch TE-1000

Sur le site de Boissy le Châtel, nous avons installé un nouvel appareil Tisch TE 1000, c'est un appareil de prélèvement d'air sur des cartouches de mousse en Polyuréthane (PUF). Avant d'arriver dans la cartouche, l'air passe à travers un filtre en fibre de verre.
Pour avoir le même volume d'air qu'à Paris, l'appareil fonctionne 5 jours par mois à un débit de 12 $m^3.h^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse linéaire dans la cartouche de 1,31 $m.s^{-1}$.

Les eaux de pluie, les filtres et les cartouches d'adsorbants sont extraits à l'aide de solvants, ces solvants contenant les polluants sont ensuite concentrés afin de pouvoir les analyser par chromatographie en phase gazeuse. Le traitement des échantillons et leurs analyses sont détaillés dans l'annexe 1.

Lors de l'analyse du premier standard, nous nous sommes aperçus que quatre molécules sortent au même moment deux à deux. Le chlorpyriphos-méthyl et le chlorpyriphos, deux produits récemment introduits dans le standard, ont quasiment les mêmes temps de rétention que le méthyl-parathion et l'éthyl-parathion respectivement (annexe 2). De ce fait, ces quatre pesticides sont difficilement différenciables en chromatographie gazeuse à détecteur NPD.

III. Résultats et Interprétations

Dans l'air, la limite de détection varie entre 0,003 à 0,005 $ng.m^{-3}$, les molécules détectées sont au nombre de 20 et leurs concentrations s'étalent de 0,013 à 8,016 $ng.m^{-3}$. A Paris, la pompe étant tombée en panne lors du deuxième prélèvement, seul le premier prélèvement (du 31 mars au 14 avril) a pu être effectué et analysé.

Dans la pluie, la limite de détection varie de 3 à 5 $ng.l^{-1}$ sauf pour les organophosphorés qui sont très bien détectés par l'appareil. Le nombre de pesticides est de 15 et la gamme des concentrations va de 0,15 à 845 $ng.l^{-1}$.

1. Contamination de l'air

Les concentrations en pesticides dans l'air à Paris ne seront données qu'à titre indicatif car nous n'avons pas assez de données pour les exploiter.

$ng.m^{-3}$	Coulommiers						Paris	
	Du 26 au 31 mars		Du 30 avril au 6 mai		Du 4 au 11 juin		Du 31 mars au 14 avril	
	Air	Filtre	Air	Filtre	Air	Filtre	Air	Filtre
isoproturon		0,3508						0,0279
linuron		0,0310					0,3483	0,0271
chlortoluron			1,3477		0,0512			
DEA	0,0128						8,0162	
trifluraline	1,1760				0,7142			
tébutam	0,0949						0,2019	
terbuthylazine	0,1979	0,0345						
atrazine						0,0037		
triallate	0,6096	0,0884	0,5964	0,0412				0,0526
méthyl-parathion	0,1140	0,0015	0,0285		0,0126	0,0001		
prométryne							0,0125	
terbutryne	0,2443		0,1434		0,0621			
malathion	0,0005				0,0095			
métolachlore	0,3495							
éthyl-parathion							0,0131	0,0022
cyanazine	0,2336							
αHCH					0,0289		0,0145	
α endosulfan			0,1323		1,1471			
β endosulfan			0,0113	0,0022	0,3816			
DDT					0,2793			0,0036

Tableau 8: valeurs des concentrations en pesticides dans l'air à Coulommiers

Nous constatons que la contamination de l'air est plus importante que celle des filtres (Tableau 8). En effet, 20 molécules ont été détectées dans la phase gazeuse, et seulement 9 dans la phase particulaire

De plus, ce n'est pas forcement les mêmes molécules qui sont détectées dans les deux phases. Les molécules présentes uniquement dans l'air sont la trifluraline, le tébutam, le

chlortoluron, le DEA, la terbutryne, la malathion, le métolachlore et la cyanazine. Il n'y a que deux produits qui n'ont été détectés que dans la phase particulaire : l'isoproturon et l'atrazine. Le tébutam est normalement utilisé pendant l'hiver, ce que nous observons est donc le reliquat du traitement de l'année dernière.

D'après les propriétés physico-chimiques, nous nous attendions à observer la trifluraline sur les filtres. En effet, celle-ci possède un très fort coefficient d'adsorption. De même, la présence de l'atrazine sur un filtre est contradictoire avec les propriétés physico-chimiques. Cela a déjà été constaté par Foreman *et al.* En effet, ils ont détecté dans l'air de l'atrazine et du métolachlore dans les phases gazeuse et particulaire en milieu agricole et seulement dans la phase particulaire en milieu urbain (Foreman*, et al.*, 2000).

Dans la phase gazeuse (air), nous voyons une évolution saisonnière. En effet, nous remarquons un pic correspondant aux traitements agricoles, puis une diminution de la concentration au cours du temps pour la quasi totalité des molécules. Par contre, les composés organochlorés (α-HCH, α et β-endosulfan et DDT) montrent un comportement inverse.

La trifluraline est observée fin mars et début juin, mais pas début mai. Elle est connue pour être très facilement dégradée par les ultraviolets. Les deux pics que nous avons détectés sont donc la signature de deux traitements agricoles.

Les concentrations en malathion, méthyl-parathion, DEA et atrazine sont très faibles voire inférieures à la limite de détection. Les deux premières molécules sont des organophosphorés qui sont très rapidement dégradés et qui sont peu employés. Depuis le 30 septembre 2002 l'atrazine est retiré du marché, les seules applications ont été effectuées avec les stocks restants car ce produit sera interdit le 30 septembre 2003.

La présence de DDT sans pp'DDE nous indique qu'il y a eu une erreur d'identification.

Comme nous l'avons vu précédemment (Chap. I, A-3), une concentration de 8 $ng.m^{-3}$ dans l'air équivaut à la quantité maximale dans l'eau potable pouvant être ingérée par jour, soit 0,2 µg. A Paris, seul le produit de dégradation de l'atrazine, le DEA, atteint cette valeur. Les autres molécules sont bien en dessous de cette concentration : en effet, la concentration maximale suivante est observée à Coulommiers est celle du chlortoluron, qui est de 1,35 $ng.m^{-3}$.

Il faut souligner que ces mesures sont des concentrations moyennes par rapport au temps de prélèvement, il se peut que temporairement (juste après un traitement) certains pesticides atteignent ou dépassent 8 $ng.m^{-3}$.

2. Contamination de la pluie

La Figure 9 et la Figure 10 indiquent les concentrations observées dans les précipitations à Paris et à Coulommiers. Ces figures comprennent les analyses des eaux brutes.

A Coulommiers, les concentrations en atrazine, DEA et terbuthylazine sont plus faibles que celles des années précédentes (Blanchoud*, et al.*, 2002). En effet, sur le site de Coulommiers, la concentration en atrazine ne dépasse pas 60 $ng.l^{-1}$, alors qu'en 2000, elle a atteint prés de 300 $ng.l^{-1}$. Seule l'alachlore montre un pic similaire aux années antérieures mais nous aurions pu nous attendre à observer une augmentation. En effet, suite à l'interdiction de l'atrazine, l'alachlore devient une des molécules de remplacement.

Suite aux conditions météorologiques inhabituelles cette année, les cultures céréalières ne se sont pas développées normalement. Le retard de croissance a perturbé le planning des traitements agricoles et il est possible que les applications soient plus faibles que les années précédentes.

Les composés organochlorés montrent une concentration stable au cours de l'étude sur les deux sites, cela serait alors un « bruit de fond » qui proviendrait soit du transport à longue distance, soit d'une contamination locale due aux émissions de résidus dans les sols.

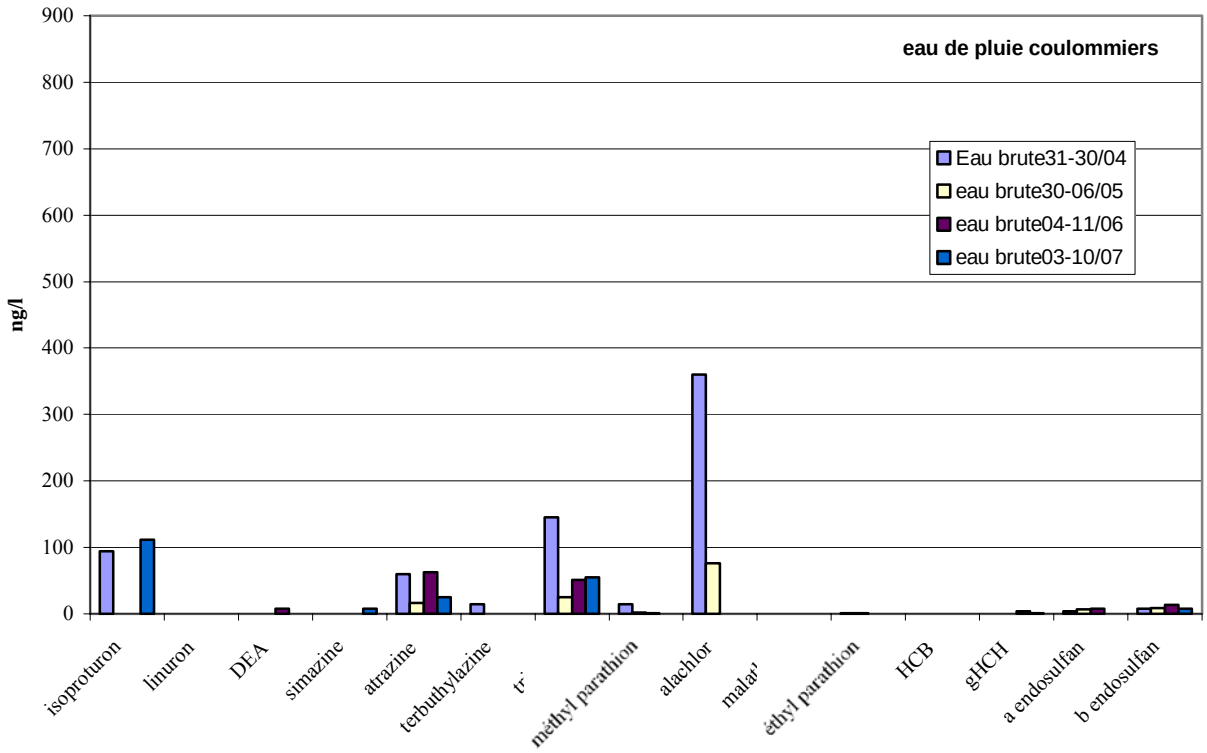


Figure 9: concentration en pesticides dans l'eau de pluie à Coulommiers

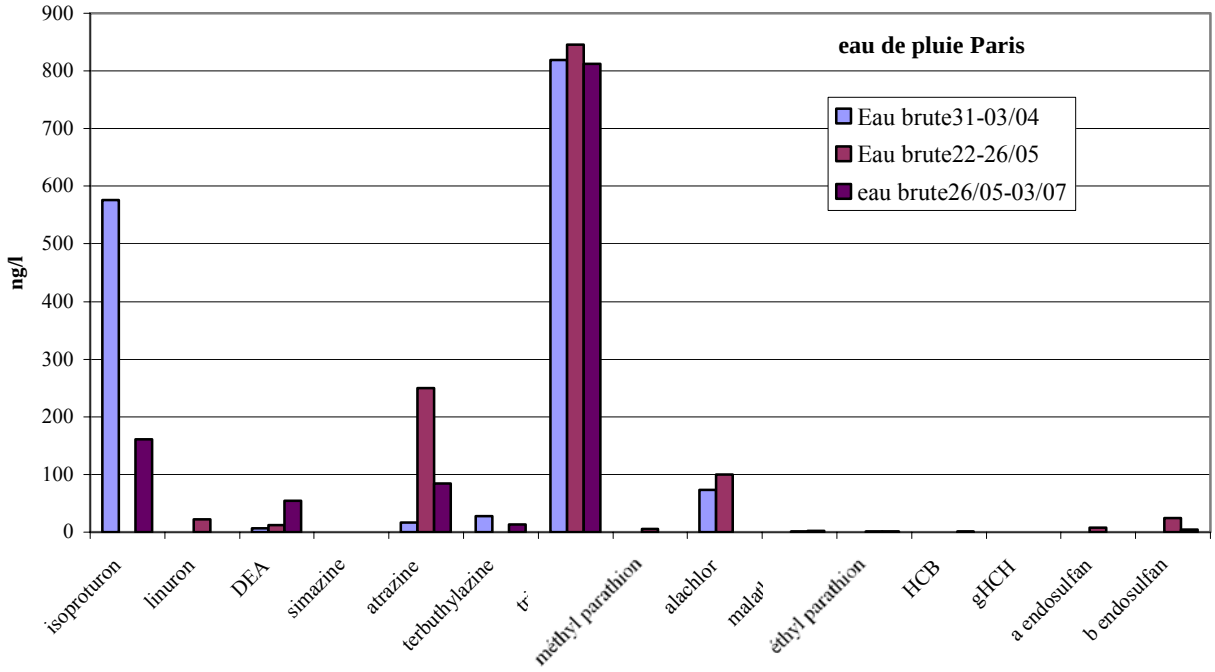


Figure 10: concentration en pesticides dans l'eau de pluie à Paris

A Paris, nous remarquons que les concentrations sont plus élevées qu'à Coulommiers. Cela s'observe en particulier pour l'atrazine, l'isoproturon et le DEA mais surtout pour le

triallate. A Coulommiers, la concentration maximale en triallate est de 145 $ng.l^{-1}$ alors qu'elle atteint 800 $ng.l^{-1}$ à Paris. Cette substance active étant très adsorbée, il est possible que la contamination de l'eau de pluie à Paris provienne des particules.

3. Bilan particulaire

Pour effectuer ce bilan, nous utilisons la teneur en particules dans les échantillons d'air (filtre) et la quantité de particules dans les prélèvements de retombées totales (MES) à Coulommiers. Nous rappelons que dans le cas de l'air, les particules proviennent de la contamination locale, et que dans les retombées totales, les particules proviennent d'altitudes différentes et donc d'origines diverses. Malgré cela nous allons calculer une hauteur d'atmosphère lessivée fictive en supposant que les teneurs en particules sont constantes sur toute la colonne d'atmosphère (Tableau 9).

	Filtre ($ng.m^{-3}$)	MES ($ng.m^{-2}$)	Hauteur d'atmosphère (m)
Du 26 au 31 mars	55,84	-	-
Du 30 avril au 6 mai	16,33	234,7	14,37
Du 4 au 11 juin	36,39	364,4	10,01

Tableau 9: Valeurs des teneurs en particules dans l'air, et dans les retombées totales à Coulommiers et de la hauteur d'atmosphère correspondante.

Ce calcul montre que la hauteur d'atmosphère fictive est relativement constante. Cette remarque nous servira lors de la modélisation car nous pourrons prendre une hauteur atmosphérique constante.

Cette hauteur fictive est faible et il est difficilement pensable que la hauteur d'atmosphère lessivée correspond seulement à une dizaine de mètres. Le résultat de ce calcul permet donc de supposer que soit la partie haute de l'atmosphère est pauvre en particules, soit le lessivage n'est pas efficace à 100%.

4. Comparaison de la contamination de l'air et de l'eau de pluie

Nous remarquons tout d'abord que le nombre de pesticides détectés dans l'air est plus important que celui dans l'eau de pluie. L'alachlore n'est observé que dans les précipitations.

Parmi les molécules présentes dans les deux types de prélèvements, le triallate a un comportement particulier. En effet, dans la pluie, la concentration est plus forte à Paris qu'à Coulommiers, or à Paris la contamination en triallate de la phase gazeuse est inférieure à la limite de détection et le filtre en contient (0,05 $ng.m^{-3}$). Les concentrations en triallate dans l'air (phase gazeuse et particulaire) n'expliquent pas celles observées dans l'eau de pluie. En effet, dans un mètre cube d'atmosphère, nous avons donc 0,05 ng de triallate. Si nous supposons que le lessivage piège toutes les particules et qu'il pleut 1 mm dans ce volume d'air, alors la concentration en triallate dans la pluie serait de 0,05 $ng.l^{-1}$. Si le lessivage s'effectue sur une hauteur de 10 m (hauteur fictive calculée), nous aurions alors une concentration de 0,5 $ng.l^{-1}$ dans l'eau de pluie. Or nous observons une concentration de 800 $ng.l^{-1}$, soit plus de mille fois supérieure.

Il faut se rappeler que les prélèvements d'air mesurent la contamination locale. A plus haute altitude, la masse d'air serait contaminée par le triallate sous forme gazeuse (phénomène de rain-in). Le triallate est une molécule ayant une pression de vapeur très forte, c'est-à-dire qui se volatilise facilement, elle peut donc être transportée sur de longues distances. La contamination en triallate de l'eau de pluie de Paris ne serait donc pas d'origine locale, mais bien due à un transport à longue distance.

5. Relations avec les propriétés physico-chimiques

Les substances actives peuvent être classées dans plusieurs catégories. Tout d'abord parmi les molécules recherchées, cinq sont interdites à la vente depuis le 30 septembre 2002. Ce sont l'atrazine, le métolachlore, la cyanazine, la terbutryne et le tébutam, elles sont donc moins présentes dans la contamination atmosphérique par rapport aux autres années.

Certains produits sont caractérisés par leur stabilité dans l'environnement. Par exemple, les organochlorés qui ne sont plus utilisés depuis quelques années, sont encore détectés à l'état de traces dans les différents compartiments de l'atmosphère à cause de leur grande stabilité. Les organophosphorés sont également mesurés à l'état de traces mais à l'inverse des organochlorés, ils ont une grande dégradabilité et sont peu employés.

Trois autres pesticides montrent aussi des caractéristiques particulières, l'alachlore est très soluble et elle est détectée uniquement dans l'eau de pluie ; la trifluraline et le triallate sont très volatiles et possèdent aussi un coefficient d'adsorption élevé. Le triallate se trouve dans tous les compartiments (air, filtre, eau de pluie), en revanche la trifluraline étant très facilement dégradée, elle n'est présente que dans l'air.

6. Conclusion

Bien qu'en faible concentration dans l'air, les pesticides sont tout de même présents lors des périodes de traitement. Les concentrations dans les précipitations sont plus faibles par rapport à celle observées les années précédentes, cela est sûrement dû aux conditions météorologiques inhabituelles cette année.

La saisonnalité n'a pas pu être vraiment mise en évidence car les données sont insuffisantes.

Dans l'air, la contamination de la phase gazeuse est plus importante que celle de la phase particulaire. De plus, il n'y a pas forcement de relation entre la contamination de l'air et celle des précipitations. Cette différence ne peut pas s'expliquer en totalité par le lessivage des aérosols car elles sont présentes en trop faible quantité.

La dispersion des produits dans l'atmosphère semble fonction des propriétés physico-chimiques suivantes : la pression de vapeur, la solubilité, la constante de Henry, le coefficient d'adsorption et aussi le temps de dégradation. Ce sont ces paramètres qui seront utilisés dans le modèle. Un autre paramètre important, la quantité employée, sera pris en compte par l'intermédiaire de la dose recommandée. Le pourcentage de culture concernée restera constant dans un premier temps.

L'étape de modélisation permettra alors de vérifier comment ces paramètres peuvent intervenir dans la contamination atmosphérique.

IV. La modélisation du transfert des pesticides

A. Présentation du modèle

Le modèle utilisé est dérivé du module de transport des nitrates (AJUSTHYD) dans le modèle SENEQUE du Piren-Seine. En effet, c'est l'adaptation de ce module au transport des pesticides, il utilise donc la base hydrologique et morphologique du modèle SENEQUE.

1. Description générale

Le modèle SENEQUE représente l'application au bassin de la Seine du modèle RIVERSTRAHLER. Il permet le calcul, au pas de temps décadaire, des variations du débit, de la qualité de l'eau et du fonctionnement écologique du réseau hydrographique, y compris ses annexes hydrauliques, en fonction des contraintes imposées par la morphologie des cours d'eau, les conditions météorologiques et climatiques, l'usage du sol du bassin versant et les rejets ponctuels d'eaux usées (Programme-Piren-Seine, 2001).
Dans le cas du module de transport de pesticides, les données dont nous disposons sont obtenues sur le petit bassin versant de l'Orgeval (~10 km²). Suite à ce changement d'échelle, mais aussi au fait que les crues sont très rapides dans les cours d'eau de petits ordres de Strahler*, il a fallu réduire le pas de temps à la journée afin de pouvoir observer les écoulements.
Ce module peut être schématisé ainsi (Figure 11) :

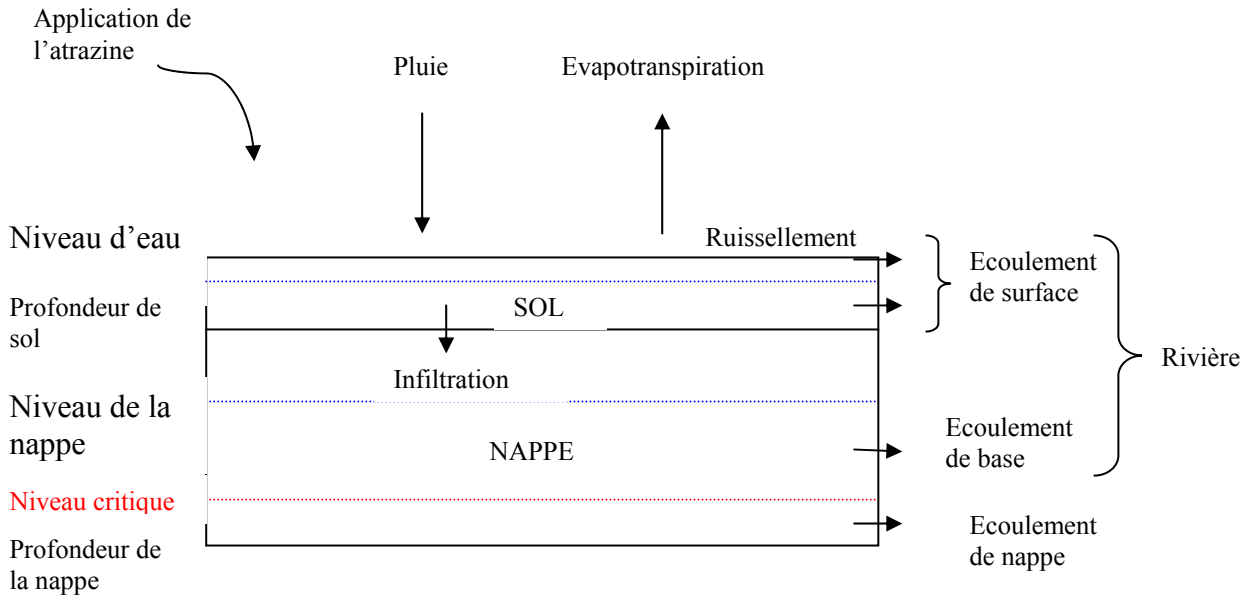


Figure 11 : schéma du module de transport de l'atrazine dans le sol et les nappes

Le sol et la nappe représentent ici des réservoirs qui permettent de stocker et de redistribuer des quantités de produits progressivement.
De la quantité de produits appliquées sur le sol, seule la partie dissoute est entraînée vers la rivière et aussi l'atmosphère.

Dans ce modèle, il existe deux compartiments: le sol et la nappe.

Dans le sol, il y a deux types d'écoulement : l'infiltration vers la nappe et l'écoulement de surface vers la rivière.
La hauteur d'eau dans le sol (SOL) est calculée en tenant compte des entrées (la pluie) et des sorties telles que l'infiltration, l'écoulement de surface et l'évapotranspiration. Si SOL est supérieure à l'épaisseur de sol, alors nous avons du ruissellement
L'infiltration est également comptée en multipliant la hauteur d'eau (SOL) par un taux d'infiltration que nous calibrons.

Dans la nappe, il existe un niveau critique de nappe qui permet de séparer un écoulement qui ne rejoint pas le cours d'eau (écoulement de nappe) et un qui participe au débit de la rivière (écoulement de base).
Ce niveau critique a été ajouté dans la structure du modèle de façon à modéliser l'assèchement du ru de Choqueuse en été. En effet, SENEQUE est conçu pour fonctionner sur un grand bassin versant où les écoulements sont permanents. Or dans le cas du bassin versant de l'Orgeval, le fossé de drainage est temporaire avec une période d'assèchement du mois de juin à octobre.

2. Calcul des concentrations

La contamination du ru en pesticides a d'abord été évaluée pour la substance pour laquelle nous possédons le plus de données : l'atrazine. Son transport dans le sol, puis dans la nappe et dans le fossé de drainage est simulé en calculant la concentration d'atrazine dissoute dans chaque compartiment. La fraction adsorbée est considérée comme statique. Le coefficient de dégradation est calibré en fonction des données de la littérature.

Pour le calcul de la concentration dissoute, le raisonnement se fait avec les quantités, celles-ci sont ramenées à un m² de bassin versant. Seules les molécules dissoutes sont susceptibles d'être transportées dans ce modèle. Le calcul de la concentration en atrazine dissoute se fait dans le sol et aussi dans la nappe.

Dans le sol, la quantité totale XT est égale à la somme de la quantité totale précédente et de la quantité appliquée.
A partir de celle-ci, le calcul de la concentration en pesticides dissous est effectué :

$$cXD = \frac{XT}{dsol * Vol * Kd + SOL}$$

Où cXD est la concentration dissoute
XT la quantité totale
Dsol la densité du sol
Vol le volume de sol considéré
Kd le coefficient d'adsorption
SOL le volume d'eau contenu dans le sol

Dans la nappe, la quantité totale est celle apportée par le sol via l'infiltration. Le calcul de la concentration en produits dissous et la dégradation se font de la même manière que pour le sol mais avec les paramètres correspondant à la nappe.

Les concentrations sont alors calculées dans les deux compartiments, le transport de l'atrazine se fait en multipliant les concentrations dissoutes par les différents écoulements correspondants.
Une fois que le transfert de l'atrazine dissous est réalisé, un nouvel équilibre dissous/adsorbé est recalculé dans chaque compartiment .

Toute cette partie a été calée avec l'atrazine sur le bassin de Goins (correspondant au site de prélèvement de Boissy le Châtel) et pour l'année 1999. Les premiers essais montrent que le pic de concentration en atrazine dans le fossé est très bien simulé. Cependant la diminution de la concentration est plus lente que ce que nous observons dans le fossé, cela pourrait être expliqué par le processus de volatilisation. C'est pourquoi il a été décidé d'ajouter le compartiment atmosphérique au modèle.

B. La partie atmosphérique

La partie atmosphérique qui a été ajoutée au module, comprend une formule de volatilisation, de lessivage et de dégradation dans l'atmosphère.

Pour la volatilisation, la formule utilisée découle de l'équilibre entre les phases gazeuse et liquide, défini ainsi :

$$\frac{C_{liq}}{C_{gaz}} = \frac{R*T}{Kh}$$

où C_{liq} est la concentration dans la phase liquide
C_{gaz} la concentration dans la phase gazeuse
Kh est la constante de Henry (= Pression de vapeur/ Solubilité)
R la constante des gaz parfaits
T la température

Le processus de lessivage est alors habituellement décrit par la formule suivante (Garmouma, 1996) :

$$C_p = C_{ag} * W_g + C_{ap} * W_p$$

où C_p est la concentration dans la pluie
C_{ag} la concentration dans la phase gazeuse de l'air
C_{ap} la concentration dans la phase particulaire de l'air
W_g le coefficient de lessivage expérimentale de la phase gazeuse
W_p le coefficient de lessivage expérimentale de la phase particulaire

En effet, l'air contient une phase gazeuse et une phase particulaire qui sont toutes les deux susceptibles d'être lessivées. Afin de simplifier l'équation, le terme concernant les particules est la plupart du temps négligé. La formule devient alors : $W_g = \frac{C_p}{C_{ag}}$

Souvent peu de données existent concernant le coefficient de lessivage expérimental de la phase gazeuse, il est donc remplacé par un coefficient de lessivage théorique α.

$$\alpha = \frac{R*T}{Kh}$$

Cette formule est utilisée par beaucoup de modèles tels que LEACHM (Hutson, 2003), PEM (Scholtz*, et al.*, 2002) et celui de Van Pul (Van Pul*, et al.*, 1998).

La volatilisation s'effectue à partir des molécules dissoutes du compartiment sol. Seules les molécules contenues dans les premiers cm de sol sont concernées par ce processus. Pour le modéliser, nous avons décidé de définir un coefficient de restriction. La progression verticale des substances actives dans le sol étant expliquées par le taux d'infiltration, c'est donc le facteur « 1- taux d'infiltration » qui simule les molécules disponibles.

La formule de volatilisation est exprimée de la manière suivante :

$$\text{volatilisation} = \text{cXDsol}*(1\text{- taux d'infiltration})*\frac{\text{Kh}}{\text{R*T}}*\text{hautatm}$$

Où cXDsol est la concentration en pesticides dissous dans le sol
Hautatm la hauteur de l'atmosphère considérée

Une fois dans l'atmosphère, les molécules sont dégradées et peuvent être lessivées par la pluie.

Nous avons choisi, en première approche, de définir le lessivage sous sa forme simplifiée c'est-à-dire en ne tenant pas compte de la phase particulaire de l'air. Le lessivage est donc modélisé par la formule inverse de la volatilisation :

$$\text{lessivage} = \frac{\text{XA}}{\text{Hautatm}} * \frac{\text{R * T}}{\text{Kh}} * \text{pluie}$$

Où XA est la quantité de molécules dans l'atmosphère par m² de bassin versant
Pluie est le volume de pluie

Il n'existe pas de données bibliographiques sur la dégradation des pesticides dans l'atmosphère. Elle est donc estimée par une constante de dégradation (Kdégrad). Cette constante est calculée dans le cas de l'atrazine de la manière suivante:

Le calcul a été effectué à l'aide des concentrations en atrazine et en DEA (produit de dégradation de l'atrazine) dans l'eau de pluie.

Pour faire cela, nous supposons donc que ces deux molécules se comportent de la même façon lors du lessivage et que leurs proportions dans la pluie sont similaires à ceux dans la phase gazeuse.

La formule de dégradation utilisée est :

$$C = C_o * e^{-\frac{\ln 2}{\tau}\Delta t}$$

où C est la concentration mesurée, c'est-à-dire $C = C_o - F$
C_o la concentration initiale
τ le temps de demi-vie
Δt le temps entre t et t_o
F la concentration en molécules filles

Le temps de demie-vie est donc :

$$\tau = \ln\left(1 - \frac{F}{C}\right) * \Delta t$$

Dans le cas de l'atrazine, le rapport des concentrations DEA sur atrazine est appelé DAR.

Le temps de demie-vie devient donc :

$$\tau = \ln(1 - \text{DAR}) * \Delta\text{t}$$

Ce temps est calculé avec les analyses de pluie hebdomadaires de l'année 1999, et est égale à 2,3 jours.

La constante de dégradation (Kdégradation) est alors :

$$\text{Kdégradation } (\text{j}^{-1}) = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2{,}3}$$

Dans le modèle, la quantité de molécules dégradées est simulée par :

$$\text{dégradation} = \text{Kdégrad} * \text{XA}$$

La quantité de produits par m² de bassin versant est déterminée ainsi :

$$\text{XA(t)} = \text{XA(t - 1)} + \text{volatilisation - lessivage - dégradation}$$

La quantité totale de molécules dans le sol doit maintenant tenir compte d'une nouvelle sortie (la volatilisation) et d'une nouvelle entrée (le lessivage).

C. Résultats

Comme pour la partie dans le sol, la partie atmosphérique du modèle a tout d'abord été calée avec l'atrazine car c'est la molécule où nous avons le plus de données. Ensuite le modèle a été testé avec deux autres molécules : le triallate et le méthyl-parathion.
Dans ce modèle, nous considérons une hauteur atmosphérique de 200 m. En effet, la hauteur calculée précédemment à partir du bilan particulaire semble sous-estimée. Nous supposons que cette couche est homogène, qu'elle est représentative de l'atmosphère au dessus du bassin versant et qu'elle n'est pas contaminée par les couches voisines (le vent, et le transport lointain ne sont pas pris en compte).
L'application de pesticides sur le sol s'effectue en une seule fois le 100éme jour de l'année, et nous considérons que seul 20 % du bassin versant est concerné par cet épandage.
De plus, la température de l'air est constante dans le modèle et est de 20°C. Nous ne tiendrons pas compte, pour l'instant, de l'évolution de la température au cours de l'année et donc de la saisonnalité, mais elle sera envisagée ultérieurement.
L'annexe 3 regroupe les données qui sont nécessaires au fonctionnement du modèle.
La ligne rouge sur les graphes correspond à la limite de détection de la méthode (~0,005 $ng.m^{-3}$).

1. L'atrazine

Dans le cas de l'atrazine, le modèle a été calé précédemment avec des données datant de 1999 et avec une quantité appliquée au sol de 1500g/ha, c'est donc avec cette valeur que nous avons ajusté la partie atmosphérique. Cette valeur correspond à la dose employée en 1999.

Dès le lendemain de l'application, la concentration en atrazine dans l'atmosphère montre un pic de 0,3 $ng.m^{-3}$ puis la dégradation se fait de manière exponentielle.

Dés que le lessivage entre en action, la pluie fait chuter la concentration dans l'atmosphère de manière relativement importante surtout quand la concentration dans l'air est grande. La volatilisation compense rapidement le phénomène. La Figure 12 indique l'évolution de la concentration dans l'air et la pluie au cours du temps, de même que de l'effet de la pluie sur la première.

Nous pouvons remarquer qu'il y a une forte sous estimation des concentrations dans la pluie. En effet, en 1999, la concentration maximale en atrazine, observée à Coulommiers, était de l'ordre de 300 $ng.l^{-1}$, c'est-à-dire 30 fois plus que dans la simulation. Cela pourrait s'expliquer par une concentration plus élevée en atrazine dans la masse nuageuse et dans une moindre mesure à sa présence dans la phase particulaire de l'air. Lors du lessivage, les particules étant également entraînées par la pluie, l'atrazine adsorbé participe alors à la concentration observée dans les pluies.

En revanche, la simulation de la contamination atmosphérique semble cohérente, même si nous n'avons pas détecté l'atrazine dans l'air cette année à cause des conditions météorologiques inhabituelles et de son interdiction prochaine.

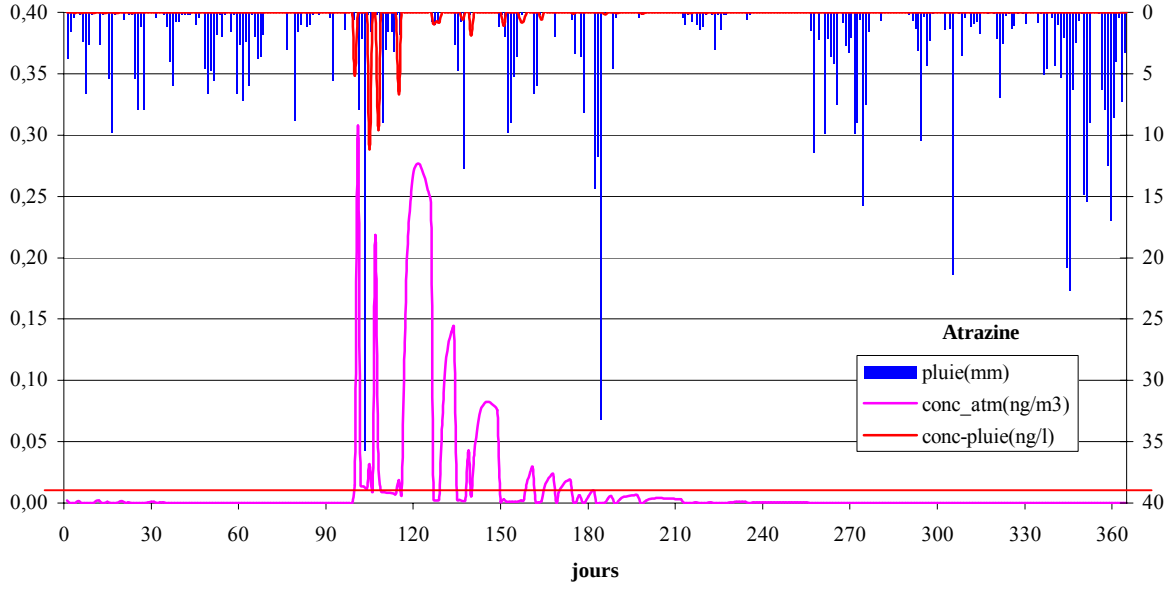


Figure 12: concentration en atrazine dans l'atmosphère et dans la pluie

Nous observons que même si la température est constante dans le modèle, la connaissance de la date de traitement permet une simulation correcte de la présence de l'atrazine dans l'atmosphère et dans la pluie au cours de l'année.
Le modèle est alors testé avec deux autres molécules qui ont des caractéristiques physico-chimiques différentes.
La prise en compte de cette partie atmosphérique a un effet négligeable sur la concentration de l'eau du fossé de drainage. La différence est au maximum de 0,1%.

2. Le triallate

Le triallate possède des propriétés physico-chimiques très différentes de celles de l'atrazine. En effet, le triallate possède une pression de vapeur beaucoup plus forte que l'atrazine, par contre la solubilité est plus faible. La volatilisation sera donc plus forte pour le triallate. Le coefficient d'adsorption *Koc* est également plus fort, cet herbicide sera adsorbé plus facilement dans le sol et donc sera moins disponible pour la volatilisation.

La quantité appliquée au sol est pour ce produit, de 1440 $g.ha^{-1}$.

Avec une constante de Henry plus forte, la concentration dans l'atmosphère est très importante (80 $ng.m^{-3}$) et peu influencée par le phénomène de lessivage contrairement à l'atrazine, donc par rapport à l'atrazine, nous trouverons du triallate toute l'année dans l'atmosphère.

En revanche si nous comparons les concentrations réelles et modélisées dans l'atmosphère et dans les précipitations, nous remarquons que les concentrations dans la pluie sont sous-estimées, et celles dans l'air sont surestimées. Les analyses ont montré que cet herbicide est présent sur les aérosols (coefficient d'adsorption *Koc* élevé) mais qu'il ne semblent avoir qu'un rôle partiel dans la contamination des précipitations. En fait, c'est la forte volatilité du triallate qui est la cause de ces fortes valeurs.

Pour les molécules ayant des propriétés physico-chimiques extrêmes, le modèle actuel montre ses limites : notamment la prise en compte d'autres processus tels que le rôle des particules ou du rain-in.

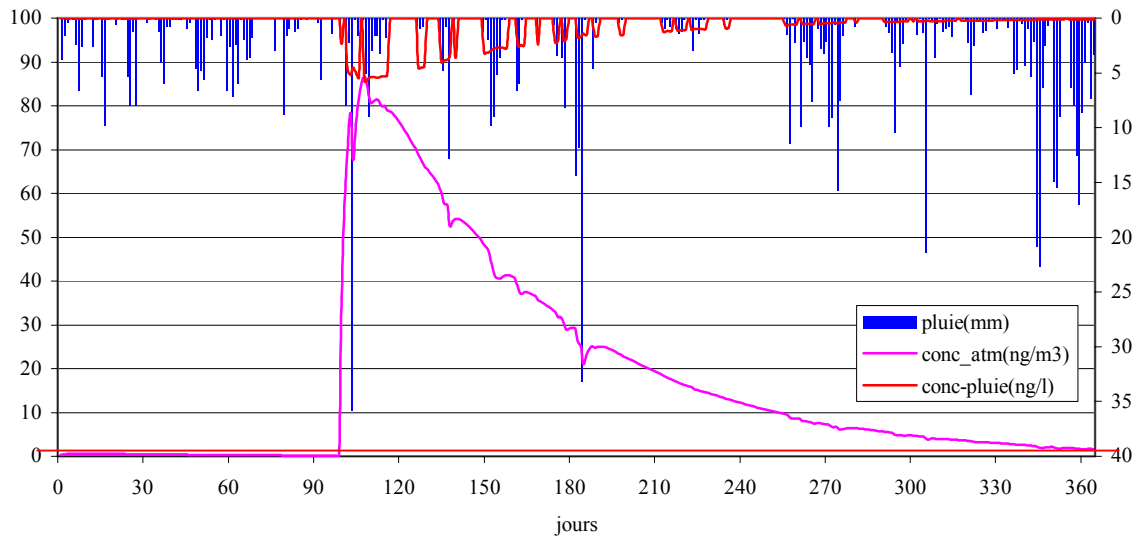


Figure 13 : concentration en triallate dans l'atmosphère et dans la pluie

3. Le méthyl-parathion

Le méthyl-parathion est un insecticide qui possède des caractéristiques physico-chimiques qui sont intermédiaires à celles de l'atrazine et le triallate : sa quantité appliquée au sol est de 300 g/ha, soit 4 fois moins par rapport aux autres molécules.

Le lessivage est fortement marqué comme pour l'atrazine (Figure 14). Le pic de concentration dans l'air est similaire à celui mesuré cette année.

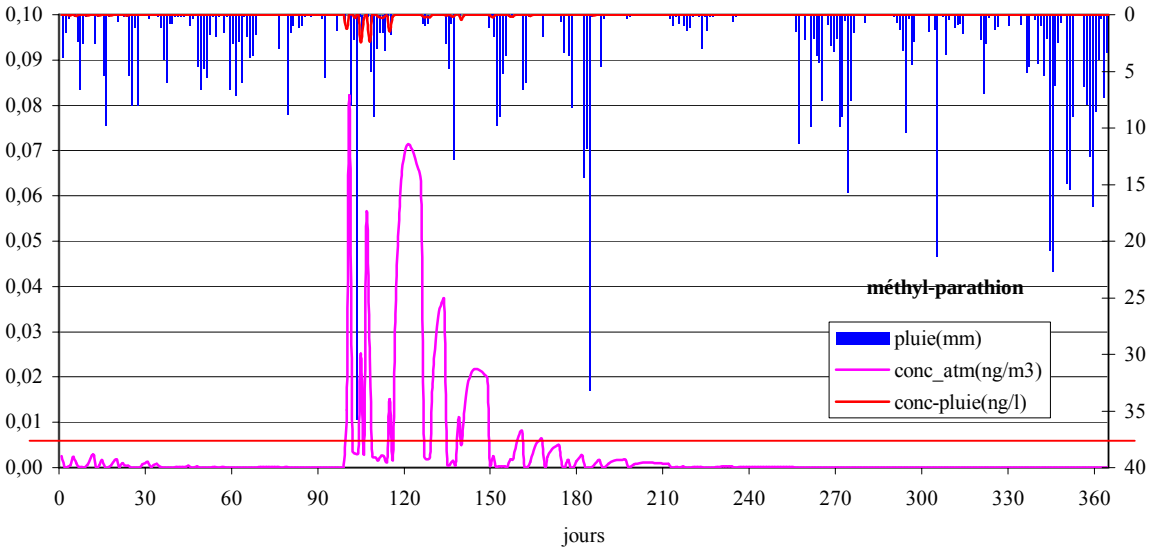


Figure 14 : concentration en méthyl-parathion dans l'atmosphère et dans la pluie

La concentration dans les précipitations est. La présence dans les eaux de pluie est limitée dans le temps. Ceci est dû à la faible dose employée. Cependant le méthyl-parathion est un organophosphoré dont la durée de vie est faible. Or par manque de données, la constante de dégradation retenue est celle de l'atrazine.

4. Conclusion

Cette modélisation a montré que la période de présence des pesticides semble être bien simulée malgré la non prise en compte des conditions météorologiques, notamment la température, le vent ...

Le lessivage semble être un processus important pour le transfert des pesticides de l'atmosphère vers le sol. De plus, la présence des particules semble être non négligeable pour certaines molécules, celles qui ont un *Koc* fort car ces particules peuvent jouer pour le transfert atmosphérique des molécules. La prise en compte de la phase particulaire dans le calcul du lessivage est donc nécessaire. Par ailleurs, le modèle montre une sous-estimation des concentrations dans les retombées atmosphériques quelle que soit la molécule concernée. Cette différence ne peut pas s'expliquer uniquement par la prise en compte des particules. Le lessivage n'est donc pas le seul processus intervenant dans la contamination des précipitations. En effet, l'hypothèse selon laquelle certains produits seraient concentrés dans les masses nuageuses (rain-in) semble confirmée. La contamination des retombées atmosphériques serait alors la résultante de ce rain-in et du lessivage de l'atmosphère tel que nous l'avons précédemment calculé (rain-out). Il sera donc important d'essayer d'intégrer ultérieurement le rain-in dans la modélisation.

La saisonnalité n'est pas prise en compte, mais elle le sera bientôt car nous pensons que la température joue sur la volatilisation et le lessivage.

Il est prévu de faire des simulations en considérant une molécule fictive. Dans ces essais, nous allons faire varier un paramètre un à un parmi les suivants : la pression de vapeur, la solubilité, la constante de dégradation et la quantité appliquée ; afin de pouvoir déterminer l'impact de ces paramètres sur l'évolution des concentrations dans le temps.

Du point de vue hydrologie, la prise en compte de ces processus atmosphériques ne modifie pas de manière significative la concentration dans le ru. Au maximum, la variation est de l'ordre de 0,1 %.

Conclusion

Les prélèvements d'air et de retombées atmosphériques ont permis de vérifier la présence de pesticides dans l'atmosphère au cours des traitements agricoles.

Nous remarquons que le niveau de contamination dans les eaux de pluie est plus faible que les années précédentes. Nous pensons que cela est dû aux conditions météorologiques inhabituelles.

Nous observons que dans l'air, la phase gazeuse contient plus de pesticides que la phase particulaire. Il n'y a pas forcement de relation entre la contamination de l'air et celle des précipitations. En effet, le lessivage ne semble pas être le seul processus intervenant dans la contamination des eaux de pluie.

La répartition des substances actives dans l'atmosphère semble être régie par quelques propriétés physico-chimiques telles que la pression de vapeur, la solubilité, la constante de Henry, le coefficient d'adsorption et la constante de dégradation. Ces paramètres sont utilisés dans la modélisation du transfert d'une molécule dans l'atmosphère au cours du temps.

Notre modèle simule correctement la période de présence des pesticides malgré la non-prise en compte des conditions météorologiques.

La volatilisation des produits est bien modélisée, en revanche, le modèle sous-estime les concentrations dans les précipitations. La phase particulaire de l'air semble avoir un rôle secondaire dans la contamination des retombées atmosphériques. Le processus majeur qui expliquerait les résultats est le rain-in, c'est-à-dire la concentration des pesticides dans la masse nuageuse supérieure. Ceci pourrait être intégré dans le modèle par la mise en place d'une seconde masse d'air, au dessus de la première et plus concentrée en pesticides.

D'un point de vue hydrologique, ces processus atmosphériques ne modifient pas de manière significative les concentrations simulées au ru.

Perspectives

A court terme, l'objectif est d'améliorer le modèle en tenant compte des remarques qui ont été répertoriées.
Notamment, il s'agira d'intégrer les variations de températures dans le compartiment atmosphérique de façon à améliorer la modélisation de la volatilisation (prise en compte de la saisonnalité). Nous avons pu également mettre en évidence qu'il fallait intégrer d'autres processus tels que l'adsorption sur les particules aérosols et le rain-in. Ce rain-in pourra être ajouté en considérant une seconde masse d'air en altitude qui représentera la masse nuageuse.
Les simulations devront alors être effectuées de deux façons :
La première sera de faire varier les hauteurs atmosphériques considérées pour voir l'impact sur les concentrations en pesticides dans les différents compartiments.
La seconde sera de faire varier les paramètres physico-chimiques afin de définir des comportements types et de classer les pesticides selon le risque sanitaire.
A moyen terme, l'objectif est d'appliquer le modèle à un bassin versant plus grand afin de pouvoir l'intégrer à SENEQUE. Pour cela, il faudra spatialiser les données et intégrer les données réelles des traitements phytosanitaires.

Glossaire

Hypotrophie : Retard de croissance (www.biam2.org/dico.html)

Induction : Ce terme désigne le déclenchement retardé d'un phénomène (www.vulgaris-medical.com)

Persistance : C'est la propriété qu'ont les composés de pouvoir rester dans l'environnement, sans être altérés par des processus physiques, chimiques ou biologiques (Bliefert*, et al.*, 2001).

Pesticides : Ensemble de substances chimiques (naturelles ou synthétiques) utilisées vis-à-vis de diverses espèces animales ou végétales considérés comme indésirables ou nuisibles. Ce mot vient de l'anglais « pest » qui signifie fléau, insecte nuisible (Sauvegrain, 1981).

Polyneuropathies : Multiples affections du systèmes nerveux (central ou périphérique) www.biam2.org/dico.html)

POP : Polluant Organique Persistant, ce sont des substances faiblement dégradées dans l'environnement, qui s'accumulent dans les tissus graisseux (bioaccumulation) par la chaîne alimentaire et qui causeraient des effets nuisibles sur la santé humaine et l'environnement (www.chem.unep.ch/pops).

Strahler : Cette ordination sert à hiérarchiser le réseau de drainage. Tous les segments amont sont d'ordre 1 et un segment est codé de l'ordre immédiatement supérieur lorsque les deux segments amont dont il est issu sont du même ordre. La connexion de deux segments d'ordre 1 donne un segment d'ordre 2. La connexion de deux segments d'ordre différent donne un segment d'ordre égal à celui de plus grand ordre (Piren-Seine, 1994).

Substance active : Elle constitue la partie à action proprement antiparasitaire du produit distribué pour l'emploi (« spécialité commerciale ») dans lequel elle est mélangée à des diluants et adjuvants (Sauvegrain, 1981).

Bibliographie

- AGRITOX. Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques (juillet 02), INRA, www.inra.fr/agritox/index.html.

- Bedos C. and Calvet R. (2002a).- Transfert dans l'atmosphere - Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement, 137-146, L. c. d. c. Crin, Paris: Ecrin.

- Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barriuso E. and Gabrielle B. (2002b).- Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilisation from soils and plants: overview - *Agronomie*, **22**, 21-33.

- Blanchoud H., Garban B., Ollivon D. and Chevreuil M. (2002).- Herbicides and nitrogen in precipitation: progression from west to east and contribution to the Marne river (France) - *Chemosphere*, **47** (9), 1025-1031.

- Bliefert C. and Perraud R. (2001). - Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets - Paris: De Boeck Université.

- Bucheli T. D., Müller S. R., Heberle S. and Schwarzenbach R. P. (1998).- Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff, and Artificial Stormwater Infiltration - *Environ. Sci. Technol.*, **32** (22), 3457-3464.

- Cellier P. (1999).-Processus de transfert atmosphérique de polluant dans les agrosystèmes - *Houille Blanche*, 5, 15-20

- Charizopoulos E. and Papadopoulou-Mourkidou E. (1999).- Occurrence of Pesticides in Rain of the Axios River Basin, Greece - *Environ. Sci. Technol.*, **33** (14), 2363-2368.

- Chevreuil M., Chesterikoff A., Létolle R. and Granier L. (1989).- Atmospheric pollution and fallout by PCBs and organochlorine pesticides (Ile-de-France) - *Water, Air, and Soil Pollution*, **13**, 73-83.

- Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.-J. and Chesterikoff A. (1996).- Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area - *The Science of The Total Environment*, **182** (1-3), 25-37.

- Cluzeau S., Paternelle M.-C. and Vandenbogaerde N. (1999). - Index Phytosanitaire ACTA 1999 - 39, Paris: Association de Coordination Technique Agricole.

- Compendium Method TO-4A : Determination of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air Using High Volume Polyurethane Foam (PUF Sampling Followed by Gas Chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MD) (1999). - - 2nd Ed, Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency.

- Coupe R. H., Manning M. A., Foreman W. T., Goolsby D. A. and Majewski M. S. (2000).- Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995 - *The Science of The Total Environment*, **248** (2-3), 227-240.

- Couteux A. and Lejeune V. (2003). - Index Phytosanitaire ACTA 2003 - 39, Paris: Association de Coordination Technique Agricole.

- De Rossi C., Bierl R. and Riefstahl J. (2003).- Organic pollutants in precipitation: monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany) - *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **28** (8), 307-314.

- Décret n°2001-1220 du 20 decembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles (2001).- - *Journal officiel de la République Française*, 20381-20399.

- Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (1998).- - *Journal officiel des communautés européennes*, **330** (L), 32-54.

- Dubus I. G. and Hollis J. M. (1998) -Long distance aerial transport and atmospheric deposition of pesticides in the UK - Bedfordshire: Cranfield University, Soil Survey and Land Research Centre.

- Dubus I. G., Hollis J. M. and Brown C. D. (2000).- Pesticides in rainfall in Europe - *Environmental Pollution*, **110** (2), 331-344.

- EPA. Valeurs limites dans l'eau de boisson, http://www.epa.gov/safewater/consumer/mcl.pdf.

- EUR-Lex. La législation européenne, Communauté européenne,

- Foreman W. T., Majewski M. S., Goolsby D. A., Wiebe F. W. and Coupe R. H. (2000).- Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part II -- air - *The Science of The Total Environment*, **248** (2-3), 213-226.

- Garmouma M. (1996).- Transfert d'herbicides (triazines et phénylurées) et de produits de dégradation dans le bassin versant de la Marne - Thèse, Paris: Université Pierre et Marie Curie, 217 p.

- Glotfelty D. E., Leech M. M., Jersey J. and Taylor A. W. (1989).- Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene - *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 546-551.

- Grynkiewicz M., Polkowska Z., Gorecki T. and Namiesnik J. (2001).- Pesticides in precipitation in the Gdansk region (Poland) - *Chemosphere*, **43** (3), 303-312.

- Guiraud S. (2001) -Malformations du sexe des bébés : une étude accuse les pesticides -Midi Libre, 30 nov,

- Guivarc'h - Blanchoud H. (2001).- Apports et transfert de pesticides en milieux agricole et urbain dans le bassin versant de la Marne : vers une évaluation globale - Thèse: Sciences et techniques de l'environnement, Paris: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 87 p.

- Halsall C. J., Bailey R., Stern G. A., Barrie L. A., Fellin P., Muir D. C. G., Rosenberg B., Rovinsky F. Y., Kononov E. Y. and Pastukhov B. (1998).- Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere - *Environmental Pollution*, **102** (1), 51-62.

- Huskes R. and Levsen K. (1997).- Pesticides in Rain - *Chemosphere*, **35** (12), 3013-3024.

- Hutson J. L. (2003). - Model description and user's guide - Adelaide: The Flinders University of South Australia.

- Klein M., Hosang J., Schafer H., Erzgraber B. and Resseler H. (2000).- Comparing and evaluating pesticide leaching models: Results of simulations with PELMO - *Agricultural Water Management*, **44** (1-3), 263-281.

- Kreuger J. and Anders S. (1999).- Atmospheric deposition of pesticides in rainfall in Sweden - Thèse : Pesticides in the Environment, T. A. 162, Uppsala: Swedish University of Agricultural Sciences.

- Lig'air (2001) -Les pesticides en milieu atmosphériques : Etude en région centre -.

- Lode O., Eklo O. M., Holen B., Svensen A. and Johnsen a. M. (1995).- Pesticides in precipitation in Norway - *The Science of The Total Environment*, **160-161**, 421-431.

- Majewski M., Desjardins R., Rochette P., Pattey E., Selber J. and Glotfelty D. (1993).- Field comparison of an eddy accumulation and an aerodynamic-gradient system for mesuring pesticide volatilisation fluxes - *Environ. Sci. Techno.*, **27** (1), 121-128.

- Majewski M. S., Foreman W. T. and Goolsby D. A. (2000).- Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part I -- rain - *The Science of The Total Environment*, **248** (2-3), 201-212.

- Majewski M. S., Glotfelty D. E., Tha Paw U K. and Selber J. N. (1990).- A field comparison of several methods for measuring pesticide evaporation rates from soil - *Environ. Sci. Techno.*, **20** (10), 1490-1497.

- Millet M., Wortham H., Sanusi A. and Mirabel P. (1997).- Atmospheric contamination by pesticides: Determination in the liquid, gazeous and particulate phases - *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **4** (3), 172-180.

- Minero C., Pelizzetti E., Malato S. and Blanco J. (1996).- Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine - *Solar Energy*, **56** (5), 411-419.

- Munoz J.-F. (1992).- Méthodologie d'étudedes produits phytosanitaires. Etude d'un bassin versant viticole: l'Ardière (Beaujolais). Mise au point analytiques de pesticides - Thèse, Lyon: Cémagref, Université Claude Bernard.

- OMS. Directives de qualité pour l'eau de boisson, http://www.who.int/water_sanitation_health/DQEB/tableauxval/tabl2c.htm.

- Piren-Seine (1994) -G.D.R. Analyse et Modélisation des Systèmes Fluviaux Anthropisés : Thème "Bassins Versants ruraux" - Paris.

- Programme-Piren-Seine (2001) -Rapport d'activité 2000 - Paris.

- Recensement agricole 2000, Agreste Seine et Marne, www.agreste.agriculture.gouv.fr.

- Rudel H. (1997).- Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces - *Chemosphere*, **35** (1-2), 143-152.

- Sanusi A., Millet M., Mirabel P. and Wortham H. (2000).- Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport - *The Science of The Total Environment*, **263** (1-3), 263-277.

- Sauvegrain P. (1981). - Les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales : les pesticides organochlorés et autres (tome 2) - Paris: AFEE (Association francaise pour l'étude des eaux).

- Scholtz M. T., Voldner E., McMillan A. C. and Van Heyst B. J. (2002).- A pesticide emission model (PEM) Part I: model development - *Atmospheric Environment*, **36** (32), 5005-5013.

- Thomas K. V., Hurst M. R., Matthiessen P., Sheahan D. and Williams R. J. (2001).- Toxicity charactérisation of organic contaminants in stormwaters from an agricultural headwater stream in south east England - *Wat. Res.*, **35** (10), 2411-2416.

- Tomlin C. (1997). - The Pesticide Manual - 11, Surrey: The British Crop Protection Council.

- Tron I., Piquet O. and Cohuet S. (2001). - Effets chroniques des pesticides sur la santé : Etat actuel des connaissances - Rennes: ORS Bretagne.

- Van Dijk H. F. G. and Guicherit R. (1999).- Atmospheric dispersion of current-use pesticides: a review of the evidence from monitoring studies - *Water, Air, and Soil Pollution*, **115**, 21-70.

- Van Pul W. A. J., de Leeuw F. A. A. M., van Jaarsveld J. A., van der Gaag M. A. and Sliggers C. J. (1998).- The potential for long-range transboundary atmospheric transport - *Chemosphere*, **37** (1), 113-141.

- Watanabe T. (2000).- Prediction of pesticide concentrations in the atmosphere using an atmospheric diffusion model (linear source plume model) - *Chemosphere*, **40** (1), 79-90.

- Whang J. M., Schomburg C. J., Glotfelty D. E. and Taylor A. W. (1993).- Volatilization of fonofos, chlorpyrifos, and atrazine from conventional and no-till surface soils in the field - *J. Environ. Qual.*, **22**, 173-180.

- Woodrow J. and Sieber J. (1997).- Correlation Techniques for Estimating Pesticide Concentrations - *Environ. Sci. Techno.*, **31** (2), 523-529.

ANNEXE 1

Traitement des échantillons

A. Extraction liquide des échantillons

1) L'eau de pluie

Deux extractions sont réalisées, la première avec de l'eau brute et la seconde avec de l'eau filtrée.

Pour effectuer l'extraction, l'eau doit avoir un pH aux alentours de 7. Nous mettons alors 1L d'eau de pluie dans une ampoule à décanter, auquel nous rajoutons 100ml de dichlorométhane, ce mélange est laissé 45 mn sur un agitateur mécanique. Après séparation des deux phases (5 à 10 mn), nous récupérons le solvant. L'eau subit encore deux extractions (ajout de solvants) et le solvant contenant les pesticides, est conservé dans un erlenmeyer (Guivarc'h - Blanchoud, 2001).

Celui-ci est alors placé dans un évaporateur rotatif avec du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4), jusqu'à obtenir un volume final de 5 à 10 ml de solvant. Le Na_2SO_4 préalablement calciné au four à 400°C permet d'absorber les traces d'eau restées dans le solvant.

Le solvant est alors transvasé dans un tube conique sans le Na_2SO_4, et l'erlenmeyer est rincé trois fois avec de l'hexane. Le solvant est de nouveau concentré dans le tube via l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume final de 0,5 ml.

2) Les filtres

Deux types de filtres sont extraits : ceux des prélèvements d'air et ceux de la filtration de l'eau de pluie. Ces deux types de filtres sont traités de la même manière.

Deux méthodes ont été utilisées pour extraire les filtres. Les filtres de deux premières séries de prélèvement ont été extraits au ballon à reflux par 100 ml de dichlorométhane pendant 24h. Le dichlorométhane est évaporé jusqu'à un volume final de 1 ml puis transvasé dans un tube conique. Le ballon est rincé 4 fois à l'hexane.

Les filtres suivants sont extraits par les ultrasons. En effet, ils sont recouverts de dichlorométhane et passent aux ultrasons pendant 15 mn. Le solvant est récupéré et l'opération est recommencée une fois avec du dichlorométhane et une autre fois avec de l'hexane. Cette méthode d'extraction est beaucoup plus rapide que la première et c'est celle utilisée pour extraire les micropolluants dans des échantillons de sol.

Dans les deux cas, les micropolluants se trouvent dans un mélange d'hexane et de dichlorométhane qui est concentré à l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume de 0.5 ml d'hexane. Cette dernière étape sert aussi à éliminer le dichlorométhane (celui-ci s'évapore en premier) car il abîme la colonne de séparation des molécules de la chromatographie en phase gazeuse.

3) Les cartouches de résines et de PUF :

Avant la première utilisation, la résine XAD-2 est séchée à l'étuve à 30-40°C, puis elle est lavée au soxhlet une fois avec de l'acétonitrile pendant 4 jours et une seconde fois avec un mélange d'hexane/éther diéthylique (90/10). Ensuite elle est passée aux ultrasons dans un mélange acétone/hexane (50/50) pendant 2h puis dans de l'acétone pendant 2h (les solvants recouvraient la résine d'environ 1 cm).

La cartouche en PUF est nettoyée par deux extractions au soxhlet, la première avec de l'acétone et la seconde avec un mélange hexane/éther (90/10).

Les pesticides sont extraits au soxhlet pendant 5 jours dans 300 ml pour la résine et 700 mL pour la cartouche en PUF, d'hexane/éther diéthylique (90/10). Une fois les cartouches de résine extraites, nous considérons qu'elle a été en même temps lavée et donc elle peut être réutilisée après séchage. Dans le cas des cartouches en PUF, une étape de lavage est effectuée après extraction (Compendium Method TO-4A, 1999).
Les deux extraits sont ensuite concentrés dans leurs ballons puis transvasés dans des tubes coniques et les ballons sont alors rincés. Les extraits dans les tubes sont alors re-concentrés jusqu'à l'obtention d'un volume final de 0.5 ml au maximum.

B. Analyse des échantillons

Les extraits sont évaporés jusqu'à un volume de 0,5 mL d'hexane. Ils sont ensuite analysés avec une chromatographie à phase gazeuse à détecteur thermoïonique (NPD). C'est un détecteur spécifique, il mesure les composés azotés, phosphorés et carbonés.

Voici les caractéristiques de l'appareillage :

- l'injecteur est monté en splitless et à une température de 200°C : tout l'échantillon entre vaporisé dans la colonne capillaire.
- La colonne, longue de 60 m avec un diamètre interne de 0,32 mm et un film de 0,25 µm contenant la phase SPB-5, est installée dans le four qui est à une température de 60°C.
- Le détecteur est balayé en permanence avec de l'hélium, et est à une température de 250°C.
- La flamme est produite avec un mélange d'air (350 L/mn^{-1}) et d'hydrogène (35 L/mn^{-1})
- Le gaz qui sert de vecteur dans la colonne est de l'hélium.

Le programme de montée en température est le suivant (Tableau 10):

Etape	Température initiale (°C)	Rampe de Température (°C.mn-1)	Température finale (°C)
1	60	5	120
2	120	2	232
3	232	4	280
4	Refroidissement du four		

Tableau 10: programme de température du four du four de l'appareil à détecteur NPD

L'appareil étant équipé d'un passeur automatique, cela nous permet d'analyser deux fois de suite la concentration d'un échantillon (vérification de l'analyse).

Pour les molécules organochlorées (endosulfan et lindane), les échantillons sont analysés par chromatographie gazeuse à détecteur ECD. C'est un détecteur qui est très sensible aux composés chlorés.

Les caractéristiques de l'appareillage sont les suivantes:

- C'est un injecteur on-colon, relié à une précolonne étant à une température de 300°C.
- La colonne, longue de 50 m avec un diamètre interne de 0,22 mm et un film de 0,25 µm, est parcourue par un gaz vecteur (Hélium : 1,7 ml/minute).
- Le détecteur est balayé en permanence avec de l'hélium, et est à une température de 250°C.

Le Tableau 11 indique le programme de montée en température de cet appareil.

Etape	Température initiale (°C)	Rampe de Température (°C.mn-1)	Température finale (°C)
1	60	30	160
2	160	12	220
3	220	2	290
4	Palier de 15 mn à 290°C		
5	Refroidissement du four		

Tableau 11 : programme de montée en température du four de l'appareil à détecteur ECD

ANNEXE 2

Chromatogramme d'un standard

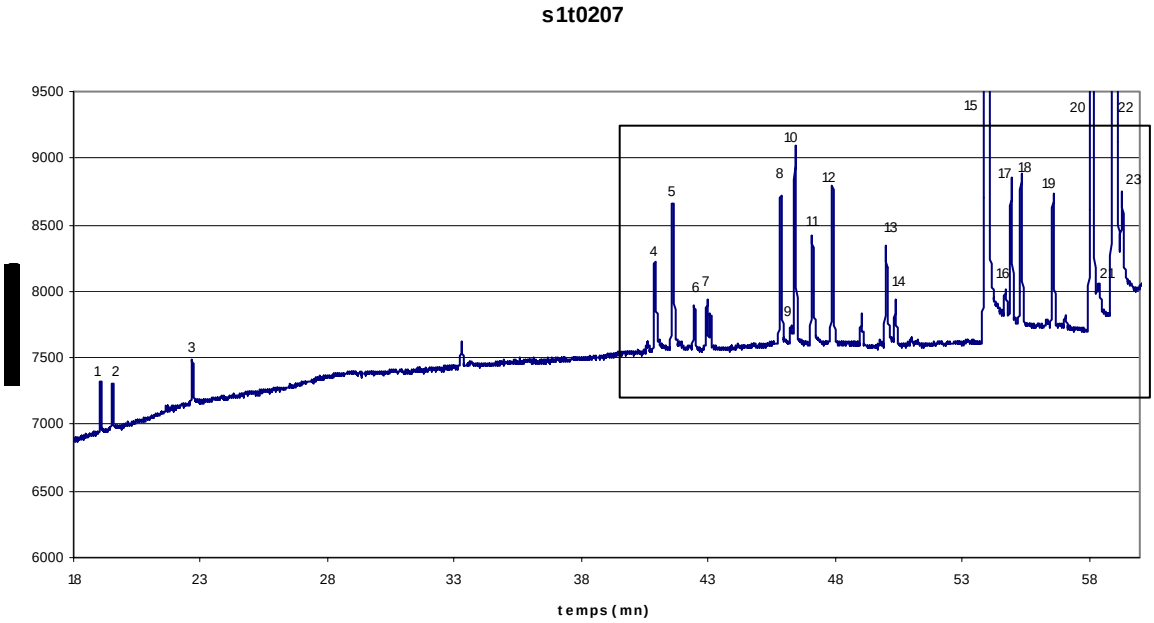


Figure 15: chromatogramme d'un standard

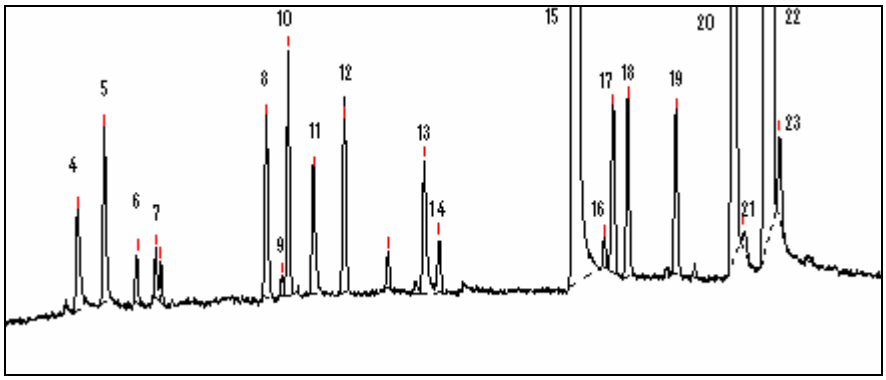


Figure 16: agrandissement d'une partie de la figure 15

Les deux précédentes figures indiquent les temps de rétention des molécules. Dans le cas des pics 15 et 22, la Figure 17 montre la difficulté de distinguer ces deux pics. Suite aux temps de rétention très proches, les quatre molécules se confondent deux à deux dans le standard.

1 – isoproturon
2 – chlortoluron
3 – linuron
4 – DIA
5 – DEA
6 – trifluraline
7 – tébutam
8 – simazine
9 – carbofuran
10 – atrazine
11 – terbumeton
12 – terbuthylazine
13 – secbumeton
14 – triallate
15 – méthyl-parathion ou chlorpyriphos-méthyl
16 – alachlore
17 – amétryne
18 – prométryne
19 – terbutryne
20 – malathion
21 – métolachlore
22 – éthyl-parathion ou chlorpyriphos
23 – cyanazine

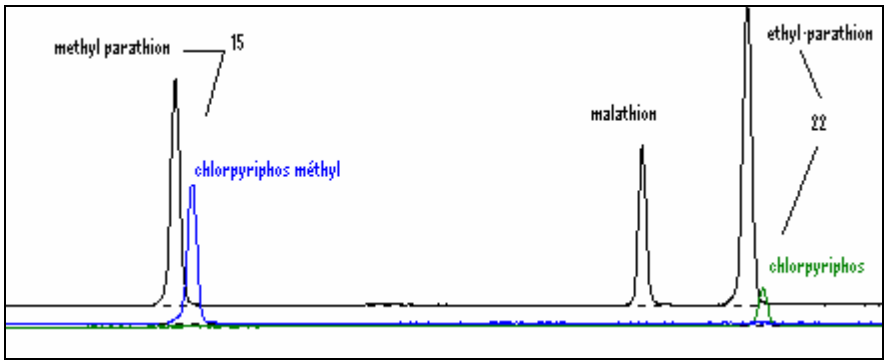


Figure 17: détail des pics 15 et 22

Afin de diminuer la largeur de la base, et donc de mieux séparer les pics, les concentrations des standards ont été diluées.

ANNEXE 3

Données nécessaires au fonctionnement du modèle

Afin de faire fonctionner le modèle, un certain nombre de données sont nécessaires, telles que les informations générales sur le bassin versant, sur les molécules, mais aussi des données qui doivent être définies au pas de temps utilisé.

A. Données Générales

1) le bassin versant

Dans ces informations, trois parties sont à prendre en compte : la morphologie, l'hydraulique et la pétrologie.
Dans la partie morphologique, le modèle a besoin de :

- l'ordre de strahler* maximal de la rivière
- la surface du bassin versant
- profondeur du sol
- profondeur de la nappe
- hauteur de la couche atmosphérique

De même, dans la partie hydrologique :

- quantité d'eau initiale dans la nappe (lame d'eau)
- niveau de saturation du sol (lame d'eau maximale)
- niveau critique de la nappe (lame d'eau)
- le taux d'infiltration
- le taux d'écoulement de surface
- le taux d'écoulement de nappe

Dans la partie pétrologique :

- fraction organique du sol
- fraction organique de la nappe
- densité du sol

2) les phytosanitaires

Le modèle utilise plusieurs caractéristiques physico-chimiques :

- le coefficient d'adsorption (Koc)
- le temps de demi-vie dans le sol
- le temps de demi-vie dans la nappe
- le temps de demi-vie dans l'atmosphère
- la solubilité
- la pression de vapeur
- la masse molaire

B. les données au pas de temps journalier

Le modèle fonctionne actuellement avec des données au pas de temps journalier telles que :

- la pluie,

- l’évapotranspiration,
- l’application des produits phytosanitaires sur le sol.

La température de l’air est actuellement une constante, mais elle va bientôt être une donnée journalière afin de pouvoir prendre en compte des saisons.