

# Influence de la pluviométrie sur la contamination de l'atmosphère et des eaux de pluie par les pesticides

## This influence of pluviometry on pesticide contamination of rainwater and atmosphere

O. Briand, R. Seux, M. Millet and M. Clément

Volume 15, Number 4, 2002

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705480ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705480ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Briand, O., Seux, R., Millet, M. & Clément, M. (2002). Influence de la pluviométrie sur la contamination de l'atmosphère et des eaux de pluie par les pesticides. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 15(4), 767–787. <https://doi.org/10.7202/705480ar>

Article abstract

Contamination of rainwater by pesticides was investigated by analyzing samples from 5 locations in Brittany (France). These sites were chosen on the basis of various characteristics including agricultural practices around the site, the direction of prevailing winds (west to east) and the proximity to heavily populated areas. The sites chosen were: Ile de Ouessant (a natural reserve without pesticide application), Landivisiau (a semi-natural zone), Plouay (a rural site with intensive agriculture, mainly cereals and vegetables), Ploufragan (a suburban site) and Rennes (an urban area surrounded by intensive agriculture and orchards). The pesticides to be monitored included the compounds most commonly used in Brittany. New molecules were added to this list to take into account new homologues or uses. Some organochlorines and pesticides with specific application modes were thus included in the list. Analytical techniques involved solid-liquid extraction procedures followed by GC-NPD, GC-ECD or GC-MS after prior derivatisation. Derivatisation was performed with heptafluorobutyric acid to detect urea and sulfonylurea herbicides. Quantification limits were about 5 ng/L for GC-ECD or GC-NPD, and 50 ng/L for molecules detected by GC-MS after derivatisation.

Rain episodes were selected according to the prevailing meteorological conditions and the air mass trajectory. Only precipitation events greater than 6 mm were considered, in order to collect sufficient volume for analyses. Thirty-five samples (7 per location) were collected between 15 March and 15 July 2000, corresponding to various weather fronts.

Six pesticides were detected: atrazine and its metabolite de-ethylatrazine (DEA), alachlor, desmethyryne, lindane and its isomer (beta HCH). Among those detected most concentrations were below 100 ng/L but higher concentrations were occasionally detected during and after spraying in agricultural areas. Lindane was detected at low concentration (<10 ng/L) in several samples collected during different periods and locations. These results demonstrate chronic atmospheric contamination due to the presence of this substance even though its use has been banned in the Economic European Community (EEC) (e.g. in 1999 in France).

The most frequently detected compound was atrazine, detected in 60 % of the samples. The presence of atrazine and its metabolite DEA in rainfall indicate chronic contamination of the atmosphere outside of spraying time (mid-March to mid-April). Detection of these compounds was generally limited to agricultural sites, and could also indicate transfer from agricultural areas during soil preparation for maize sowing. These hypotheses will be tested by monitoring atrazine in rainwater during a complete agricultural cycle. Important contamination by atrazine was detected during spraying time at agricultural locations, where concentrations ranged from 10 to 60 ng/L. Detection of alachlor was limited to application periods and rural sites, at levels ranging from 20 to 240 ng/L. However, amounts of alachlor were also detected in Ouessant, even though its use is banned on this isle. This presence was presumably due to the specific conditions of formation of the weather fronts that resulted in rainfall.

Concentrations of pesticides in rainwater obtained in 2000 were generally lower than those described in literature or in a previous study done in Brittany. Alachlor and atrazine concentrations were compared to those of a previous study conducted in Brittany in 1996. The two sites chosen were Rennes in 2000 and Le Rheu in 1996. These two locations, separated by 5 km, were not significantly different since Rennes is directly downwind of Le Rheu. Pluviometry was very important in the year 2000, showing a 30 % increase in rainfall compared to the average from 1961-1990. The concentrations of pesticides in both years were also very different. During a year of normal rainfall (e.g., 1996) concentrations of pesticides in application periods were high, but they remained low during wet years (e.g., 2000). These differences could not be explained by a dilution effect - when fall-out was calculated (mg/ha) to correct for the dilution effect, the differences remained important. Maize surfaces (132 000 ha in 1996 compared to 128 000 ha in 2000) and the quantities of pesticides applied (580 tonnes in 1994 in Brittany compared to 350 tonnes for atrazine, and 263 tonnes in 1998 compared to 119 tonnes in 1994 for alachlor) were too similar to explain the differences observed in 1998. Photodegradation processes, which are more important during normal or dry years, should also favour higher concentrations in 2000 than in 1996. Rain concentrations and fallout observed in 2000 remained lower than those obtained in 1996. Thus, it can be concluded that atmospheric contamination is lower for wet years (e.g., 2000) than for normal or dry years (e.g., 1996). Soil humidity, high for wet years, favours the vertical migration of these substances to lower soil layers, reducing pesticide concentrations available to be transferred to the atmosphere.

# Influence de la pluviométrie sur la contamination de l'atmosphère et des eaux de pluie par les pesticides

This influence of pluviometry on pesticide contamination of rainwater and atmosphere

O. BRIAND<sup>1</sup>, R. SEUX<sup>1\*</sup>, M. MILLET<sup>1,2</sup>, M. CLEMENT<sup>1</sup>

---

Reçu le 29 mai 2002, accepté le 27 septembre 2002\*\*.

## SUMMARY

Contamination of rainwater by pesticides was investigated by analyzing samples from 5 locations in Brittany (France). These sites were chosen on the basis of various characteristics including agricultural practices around the site, the direction of prevailing winds (west to east) and the proximity to heavily populated areas. The sites chosen were: Ile de Ouessant (a natural reserve without pesticide application), Landivisiau (a semi-natural zone), Plouay (a rural site with intensive agriculture, mainly cereals and vegetables), Ploufragan (a suburban site) and Rennes (an urban area surrounded by intensive agriculture and orchards). The pesticides to be monitored included the compounds most commonly used in Brittany. New molecules were added to this list to take into account new homologues or uses. Some organochlorines and pesticides with specific application modes were thus included in the list. Analytical techniques involved solid-liquid extraction procedures followed by GC-NPD, GC-ECD or GC-MS after prior derivatisation. Derivatisation was performed with heptafluorobutyric acid to detect urea and sulfonylurea herbicides. Quantification limits were about 5 ng/L for GC-ECD or GC-NPD, and 50 ng/L for molecules detected by GC-MS after derivatisation.

Rain episodes were selected according to the prevailing meteorological conditions and the air mass trajectory. Only precipitation events greater than 6 mm were considered, in order to collect sufficient volume for analyses. Thirty-five samples (7 per location) were collected between 15 March and 15 July 2000, corresponding to various weather fronts.

- 
1. École nationale de la santé publique, Laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé, CS 74 312, Avenue du Pr. Léon Bernard, 35043 Rennes cedex, France
  2. Université Louis Pasteur, centre de géochimie de la surface (UMR 7517 CNRS – ULP), Laboratoire de physicochimie de l'atmosphère, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France.

\* Correspondance. E-mail : rseux@ensp.fr.

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 juillet 2003.

Six pesticides were detected: atrazine and its metabolite de-ethylatrazine (DEA), alachlor, desmethryne, lindane and its isomer (beta HCH). Among those detected most concentrations were below 100 ng/L but higher concentrations were occasionally detected during and after spraying in agricultural areas. Lindane was detected at low concentration (< 10 ng/L) in several samples collected during different periods and locations. These results demonstrate chronic atmospheric contamination due to the presence of this substance even though its use has been banned in the Economic European Community (EEC) (e.g. in 1999 in France).

The most frequently detected compound was atrazine, detected in 60% of the samples. The presence of atrazine and its metabolite DEA in rainfall indicate chronic contamination of the atmosphere outside of spraying time (mid-March to mid-April). Detection of these compounds was generally limited to agricultural sites, and could also indicate transfer from agricultural areas during soil preparation for maize sowing. These hypotheses will be tested by monitoring atrazine in rainwater during a complete agricultural cycle. Important contamination by atrazine was detected during spraying time at agricultural locations, where concentrations ranged from 10 to 60 ng/L. Detection of alachlor was limited to application periods and rural sites, at levels ranging from 20 to 240 ng/L. However, amounts of alachlor were also detected in Ouessant, even though its use is banned on this isle. This presence was presumably due to the specific conditions of formation of the weather fronts that resulted in rainfall.

Concentrations of pesticides in rainwater obtained in 2000 were generally lower than those described in literature or in a previous study done in Brittany. Alachlor and atrazine concentrations were compared to those of a previous study conducted in Brittany in 1996. The two sites chosen were Rennes in 2000 and Le Rheu in 1996. These two locations, separated by 5 km, were not significantly different since Rennes is directly downwind of Le Rheu. Pluviometry was very important in the year 2000, showing a 30% increase in rainfall compared to the average from 1961-1990. The concentrations of pesticides in both years were also very different. During a year of normal rainfall (e.g., 1996) concentrations of pesticides in application periods were high, but they remained low during wet years (e.g., 2000). These differences could not be explained by a dilution effect — when fall-out was calculated (mg/ha) to correct for the dilution effect, the differences remained important. Maize surfaces (132000 ha in 1996 compared to 128000 ha in 2000) and the quantities of pesticides applied (580 t in 1994 in Brittany compared to 350 t for atrazine, and 263 t in 1998 compared to 119 t in 1994 for alachlor) were too similar to explain the differences observed in 1998. Photodegradation processes, which are more important during normal or dry years, should also favour higher concentrations in 2000 than in 1996. Rain concentrations and fallout observed in 2000 remained lower than those obtained in 1996. Thus, it can be concluded that atmospheric contamination is lower for wet years (e.g., 2000) than for normal or dry years (e.g., 1996). Soil humidity, high for wet years, favours the vertical migration of these substances to lower soil layers, reducing pesticide concentrations available to be transferred to the atmosphere.

**Keys-words:** *pesticides, rainwater, transfer, fallout, environmental analysis, Brittany.*

## RÉSUMÉ

Cette étude a pour objectif d'identifier les facteurs qui influencent la contamination des eaux de pluie par les produits phytosanitaires. Cinq sites contrastés ont été choisis de manière à être représentatifs des zones de productions légumières ou de plein champs et à couvrir les différents modes de contamination des précipitations. Il s'agit des sites de l'île d'Ouessant, Lan-

divisiau, Plouay, Ploufragan et Rennes. Les événements pluvieux collectés sont choisis en fonction des caractéristiques de formation de la perturbation et du calendrier des épandages de pesticides.

Par ailleurs, les concentrations rencontrées pour le site de Rennes en 2000 (année très humide) ont pu être comparées à celles obtenues lors d'une étude conduite en 1996 sur un site proche mais pour des conditions climatiques plus habituelles (année humide à sèche).

Les analyses sont réalisées par extraction en phase solide suivie d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, ou par détection azote-phosphore spécifique (NPD) ou détection par capture d'électrons pour les composés halogénés (ECD). Dans ces deux derniers cas, la confirmation de l'identité des produits est réalisée par un système de doubles colonnes.

Sept événements pluvieux distincts ont été collectés et analysés entre les 15 mars et 15 juillet de l'année 2000. Parmi les produits recherchés six molécules sont régulièrement retrouvées : l'atrazine et son métabolite la dééthylatrazine (DEA), l'alachlore, le lindane (gamma HCH) et son isomère le bêta HCH ainsi que la desméthryne. Nous avons déjà des observations analogues à l'issue de nos premières investigations de 1996.

Les analyses réalisées ont montré l'existence d'une contamination chronique du compartiment atmosphérique par l'atrazine et la DEA pour les zones sous influence agricole. Les niveaux de concentrations rencontrés sont faibles, de l'ordre de 10 ng/L. À ce bruit de fond s'ajoutent en période de traitement, des transferts depuis les parcelles traitées qui conduisent à des valeurs beaucoup plus élevées (de 0,1 à 0,7  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). La détection de l'alachlore et de la desméthryne est limitée aux périodes d'application de ces produits.

Du lindane, et dans un cas son isomère le bêta-HCH, ont pu être mis en évidence sur quelques prélèvements, traduisant une contamination chronique du compartiment aérien due à la rémanence de ce type de composés.

Les concentrations dans les pluies, pour un site donné, sont très dépendantes de la pluviométrie. Alors qu'en année de pluviosité normale (1996), les concentrations en période d'application sont élevées, elles restent faibles pour une année humide (2000). Pour s'affranchir de l'effet de dilution, nous avons calculé des retombées massiques ( $\text{mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) pour les deux périodes de collecte de 1996 et 2000. Les résultats de 2000 restent malgré cela très inférieurs à ceux de 1996 (d'un facteur quatre environ). Les surfaces emblavées et les différences d'usage entre les deux années sont trop faibles pour expliquer les écarts obtenus. Ceci nous permet de conclure que c'est l'intensité des transferts sol-air qui détermine les niveaux de contamination de l'atmosphère. L'humidité élevée des sols, pour une année humide, favorise la migration verticale des produits phytosanitaires dans les couches inférieures, réduisant ainsi les concentrations de pesticides susceptibles d'être transférés vers le compartiment aérien.

*Mots clés : pesticides, pluie, transfert air-sol, retombées massiques, Bretagne.*

## 1 – INTRODUCTION

L'usage intensif des produits phytosanitaires (herbicides, insecticides, fongicides...) conduit à une contamination chronique de tous les compartiments de l'environnement : l'eau, l'air, le sol ainsi que les denrées alimentaires.

Les départs dans l'atmosphère se font dès les traitements (PIMENTEL et LEVITAN, 1986 ; VAN DER WERF, 1996) puis par érosion éolienne des sols traités (transferts sous forme particulaire) et par des phénomènes plus complexes, transferts sous forme gazeuse et entraînement à la vapeur d'eau (GLOTFELTY *et al.*, 1989 ; FOSTER *et al.*, 1995).

Dans le compartiment aérien, ces composés se partagent entre les phases gazeuse, aqueuse et particulaire. Ainsi, ils vont pouvoir être dégradés et transportés parfois sur de longues distances (SANUSI *et al.*, 1999) avant de retomber essentiellement sous forme humide dans les pluies, les neiges ou les brouillards (DUBUS *et al.*, 2000).

Dès les années 1960, la présence de pesticides organochlorés a pu être mise en évidence dans les eaux de pluie anglaise (ABBOTT *et al.*, 1965 ; WHEATLEY et HARDMAN, 1965) laissant présager que l'étude de la contamination des pluies pouvait être utilisée pour décrire les niveaux de contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires.

Alors que de nombreuses études ont été conduites dans différentes régions du Monde, notamment sur le continent Nord américain (EISENREICH, 1981 ; CHAN et PERKIN, 1989 ; CHAN *et al.*, 1994) ou les régions polaires (TANABE *et al.*, 1983), en Europe, les données bibliographiques sont plus récentes. La prise en compte de cette problématique en France date seulement de la fin des années 1980 (CHEVREUIL *et al.*, 1989 ; GRANIER, 1991 ; MILLET *et al.*, 1997). Ces travaux concernent aussi bien l'analyse des eaux de pluie que des brouillards ou de l'air.

DUBUS *et al.* (2000) ont réalisé un inventaire des études relatives à la contamination des eaux de pluie en Europe (articles et rapports publics ont été pris en compte). Ils ont recensé 28 projets dans 10 pays européens (Allemagne, Angleterre, Croatie, Italie, Suède, Norvège, Suisse, France...). Les suivis chronologiques permettent d'obtenir des données sur les niveaux de contamination des eaux de pluie et leur évolution dans le temps ; ce type d'étude se limite généralement à quelques composés. Les résultats obtenus sont difficilement interprétables en absence de données météorologiques fines, permettant notamment de renseigner les déplacements des masses d'air à l'origine des perturbations étudiées.

Quelques études plus ponctuelles portent sur des événements particuliers, généralement en période de traitements, pour lesquels l'éventail des substances recherchées est plus large. Ces études ont pour but de comprendre les phénomènes de chargement et de lessivage des produits phytosanitaires dans le compartiment aérien et de mettre en évidence les facteurs qui influencent les niveaux et les variations de ces concentrations. BUSER (1990) et OBERWALDER *et al.* (1992) ont montré que les concentrations rencontrées sont les plus élevées, pour les épisodes de faible volume et qui font suite à une période sans précipitation. Les valeurs les plus fortes peuvent atteindre plusieurs  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  alors que les concentrations les plus généralement observées ne dépassent pas  $100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Parmi, les composés identifiés, le lindane (gamma HCH) et son isomère (alpha HCH) sont présents dans 90 à 100 % des cas quelle que soit la période de prélèvement considérée.

À notre connaissance, aucune des études publiées jusqu'à maintenant n'établit de relation simple entre les concentrations dans les eaux de pluie et les niveaux de contamination de l'atmosphère par les phytosanitaires.

Ce projet de recherche s'inscrit dans un programme plus vaste qui a pour objet de caractériser les niveaux d'exposition des populations aux produits phytosanitaires par la voie aérienne. À ce titre, l'étude des niveaux de contamination des eaux de pluie offre une approche à méso-échelle compte tenu du caractère intégratif des eaux de pluie.

La compréhension des processus de contamination de l'atmosphère (caractérisation des dépôts) et des phénomènes météorologiques à l'origine des perturbations est indispensable pour interpréter les niveaux de contamination des eaux de pluie et donner un sens à cet indicateur.

Ceci nous conduit à étudier les variations des niveaux de contamination des eaux de pluie en fonction du contexte environnemental du lieu de prélèvement (milieu rural vs milieu urbain) et des activités agricoles voisines. On doit ainsi pouvoir identifier les facteurs qui sous-tendent les variations observées.

Lors d'une première étude (FERRON et GILLET, 1996) conduite en collaboration avec la Fédération régionale de défense des cultures de Bretagne (FERED-DEC) et du Service régional de protection des végétaux (SRPV) 10 sites avaient été retenus pour suivre les niveaux de contamination des eaux de pluie en Bretagne. Au vu des résultats obtenus, nous avons réduit le nombre de points de collecte pour limiter l'ampleur du travail expérimental au strict nécessaire.

Outre les choix stratégiques qu'elles ont permis, les données collectées en 1996 ont également été utilisées pour évaluer l'influence des paramètres météorologiques sur les concentrations observées. En effet, les années 1996 et 2000 présentent des différences météorologiques très marquées, la première est une année de pluviosité normale à sèche tandis que 2000 a connu une pluviométrie exceptionnelle. Compte tenu des fortes variabilités des hauteurs d'eau collectées, nous avons calculé des flux de dépôts au sol pour nous affranchir de l'effet de dilution et ainsi comparer différentes situations.

## 2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1 Description des sites de collecte

Les cinq sites retenus pour la campagne 2000 ont été sélectionnés en fonction des différentes pratiques culturales de la région (estimées à partir des données de l'IFEN, dans le cadre du projet européen CORINE Land Cover\*) et de manière à couvrir les différentes typologies des modes de contamination des précipitations mises en évidence dans les études européennes (DUBUS *et al.*, 2000) soit les profils de concentration en fonction du temps à mettre en relation avec l'éloignement aux sources d'émission (*tableau 1*).

Les sites retenus, aux caractéristiques contrastées, sont répartis sur un axe Ouest-Est (*figure 1*) et sont les suivants :

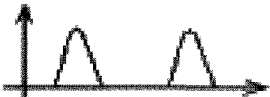
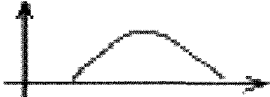
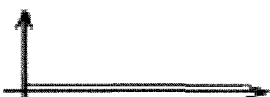


- **Île d'Ouessant**, située à l'écart de l'hexagone, sous influence océanique, et en dehors de toutes zones d'activités agricoles, elle constitue *a priori* une zone très peu ou pas exposée ;

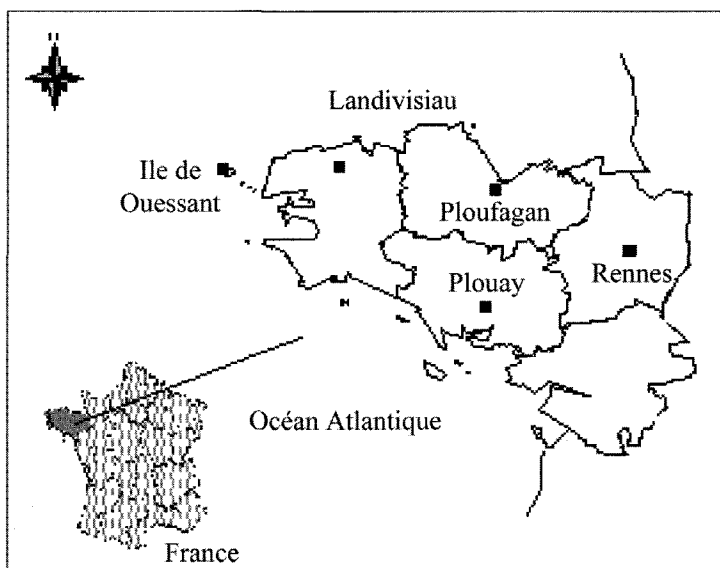
- **Landivisiau**, situé sur la base aéronavale, ce point est placé dans une vaste zone dégagée à plusieurs kilomètres de toutes activités agricoles dans une région où les prairies dominent ;
- **Plouay**, situé en milieu rural, dans une zone de fortes activités maraîchères et de grandes cultures ;
- **Ploufragan**, en milieu périurbain, dans une zone de fortes activités agricoles ;
- **Rennes**, en milieu urbain et entouré de zones où l'activité agricole est intensive (grandes cultures : céréales et maïs, et aussi arboriculture).

Ces sites ont été équipés d'un système manuel de collecte des eaux de pluie, constitué d'une plaque métallique en forme d'entonnoir (surface de collecte 0,16 m<sup>2</sup>), d'un flacon en verre brun et d'un couvercle qui permet de protéger le dispositif des retombées humides ou sèches en dehors des périodes de prélèvements. Ce système est extrêmement simple, mais il nécessite la présence d'une personne en début et fin de collecte sur chaque site, ce qui constitue une forte contrainte.

**Tableau 1** Classification des différents types de transports en fonction des niveaux de concentrations retrouvés dans les eaux de pluie (d'après DUBUS *et al.*, 2000).

**Table 1** Classification of the different types of pesticide transports.

Profils de concentration	Niveaux	Périodes	Types de transport
	intermédiaires à très élevés	pendant les applications	Transport à courtes distances (< 1 km)
	intermédiaires à élevés	pendant les applications	Transport de moyennes à longues distances
	faibles	toute l'année	Transport global
	faibles intermédiaires/ élevés	toute l'année	Transport global superposition d'usage régional
	faibles	occasionnellement	Transport global



**Figure 1** Carte des 5 sites de collecte des eaux de pluie en Bretagne.

*Map of the 5 monitored sites in Brittany.*

\* Le programme CORINE Land cover conduit en France par l'Institut français pour l'environnement (IFEN) repose sur la mise en place d'une base de données géographiques de la couverture des terres au niveau européen. Cette base a été produite à l'échelle du 1 : 100 000 par photo-interprétation d'images satellites prises entre 1986 et 1994. Elle identifie sur l'ensemble du territoire métropolitain des zones d'occupation des terres dont la superficie est inférieure ou égale à 25 hectares. Leur identification se réfère à une nomenclature standard hiérarchisée qui permet de différencier les types de cultures.

## 2.2 Sélection des molécules à rechercher

Une liste des molécules à rechercher prioritairement a été établie en fonction :

- des quantités annuellement appliquées en Bretagne ;
- des propriétés physicochimiques des molécules, qui contrôlent leur passage dans le compartiment aérien (solubilité, pression de vapeur...) ;
- des données toxicologiques de ces produits (effet cancérigène avéré par exemple) ou de leur rémanence dans l'environnement ;
- des modes ou des périodes d'utilisation particuliers qui font peser un risque de contamination plus grand au compartiment aérien (pulvérisation vers l'atmosphère par exemple, dans le cas de l'arboriculture).

Ceci nous a conduits à retenir, en dehors de toutes considérations analytiques, une quarantaine de composés répartis en 4 classes différentes (*tableau 2*).

Pour l'étude des transports à moyennes et longues distances, il est impératif de s'intéresser à l'évolution (dégradation principalement) de ces produits dans l'atmosphère. C'est pourquoi à la liste précédente nous avons ajouté les métabolites de certain de ces composés.



**Tableau 2** Liste des molécules retenues pour cette étude (pesticide [métabolite]).

**Table 2** List of monitored pesticides for this study (pesticide [metabolite]).

Molécules	Remarques
Atrazine [déethylatrazine, hydroxy atrazine déisopropylatrazine], simazine, alachlore [CDEPA, 2,6 diéthylaniline], métolachlore, acétochlore, métazachlore, epoxyconazole, tebuconazole, cyproconazole, carbofuran, trifluraline, chlorothalonil, EPTC, 2,4-D, MCPA, isoproturon, linuron, bentazone, bromoxynil, ioxynil, desméthryne, fénoprop, mécoprop, chlorotoluron, nicosulfuron, diuron.	Usages massifs en agriculture.
Fenpropimorph, fenpropidine, aclonifen, pendiméthaline, diméthenamide, diflufenican, tebutam.	Nouvelles molécules ou nouvelles homologations ; usages croissants.
Alpha, bêta et gamma (lindane) HCH, <i>cis</i> et <i>trans</i> chlordane, alpha et bêta endosulfan, dieldrine.	Peuvent être utilisés comme traceurs de l'âge des masses d'air.
Iprodione [3,5 dichloroaniline], cyprodinyl, phosalone, vamidothion, formothion, captane.	Généralement appliquées en arboriculture.

\* Les composés du dernier groupe n'ont pas été recherchés lors de la première partie de cette étude, en absence de méthode analytique validée.

### 2.3 Périodes d'applications et usages agricoles

Les traitements du premier trimestre de l'année correspondent majoritairement aux opérations de désherbage et à la première application antifongique sur les céréales d'hiver. La préparation des parcelles pour les semis de maïs commence généralement à la mi-mars par la destruction des cultures intermédiaires (brûlage chimique) et les opérations de travail du sol. En fonction des conditions météorologiques et du type de traitements (pré ou post-levée) le désherbage du maïs s'échelonne entre la mi-avril et la fin mai (les molécules les plus utilisées sont l'atrazine, l'alachlore, la bentazone, l'EPTC, la sulcotrione ou le bromoxynil). La période d'application, en Bretagne, ne couvre qu'une courte période (une quinzaine de jours) lorsque les conditions météorologiques sont favorables (temps sec) mais elle peut durer plusieurs semaines (quelques fois jusqu'au début du mois de juin et c'est ce que nous avons observé en 2000) lorsque les conditions climatiques sont moins favorables.

Les périodes et les fréquences des traitements fongicides ou insecticides dépendent étroitement de chaque culture et des conditions climatiques. Il est alors plus difficile d'établir un calendrier prévisionnel des applications de ces substances.

### 2.4 Données météorologiques et choix des événements pluvieux suivis

La direction régionale de Météo France nous apporte son concours pour assurer une surveillance quotidienne des dépressions susceptibles de provo-

quer des pluies en Bretagne. Ces prévisions complétées par une estimation chiffrée des hauteurs d'eau attendues nous permettent de sélectionner les événements pluvieux à collecter, en fonction de la pluviométrie (elle doit atteindre 6 mm pour obtenir un volume suffisant pour l'analyse) et des conditions de formation de la dépression, ses mouvements et son évolution dans le temps et l'espace.

L'ensemble des données météorologiques nécessaire pour interpréter les résultats obtenus est accessible, *via* Internet, sur les banques de données de Météo France : Banque PLUVIO pour les données pluviométriques et TRANSCLIM pour le reste des informations. Les données sont disponibles dans les 48 heures qui suivent leur enregistrement pour la banque TRANSCLIM, et après 40 jours au maximum pour les données de la banque PLUVIO.

### 3 – MÉTHODES ANALYTIQUES

Les flacons en verre brun contenant les pluies collectées sont bouchés après chaque prélèvement et conservés à + 4 °C jusqu'à leur retour au laboratoire. Ils sont analysés dans les 48 heures qui suivent leur réception au laboratoire.

Tous les échantillons sont filtrés sur filtre en fibre de verre (0,45 µm HA, Millipore) avant d'être extraits puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à différents types de détecteurs.

Trois méthodes analytiques complémentaires ont été utilisées de manière à couvrir la plupart des composés retenus dans la liste de molécules à rechercher. Ces techniques, développées au laboratoire, ont fait l'objet de procédures de validation interne et d'essais interlaboratoires.

Deux techniques d'extraction liquide/solide différentes ont été mises en œuvre. Une première où l'on extrait 500 mL, sur des cartouches de 6 mL contenant 500 mg de PS-DVB (polystyrène divinyl benzène) puis élution par 2 fois 5 mL de dichlorométhane pour les familles des triazines, des chloroacétanilides, des organochlorés... Et la seconde où 500 mL sont extraits, sur des cartouches de 6 mL contenant 1 g de silice modifiée par des groupements octadécyls puis élution par 4 mL d'acétone pour les urées et sulfonilurées. L'extraction est suivie d'une dérivatisation par l'anhydride heptafluorobutyrique. Les dérivés formés présentent l'avantage d'être stables thermiquement, donc facilement analysables par chromatographie en phase gazeuse, et la sélectivité de la réaction permet de se dispenser d'une étape de purification (KARG, 1993).

La séparation des composés recherchés est réalisée par chromatographie en phase gazeuse, avec détection par spectrométrie de masse (pour les composés dérivatisés) par détection azote phosphore spécifique (NPD, pour les triazines et chloroacétanilides — Norme NF EN ISO 10695) ou détection à capture d'électrons (ECD, pour les composés halogénés). Dans ces deux derniers cas, la confirmation de l'identité des composés est assurée par un système de doubles colonnes et la quantification repose sur le calcul de la moyenne du signal obtenu (intégration du pic) pour chacune des colonnes si l'écart entre les

deux valeurs est inférieur à 10 %, sinon c'est la valeur inférieure qui est prise en compte.

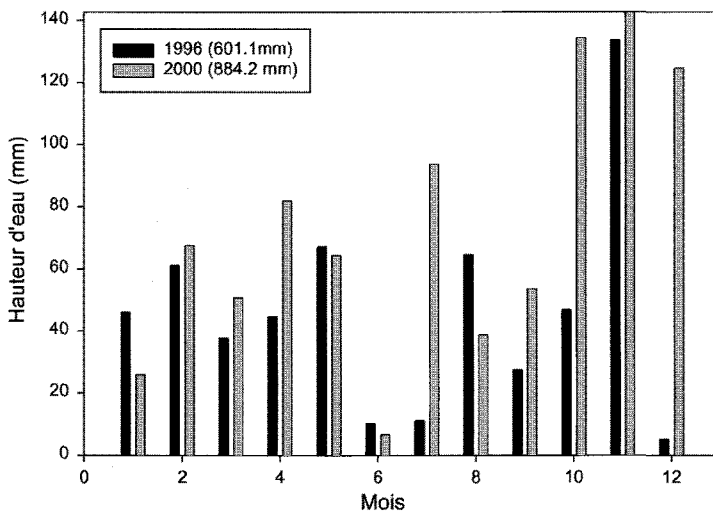
Les limites de quantification, pour les composés analysables directement par chromatographie en phase gazeuse, sont inférieures à 5 ng/L. Pour les composés dérivatisés les limites de détection et de quantification sont égales respectivement à 30 et 50 ng/L.

La précision (coefficient de variation) sur les résultats analytiques obtenus est estimée à 10 %.

## 4 – RÉSULTATS

### 4.1 Contexte météorologique

L'année 2000 a été exceptionnelle du point de vue des précipitations avec, en Bretagne, une hauteur d'eau cumulée sur l'année de 30 % supérieure à la moyenne des précipitations entre 1961 et 1991. La figure 2 présente les pluviométries comparées des deux années d'étude (1996 et 2000).



**Figure 2** Pluviométries mensuelles (mm) obtenues à Rennes, années 1996 et 2000.

*Monthly Pluviometry (mm) at Rennes, years 1996 and 2000.*

À l'exception des mois de mai et juin, les pluviométries mensuelles de l'année 2000 pendant la période de prélèvements (de mars à juillet) sont de 30 à 80 % plus élevées que celles enregistrées en 1996. L'écart le plus important est observé pour le mois de juillet avec une hauteur de pluie qui a atteint 120 mm en 2000 alors qu'elle n'était que de 10 mm en 1996.

Les fréquences des pluies supérieures à 1 mm/jour sont également plus élevées en 2000. Les écarts les plus forts sont observés pour les mois d'avril et de juillet avec respectivement 16 et 13 jours de pluie contre 7 et 3 en 1996.

Les dates et hauteurs d'eau des événements collectés en 2000 pour chacun des sites sont regroupées dans le *tableau 3*. Comme pour 1996, chacun des événements pluvieux collectés correspond à une perturbation donnée.

**Tableau 3** Hauteur d'eau (mm) des différents événements analysés en 2000 pour chacun des cinq sites.

**Table 3** Amounts of precipitation (mm) for the 7 samples collected during 2000.

Dates	Ouessant (mm)	Landivisiau (mm)	Plouay* (mm)	Ploufragan* (mm)	Rennes* (mm)
20/3 au 27/3	10,2	15,8	11,4	16,4	16,8
29/3 au 5/4	50,4	53,6	18,0	53,8	24,8
14/4 au 21/4	63,8	121,0	59,0	48,9	36,6
19/5 au 24/5	21,6	36,8	19,6	15,8	6,4
19/6 au 21/6	12,6	13,2	10,4	28,0	0,8
7/7 au 9/7	8,4	14,4	21,8	15,2	15,8
12/7 au 14/7	2,4	10,2	4,8	1,6	0,4

\* Sites non répertoriés par Météo France, les données sont celles obtenues pour la station Météo France la plus proche (Lorient pour Plouay ; Trémuson pour Ploufragan et Rennes St-Jacques pour Rennes).

## 4.2 Teneur en pesticides dans les eaux de pluie collectées

### 4.2.1 Évolution des concentrations en fonction de la pluviométrie

En 1996, tous les événements pluvieux de la période comprise entre le 5 avril et le 10 juin ont fait l'objet d'un prélèvement (cela représente une hauteur d'eau totale de 76 mm pour une pluviométrie annuelle de 601,1 mm) ; tandis que nous avons sélectionné sept événements pluvieux entre le 15 mars et le 15 juillet 2000 sur la base des critères exposés précédemment. Les hauteurs d'eau collectées représentent 100,4 mm — soit 64 % des pluies tombées sur la période de l'étude — pour une pluviométrie annuelle de 884,2 mm.

En 2000, nous avons obtenu des valeurs de concentrations supérieures au seuil de quantification pour six substances sur les quarante molécules recherchées dans les eaux de pluies recueillies. Il s'agit de l'atrazine, son métabolite la dééthylatrazine, de l'alachlore, du lindane et de son isomère le bêta HCH, de la desméthyne. Les fréquences de détection de ces molécules et les gammes de concentrations, dans lesquelles elles ont été détectées, sont présentées dans le *tableau 4*.

Mais déjà, les études préliminaires de 1996 nous avaient montré que les substances identifiées dans les eaux de pluie étaient limitées à l'atrazine, la DEA, la DIA, l'alachlore, le dinoterbe, l'EPTC, l'isoproturon, le lindane, le meto-

lachlore et la simazine (FERRON et GILLET, 1996). Il faut souligner que l'atrazine et l'alachlore sont les principaux herbicides du maïs utilisés dans l'ouest de la France et représentent à eux seuls plus de 10 % des tonnages des produits phytosanitaires appliqués en Bretagne.

Les concentrations relatives à la campagne 2000 pour l'atrazine, son métabolite la dééthylatrazine (DEA) et l'alachlore sont présentées sur les figures 3a, b et c. Les tableaux 5a et b regroupent les valeurs de concentrations de l'atrazine et de l'alachlore pour les campagnes 1996 et 2000.

**Tableau 4** Fréquence de détection et gammes de concentrations ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) des pesticides détectés dans les pluies.

**Table 4** Detection frequencies and concentration ranges ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) for detected pesticides.

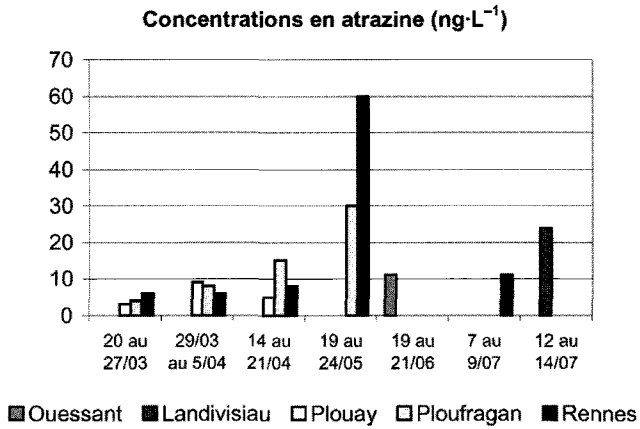
1996	Alachlore	Atrazine	DEA	Desméthyne	Lindane	$\alpha$ - HCH
Le Rheu	0,5	0,67	0,25	nr	0,58	nr
Gamme	] < 50 ; 2400]	] < 50 ; 460]	] < 50 ; 190]	/	] < 50 ; 690]	/
2000	Alachlore	Atrazine	DEA	Desméthyne	Lindane	$\alpha$ - HCH
Ouessant	0,5	0,33	0,33	0,00	0,20	0,00
Landivisiau	0,25	0,33	0,33	0,25	0,40	0,20
Plouay	0,00	0,75	0,75	0,00	0,33	0,00
Ploufragan	0,67	0,75	0,75	0,00	0,20	0,00
Rennes	0,33	0,83	0,50	0,00	0,43	0,00
Gamme	] < 5 ; 240]	] < 5 ; 60]	] < 5 ; 14]	] < 20 ; 60]	] < 5 ; 17]	] < 5 ; 5]

nr : non recherché (*no search*).

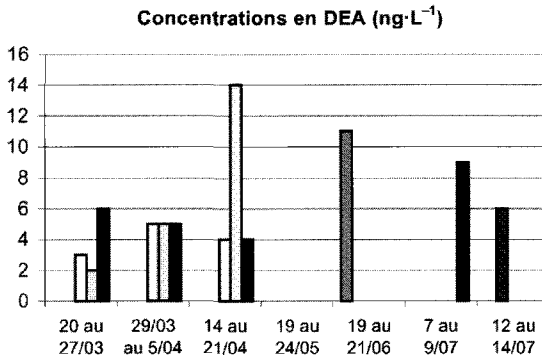
Aucun herbicide des céréales d'hiver n'a été détecté dans les échantillons collectés en 2000 (urées et sulfonilurées). Deux explications peuvent être avancées :

- nos limites de détection de ces composés (30  $\text{ng}/\text{L}$ ) ne sont pas suffisantes pour mettre en évidence un bruit de fond ou une contamination de très faible amplitude ;
- les opérations de désherbage hivernal ayant été réalisées préférentiellement au mois d'octobre 1999 (traitements de pré-levée) et au mois de février 2000 (traitements de post-levée), ces produits qui sont en général rapidement dégradés dans l'atmosphère (MILLET *et al.*, 1998) ne sont plus détectables dans le compartiment aérien à la fin du mois de mars.

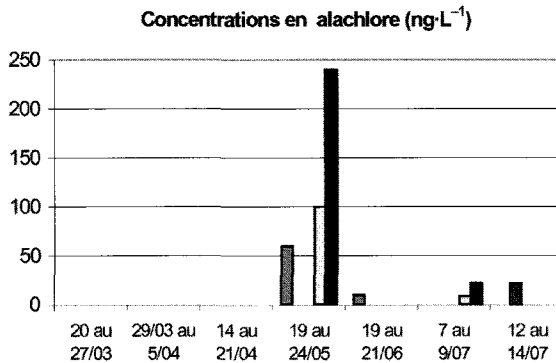
La présence de lindane, et de son isomère le bêta HCH dans un échantillon, a pu être mise en évidence à plusieurs reprises et sur divers sites. Ceci traduit l'existence d'une contamination chronique liée à la rémanence de ce type de composé ou à l'existence de phénomènes de transport à longues distances. En effet, ce produit est encore utilisé sur le continent africain et dans certains pays de l'Europe de l'Est alors que l'ensemble des pays de l'Union européenne a banni son usage (il n'est plus commercialisé en France depuis juillet 1998).



**Figure 3a** Concentrations en atrazine pour les pluies collectées en 2000.  
*Atrazine concentrations in rainwater collected in 2000.*



**Figure 3b** Concentrations en DEA pour les pluies collectées en 2000.  
*DEA concentration in rainwater collected in 2000.*



**Figure 3c** Concentrations en alachlore pour les pluies collectées en 2000.  
*Alachlor concentrations in rainwater collected in 2000.*

**Tableau 5a** Retombées massiques d'atrazine, données pour les années 1996 et 2000.**Table 5a** Atrazine rain fallout, during 1996 and 2000.

1996 Période	Pluvio. (mm)	Conc. (ng·L <sup>-1</sup> )	Retombées (mg·Ha <sup>-1</sup> )	2000 Période	Pluvio. (mm)	Conc. (ng·L <sup>-1</sup> )	Retombées (mg·Ha <sup>-1</sup> )
15/4 au 19/4	2	250	5	20/3 au 27/3	16,8	6	1,0
19/4 au 22/4	7	Nd	Nd	29/3 au 5/4	24,8	8	2,0
22/4	4,8	60	2,9	6/4 au 13/4	16,4	–	9,8)*
22/4 au 23/4	6,6	0	Nd	14/4 au 21/4	36,6	3	1,1
23/4 au 1/5	7,4	250	19	22/4 au 19/5	13,3	–	8,0)*
1/5 au 2/5	8,8	70	6,2	19/5 au 24/5	6,4	60	3,8
2/5 au 3/5	4,6	80	3,7	19/6 au 21/6	0,8	/	(0,5)*
3/5 au 7/5	12,6	260	33	22/6 au 3/7	25,9	–	–
7/05 au 17/05	8	460	37	4/7 au 9/7	15,8	22	3,5
17/5 au 20/5	6,8	250	17				
20/5 au 28/5	12,6	Nd	Nd				
28/6 au 10/6	5,8	80	4,6				

**Tableau 5b** Retombées massiques d'alachlore, données pour les années 1996 et 2000.**Table 5b** Alachlor rain fallout, during 1996 and 2000.

1996 Période	Pluvio. (mm)	Conc. (ng·L <sup>-1</sup> )	Retombées (mg·Ha <sup>-1</sup> )	2000 Période	Pluvio. (mm)	Conc. (ng·L <sup>-1</sup> )	Retombées (mg·Ha <sup>-1</sup> )
15/4 au 19/4	2	Nd	Nd	20/3 au 27/3	16,8	Nd	Nd
1/4 au 22/4	7	Nd	Nd	29/3 au 5/4	24,8	Nd	Nd
22/4	4,8	Nd	Nd	6/4 au 13/4	16,4	–	39,4)*
22/4 au 23/4	6,6	Nd	Nd	14/4 au 21/4	36,6	Nd	Nd
23/4 au 1/5	7,4	300	22	22/4 au 19/5	13,3	–	31,9)*
1/5 au 2/5	8,8	Nd	Nd	19/5 au 24/5	6,4	240	15
2/5 au 3/5	4,6	370	17	19/6 au 21/6	0,8	/	(19,2)*
3/5 au 7/5	12,6	530	67	22/6 au 3/7	25,9	–	–
7/5 au 17/5	8	2400	190	4/7 au 9/7	15,8	21	3,3
17/5 au 20/5	6,8	690	46				
20/5 au 28/5	12,6	330	42				
28/5 au 10/6	5,8	Nd	Nd				

Pluvio. : pluviométrie ; Conc. : concentration quantifiée dans l'échantillon prélevé.

nd : inférieur à la limite de détection de la méthode ; – : événement non-collecté ; / : volume collecté insuffisant pour analyse.

\* : il s'agit des valeurs de retombées extrapolées à partir de la concentration maximale observée en 2000 pour le composé considéré.

Ces concentrations sont toutefois très inférieures à celles obtenues par exemple en 1996 (avant l'interdiction d'utilisation). Les concentrations variaient alors entre 0,05 et 0,38 µg/L pour chacun des événements étudiés (d'avril à novembre) (FERRON et GILLET, 1996). Les très faibles valeurs, observées en

2000, ne permettent pas d'utiliser les ratios des différents isomères du lindane pour déterminer l'âge des masses d'air.

Des concentrations très faibles (moins de  $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ont été mesurées pour l'atrazine et son principal métabolite, la DEA. La majorité des sites est concernée, à l'exception de ceux d'Ouessant et Landivisiau. Ces observations montrent que nous sommes en présence d'une contamination chronique, de faible amplitude, du compartiment aérien par ces substances et qui paraît être liée à la proximité d'activités agricoles. En effet, les sites isolés d'Ouessant et Landivisiau sont exempts de ce type de contamination.

Les transferts d'atrazine vers l'atmosphère lors des traitements se traduisent par des teneurs dans les eaux de pluie deux à six fois plus élevées ( $15$  à  $60 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) qu'en dehors des périodes d'applications. Les concentrations maximales sont observées pour les collecteurs situés à proximité des zones de cultures, Ploufragan et Rennes. Elles mettent en évidence l'influence de la contamination, à l'échelle locale (quelques kilomètres), sur les niveaux de concentrations observés dans les pluies.

La détection de l'alachlore (Ploufragan et Rennes) est limitée aux périodes d'épandage et aux points de collecte situés à proximité d'activités agricoles. Les concentrations retrouvées à Rennes et Ploufragan (*figure 3c*), pour l'événement du 19 au 24/05/2000, sont respectivement de  $240$  et  $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , et montrent bien l'influence de la contamination à l'échelle locale.

Il est toutefois intéressant de souligner deux événements singuliers pour lesquels de l'alachlore a pu être détecté dans les pluies de Ouessant ( $60 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  entre les 19 et 24 mai 2000 et  $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  entre les 19 et 21 juin 2000) alors même que ce site est éloigné de toutes zones d'applications. Cette contamination est probablement due aux caractéristiques de la dépression ayant donné lieu à ces pluies. En effet, la masse d'air formée au-dessus de l'Espagne est remontée sur la France où elle a pu se charger en herbicide lors de son passage au-dessus des zones d'agriculture intensive du centre de la France et de la Bretagne. La contamination des pluies d'Ouessant traduit ainsi l'existence de phénomènes de transport à une échelle plus globale (phénomène de transports à longue distance, plusieurs dizaines à plusieurs centaines de kilomètres).

#### **4.2.2 Comparaison des résultats obtenus sur deux sites proches, en 1996 et 2000**

La pluviométrie, les niveaux de concentrations et les retombées massiques d'atrazine et d'alachlore sont regroupés dans les *tableaux 5a* et *b*.

Les données comparées concernent l'année 1996 pour le site du Rheu ( $48^\circ 07'N$  ;  $01^\circ 47'W$  ; situé à  $\sim 5 \text{ km}$  de Rennes) et celles de Rennes en 2000 pour l'atrazine et l'alachlore. Le collecteur, utilisé à Rennes, est placé sur une pelouse à proximité immédiate du laboratoire, qui se situe en limite Nord-Ouest de la zone urbanisée ( $48^\circ 06'N$  ;  $01^\circ 42'W$ ) et directement sous les vents dominants du site du Rheu. Il n'existe ainsi pas de raisons objectives d'obtenir des chroniques différentes entre les deux sites. CHEVREUIL et GARMOUNA (1993) n'observent, par exemple, pas de différences significatives entre les retombées obtenues à Paris et celles obtenues à proximité dans le bassin parisien. Ceci paraît cohérent, si le site urbain est sous influence du site rural, c'est-à-dire placé sous les vents dominants.



Or, les niveaux de concentrations observés sur le site du Rheu en 1996 sont beaucoup plus élevés pour l'atrazine et l'alachlore que ceux obtenus sur le site de Rennes en 2000. Les maxima de concentrations observées atteignent régulièrement plusieurs centaines de  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  en 1996 ; alors qu'en 2000 les concentrations en alachlore et en atrazine atteignent au maximum 240 et 60  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivement.

Les différences météorologiques, très marquées, rendent difficile la comparaison des concentrations obtenues pour ces deux études compte tenu des fortes variabilités des hauteurs d'eau collectées. Pour pallier cette difficulté, nous avons calculé des masses de matière active déposées par unité de surface pour chacune des périodes considérées des deux années (de mars à juin). On peut alors parler de retombées massiques.

On constate à la lecture des résultats (*tableaux 5a et 5b*) que les retombées calculées sur la période allant de mars à juin de l'année 2000 sont, elles aussi, inférieures à celles de 1996. Ceci est vrai que l'on considère les retombées massiques immédiates ou les retombées cumulées sur l'ensemble de la période de collecte. La campagne de 2000 est basée sur une sélection des événements pluvieux (on considère tous les événements entre le 20 mars et 21 juin) qui représentent 74 % de la pluviométrie de la période. Afin de comparer ces résultats à ceux de 1996, nous avons choisi d'attribuer la valeur maximale de concentration observée en 2000 à tous les épisodes non collectés. Cette hypothèse est majorante, puisque les épisodes non collectés se situent entre deux périodes humides. Par ailleurs, les pluviométries sont importantes et l'effet de dilution non négligeable.

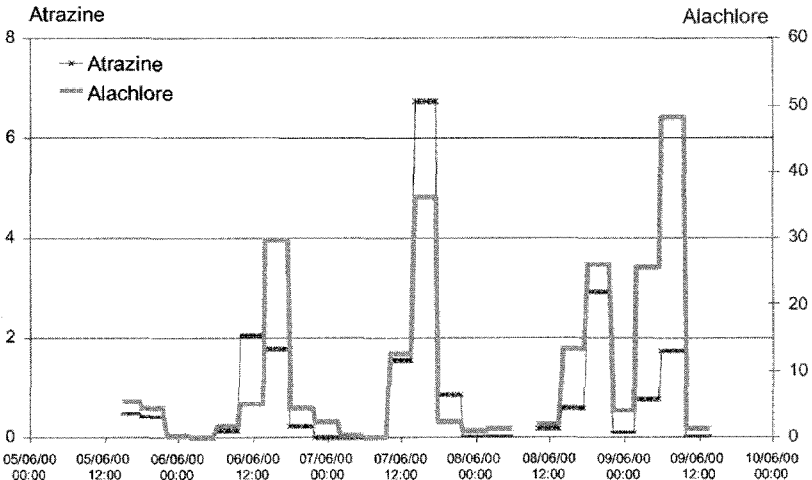
On constate que les retombées massiques d'alachlore pour la période considérée de 1996 sont quatre fois plus importantes que celles pour la même période en 2000. Quant aux retombées massiques d'atrazine, elles sont quatre à cinq fois plus importantes en 1996 qu'en 2000.

## 5 – DISCUSSION

### 5.1 Différences de comportements entre l'alachlore et l'atrazine

Les traitements sur grandes cultures sont réalisés par pulvérisation vers le sol, où les produits appliqués peuvent se fixer. Ils se partagent ensuite entre la phase solide et la phase aqueuse du sol. Les phénomènes de rosée jouent un rôle essentiel dans le départ de ces substances vers l'atmosphère. En effet, lors d'une expérience que nous avons conduite en 2000 sur une parcelle de maïs traitée avec l'atrazine et l'alachlore pour estimer les flux de transferts sol-air (BRIAND *et al.*, 2002) nous avons pu observer pendant les cinq jours qui suivent le traitement, une évolution cyclique diurne-nocturne des départs de post-application des deux herbicides (*figure 4*). Ces résultats s'expliquent si l'on admet que les transferts de ces composés vers l'atmosphère se font principalement avec l'évaporation. Compte tenu de ces mécanismes, on peut comprendre que les propriétés physicochimiques de l'alachlore sont plus favorables que celles de l'atrazine à des départs importants vers l'atmosphère

(atrazine  $V_p$  :  $3,85 \cdot 10^{-5}$  Pa, 25 °C ;  $K_H$  :  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Pa·m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup> ; alachlore  $V_p$  :  $2,1 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $K_H$  :  $2,3 \cdot 10^{-3}$  Pa·m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup> ). Ainsi, lors de cette expérience, nous avons pu montrer dans les cinq jours qui suivent le traitement, des départs de l'ordre de quelque 0,1 % des quantités appliquées pour l'atrazine alors qu'ils atteignent une dizaine de % pour l'alachlore. Par ailleurs, les persistances des deux substances sont très différentes, que l'on considère le sol (les demi-vies pour l'atrazine sont de l'ordre de 15-77 jours et pour l'alachlore de 1 à 30 jours) ou le compartiment aérien. Les études conduites sur la photodégradation de ces composés à partir d'un photoréacteur conçu au laboratoire (BRIAND *et al.*, 2000) ont permis de montrer que la demi-vie de l'atrazine est d'une dizaine d'heures alors que celle de l'alachlore est beaucoup plus courte (< 2 h). La photolyse indirecte (action des radicaux hydroxyles) de l'atrazine conduit majoritairement à la formation d'hydroxyatrazine (95 %) et de désisopropylatrazine (DIA), tandis que l'alachlore produit du CDEPA (2-chloro-N- (2,6-diéthyl-phényl)-acétamide ; ~30 % de conversion) et d'autres composés plus volatils qui n'ont pas encore été identifiés. La demi-vie du CDEPA est plus courte que celle de la molécule mère, il est rapidement converti en CADHEI (1-chloroacetyl-2,3-dihydro-7 ethylindol).



**Figure 4** Flux de transferts vers l'atmosphère de l'atrazine et de l'alachlore appliqués sur une parcelle de maïs (juin 2000 ; BRIAND *et al.*, 2002).

*Atmospheric transfer of atrazine and alachlor applied to maize (June 2000 ; BRIAND *et al.*, 2002).*

Enfin, au niveau de l'intensité des usages, il faut souligner que l'atrazine était encore en 2000 plus utilisée que l'alachlore, même si depuis quelques années la pression des pouvoirs publics tendait à restreindre son usage (580 tonnes commercialisées en 1994 en Bretagne contre 350 tonnes en 1998) (données SRPV, Bretagne). Les doses homologuées pour l'atrazine et l'alachlore sont respectivement de 1 500 et 2 400 g·Ha<sup>-1</sup> (depuis 1996, la dose homologuée pour l'atrazine a été réduite de 1 500 à 1 000 g·Ha<sup>-1</sup> pour les parcelles classées « à risques »). L'usage de l'alachlore est quant à lui croissant

depuis maintenant 7 ans (263 tonnes en 1998 contre 119 tonnes commercialisées en 1994 en Bretagne).

Les premières détections d'atrazine, au seuil de la dizaine de  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les eaux de pluie, se font très tôt en début de saison alors que l'alachlore n'est identifié qu'à partir des périodes d'application (à partir du mois de mai généralement, figures 3a et c). La présence d'atrazine dans les pluies de début de campagne peut être expliquée par un transfert continu entre les surfaces traitées et l'atmosphère. Ce processus entraîne une contamination chronique et d'amplitude variable en fonction des saisons. Ces échanges sont peut-être favorisés par les activités de préparation des sols pour les semis de maïs (mi-mars à mi-avril généralement). L'étude des contaminations des pluies sur un cycle agricole complet nous permettra de préciser ces observations.

Pendant les périodes d'utilisation, les concentrations en alachlore, dans les eaux de pluie, sont généralement de 3 à 10 fois supérieures à celles de l'atrazine alors que les quantités utilisées annuellement en Bretagne ne sont pas très différentes pour ces deux substances. Ceci montre que les transferts vers l'atmosphère sont plus importants pour l'alachlore que pour l'atrazine, cela est d'autant plus vrai que l'alachlore est beaucoup plus instable dans l'atmosphère que l'atrazine.

## 5.2 Interprétation des différences de niveaux de contamination entre les années 1996 et 2000

Nous avons observé de forts écarts de concentrations entre les eaux de pluie collectées en 1996 et 2000. Lorsque l'on s'affranchit de l'effet de dilution, occasionné par les fortes pluviométries de l'année 2000, en calculant cette fois-ci les retombées massiques, nous remarquons que ces écarts subsistent. Les opérations de désherbage du maïs en 2000, ont été rendues difficiles par les conditions climatiques, qui ont provoqué un échelonnement des traitements sur une période de temps plus longue que celle observée pour une année de pluviosité normale. Ceci pourrait avoir un effet de lissage à la fois sur les concentrations et les retombées. Les flux totaux de pesticides sur toute la période de collecte montrent qu'il n'en est rien et que de forts écarts subsistent entre les deux années.

Or, les surfaces emblavées de maïs ont peu évolué entre les deux campagnes (132 000 ha en 1996 pour le département d'Ille-et-Vilaine ; 128 000 ha en 2000, données chambre d'agriculture d'Ille-et-Vilaine). Et l'évolution des quantités de matières commercialisées est trop faible pour expliquer les différences de niveaux de contamination de l'atmosphère (concentrations et retombées massiques) observées entre 1996 et 2000.

Par ailleurs, pour une année sèche comme 1996, l'ensoleillement devrait favoriser la photodégradation des produits phytosanitaires et nous devrions observer des concentrations et des retombées plus faibles que pour une année très humide (2000) si les départs vers l'atmosphère étaient peu dépendants de l'état du sol. Les résultats obtenus ne corroborent pas le phénomène envisagé.

Les résultats étant inversés, il nous faut admettre que c'est l'intensité des transferts sol-air qui détermine les niveaux de contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires.

Les pertes lors de l'application (dérive) ne sont *a priori* pas concernées puisque les épandages sont réalisés par temps calme et sec, seuls les départs

de post-application dépendent de l'état du sol et des facteurs climatiques. En 2000, les traitements ont fréquemment été réalisés sur des parcelles saturées en eau, ce qui favorise une migration rapide des matières actives dans les premiers centimètres de sol (SEUX *et al.*, 1984). Ainsi, les quantités de produits disponibles à la surface du sol et susceptibles d'être transférés vers l'atmosphère, ont été fortement réduites. Cette diminution est encore accentuée par le ruissellement. La réduction des départs vers l'atmosphère s'accompagne dans ces conditions de fuites plus importantes vers le compartiment eau.

Par ailleurs, la fréquence des pluies a été telle qu'elle n'a pas permis de rechargements conséquents de l'atmosphère entre les différents épisodes pluvieux (absence de périodes sèches, ou de très courte durée).

Ces faits et résultats suggèrent que les niveaux de contamination des eaux de pluie dépendent de l'intensité des transferts sol-air de phytosanitaires, qui sont régis par l'état du sol (humidité principalement) au moment des traitements. En année sèche, la contamination de l'atmosphère se ferait de manière beaucoup plus intense qu'en année humide. Elle est soumise à une forte influence des facteurs climatiques.

Les techniques et les méthodes aujourd'hui disponibles permettent d'envisager des mesures directes des pesticides dans l'air. Nous serons ainsi mieux armés pour déterminer les flux sol-atmosphère de produits phytosanitaires.

## 6 – CONCLUSION

Les niveaux de contamination des eaux de pluies par les produits phytosanitaires sont pour une aire géographique donnée, très dépendants de la pluviométrie. En année de pluviosité normale (1996), les concentrations sont élevées pour les molécules les plus utilisées dans la région (elles atteignent à plusieurs reprises le  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et pratiquement pour tous les épisodes pluvieux elles sont supérieures aux seuils de détection analytique. En revanche, lors d'une année très humide (2000) les concentrations des molécules détectées dans les eaux de pluie restent faibles même pendant les périodes d'application.

La comparaison des flux de retombées sur ces deux années est encore plus contrastée. Il apparaît ainsi que les départs de post-application vers l'atmosphère sont très largement dépendants de l'état du sol. Un sol avec une forte réserve en eau favorise la migration verticale de ces substances, ce qui les soustrait aux mécanismes de volatilisation et conduit à une réduction des niveaux de contamination de l'atmosphère.

Les concentrations rencontrées dans les précipitations traduisent à la fois les niveaux de contamination des moyennes et basses couches de l'atmosphère (lessivage) et les phénomènes de transport à moyenne et longue distances. L'évolution de ces substances dans l'atmosphère, en raison de réactions photochimiques, sera également à prendre en considération pour interpréter les résultats obtenus.

Cependant devant le peu de données existant sur la réactivité photochimique des pesticides dans l'atmosphère et sur la nature et les propriétés des

métabolites formés, il est indispensable d'orienter des recherches dans ce sens. Ainsi, depuis deux ans notre équipe s'intéresse à cette problématique et une chambre de simulation a été construite (BRIAND *et al.*, 2002b).

C'est à la fois l'étude des concentrations et des retombées massiques qui nous permettra de mieux apprécier la signification des niveaux de contamination des eaux de pluies.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié du soutien financier du programme PRIMEQUAL-PRE-DIT (contrat DAGAL n° 9975065).

Les auteurs tiennent également à remercier toutes les personnes qui participent aux prélèvements d'eaux de pluie sur la Bretagne.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABBOTT D.C., HARRISON R.B., TATTON J.O.G. THOMSON J., 1965. Organochlorine pesticides in the atmospheric environment. *Nature*, 208, 1317-1318.
- BRIAND O., BERTRAND F., MILLET M., SEUX R., 2002. Étude expérimentale des transferts sol-air de pesticides à l'échelle d'une parcelle. Utilité de déterminer des flux de volatilisation. *Ingénieries, Eau-Agriculture-Territoires*, Numéro spécial, 67-71.
- BRIAND O., BASLE S., MILLET M., SEUX R., 2001. Development of a chamber for the investigation of pesticide photochemistry in the atmosphere. 8<sup>th</sup> Symposium on chemistry and fate of modern pesticides. 21-24 august 2001, Copenhagen, Danemark.
- BUSER H.R., 1990. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and rain in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1049-1058.
- CHAN C.H., PERKIN L.H., 1989. Monitoring of trace organic contaminants in atmospheric precipitation. *J. Great Lakes Res.*, 15 (3), 465-475.
- CHAN C.H., BRUCE G., KARRISON B., 1994. Wet deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls to the Great lakes. *J. Great Lakes Res.*, 20 (3), 546-550.
- CHEVREUIL M., CHESTERIKOFF A., LÉTOLLE R., GRANIER L., 1989. Atmospheric pollution and fallout by PCBs and organochlorine pesticides (Ile de France). *Water, Air and Soil Pollution*, 43, 73-83.
- CHEVREUIL M., GARMOUNA M., 1993. Occurrence of triazines in the atmospheric fallout on the catchment basin of the river Marne (France). *Chemosphere*, 27 (9), 1605-1608.
- CLÉMENT M., ARZEL S., LEBOT B., SEUX R., MILLET M., 2000. Adsorption/thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere. *Chemosphere*, 40, 49-56.
- DUBUS I.G., HOLLIS J.M., BROWN C.D., 2000. Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental Pollution*, 110, 331-344.
- EISENREICH S.J., LOONEY B.B., THORSTON J.D., 1981. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 30-38.
- FERRON O., GILLET H., 1996. Contamination des eaux de pluie par les produits phytosanitaires en Bretagne. *Étude C.O.R.P.E.P.*, 96-2.
- FOSTER P., FERRARI C., TURLONI S., 1995. Environmental behaviour of herbicides.

- Atrazine volatilization study. *Fres. Environ. Bull.*, 4, 256-261.
- GRANIER L., 1991. Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrophère : comparaison avec les métaux lourds. *Thèse de doctorat, Université de Paris VI*, 160.
- GLOTFELTY D.E., LEECH M.M., JERSEY J., TAYLOR A.W., 1989. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 546-551.
- KARG F.P.M., 1993. Determination of phenylurea pesticides in water by derivatization with heptafluorobutyric anhydride chromatography-mas spectrometry. *J. Chromatogr.*, 634, 87-100.
- MILLET M., WORTHAM H., SANUSI A., MIRABEL Ph., 1997. Atmospheric contamination by pesticides : determination in the liquid, gaseous and particulate phases. *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, 4 (3), 172-180.
- MILLET M., PALM W-U., ZETZSCH C., 1998. Investigation of the photochemistry of urea herbicides (chlorotoluron and isoproturon) and quatum yields using polychromatic irradiation. *Env. Toxicol. and Chem.*, 17 (2), 258-264.
- OBERWALDER C.H., KIRCHHOFF J., HURLE K., 1992. Vorkommen von pflanzenschutzmitteln im Niederschlag Baden-Württembergs. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, sonderheft XIII*, 363-376.
- PIMENTEL D., LEVITAN L., 1986. Pesticides: amounts applied and amount reaching pests. *Bioscience*, 36, 86-91.
- SANUSI A., MILLET M., MIRABEL Ph., WORTHAM H., 1999. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmospheric Environment*, 33, 4941-4951.
- SEUX R., CLEMENT M., QUINIO J., SAUVAGET G., 1984. Approche des facteurs influençant le transfert du lindane des zones d'épandage vers les eaux superficielles. *Congrès international d'écotoxicologie, Les Arcs, France*, 16 p.
- TANABE S., HIDAKA H., TATSUKAWA E., 1983. PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere*, 12, 2, 277-288.
- VAN DER WERF H.M.G., 1996. Assessing the impact of pesticides in the environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 60, 81-96.
- WHEATLEY G., HARDMAN J., 1965. Indication of the presence of organochlorine insecticides in rainwater in Central England. *Nature*, 207, 486-487.