SOMMAIRE

INTRODUCTION 3

I ETAT DES CONNAISSANCES : la contamination atmosphérique par les pesticides 4

I-1 Historique 4

I-2 La dispersion des produits phytosanitaires dans l'environnement 5

I-2-1 Le cycle de contamination atmosphérique par les pesticides 5

I-2-2 Exemples de facteurs externes favorisant la volatilisation et le transfert des produits phytosanitaires 6

I-2-2-1 La volatilisation 6

I-2-2-2 Le transfert des molécules sur de longues distances 7

I-3 Formulation et propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires 8

I-3-1 Propriétés physico-chimiques 8

I-3-1-1 Le potentiel de transfert des pesticides en fonction de leurs propriétés physico-chimiques 8

I-3-1-2 Propriétés physico-chimiques de quelques pesticides 8

I-3-2 Formulation des pesticides et techniques d'épandage utilisées 10

I-3-2-1 Les différents types de formulation 10

I-3-2-2 Les techniques d'épandage 11

I-4 Principe de la procédure d'autorisation de mise sur le marché des produits phytosanitaires – Aspects toxicologiques et écotoxicologiques 11

I-4-1 Principe de la procédure d'autorisation de mise sur le marché 11

I-4-2 Aspects toxicologiques et écotoxicologiques 12

I-4-3 Aspects toxicologiques vis-à-vis de l'homme 13

II ASPECTS TECHNIQUES 14

II-1 Le réseau de collecte 14

II-1-1 Les sites retenus 14

II-1-2 Le collecteur d'eau de pluie 15

II-2 Matériel et technique d'analyse des pesticides 15

II-2-1 Module de chromatographie 16

II-2-2 Matériel et principe de la concentration en ligne 16

II-2-3 Matériel et acquisition des données 17

II-2-4 Intérêt et limites de la LC-MS-MS 17

II-2-4-1 Intérêt de la technique 17
II-2-4-2 Limites de la technique 19

II-3 Molécules analysées par LC-MS-MS 19

III BILAN DES RESULTATS 21

III-1 Introduction 21

III-2 Teneurs globales en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie 21

III-2-1 résultats des analyses : représentation annuelle 22

III-2-2 résultats des analyses : représentation trimestrielle 26

III-2-3 résultats des analyses exprimés en microgramme de pesticides par mètre carré de surface (µg/m^2) 30

III-3 Teneurs individuelles en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie 36

III-3-1 Molécules rencontrées majoritairement dans les eaux de pluie 36

III-3-2 Variations saisonnières des teneurs en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie 42

III-4 Corrélation entre les teneurs en produits phytosanitaires et différents paramètres 44

III-4-1 Corrélation entre les périodes d'utilisation des produits phytosanitaires et les teneurs observées dans les eaux de pluie 44

III-4-2 Influence des facteurs climatiques 46

III-4-2-1 Méthodologie 46
III-4-2-2 Résultats obtenus pour les différents sites 47
III-4-2-3 Conclusion 52

IV CONCLUSION GENERALE 53

BIBLIOGRAPHIE 56

INTRODUCTION

Le terme de "produits phytosanitaires" ou "phytopharmaceutiques", plus communément appelés «pesticides», désigne toute substance chimique minérale ou organique, de synthèse ou naturelle utilisée pour protéger les végétaux contre les organismes nuisibles aux cultures (insectes, mauvaises herbes, champignons microscopiques,…). Ces molécules se présentent sous diverses formulations. Elles peuvent être sous forme solide (granulés, poudres,…) ou liquide (émulsions, solutions aqueuses,…). Ces produits phytosanitaires peuvent être utilisés par pulvérisation, par application au sol ou en traitement des semences. Ils sont employés aussi bien pour le traitement des zones agricoles que pour celui des zones non agricoles (désherbage des axes routiers et autoroutiers, voies ferrées), les communes et les parcs publics. A cela s'ajoutent les utilisations par les particuliers (entretien des jardins, potagers, terrains de sports, traitements des toitures,…).

Depuis une dizaine d'années, la présence des pesticides est recherchée dans les eaux destinées à la consommation humaine dans le cadre du contrôle sanitaire des DDASS du Nord et du Pas-de-Calais. Ce suivi a été élargi aux eaux de surface et aux eaux souterraines par les réseaux de mesure de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Pour les eaux destinées à la consommation humaine (prélèvements après traitement de potabilisation de l'eau), la directive 80/778 fixe une exigence de qualité unique de 0,1 µg/L par substance (à l'exception de l'aldrine, de la dieldrine, de l'heptachlore et de l'époxyde heptachlore pour lesquels la norme est de 0,03 µg/L) et de 0,5 µg/L pour la somme des molécules et les produits de dégradation.

Aujourd'hui, si la nature et les teneurs en produits phytosanitaires dans les eaux destinées à la consommation humaine font l'objet d'un suivi de plus en plus rigoureux dans la région Nord/Pas-de-Calais conformément à la réglementation en vigueur, on ne dispose que d'éléments fragmentaires en ce qui concerne la contamination du compartiment atmosphérique. Différents phénomènes physico-chimiques et climatiques (volatilisation, dérive lors de l'épandage) contribuent au passage de ces composés vers le compartiment atmosphérique. La littérature scientifique ainsi que certaines études nationales et internationales ont montré la possibilité du transfert des produits phytosanitaires dans l'atmosphère. La recherche des produits phytosanitaires dans l'atmosphère est particulièrement complexe compte tenu des concentrations infinitésimales à rechercher et nécessite donc des méthodes de prélèvement et analytiques très sophistiquées et peu répandues à ce jour. La recherche des produits phytosanitaires dans l'eau de pluie est plus aisée. Cependant la détection de ces molécules dans les eaux de pluie est uniquement un indicateur de la présence dans l'atmosphère car aucune étude n'a pu démontrer le lien direct entre les concentrations dans leseaux de pluieet celles dans l'air.

Ainsi, sur l'initiative de l'Institut Pasteur de Lille, avec le cofinancement de l'Agence de l'Eau Artois Picardie, le Conseil Régional du Nord/Pas-de-Calais et de l'Europe (crédits FEDER gérés par la DIREN), une étude sur la contamination des eaux de pluie par les produits phytosanitaires s'est mise en place sur le territoire régional. Cette étude s'inscrit dans une problématique à caractère environnemental doublée d'une préoccupation en matière de santé publique.

I ETAT DES CONNAISSANCES : la contamination atmosphérique par les pesticides

I-1 Historique

Les premières descriptions de l'utilisation des pesticides remontent à mille ans avant JC avec le soufre. En Orient, dès le XVIème siècle, l'arsenic et la nicotine étaient utilisés. Au XIXème siècle, les premières études scientifiques mettent en évidence l'intérêt du sulfate de cuivre pour détruire les plantes adventices.
L'utilisation des produits phytosanitaires connaît un réel essor à partir des années 40, période à laquelle les premiers pesticides de synthèse apparaissent sur le marché (lindane, DDT, aldrine, …). Les résultats, très positifs quant aux rendements agricoles, ont été immédiats, cependant les premières accusations d'atteinte à la santé humaine et à l'environnement se firent entendre dès les années 60 (CARSON, 1962).

Dans les années 70 et 80, la mise sur le marché de molécules moins stables que les organochlorés n'a pas permis la diminution des contaminations. Au contraire, la consommation croissante des produits phytosanitaires en agriculture mais aussi dans d'autres secteurs d'activité a généré non seulement des contaminations des eaux de surface et souterraine mais également des brouillards et des eaux de pluie. En effet, dans les années 90, de nombreux auteurs tels que GLOTFELTY (1990), SCHOMBURG et al. (1991), BINTEIN et al. (1996) ont relaté la présence de produits phytosanitaires dans les brouillards. GLOTFELTY et al. (1987) a ainsi mis en évidence la présence d'organophosphorés (diazinon, parathion, méthidathion, malathion), de triazines (simazine, atrazine) et d'acétanilides (alachlore, métolachlor) à des teneurs pouvant atteindre 10 µg/L.

En ce qui concerne les eaux de pluie, il existe également de nombreux travaux mettant en évidence la présence de pesticides. En 1978, WELLS et al., ont retrouvé des polychlorobiphényles (PCB) et des pesticides organochlorés dans les eaux de pluie en Grande Bretagne. Par la suite, ces résultats ont été confirmés dans d'autres pays européens et américains. Ainsi, en Norgève, LODE et al. (1995) ont trouvé des teneurs atteignant respectivement, pour le MCPA, le dichlorprop et le lindane, 320, 250 et 43 ng/L dans les eaux de précipitations. De même, en Suisse, BUSER (1990) a observé des teneurs en triazines de l'ordre de 200 à 300 ng/L. Toujours en Suisse, BUCHELI et al. (1998) confirma ces données en les complétant par la détection d'autres molécules. Il observa ainsi la présence de triazines, d'acétamides et de phénoxyalcanoïques dans les eaux de pluie où il mesura en 1996 des teneurs variant de 106 ng/L (5100 ng/m^2) pour le 2-4D à 903 ng/L (13900 ng/m^2) pour l'atrazine. Il constata que les teneurs en produits phytosanitaires étaient corrélées avec les périodes d'utilisation des produits.
Aux Etats Unis, des résultats équivalents ont été obtenus par CAPEL et al., (1991, 1995) qui indiquent que les pics de contamination coïncident avec ceux des eaux de surface et les périodes d'utilisation des pesticides.
En France, quelques études ont montré également la présence de produits phytosanitaires dans les eaux de pluie. De 1995 à 1997, une étude réalisée en Bretagne a mis en évidence la présence de 9 molécules sur 65 recherchées. Globalement, sur le site de Rheu, 15% des recherches ont donné des résultats positifs. L'atrazine a été retrouvée sur presque la totalité des prélèvements à une concentration moyenne de 0,29 µg/L, avec un maximum à 1,31 µg/L le 1er juin 1995. L'isoproturon a également été observé de façon plus irrégulière à une concentration moyenne de 0,09 µg/L avec un maximum de 0,54 µg/L le 31 janvier 1997. Généralement, les études ne sont réalisées que sur de courtes périodes et sur quelques molécules ciblées ce qui ne permet pas de

faire un bilan global de la contamination des eaux de pluie sur une longue période et d'observer d'éventuelles fluctuations saisonnières.

En ce qui concerne les teneurs observées dans l'atmosphère, la bibliographie est beaucoup moins riche ; de plus, les données anciennes doivent être utilisées avec précaution car les techniques de concentration et d'extraction des produits phytosanitaires dans l'air sont particulièrement complexes et nécessitent des équipements particulièrement robustes et précis dans le débit du volume d'air extrait. Les résultats semblent indiquer des teneurs en pesticides de l'ordre de quelques nanogrammes par mètre cube d'air.
Au Japon, HARAGUCHI et al. (1995) constatent en 1992 la présence de 36 pesticides sur 38 recherchés. La plupart des molécules trouvées dans l'eau de pluie sont également présentes dans l'air, les teneurs dans l'atmosphère variant de 0,05 $ng.m^{-3}$ pour le diazinon à 2,3 $ng.m^{-3}$ pour le fénitrothion.

En France, CLEMENT et al. (2000) et SANUSI et al. (1999) indiquent des teneurs totales (gaz et particules) en lindane, phosalone, carbofuran, carbaryl, atrazine, isoproturon, diuron et MCPP pouvant atteindre ponctuellement 1,5 $ng.m^{-3}$. De même, en 2000 et 2001 dans la Région Centre, Lig'Air et la Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt ont financé une étude (dans le cadre du GREPPPES) où 48 molécules ont été suivies par le Laboratoire IANESCO-Chimie Poitiers. 6 molécules ont été retrouvées : pendiméthaline, diflufénicanil, cyprodinil, fempropimorphe, trifluraline et lindane à des concentrations variant de 0,15 à 5 $ng.m^{-3}$(PERNOT P., 2002).

I-2 La dispersion des produits phytosanitaires dans l'environnement

L'utilisation des herbicides s'est considérablement développée depuis une quarantaine d'années. Celle des triazines, par exemple, est passée aux Etats Unis de 24 millions de tonnes en 1966 à 104 millions de tonnes en 1988.
Aujourd'hui, l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP) estime à environ 100 000 t/an la masse de matière active de produits phytopharmaceutiques utilisés en France. Environ 55 % des produits sont des fongicides, 30% des herbicides et moins de 5% des insecticides. La France représente 30,5% du marché européen devant l'Allemagne 14,9%, l'Italie 10,1%, la Grande Bretagne 8,7%, l'Espagne 8,2% et la Hollande 3,7%. Les autres pays européens ne représentent que 23,9% de la totalité du chiffre d'affaire européen (UIPP, 2000).
Une fois répandus, les produits phytosanitaires lors des traitements vont se déposer dans trois compartiments de la biosphère : l'eau, l'air et le sol. Le sol, recevant la plupart des traitements, pourra à son tour contaminer l'eau et l'air.

I-2-1 Le cycle de contamination atmosphérique par les pesticides

Les mécanismes de perte sont variés. Lors de l'application qui s'effectue généralement sous forme de « spray », une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltre pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface puis souterraines (figure I-1).

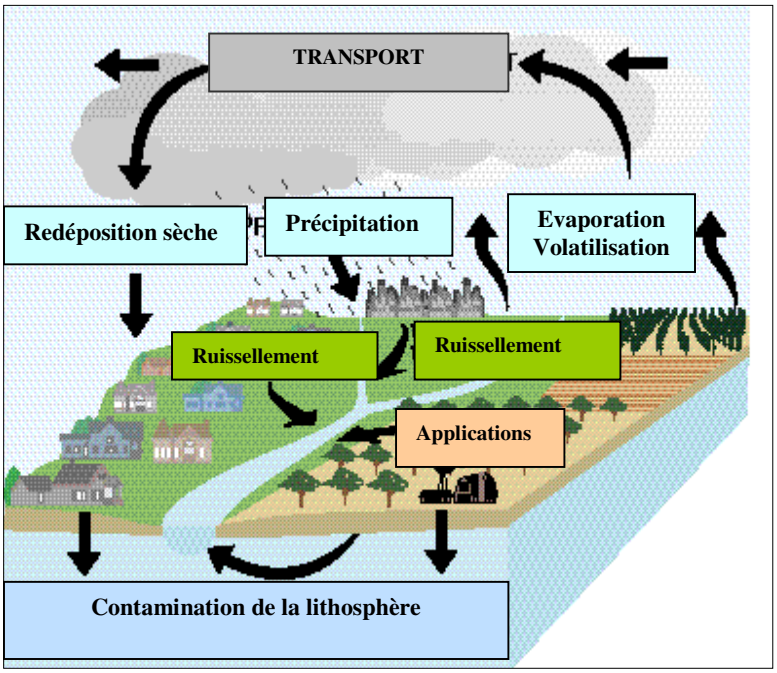


Figure I-1 : Cycle de contamination atmosphérique par les pesticides

Une part importante des produits phytosanitaires se retrouve dans l'atmosphère sous l'action de divers phénomènes physico-chimiques ou climatiques :

- la dérive par le vent lors de l'application. Ce phénomène est lié essentiellement au mode d'application ;

- la volatilisation après le traitement. C'est une des causes principales de fuite des pesticides hors de la zone cible, notamment quand les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux ;

- l'érosion éolienne des particules de sol sur lesquelles les pesticides sont adsorbés.

Avant de retomber sur le sol, les produits phytosanitaires peuvent être en partie décomposés dans l'air par des réactions de photolyse sous l'action des rayons ultraviolets ou par des réactions d'oxydation initiées par différents oxydants tels que les radicaux libres (radicaux hydroxyles) $OH^{\cdot}$ ou l'ozone. Si certains pesticides peuvent avoir une durée de vie de quelques jours, d'autres sont très stables (ROCHE, 1998). Certaines molécules peuvent effectuer plusieurs centaines de kilomètres avant de retomber sur la lithosphère, soit par redéposition sèche qui selon BINTEIN et al. (1996) est négligeable, soit par lessivage de l'atmosphère par les précipitations.

I-2-2 Exemples de facteurs externes favorisant la volatilisation et le transfert des produits phytosanitaires

I-2-2-1 La volatilisation

La contamination, issue de la volatilisation immédiate des pesticides lors de l'épandage, n'est pas la seule à prendre en compte. En effet, sous l'action de l'érosion engendrée par le vent et le soleil, une grande partie de ce qui est tombé sur le sol et les plantes peut se retrouver dans le compartiment atmosphérique. SCHEWCHUK (1982) cité par PIMENTEL (1995) indique que 24 heures après son application, 20% du 2,4-D isooctylester (herbicide) s'est évaporé dans

l'atmosphère. Après cinq jours seulement, il ne reste plus que 0,1% du produit appliqué initialement. De même, GROVER (1986) indique que 50% du triallate et de la trifluraline sont perdus après quelques jours.

De nombreux auteurs ont constaté des fluctuations saisonnières de la contamination de l'atmosphère et des eaux de pluie (CAPPEL (1991, 1995) ; THURMAN et al. (1991)). Dans la plupart des cas, les pics de concentration en pesticides coïncident avec les zones et les périodes d'épandage (CAPEL et al., 1991 ; GOOLSBY et al., 1994). Dans le Maryland (USA), en 1981 et 1982, les fluctuations des teneurs en atrazine et alachlore ont été suivies pendant plusieurs mois. Ces variations ont montré que les contaminations les plus importantes (supérieures à 2,5 µg/L) étaient rencontrées au cours des mois d'avril, mai, juin et juillet (figure I.2) (GLOTFELTY et al. (1987, 1990)).

Plus récemment en France, des échantillons d'eau de pluie collectés en région parisienne ont montré des concentrations en atrazine variant de moins de 0,5 à 14,0 µg/L d'avril à juin. Au cours de cette même période, la concentration moyenne dans l'atmosphère était de 0,05 $ng.m^{-3}$ (CHEVREUIL et GARMOUMA, 1993). Dans l'Est de la France, des teneurs variant de 2,3 à 3,2 µg/L dans les eaux de pluie ont également été mesurées (MIRGAIN et al., 1993).

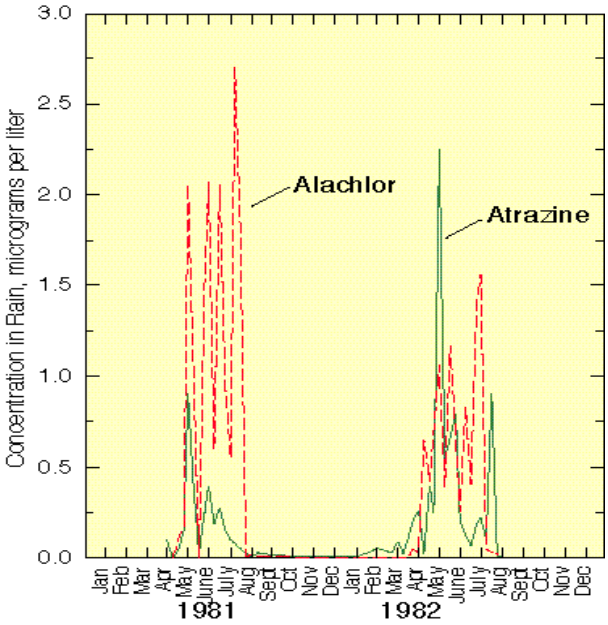


Figure I-2 : Concentration moyenne en atrazine et alachlore dans des échantillons d'eau de pluies en fonction des saisons (Maryland USA) (GLOTFELTY et al. (1990))

I-2-2-2 Le transfert des molécules sur de longues distances

Très vite, des études ont montré que les pesticides organochlorés pouvaient être transportés sur de très longues distances. En Amérique du Nord, par exemple, du « Toxaphène », qui est un pesticide utilisé dans les années 70 pour la culture du coton, aurait été transporté par les vents du sud des Etats Unis jusqu'à la région des grands lacs au nord du pays. Une autre étude montre que la contamination des eaux de pluie est essentiellement liée à des phénomènes locaux de revolatilisation des produits phytosanitaires appliqués (BRUN et al., 1991).

I-3 Formulation et propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires

I-3-1 Propriétés physico-chimiques

I-3-1-1 Le potentiel de transfert des pesticides en fonction de leurs propriétés physico-chimiques

Le potentiel de transfert des produits phytosanitaires peut être évalué à partir de quelques propriétés physico-chimiques (CALVET et al., 1996 ; MOUVET, 1996 ; CZERNICHWSKI et al., 1999) :

- le temps de demi-vie : durée au bout de laquelle la moitié de la substance initialement introduite est dégradée. Cette propriété donne une indication sur le temps de persistance dans le sol, l'eau ou l'air ;

- la solubilité dans l'eau qui indique la tendance du produit à être entraîné sous sa forme dissoute ;

- le coefficient de partage octanol/eau (Kow), il rend compte de la tendance d'une molécule à s'accumuler dans les membranes biologiques des organismes vivants (si Kow élevé, le risque de bioaccumulation est important) ;

- le coefficient de partage sol/eau (Kd), il donne une indication sur l'aptitude d'une molécule à être adsorbée ou désorbée sur la matière organique ;

- le coefficient de partage carbone organique/eau (Koc) : Koc = Kd x %C org. Ce coefficient donne une indication sur l'aptitude de la molécule à être adsorbée ou désorbée sur la matière organique ;

- la constante de Henry (K_H), elle rend compte de la volatilité d'une substance.

I-3-1-2 Propriétés physico-chimiques de quelques pesticides

En fonction de leurs propriétés physico-chimiques, les pesticides n'auront pas la même capacité à se volatiliser et à rester dans le compartiment atmosphérique. En effet, au regard du tableau I-1, on constate que certaines molécules sont relativement peu volatiles, c'est le cas par exemple de certains pesticides de la famille des azoles tels que le flutriafole et le difénoconazole ou d'autres molécules telles que le phenmedipham ou le fluroxypyr. Un certain nombre de produits phytosanitaires ont des pressions de vapeur saturante comprises entre 10^{-4} et 10^{2} mPa et sont considérés comme des produits semi-volatils.
Par ailleurs, certains pesticides présentent des solubilités dans l'eau très faibles et ne pourront pas être retrouvés en forte concentration dans les eaux (c'est le cas du diflufénicanile, du pendiméthaline ou du thiabendazole). Néanmoins, le tableau I.1 montre que les propriétés intrinsèques de la plupart des pesticides, à usage agricole ou autres, leurs permettent une évaporation et une redissolution en milieu aqueux relativement facile dans les conditions de pH, de température et de pression normale (25°C, pH = 7, P = 1 bar).

A cette liste non exhaustive, il faut ajouter le temps de demi-vie de ces molécules car certains pesticides, tels que le DDT ou le lindane, peuvent rester dans l'environnement plusieurs mois

Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques de quelques produits phytosanitaires (TOMLIN, 1997 ; HONSBY)

pesticides	famille	solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L)	tension de vapeur à 25°C (mPa)	Coefficient d'adsorption à 25°C (ml/g) Koc
diuron	Urée	36,4	0,0011	-
aldicarbe	carbamate	4930 (pH7 ; 20°C)	13 (20°C)	30
aclonifen	diphényléther	1,4 (20°C)	0,016 (20°C)	-
atrazine	triazine	33	0,0385	-
bentazone	-	570 (pH7 ; 20°C)	0,17	34
bromacile	uracile	700 (pH7)	0,041	-
bromoxynile	hydroxybenzonitrile	130 (20°C)	0,0063 (20°C)	-
carbendazime	benzimidazole	8 (pH7 ; 24°C)	0,15	-
chlorothalonile	organochloré	0,81	0,076	-
chlortoluron	urée	74	0,005	-
cyanazine	triazine	171	0,0002 (20°C)	-
cyproconazole	azole	140	0,0346 (20°C)	-
2-4 D	aryloxyalcanoïque	311	0,011 (20°C)	-
dicamba	ac benzoïque	6500	4,5	-
difénoconazole	azole	15	0,000033	-
diflufénicanile	-	< 0,05	0,00425	-
diméthoate	organophosphoré	23,8 (pH7)	0,25	20
diniconazole	azole	4	2,93 (20°C)	-
dinoterb	nitrophénol	4,5 (pH5 ; 20°C)	20 (20°C)	-
fenoxaprop p éthyle	-	0,7 (pH5 ; 8, 20°C)	0,00053	-
fempropidin	morpholine	530 (pH7)	17	-
fempropimorphe	morpholine	4,3 (pH7, 20°C)	3,5 (20°C)	-
fluazifop p butyle	-	1,1 (20°C)	0,033 (20°C)	3000
fluroxypyr	acide arylalcanoïque	91 (20°C)	0,0000038 (20°C)	-
flutriafole	azole	130 (pH7, 20°C)	0,000007 (20°C)	-
γ HCH	organochloré	7,3	5,6 (20°C)	-
hexaconazole	azole	17 (20°C)	0,018 (20°C)	-
imazaquin	imidazolinone	60 - 120	< 0,013	20
ioxynil	hydroxybenzonitrile	50	< 1	-
isoproturon	urée	65 (22°C)	0,0081	-
lénacile	uracile	6	0,0002	-
linuron	urée	63.8 (20°C ; pH7)	0,051 (20°C)	400
MCPA	phénoxy alcanoïque	734	0,023 (20°C)	-
métamitrone	triazone	1700 (20°C)	0,002	-
métazachlor	chloroacétanilide	430 (20°C)	0,093 (20°C)	-
méthabenzthiazuron	urée	59 (20°C)	0,0059 (20°C)	-
métolachlor	chloroacétanilide	488	4,2	200
métribuzine	triazinone	1050 (20°C)	0,058 (20°C)	60
néburon	urée	5	-	-
oxadiazon	-	1,0 (20°C)	0,1	-
parathion méthyle	organophosphoré	55 (20°C)	0,41	-
penconazole	azole	73	0,37	-
pendiméthalin	nitroaniline	0,3 (20°C)	4,0	5000
phenmedipham	carbamate	4,7	0,00000133	-
pirimicarbe	carbamate	3 (pH7 ; 4 ; 20°C)	0,97	-
simazine	triazine	6,2 (pH7 ; 20°C)	0,00294	-
tebuconazole	azole	36 (pH7 ; 20°C)	0,0017 (20°C)	-
terbuthylazine	triazine	8,5 (pH7 ; 20°C)	0,15	-
thiabendazole	azole	< 0,05 (pH5 à 12)	-	2500

voire plusieurs années avant d'être dégradés. De nos jours, la plupart de ces produits, de la famille des organochlorés, sont interdits à la vente ou très limités dans leur période d'utilisation. Ils ont été remplacés par d'autres classes de pesticides, plus spécifiques et surtout moins résistants à la dégradation dans le milieu naturel. C'est ainsi que l'on a pu constater la contamination d'eaux de surface par d'autres types de composés appartenant notamment à la famille des triazines, des urées substituées, des carbamates et des organophosphorés.

Aujourd'hui, les triazines et les urées substituées sont régulièrement retrouvées dans les eaux de rivières et souterraines mais également dans les eaux de pluie malgré leurs temps de demi-vie beaucoup plus courts que ceux des organochlorés du type DDT ou lindane. On constate, par ailleurs, (tableau I-2) que leur temps de demi-vie peut varier considérablement en fonction du milieu. Dans le sol, l'atrazine est près de 100 fois plus stable que dans l'eau et près de 1000 fois plus stable que dans l'air. Malgré cela, de nombreux auteurs (LODE et al., 1995 ; BUSER, 1990) indiquent la présence de triazines ainsi que d'autres pesticides (carbamates, phosphorés, …) dans les eaux de précipitations. En outre dans l'atmosphère, ces molécules peuvent, sous l'action des UV, de l'oxygène, de l'ozone, des radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$), être transformées en d'autres composés parfois plus toxiques. L'atrazine peut, par exemple, selon le mode d'oxydation, se dégrader en déséthylatrazine, en déisopropylatrazine ou hydroxyatrazine (DELAAT et al., 1997). De même, le métolachlor (KOCHANY et al., 1994), le pirimicarbe (ROMERO et al., 1994) et les pesticides de la famille des halobenzonitriles (chlorothalonil, ioxynil, bromoxynil, …) (MILLET et al., 1998) se dégradent sous l'action des UV solaires.

Par ailleurs, il semble important de noter que la volatilisation des pesticides à partir du sol est un processus particulièrement lent et dépendant des facteurs climatiques et géographiques. Il peut ainsi se dérouler pendant plusieurs semaines voire plusieurs mois puisque le temps de demi-vie de ces molécules dans le sol est particulièrement long. Ce phénomène peut ainsi expliquer en partie pourquoi certaines molécules qui devraient être rapidement dégradées dans l'atmosphère, peuvent y être retrouvées pendant plusieurs semaines.

Tableau I-2 : Temps de demi-vie de l'atrazine dans différents environnements (BINTEIN et DEVILLERS, 1996)

Environnement	Temp de demi-vie (h)
Sol	1440
Sédiment	420
Eau	190
Air	19

I-3-2 Formulation des pesticides et techniques d'épandage utilisées

I-3-2-1 Les différents types de formulation

La formulation des pesticides varie selon leur mode d'utilisation. Ainsi, on retrouvera des conditionnements sous forme de poudres, granules, gaz, liquides et même, de manière plus récente, d'appâts (phéromones). Leur application peut être souterraine (cas des traitements préventifs contre les insectes, nématodes et autres parasites) mais elle s'effectue plus souvent sous forme d'épandage liquide direct sur les cultures ou de manière aérienne pour le traitement des forêts ou des marais.

I-3-2-2 Les techniques d'épandage

La recherche croissante du gain de productivité ainsi que le développement de nouvelles techniques ont provoqué outre une augmentation considérable de la quantité de pesticides utilisés dans le monde (augmentation de 480% entre 1964 et 1974 aux Etats Unis), un changement radical du mode d'application. En effet, alors que les produits phytosanitaires étaient autrefois appliqués sous forme liquide très diluée, l'apparition de pulvérisateurs de plus en plus performants engendre aujourd'hui l'utilisation de solutions plus concentrées qui permet une nébulisation quasi totale du liquide. Cette nouvelle technique de plus en plus répandue tant dans le monde agricole, forestier qu'urbain, provoque la formation de micro-gouttelettes pouvant se déposer uniformément sur les plantes ou les sols à traiter.
Pourtant l'intérêt de ces techniques est mis en doute par de nombreux auteurs (ARGAUER et al. (1968), WARE (1975)) qui démontreraient que l'utilisation de ces techniques d'«ultra spray» provoque une perte immédiate de plus de 50% du produit appliqué comparativement à la technique traditionnelle (utilisant des sprays moins performants et des solutions plus diluées). Associé à cette technique, l'épandage aérien (avion, hélicoptère) est la méthode la plus contestée. Selon certains scientifiques, même dans des conditions idéales de température et de vent, l'épandage aérien entraînerait au minimum une perte immédiate du produit de 50% ; 7% du volume appliqué se retrouveraient entre 50 et 800 m de la zone ciblée. Selon YATES et AKESSON (1973) cités par PIMENTEL (1995), dans le cas où la pulvérisation est réalisée à une hauteur de 6 à 8 m, une contamination peut être observée à 800 m du point d'application. Dans des conditions moins favorables, la présence de pesticides a été observée dans une zone située à près de 8 km du point d'application et ceci même à une hauteur de pulvérisation de 1,5 m.
Des études complémentaires ont indiqué qu'avec une hauteur d'application de 30 cm au dessus du sol, 10 à 30% des pesticides pouvaient immédiatement être volatilisés (PIMENTEL et LEVITAN, 1986). Une bâche placée au dessus des rampes de pulvérisation pourrait abaisser cette perte à 5%.

I-4 Principe de la procédure d'autorisation de mise sur le marché des produits phytosanitaires – Aspects toxicologiques et écotoxicologiques

I-4-1 Principe de la procédure d'autorisation de mise sur le marché

Avant d'être commercialisés, les produits phytosanitaires doivent faire l'objet d'une évaluation précise des risques pour l'homme, l'environnement et les cultures. Cette évaluation réalisée par des experts indépendants vise à s'assurer que dans les conditions normales d'utilisation, le produit présente un risque acceptable. Si le produit satisfait aux exigences réglementaires alors une Autorisation de Mise sur le Marché (AMM) est délivrée par le Ministère de l'Agriculture et de la Pêche. Cette autorisation est accordée par produit et par usage pour une durée de 10 ans et est renouvelable. A tout moment, des études complémentaires peuvent être exigées ; l'AMM peut être modifiée ou retirée si des risques inacceptables avérés sont mis en évidence. La procédure de mise sur le marché des produits phytosanitaires a toujours été menée en fonction de l'état de la Science ; elle évolue en fonction des connaissances dans les différents domaines tels que la toxicologie, l'écotoxicologie, l'environnement ou le progrès des méthodes de mesure.

Ainsi, la procédure pour obtenir cette autorisation de mise sur le marché a été modifiée le 25 juillet 1993 pour répondre à la directive européenne 91/414/CEE beaucoup plus exigeante pour diminuer les risques pour l'homme ou l'environnement. Actuellement, tous les nouveaux produits phytosanitaires présentés à l'homologation doivent répondre à ces exigences. Une procédure de ré-examen des anciennes molécules est aussi en cours. Celles soutenues par les

firmes phytosanitaires et répondant aux nouveaux critères d'évaluation pourront être inscrites sur la liste positive européenne (Annexe I de la Directive 91/414/CEE). Les préparations contenant des substances actives non soutenues par les sociétés phytosanitaires seront retirées du marché en juillet 2003.

Aujourd'hui, si les effets aigus et directs des produits sur l'homme sont connus notamment grâce aux études de toxico-vigilance, il existe peu de données concernant les conséquences chez l'homme de l'exposition à long terme aux produits phytosanitaires. Néanmoins, à partir d'études réalisées chez l'animal, il est possible de déterminer chez l'homme la Dose Journalière Acceptable (DJA) pour chaque substance. La DJA correspond à la quantité de substance qui peut être ingérée tous les jours et durant toute la vie sans effet néfaste pour la santé. Elle est déterminée à partir de la Dose Sans Effet la plus basse déterminée chez l'animal le plus sensible et selon le test le plus sévère. A cette dose sans effet est appliqué un facteur de sécurité d'au minimum 100.

I-4-2 Aspects toxicologiques et écotoxicologiques

Le manque de sélectivité des pesticides vis-à-vis de leur cible peut provoquer des effets nocifs pour l'environnement. Les animaux absorbent les produits phytosanitaires via la nourriture ou l'eau d'alimentation, via l'air respiré ou au travers de leur peau. Ayant franchi diverses barrières, le toxique atteint les sites du métabolisme où il est stocké. Les effets néfastes sur la microflore du sol pourraient, à long terme, avoir des répercutions sur la chaîne trophique. Hormis les abeilles domestiques (SABIK (1991) ; LOUVEAUX (1984)), on ne dispose aujourd'hui que de données fragmentaires sur la toxicité de la plupart des matières actives sur les insectes, les nématodes, les poissons ainsi que sur les vertébrés (oiseaux, mammifères).

Dès les années 50, les oiseaux ont été touchés indirectement par l'utilisation des pesticides et plus particulièrement du DDT. En effet, au Canada, les chercheurs ont pu constater que certains oiseaux disparaissaient tel que le faucon Pèlerin. Les doses efficaces pour combattre les insectes n'étaient pas nécessairement toxiques pour les oiseaux, mais puisque les pesticides persistaient pendant des décennies, ils s'accumulaient dans la chaîne alimentaire des oiseaux ce qui finissait par les tuer.

Même si la dose ingérée n'est pas suffisante pour causer la mort, des effets secondaires peuvent apparaître tel que l'amincissement des coquilles des œufs (MADHUM et FREED (1990)). De nos jours, les organochlorés sont de moins en moins utilisés dans les pays développés, ils ont été remplacés par des organophosphorés ou des carbamates qui sont des inhibiteurs de cholinestérase. Ce sont des insecticides particulièrement efficaces qui combattent de nombreux insectes mais également très toxiques. De plus, étant donné qu'ils se décomposent rapidement dans l'eau ou le sol, les récoltes doivent être traitées à plusieurs reprises.

Les pesticides peuvent également provoquer des dégâts importants sur la faune aquatique ; les mortalités de poissons ne sont pas rares. PIMENTEL et al. (1993) estiment qu'aux Etats Unis 6 à 14 millions de poissons sont morts chaque année à cause des pesticides entre 1977 et 1987.
En ce qui concerne la mortalité de mammifères, elle est généralement engendrée par l'ingestion de nourriture contaminée. L'exposition à certains pesticides peut également engendrer des baisses de fertilité (LEBLANC (1995)).

I-4-3 Aspects toxicologiques vis-à-vis de l'homme

La toxicité chronique de ces molécules chez l'homme se manifeste par des effets très divers. Certaines études auraient montré des effets carcinogènes, immunodépresseurs, mutagènes, neurotoxiques et tératogènes (HAYES (1991)). D'autres (CULLINEY et al. (1992) ; LEBLANC (1995)) affirment que certaines molécules perturbent le système hormonal et immunitaire de l'homme. La réduction du nombre de spermatozoïdes chez l'homme pourrait également être un des symptômes d'une contamination chronique par les produits phytosanitaires. Le plus souvent, le produit est ingéré sous forme de résidus présents dans la nourriture mais l'absorption peut également se faire par l'intermédiaire de l'eau de boisson ou par l'air inhalé (SPEA (1991)). Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements, sont les personnes les plus exposées.

Indépendamment de l'action toxique, les pesticides peuvent occasionner des nuisances organoleptiques en affectant la qualité de l'eau. Une odeur ou une saveur persistante est détectée pour des seuils variant de 0,1µg/L à 1000 µg/L suivant la molécule. Une coloration de l'eau peut apparaître pour des seuils très faibles pour les pesticides dérivés des phénols ou des amino-aromatiques tels que le dinoterb ou le dinoseb (RODIER (1984)).

En France, pour les eaux destinées à la consommation humaine (prélèvements après traitements de potabilisation de l'eau) la directive 80/778 fixe une exigence de qualité unique de 0,1 µg/L par substance (à l'exception de l'aldrine, de la dieldrine, de l'heptachlore et de l'époxyde heptachlore pour lesquels la norme est de 0,03 µg/L) et de 0,5 µg/L pour la somme des molécules et les produits de dégradation. Ces dispositions sont différentes dans d'autres pays développés tels que les USA, le Canada ou le Japon. On constate (tableau I-3) que les teneurs maximales autorisées sont généralement supérieures à celles observées dans l'Union Européenne.

Rappelons, par ailleurs, qu'aucune directive ou norme pour les eaux de pluie n'existe et que la comparaison avec la directive des eaux potables n'est pas appropriée.

Tableau I-3 : Tableau comparatif des normes légales ou recommandées pour les produits phytosanitaires (pour l'eau destinée à la consommation humaine) en Europe, aux USA, au Canada et au Japon

Paramètres	Concentration (µg/L)			
	Europe	USA	Canada	Japon
atrazine	0,1	3	-	-
dinosèbe	0,1	7	10	-
diquat	0,1	20	70	-
glyphosate	0,1	700	280	-
lindane	0,1	0,2	-	-
malathion	0,1	-	190	-
parathion	0,1	-	50	-
simazine	0,1	4	10	3

- : (un tiret) indique qu'il n'y a pas encore de norme préconisée

II ASPECTS TECHNIQUES

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des différents sites de collecte. Une description succincte du choix des sites et du matériel sera réalisée. Dans la seconde partie, les protocoles expérimentaux nécessaires pour le dosage des pesticides dans les eaux de pluie seront présentés.

II-1 Le réseau de collecte

II-1-1 Les sites retenus

Situés sur des zones géographiquement intéressantes, cinq sites ont été retenus (figure II-1) :

- à l'extrême nord de la France et proche de l'Angleterre, le site de Gravelines ;
- Située sur la côte ouest et donc sous influence directe des vents provenant de l'océan, la ville de Berck a été choisie comme référence et pourrait être considérée comme le point « zéro contamination » de cette étude ;
- au sud, située dans une zone à tendance agricole et pouvant subir l'influence de la région Picarde, la ville de Cambrai a été retenue ;
- au centre de la région Nord/Pas-de-Calais, le site de Lillers a été choisi dans une zone agricole ;
- la ville de Lille, située à l'Est de ce quadrillage, devrait refléter l'influence urbaine des contaminations en pesticides.

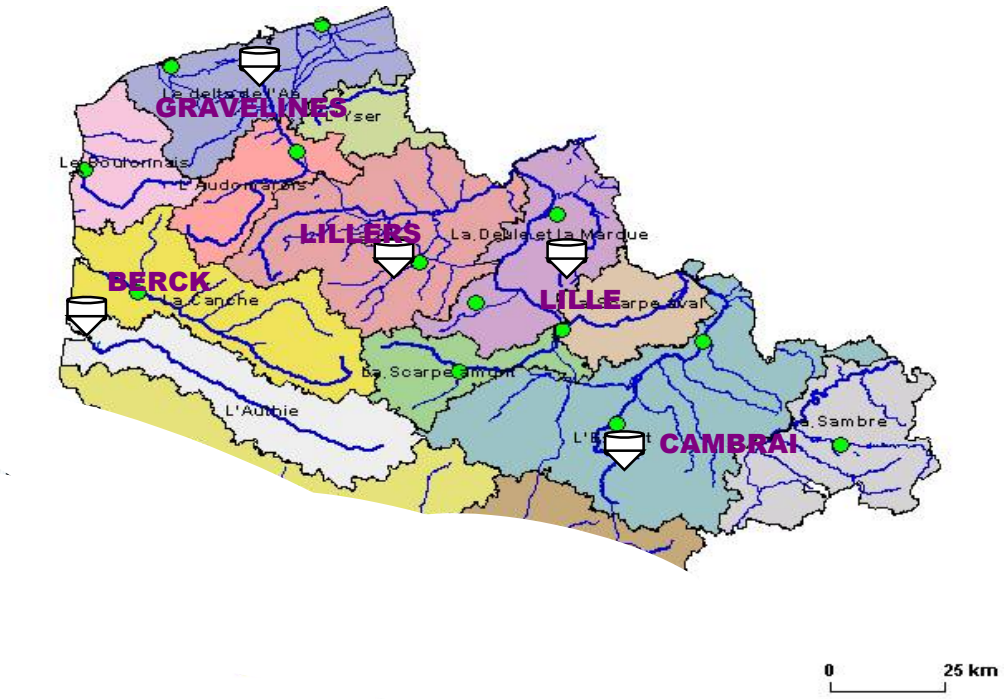


Figure II-1 : Le réseau de collecte

II-1-2 Le collecteur d'eau de pluie

Le collecteur d'eau de pluie se présente (figure II-2) sous la forme d'un réfrigérateur d'un mètre cube environ surmonté en position centrale d'un entonnoir en verre de 40 cm de diamètre protégé par une grille en inox. La surface de collecte est de 0,125 m^2.

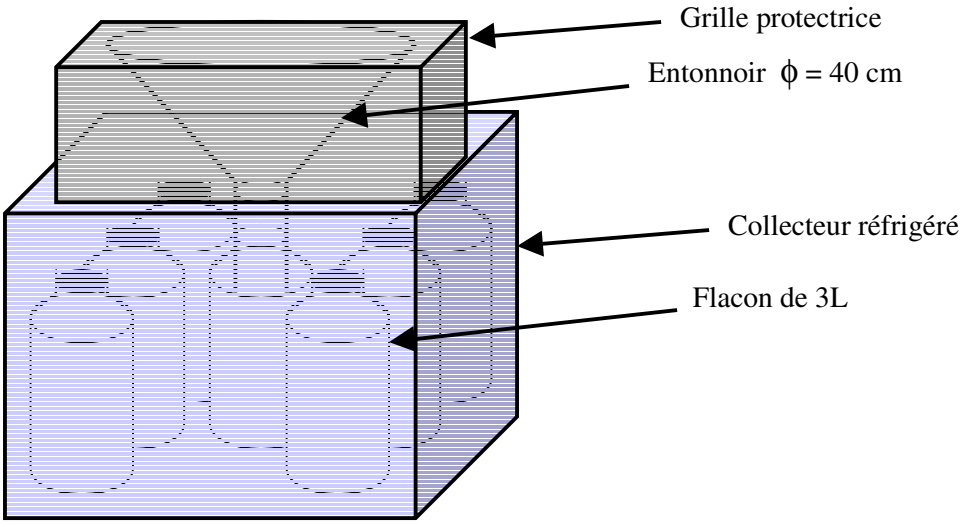


Figure II-2 : Schéma du collecteur d'eau de pluie

Sept flacons de 3 L fermés hermétiquement par des bouchons avec joints en téflon se trouvent à l'intérieur et permettent la récupération journalière des eaux de pluie.
Le choix d'entonnoirs et de flacons en verre a été effectué afin d'éviter au maximum l'adsorption de certains pesticides.

II-2 Matériel et technique d'analyse des pesticides

Les techniques habituelles d'analyse multiparamétriques nécessitent dans la plupart des cas différents types d'extraction (solide/liquide, liquide/liquide à pH acide ou basique) suivis d'une injection en chromatographie gaz (GC-MS) et/ou liquide (LC-DAD). Ces techniques nécessitent par conséquent beaucoup de main d'œuvre et présentent des coûts relativement élevés. De plus, leur mise en œuvre nécessite un volume important d'échantillon supérieur parfois à 1 ou 2 L.
Ces techniques sont donc inadaptées aux cas des eaux pluviales pour lesquelles les échantillons sont de faibles volumes. Par conséquent, il a fallu développer, à partir des techniques existantes au Département Eaux et Environnement de l'Institut Pasteur de Lille, une méthode d'analyse multiparamétriques des pesticides pouvant être réalisée avec un volume très faible d'échantillon.

Le Département Eaux et Environnement de l'Institut Pasteur de Lille s'est doté d'un outil analytique performant couplant la chromatographie liquide haute performance avec la spectrométrie de masse triple quadripôle (LC-MS-MS) qui permet l'analyse sur de très faibles volumes d'échantillon (jusqu'à 1 mL) en préservant la sensibilité et la sélectivité de la mesure.

II-2-1 Module de chromatographie

Le module chromatographique utilisé pour l'analyse des produits phytosanitaires est constitué d'une pompe à gradient, d'un injecteur automatique et d'une enceinte thermostatée couplée à un spectromètre de masse Ultima Micromass (figure II-3).

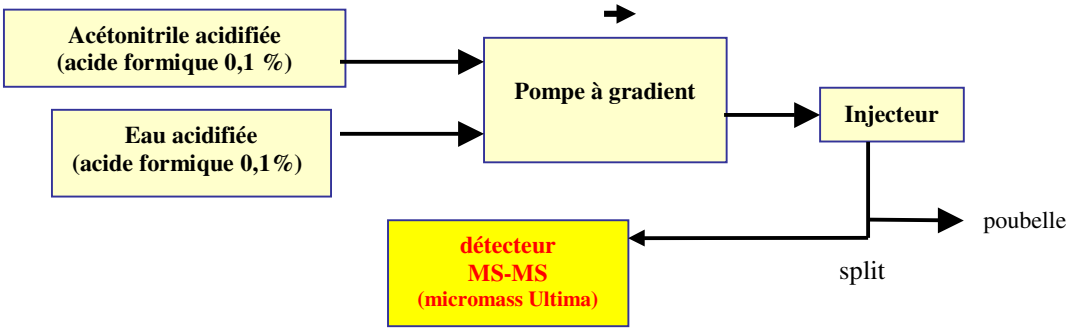


Figure II-3 : Schéma de la chaîne chromatographique en ligne utilisée pour les analyses multiparamétriques des pesticides

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés avec le logiciel Mass Lynx (société Micromass). A chaque série d'échantillons, une solution de référence est injectée afin de vérifier les éventuelles dérives du système chromatographique conformément aux exigences de l'accréditation COFRAC obtenue pour cette technique en 2001. La méthode a été validée selon la norme XP T 90-210.

II-2-2 Matériel et principe de la concentration en ligne

La vanne d'injection située au niveau de l'enceinte à thermostater les colonnes analytiques permet le chargement d'une cartouche de préconcentration (colonne de garde Supelco ABZ+ ; 3 µm). La figure II-4 représente schématiquement les deux phases de chargement puis d'élution de la colonne de garde utilisée, soit :

- en position A, l'injecteur charge 900 µL d'échantillon précédemment filtré (filtre fibre de verre 1µm). Au cours de cette phase de préconcentration qui dure quelques minutes, les produits phytosanitaires sont retenus sur la cartouche et le résidu d'échantillon est envoyé vers la poubelle ;

- en position B, la vanne bascule ; le gradient d'élution délivré par la pompe HPLC entraîne en "back flush" les molécules retenues sur la cartouche. Le spectromètre de masse démarre l'acquisition des données.

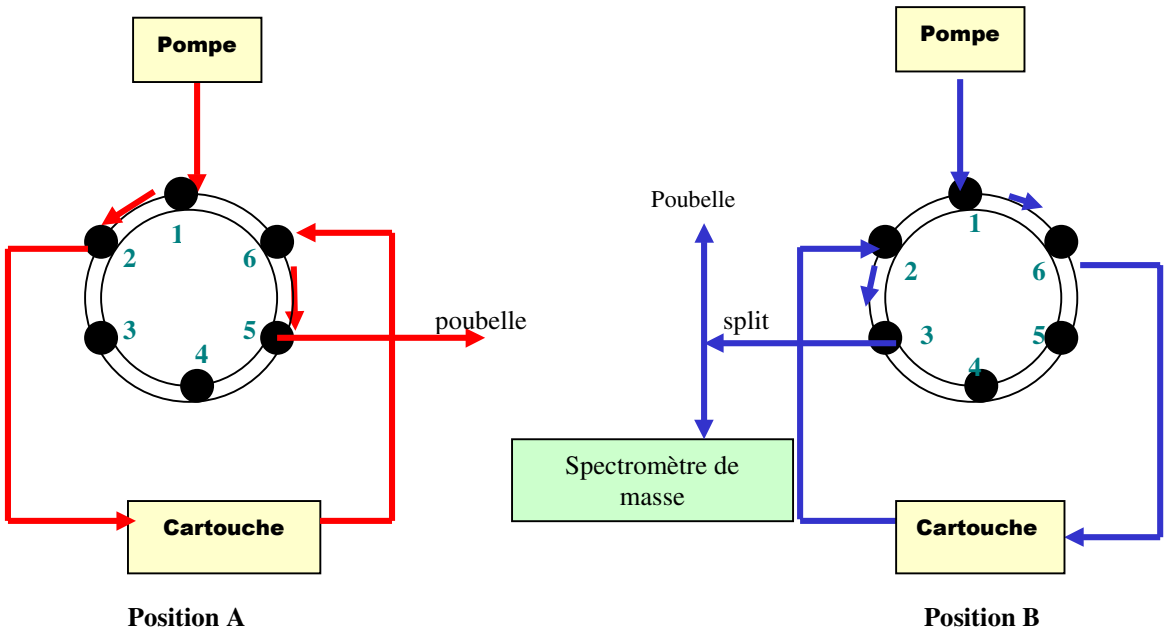


Figure II-4 : Principe du système de concentration en ligne

A l'entrée du spectromètre de masse, un "split" est réalisé afin de ne pas envoyer la totalité du gradient d'élution vers le détecteur ; cela évite un encrassement prématuré de la source du détecteur de masse. Après le split, le débit est d'environ 50 à 100 µL/min.

II-2-3 Matériel et acquisition des données

Les produits phytosanitaires et leurs sous-produits de dégradation primaires sont séparés en mode inverse sur une colonne C18 Supelco ABZ+ (3 µm ; 100x 2,1mm). Une colonne de garde Supelco ABZ+ (3 µm ; 2x2,1mm) est placée entre l'injecteur et la colonne analytique. L'ensemble est maintenu à 25°C grâce à une enceinte thermostatée à effet Peltier.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés avec le logiciel Mass Lynx (Micro Mass). A chaque série d'échantillons, une solution de référence à 0,05 ou 0,1 µg/L est injectée afin de vérifier les éventuelles dérives du système chromatographique. Un blanc constitué d'eau ultrapure est également injecté afin de vérifier que le système chromatographique n'est pas contaminé.

II-2-4 Intérêt et limites de la LC-MS-MS

II-2-4-1 Intérêt de la technique

L'association des sources à ionisation par électrospray (ESI) et celle par ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) en LC-MS permet de résoudre un grand nombre d'application, beaucoup plus que la GC-MS ou que les autres techniques de LC-MS (figure II-5) du type "FAB", "particle beam" ou "thermospray".

L'électrospray est spécifiquement recommandé pour les molécules facilement ionisables et relativement polaires.

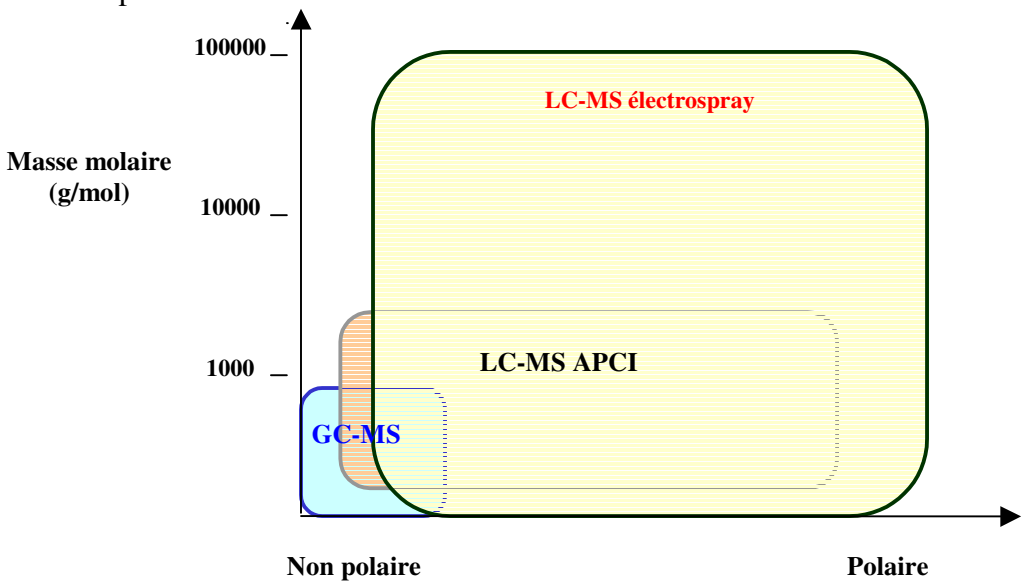


Figure II-5 : Comparaison des applications possibles de la LC-MS électrospray, APCI et GC-MS

La technique de GC-MS reste cependant complémentaire à celle de la LC-MS car certaines molécules très volatiles ou très apolaires, telles que le lindane, sont difficilement ionisables en LC-MS et ne peuvent être analysées convenablement.

Outre le large spectre d'application, l'intérêt majeur de la LC-MS-MS est sa sélectivité. En effet, la molécule organique de masse M1 à doser est tout d'abord ionisée (figure II-6) (au niveau de la source API) pour donner l'ion M^+1 qui est filtré au niveau du premier quadripôle. Seuls les ions de masse M^+1 (en mode positif) arrivent au niveau de la cellule de collision. Cette cellule est remplie d'un gaz inerte (argon ou azote) qui permet une fragmentation des ions de masse M^+1 pour donner un nouvel ion de masse N^+1 plus petite. Cet ion est à nouveau filtré par le second quadripôle puis détecté.

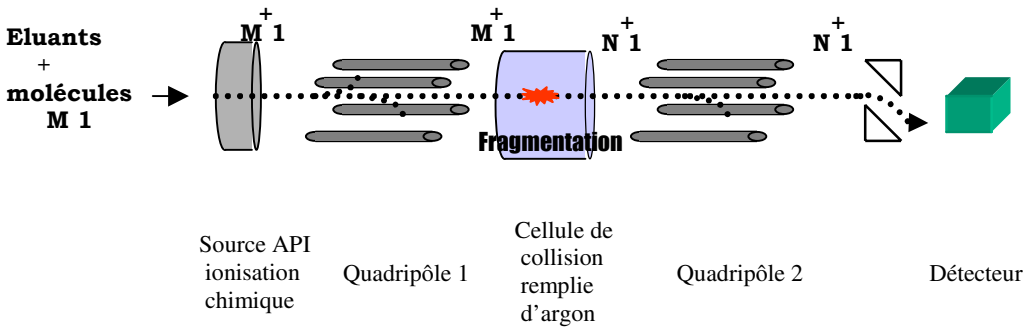


Figure II-6 : Principe de la spectrométrie de masse triple quadripôle

II-2-4-2 Limites de la technique

La technique d'analyse multiparamétriques en ligne fait intervenir une préconcentration de 900 µL d'échantillon sur une colonne de garde (Supelco ABZ+), qui ne permet pas de retenir les molécules fortement polaires telles que le glyphosate, l'aminotriazole, le diquat, le formétanate etc, …. Ces molécules ne peuvent donc pas être analysées par cette méthode et nécessitent un protocole d'analyse différent. Ces molécules peuvent être analysées par LC-MS-MS mais nécessitent certaines étapes de concentration ou de dérivation.

D'autres molécules telles que les organochlorés (lindane, endosulfan, endrine, heptachlore, etc) sont particulièrement difficiles à ioniser chimiquement en raison de leur structure chimique. C'est la raison pour laquelle ces molécules ne seront pas analysées au cours de cette étude, privilégiant l'analyse multirésidus.

II-3 Molécules analysées par LC-MS-MS

Cette méthode permet cependant l'analyse d'environ 70 pesticides appartenant à différentes familles chimiques (triazines, urées substituées, azoles, carbamates, anilides, uraciles, phénoxyalcanoïques et apparentés non hydrolysés, organophosphorés, morpholines, …) (tableau II-1).

Tableau II-1 : molécules dosées dans les eaux de pluie par la méthode d'analyse multiparamétriques en ligne par LC-MS-MS

famille chimique	propriétés	molécules	L Q* (µg/L)
triazines	herbicide	amétryn	0,02
	herbicide	atrazine	0,02
	herbicide	cyanazine	0,02
	herbicide	déisopropylatrazine	0,05
	_	déséthylatrazine	0,02
	_	déséthylterbuthylazine	0,02
	herbicide	desmétryn	0,05
	_	hydroxyatrazine	0,05
	_	hydroxysimazine	0,05
	_	hydroxyterbuthylazine	0,02
	herbicide	métribuzin	0,02
	herbicide	prométryn	0,02
	herbicide	propazine	0,02
	herbicide	secbuméton	0,02
	herbicide	simazine	0,02
	herbicide	terbuméton	0,02
	herbicide	terbuthylazine	0,02
	herbicide	terbutryn	0,02
morpholines	fongicide	fempropimorphe	0,05
	fongicide	fempropidin	0,05
urées substituées	herbicide	chlortoluron	0,02
	herbicide	diuron	0,02

urées substituées	herbicide	isoproturon	0,02
	herbicide	linuron	0,02
	herbicide	méthabenzthiazuron	0,02
	herbicide	métobromuron	0,05
	herbicide	métoxuron	0,05
	herbicide	metsulfuron méthyle	0,05
	_	monodesmethylisoproturon	0,05
	herbicide	néburon	0,05
uracile	herbicide	bromacile	0,05
amide	herbicide	propyzamide	0,02
	herbicide	tébutame	0,05
azoles	fongicide	cyproconazole	0,05
	fongicide	difénoconazole	0,05
	fongicide	époxyconazole	0,05
	fongicide	flutriafole	0,05
	fongicide	fluzilazole	0,05
	fongicide	hexaconazole	0,05
	fongicide	prochloraze	0,05
	fongicide	propiconazole	0,05
	fongicide	tébuconazole	0,05
	fongicide	tétraconazole	0,05
chloroanilides	herbicide	alachlore	0,02
	herbicide	métazachlore	0,02
	herbicide	métolachlore	0,02
organophosphorés	insecticide	diméthoate	0,05
	insecticide	oxydéméthon méthyle	0,05
carbamates	insecticide	aldicarbe	0,05
	insecticide	carbofuran	0,05
	insecticide	pirimicarbe	0,05
	herbicide	prosulfocarbe	0,05
diphényl éther	herbicide	aclonifen	0,10
hydroxybenzonitriles	herbicide	bromoxynil	0,10
	herbicide	ioxynil	0,10
phénoxyalcanoïques	herbicide	2-4 D	0,05
	herbicide	2-4 DP	0,05
	herbicide	MCPA	0,05
	herbicide	MCPP	0,05
acide benzoïque	herbicide	dicamba	0,05
triazinone	herbicide	métamitrone	0,10
benzimidazole	fongicide	carbendazime	0,05
pyridazinone	herbicide	chloridazon	0,05
autres	_	azoxystrobin	0,05
	herbicide	bentazone	0,05
	_	cyprodinil	0,05
	herbicide	diflufénican	0,05

LQ* : Limite de Quantification

III BILAN DES RESULTATS

III-1 Introduction

L'étude a commencé en juillet 1999 et s'est achevée en juillet 2002. Des prélèvements quotidiens d'eau de pluie ont été effectués sur 5 sites différents, ce qui représente environ 400 échantillons par site, soit près de 2000 au total, sur lesquels environ 80 produits phytosanitaires ont été suivis. Par ailleurs, quelques analyses physico-chimiques ont été effectuées (cf ANNEXE I).

L'étude a été menée en deux étapes.
La première, d'une durée de 6 mois, a consisté à la mise en place du réseau de mesures et à la validation de l'analyse par concentration en ligne selon la norme XP T 90-210. Au cours de cette période, les prélèvements d'un volume supérieur à 100 mL ont été analysés par les techniques classiques du laboratoire. Les résultats obtenus au cours de cette période ont été éliminés de l'interprétation finale.

La seconde phase (janvier 2000 à juillet 2002) a consisté à l'analyse (par concentration en ligne) des échantillons prélevés quotidiennement sur les 5 sites retenus pour l'étude.

En complément des résultats d'analyse, nous avons recueilli les données climatiques dès janvier 2001 grâce à un abonnement mensuel à Météo France. Les données climatiques proviennent des sites de mesures Météo France les plus proches de nos points de prélèvement, c'est-à-dire celui du Touquet (pour Berck), de Lesquin (pour Lille) de Cambrai-Epinoy (pour Cambrai), de Calais-Marck (pour Gravelines) et de St-Omer (pour Lillers). Ces données regroupent quotidiennement les températures maximales et minimales, la direction et la force du vent ainsi que la hauteur des précipitations. Parallèlement, les volumes d'eau de pluie récupérés ont été mesurés à chaque fois que la quantité d'eau était suffisante (supérieure à quelques millilitres).

La première partie de ce bilan sera consacrée à l'étude des résultats globaux qui seront exprimés, soit en microgrammes de pesticides (ou produits phytosanitaires) par litre d'eau de pluie recueilli, soit en microgrammes de pesticides dosés par mètre carré de surface au sol.
Au cours de la seconde partie, les différentes molécules retrouvées dans les eaux de pluie seront présentées ainsi que leurs teneurs.
Enfin, dans la dernière partie, une analyse statistique des résultats tente de corréler les différents résultats obtenus aux facteurs climatiques. Ce travail statistique a été réalisé grâce à la collaboration d'AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement).

III-2 Teneurs globales en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie

Les teneurs globales en produits phytosanitaires présentées dans ce paragraphe ont été obtenues par la somme de l'ensemble des teneurs individuelles de chaque molécule dosée. Les résultats ont été exprimés en microgrammes par litre (µg/L) ; les limites de quantification varient pour chacune des molécules entre 0,02 et 0,1 µg/L. Toutefois, cette unité de mesure à l'inconvénient de ne pas faire apparaître la notion particulièrement importante du volume d'eau tombé par mètre carré de surface. Dans le but de corriger ces valeurs par le volume d'eau de pluie, les résultats sont également exprimés en microgrammes de produits phytosanitaires par mètre carré de surface (µg/m^2) par unité de temps.

III-2-1 résultats des analyses : représentation annuelle

Les graphiques de la figure III-1 a, b, c représentent les concentrations totales en produits phytosanitaires observées dans les eaux de pluie pour les années 2000, 2001 et 2002 ; les secteurs complètent ces données en précisant les proportions relatives des teneurs en pesticides. L'année 2002 étant incomplète, la représentation en secteur n'a pas été présentée.

Par souci de clarté, l'échelle (axe des ordonnées) des graphiques a été limitée arbitrairement à 5µg/L.

Au cours des années 2000 et 2001, 118 à 158 mesures ont été effectuées sur chaque site.
Au regard des graphiques, on constate que les profils de concentration sont similaires d'une année à une autre ainsi que d'un site à un autre. Les teneurs les plus importantes sont obtenues pour les mois d'avril, mai, juin où des concentrations supérieures à 5 µg/L peuvent être observées. En ce qui concerne l'année 2001, des teneurs ponctuellement importantes ont également pu être relevées en octobre et novembre et ceci sur l'ensemble des sites.

Pour l'année 2000, on constate sur les secteurs de la figure III-1 (a) que près de la moitié (43 à 55%) des échantillons présente des teneurs en produits phytosanitaires inférieures à notre limite de quantification. On a également observé que :
- 15 à 21% des échantillons présentent une teneur en pesticides comprise entre notre limite de quantification et 0,1 µg/L (LQ variant entre 0,02 et 0,1µg/L);
- 18 à 21 % des échantillons présentent des concentrations variant entre 0,1 et 0,5 µg/L ;
- 4 à 8 % des prélèvements montrent des contaminations entre 0,5 et 1 µg/L ;
- 6 à 12 % des échantillons présentent des concentrations variant entre 1 et 5 µg/L ;
- 0 à 2 % des échantillons montrent des teneurs supérieures à 5 µg/L.

Notons que le site de Cambrai présente 14% d'échantillons dont la teneur dépasse 1 µg/L tandis que ce pourcentage ne dépasse pas 8% pour tous les autres sites.

Pour l'année 2001, la représentation en secteurs de la figure III-1 (b) montre que 19 % (site de Cambrai) à 51 % (site de Berck) des résultats sont inférieurs à notre limite de quantification.
- 14 à 24 % des échantillons présentent des teneurs comprises entre notre limite de quantification et 0,1 µg/L (LQ variant entre 0,02 et 0,1µg/L);
- 21 à 29 % des échantillons contiennent des teneurs en pesticides variant entre 0,1 et 0,5 µg/L ;
- 2 à 15 % des prélèvements présentent des contaminations en produits phytosanitaires comprises entre 0,5 et 1,0 µg/L ;
- 7 à 18 % des échantillons montrent des contaminations variant entre 1,0 et 5,0 µg/L ;
- 0 à 3 % des mesures effectuées ont présenté des résultats supérieurs à 5,0 µg/L en pesticides.

Là encore, nous constatons que le site de Cambrai est le site qui présente la plus forte proportion de teneurs supérieures à 1 µg/L. Ce pourcentage est de 18% alors qu'il ne dépasse pas 13% pour les autres sites.

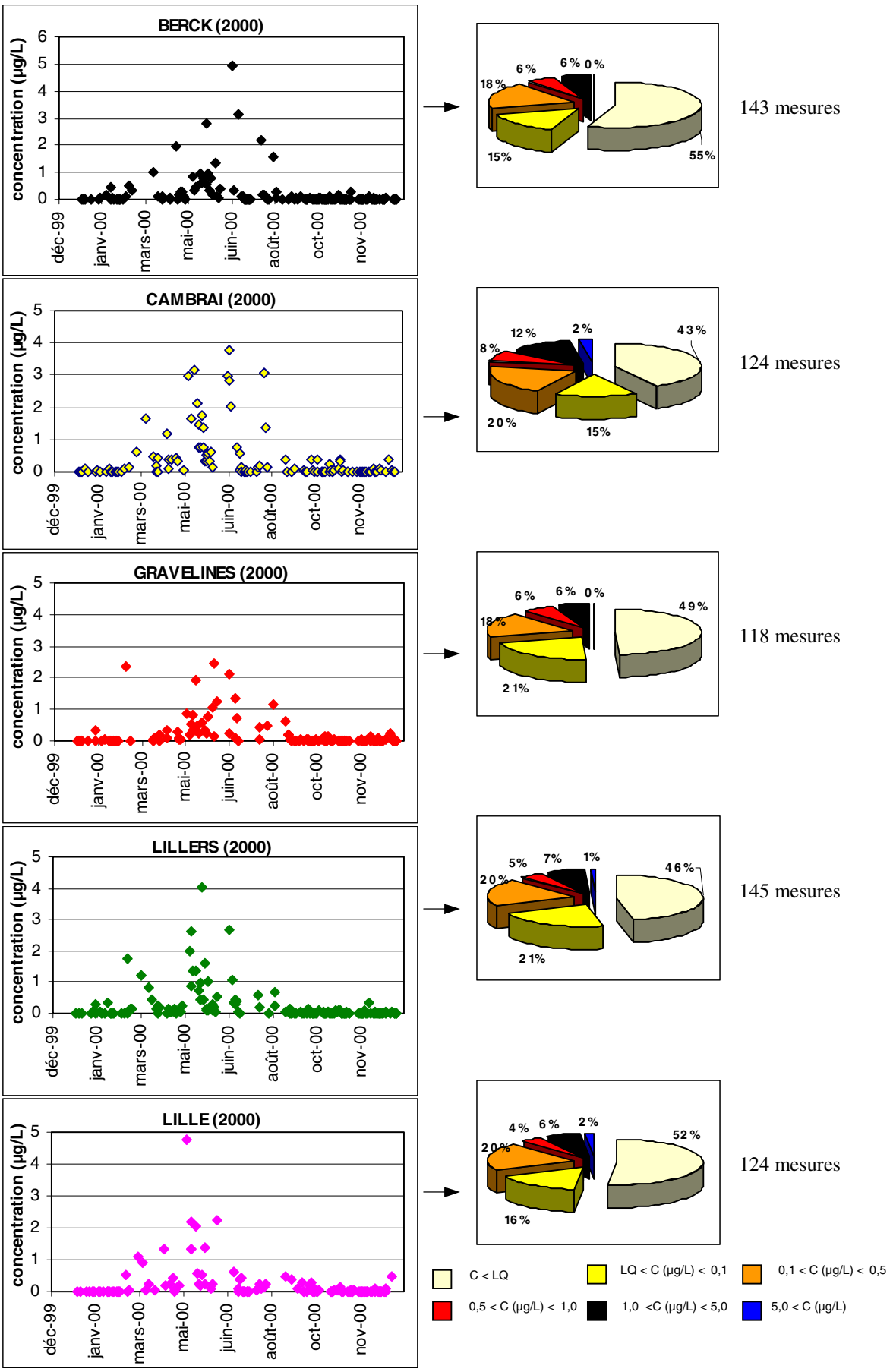


Figure III-1 (a) : Teneurs et proportions relatives en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie (année 2000)

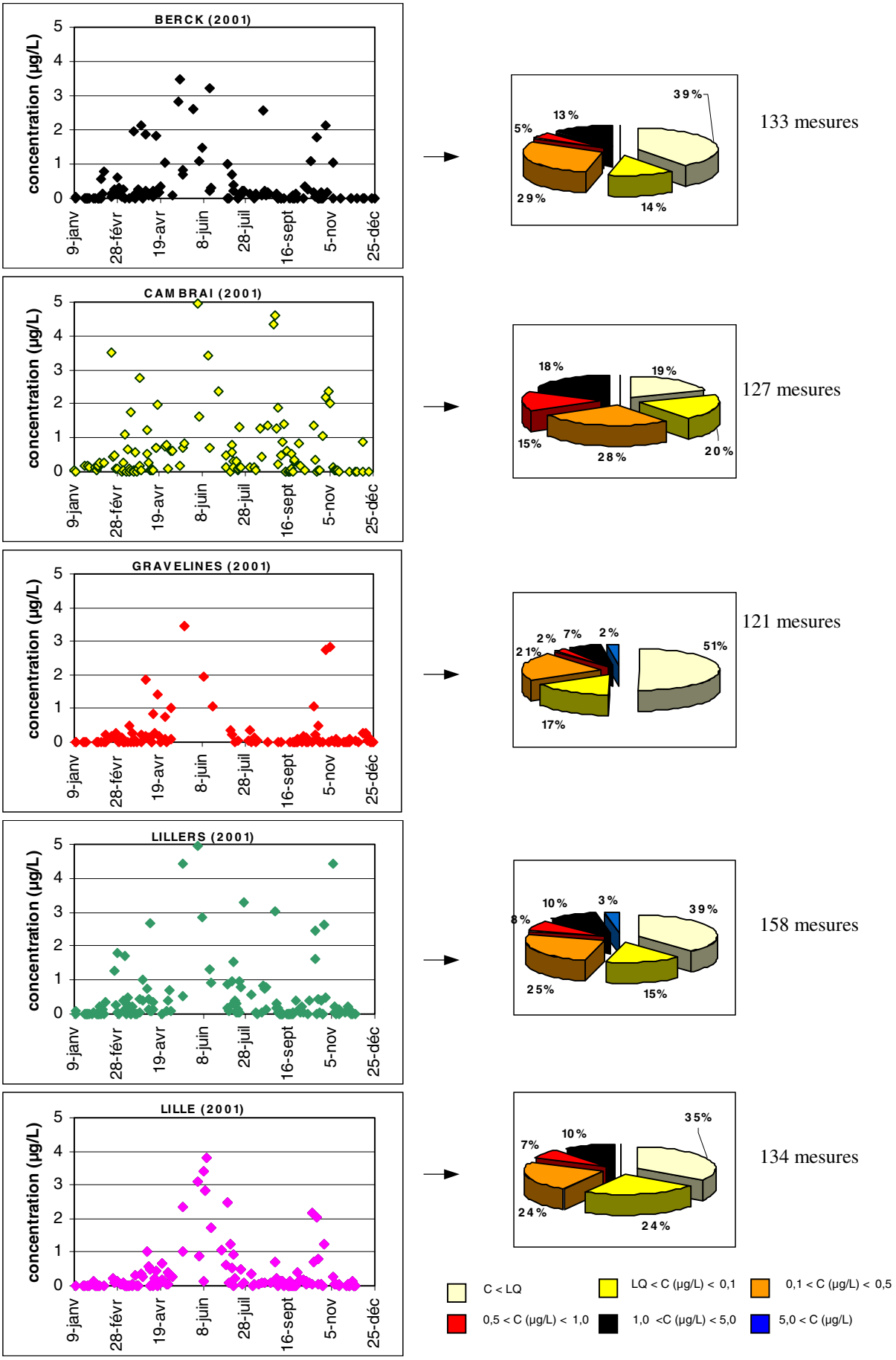


Figure III-1 (b) : Teneurs et proportions relatives en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie (année 2001)

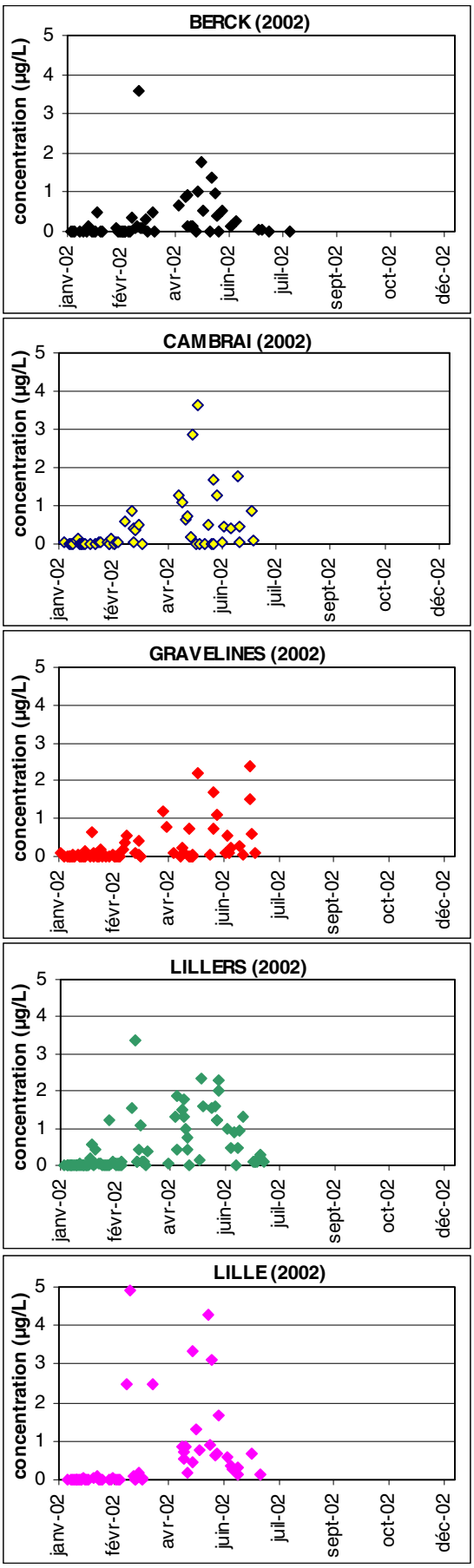


Figure III-1 (c) : Teneurs en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie (janvier – juillet 2002)

Globalement on constate que le nombre d'échantillons contaminé est plus important en 2001 qu'en 2000.
En effet, les graphes des figures III-1 (a) et (b) ainsi que le tableau III-1 montrent que pour le site de Berck, 8 mesures (sur 143) ont présenté des teneurs supérieures à 1 µg/L ; ce nombre est passé à 17 (sur 133) en 2001. Toujours pour le même site, le nombre d'échantillons ne présentant aucune trace (à nos LQ) de contamination est passé de 79 (sur 143) en 2000 à 53 (sur 133) en 2001. Cette constatation peut être élargie à l'ensemble des quatre autres sites de l'étude. Les résultats obtenus au cours des 6 premiers mois (figure III-1 (c)) de l'année 2002 indiquent des valeurs proches (voir supérieures) à celles de l'année 2001.

Les résultats obtenus pour le site de Berck sont extrapolables à l'ensemble des autres sites.
La différence de contaminations observées entre les années 2000 et 2001 est difficilement explicable, on peut cependant supposer que les facteurs climatiques jouent un rôle important (pluviométrie en particulier).

Tableau III-1 : Nombre de prélèvements d'eau de pluie présentant une contamination (ou non) en produits phytosanitaires

année 2000							
SITES	**nombre de prélèvements présentant une contamination ou pas en pesticides**						**nombre de prélèvements total**
	C< LQ*	LQ<C≤0,1	0,1<C≤0,5	0,5<C≤1,0	1,0<C≤5,0	5,0<C	
BERCK	79	22	26	8	8	0	143
CAMBRAI	52	19	25	10	15	3	124
GRAVELINES	58	25	21	7	7	0	118
LILLERS	67	30	28	7	10	1	143
LILLE	64	20	25	5	8	2	124
année 2001							
SITES	**nombre de prélèvements présentant une contamination ou pas en pesticides**						**nombre de prélèvements total**
	C< LQ	LQ<C≤0,1	0,1<C≤0,5	0,5<C≤1,0	1,0<C≤5,0	5,0<C	
BERCK	53	18	39	6	17	0	133
CAMBRAI	24	26	35	19	23	0	127
GRAVELINES	61	20	26	3	8	3	121
LILLERS	61	24	40	12	16	5	158
LILLE	46	32	32	10	14	0	134

LQ* : Limite de Quantification (varie entre 0,02 et 0,1 µg/L en fonction des molécules)
NB : Un prélèvement est réalisé par jour

III-2-2 résultats des analyses : représentation trimestrielle

La figure III-2 (a), (b), (c) représente pour les années 2000, 2001 et 2002 les proportions relatives des teneurs mesurées en pesticides sur chaque site. Cette représentation par secteur met clairement en évidence que le premier et le dernier trimestre représentent les périodes les moins contaminées en produits phytosanitaires. Le troisième et surtout le second trimestre sont les plus contaminés. Ces résultats sont, malgré quelques fluctuations, similaires pour les trois années étudiées (2000, 2001 et 2002).

C'est au cours du deuxième trimestre que l'on retrouve dans tous les cas les teneurs en pesticides les plus importantes. Au cours du second trimestre de l'année 2000, la proportion d'échantillons qui présentent des teneurs supérieures à 1 µg/L a varié de 16% pour le site de Berck à 43% pour celui de Cambrai.
Au cours de ce même trimestre de l'année 2001, ce pourcentage est passé de 38% pour Berck à 48% pour celui de Cambrai.
En 2002, les chiffres sont de 27% pour Berck et de 48% pour Cambrai.

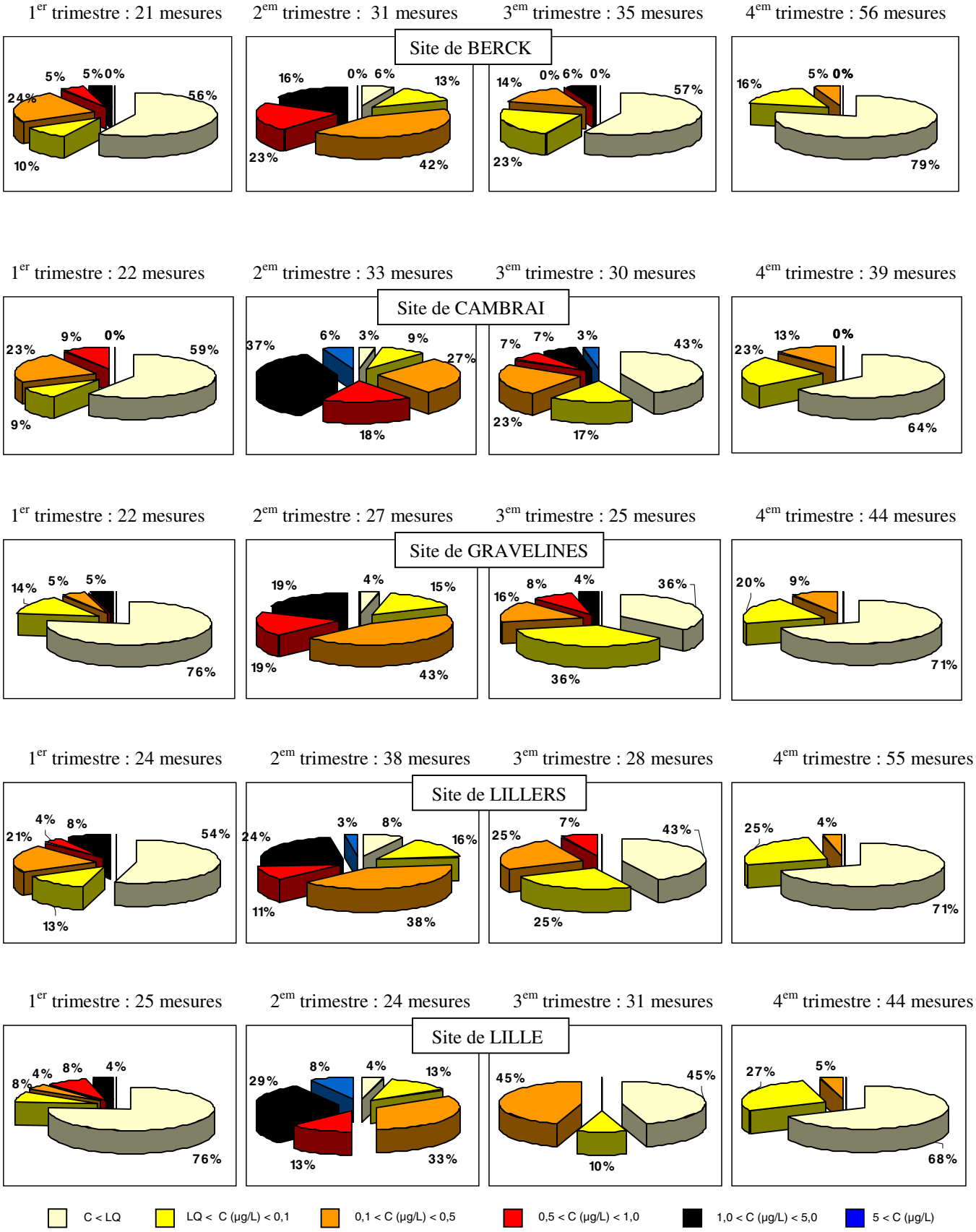


Figure III-2 (a) : Représentation par secteur des teneurs observées en pesticides au cours des quatre trimestres de l'année 2000

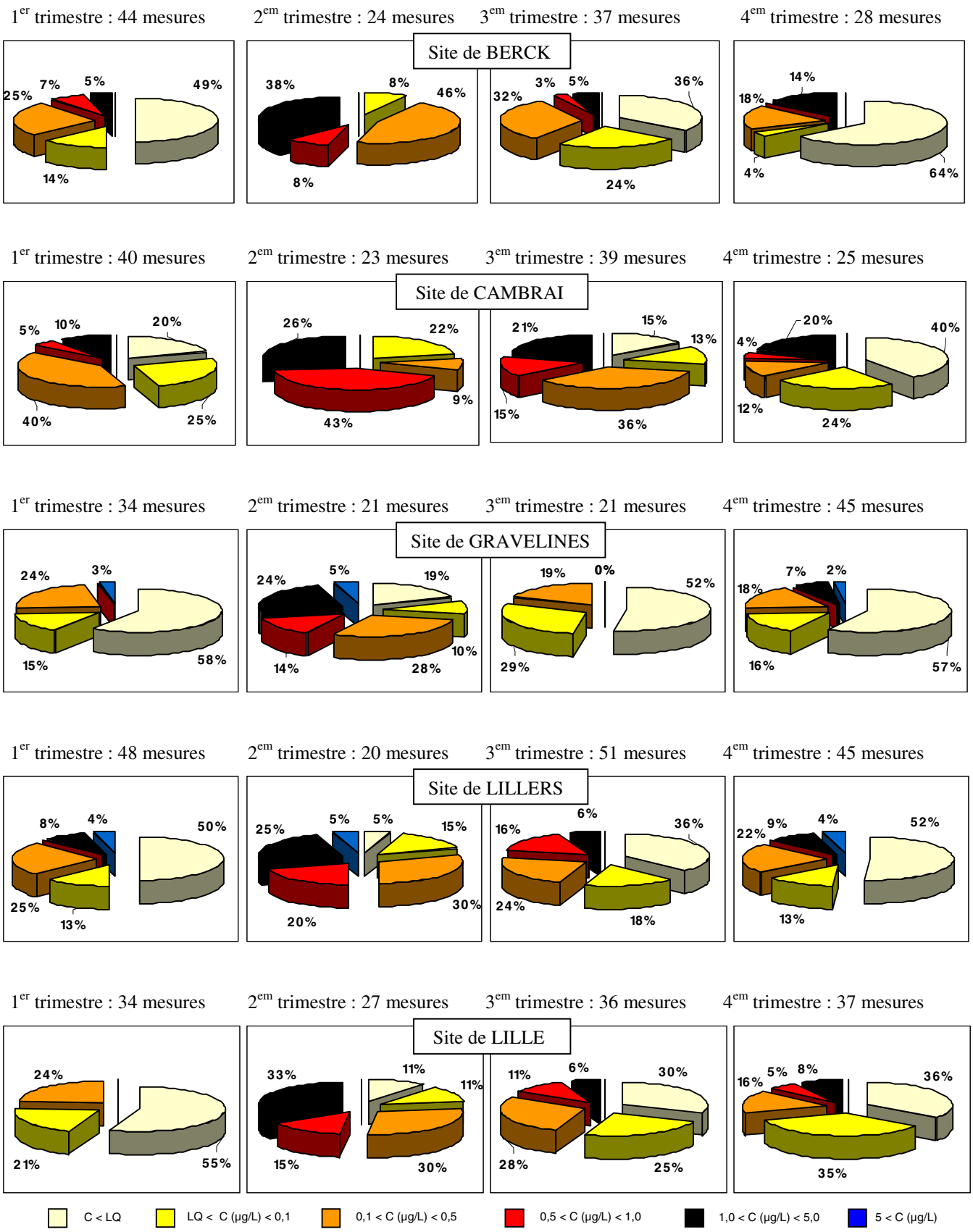


Figure III-2 (b) : Représentation par secteur des teneurs observées en pesticides au cours des quatre trimestres de l'année 2001

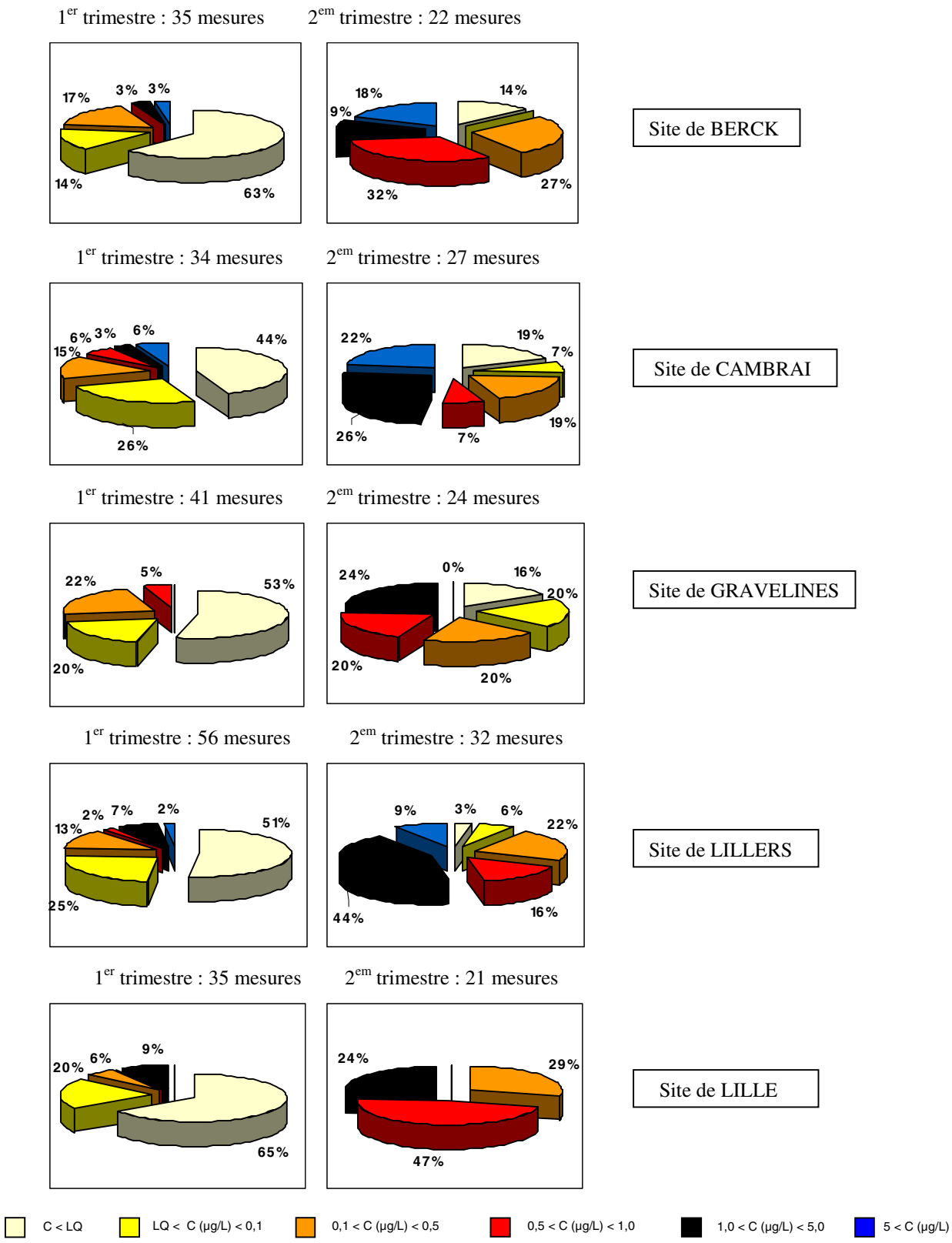


Figure III-2 (c) : Représentation par secteur des teneurs observées en pesticides au cours des deux premiers trimestres de l'année 2002

Notons qu'en 2002, la proportion d'échantillons présentant de fortes concentrations (supérieures à 5µg/L) est passée de 0% en 2000 et 2001 à 18% pour le site de Berck.
Parallèlement, sur le site de Cambrai, la proportion d'échantillons présentant des concentrations supérieures à 5µg/L est passée de 6% en 2000 à 0% en 2001 et à 22% en 2002.
Des résultats similaires sont observés sur les sites de Gravelines, Lillers et Lille (figure III-2 (a), (b), (c)).

En ce qui concerne les premiers et derniers trimestres, les mesures sont (en moyenne) dans plus de 50% des cas inférieures à notre limite de quantification (qui est de 0,02 à 0,1 µg/L en fonction des molécules). Quelques contaminations ponctuelles supérieures à 5 µg/L peuvent toutefois être observées, notamment sur les sites de Lillers et de Gravelines en 2001 et sur ceux de Cambrai et Berck en 2002.

Le troisième trimestre présente en générale des contaminations intermédiaires ; le mois de juillet présente des teneurs plus importantes que les mois d'août et de septembre (figures III (a), (b), (c)). Au cours de ce troisième trimestre, des teneurs supérieures à 1 µg/L sont cependant retrouvées en 2000 comme en 2001 essentiellement sur le site de Cambrai (21% en 2001) mais également dans une moindre mesure sur les autres lieux de prélèvements.

III-2-3 résultats des analyses exprimés en microgrammes de pesticides par mètre carré de surface (µg/m^2)

Les représentations graphiques suivantes (figures III-3 (a), (b), (c), (d), (e)) reflètent, de manière plus explicite, la quantité réelle de produits phytosanitaires dosée par mètre carré de surface. Cette représentation, malgré des pluviométries différentes entre les mois d'hiver, de printemps, d'été et d'automne, montre que les teneurs en produits phytosanitaires les plus importantes sont essentiellement observées au cours des mois de mars, avril, mai, juin et octobre.

Pour la ville de Berck (figure III (a)), comme pour les autres sites, nous pouvons en déduire la quantité de produits phytosanitaires recueillie sur l'année. Le cumul des quantités observées respectivement en 2000 et 2001 représente 48 µg/m^2 et 71 µg/m^2 de produits phytosanitaires. Le cumul des six premiers mois de l'année 2002 représente 36,4 µg/m^2.

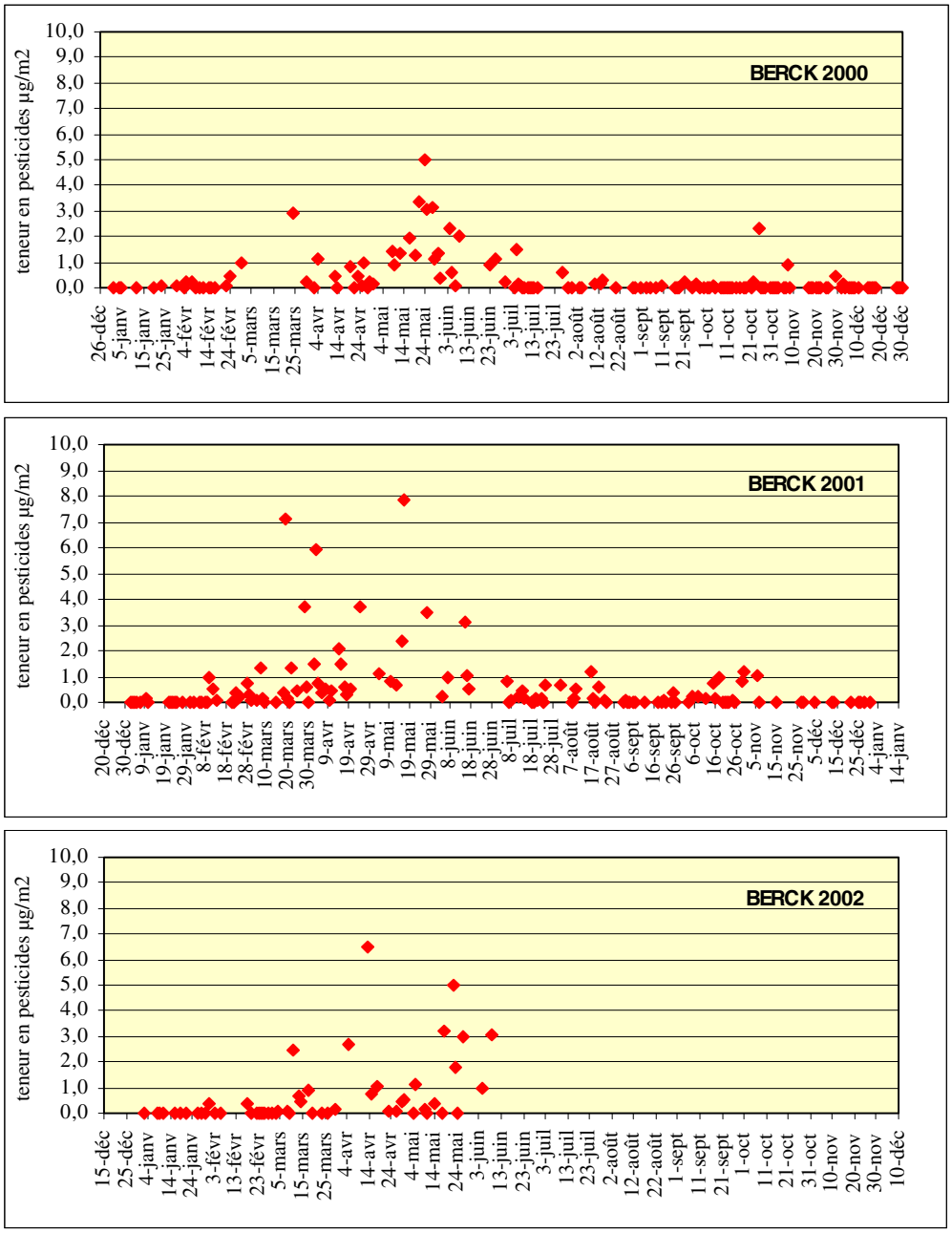


Figure III-3 (a) : Teneurs quotidiennes en produits phytosanitaires (exprimée en µg/m^2) dans les eaux de pluie de la ville de BERCK

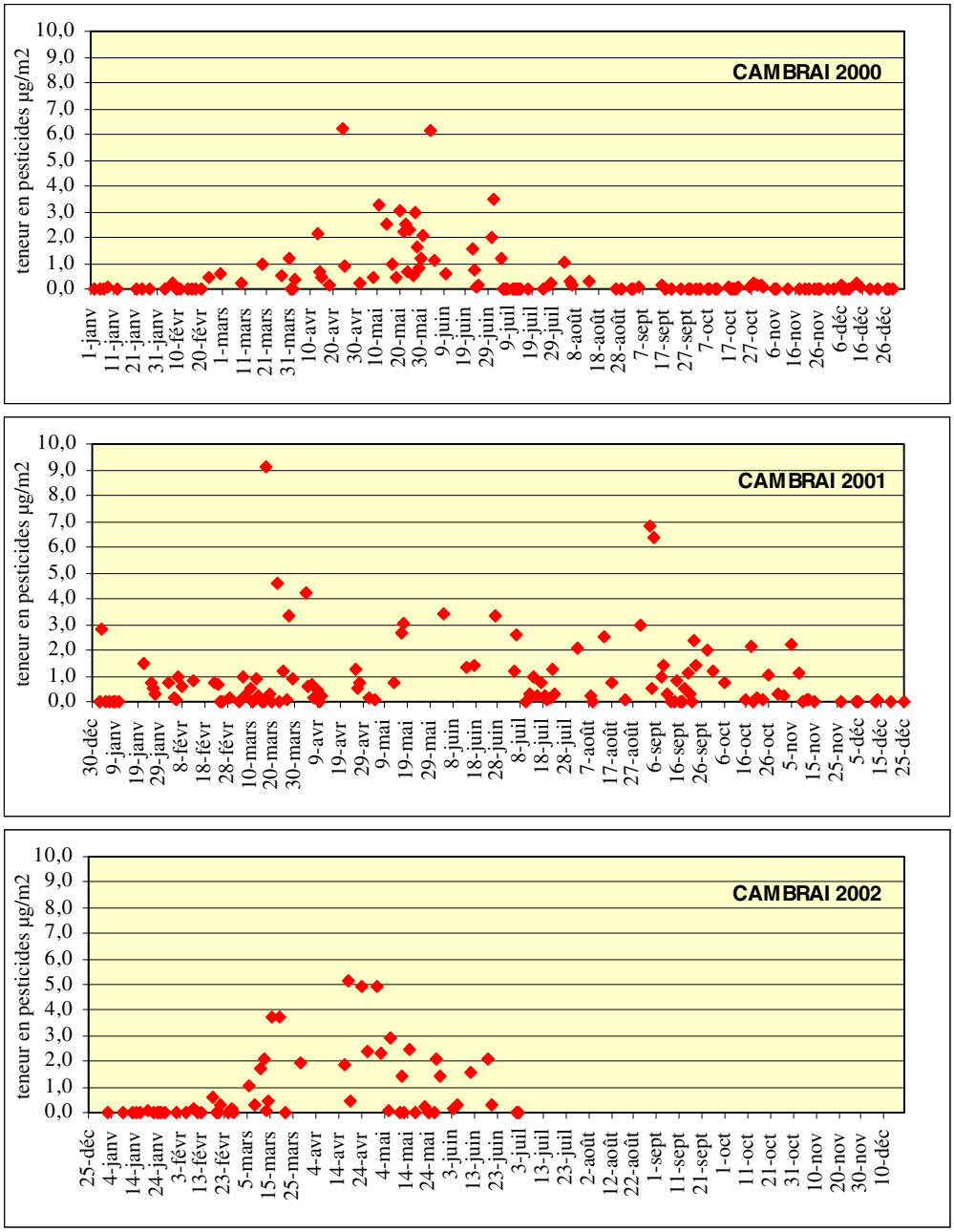


Figure III-3 (b) : Teneurs quotidiennes en produits phytosanitaires (exprimée en µg/m^2) dans les eaux de pluie de la ville de CAMBRAI

Pour le site de Cambrai (figure III-3 (b)), la quantité de produits phytosanitaires cumulée au cours des années 2000 et 2001 est respectivement de 64 et 199 µg/m^2. Le cumul des six premiers mois de l'année 2002 représente déjà 110 µg/m^2. On constate que les quantités observées sur ce site sont environ deux à trois fois plus élevées que celles mesurées sur le site de Berck.

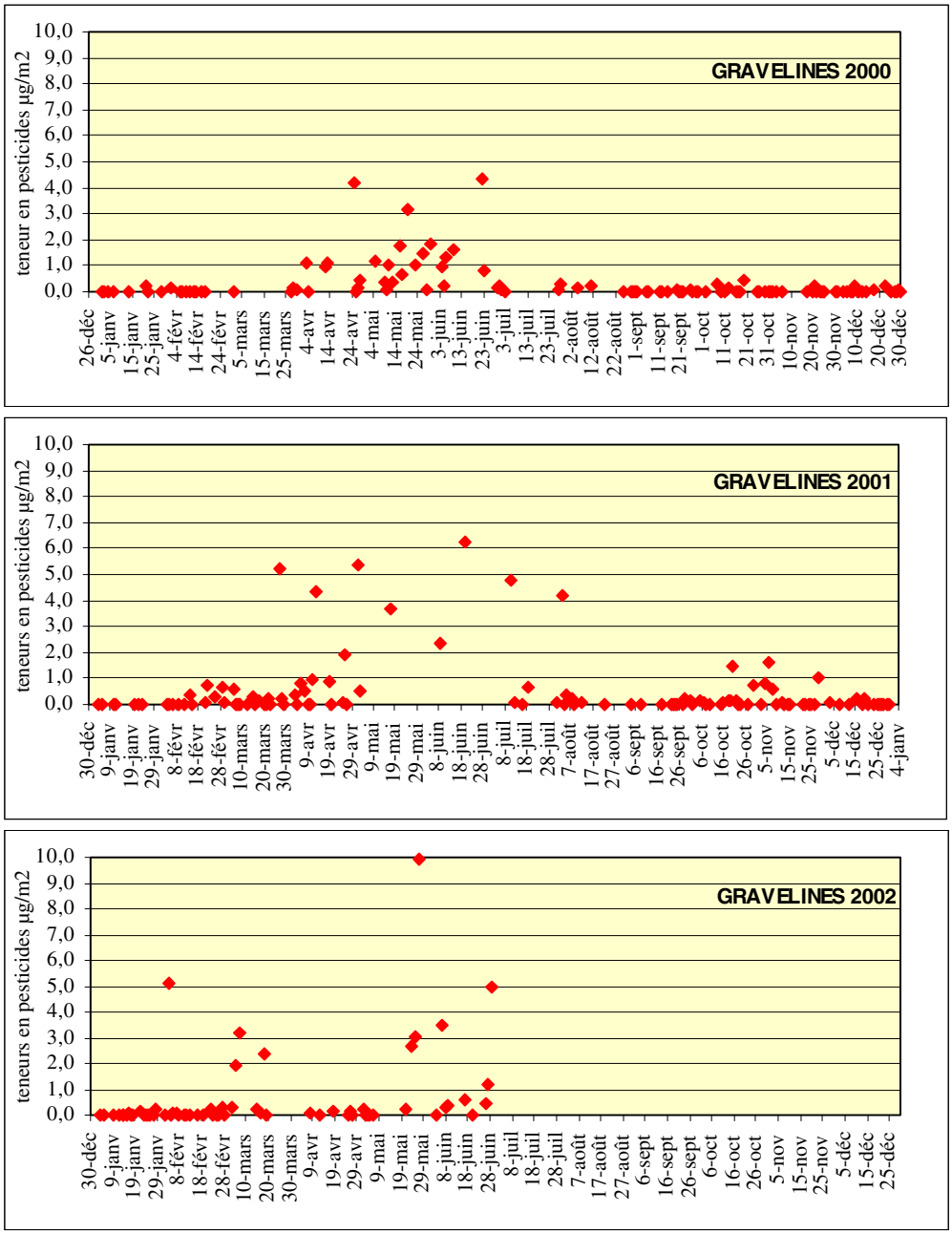
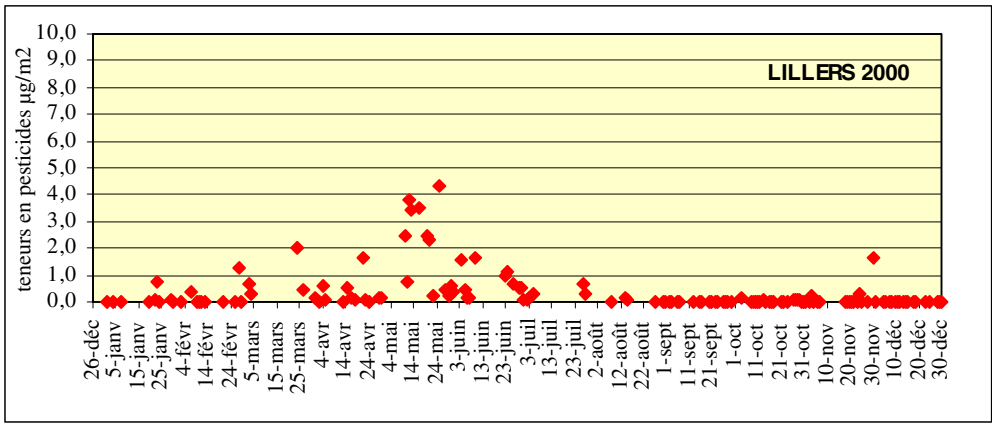
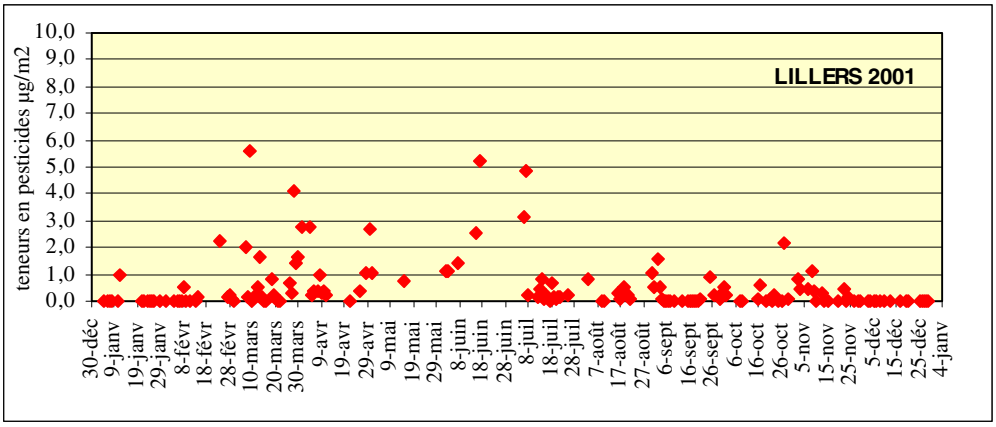


Figure III-3 (c) : Teneurs quotidiennes en produits phytosanitaires (exprimée en µg/m^2) dans les eaux de pluie de la ville de GRAVELINES

Sur le site de Gravelines (figure III-3 (c)), le cumul des quantités de produits phytosanitaires recueillies en 2000 et 2001 est respectivement de 48 et 89,5 µg/m^2. Au cours des six premiers mois de l'année 2002, ce résultat est de 31 µg/m^2.





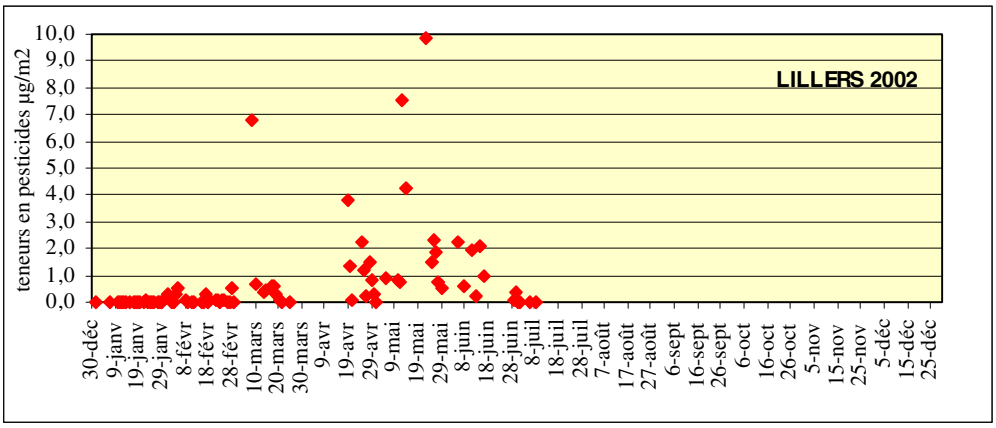


Figure III-3 (d) : Teneurs quotidiennes en produits phytosanitaires (exprimée en µg/m^2) dans les eaux de pluie de la ville de LILLERS

Sur le site de Lillers (figure III-3 (d)), le cumul des quantités mesurées respectivement en 2000 et 2001 est de 90,5 et 100,5 µg/m^2. En 2002, le cumul des six premiers mois est de 118,6 µg/m^2. Sur ce site une forte augmentation de la contamination est observée en 2002. En effet, le cumul observé à la fin du mois de juin est déjà supérieur à celui des années 2000 et 2001.

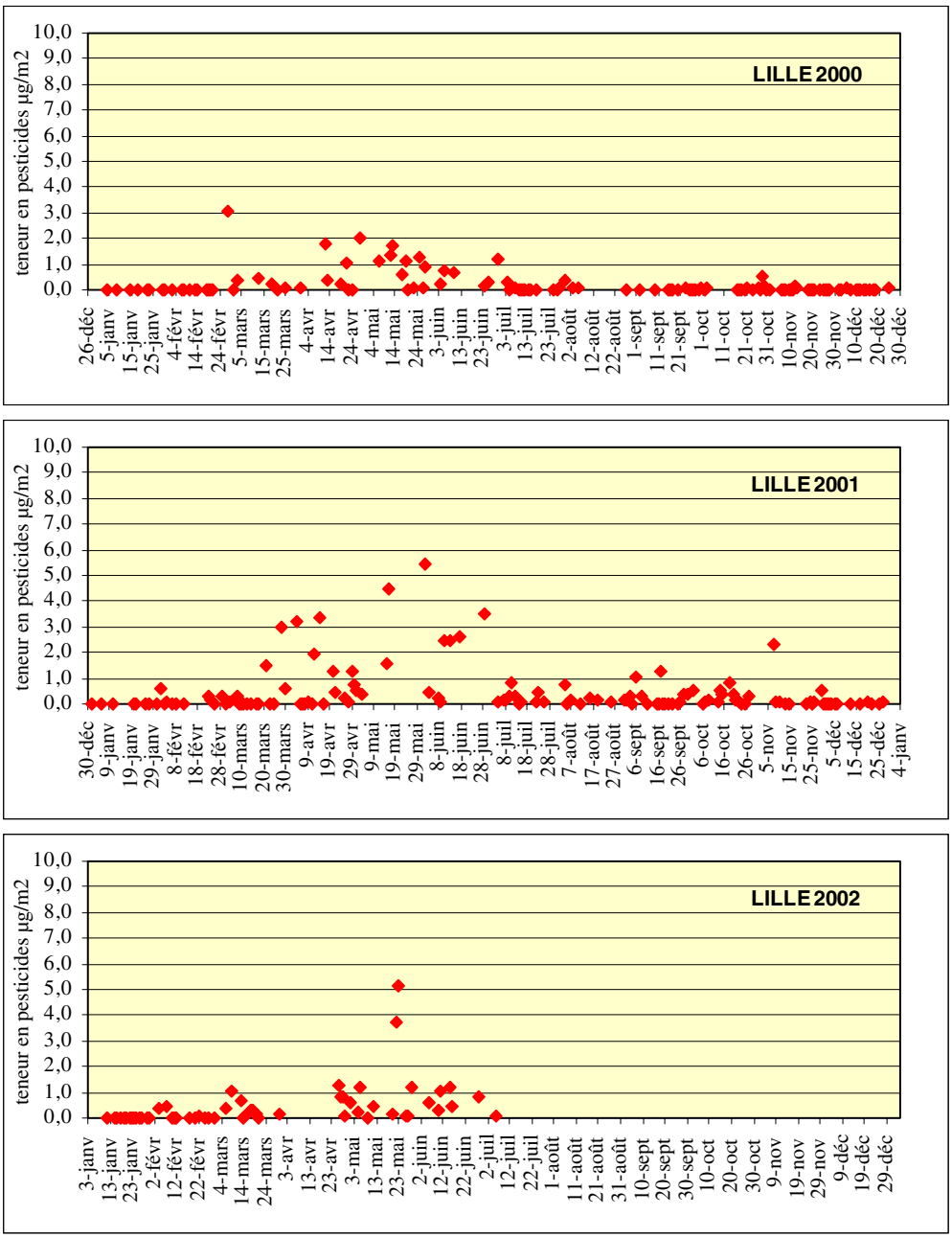


Figure III-3 (e) : Teneurs quotidiennes en produits phytosanitaires (exprimées en µg/m^2) dans les eaux de pluie de la ville de LILLE

Sur le site de Lille (figure III-3 e), les quantités cumulées sont légèrement plus faibles ; ces teneurs sont de 24 µg/m^2 pour l'année 2000 et de 58,5 µg/m^2 pour l'année 2001. A la fin des six premiers mois de l'année 2002, la quantité cumulée de produits phytosanitaires est de 24 µg/m^2.

Les sites présentant les quantités cumulées en produits phytosanitaires les plus importantes sont ceux de Cambrai puis Lillers, Gravelines et Berck (Tableau III-2). Notons que le site le moins contaminé est le site urbain de la ville de Lille. On constate que les sites situés en région rurale (Cambrai et Lillers) sont les plus atteints. Quant aux sites côtiers (Berck et Gravelines), la présence de pesticides n'est pas négligeable mais reste dans tous les cas inférieure à celle observée pour les sites situés en région rurale.

Tableau III-2 : quantités cumulées en produits phytosanitaires sur les différents sites

Année suivie	Quantité cumulée en pesticides (µg/m^2)				
	BERCK	CAMBRAI	GRAVELINES	LILLERS	LILLE
2000	48	64	48	90,5	24
2001	71	199	89,5	100,5	58,5
2002 (6 mois)	36,4	110	31	118	24

Il est important de noter que les quantités mesurées sont dans la plupart des cas minorées. En effet, la principale cause de la minoration des résultats provient du nombre limité de molécules recherchées (80 molécules). Certains pesticides tels que les organochlorés, les ammoniums quaternaires (diquat, paraquat, chlorméquat, mépiquat), les dithiocarbamates (maneb, mancozeb, zineb), les pyréthroïdes, le glyphosate ou l'aminotriazole n'ont pas été recherchées.

Pour la région Nord-Pas de Calais qui présente une surface de 12414 km^2, une extrapolation simpliste de ces résultats montre que chaque année 300 à 2000 kg de pesticides sont réintroduits dans l'environnement par l'intermédiaire des eaux de pluie. Ces résultats sont évidemment à comparer avec les quantités de produits utilisés chaque année qui représentent quelques milliers de tonnes par an (source UIPP).

III-3 Teneurs individuelles en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie

III-3-1 Molécules rencontrées majoritairement dans les eaux de pluie

Parmi les 80 molécules recherchées quotidiennement dans les eaux de pluie, près de 50 ont été retrouvées au moins une fois sur un des sites. On a pu observer jusqu'à près de 30 molécules différentes sur un même prélèvement. Toutefois, seule une dizaine ont été régulièrement retrouvées sur l'ensemble des sites à des concentrations non négligeables (tableau III-3).
L'atrazine et ses sous-produits de dégradation (déséthylatrazine et déisopropylatrazine) sont souvent retrouvés dans les eaux de pluie. Ce composé est un herbicide utilisé en agriculture pour le désherbage du maïs. On constate également la présence d'urées substituées telles que l'isoproturon, le diuron et, dans une moindre mesure, le chlortoluron et le métobromuron. Le diuron est depuis juillet 1997 réservé à un usage essentiellement non agricole. L'isoproturon et le chlortoluron sont généralement utilisés en agriculture céréalière (blé tendre d'hiver, orge d'hiver). Des acétanilides (alachlore, métolachlore, métazachlore) sont également ponctuellement retrouvés sur l'ensemble des sites. L'alachlore et le métolachlor sont utilisés en pré-semi ou post-semi sur le maïs, le soja ou le tournesol. Le métazachlore est utilisé sur les colzas d'hiver et de printemps ainsi que sur les choux. Le prosulfocarbe qui est un carbamate, a également été retrouvé dans les échantillons d'eau de pluie de la région Nord-Pas de Calais. Ce composé est un herbicide utilisé sur le blé tendre et l'orge d'hiver. De même certains phénoxyalcanoïques (MCPA, MCPP) ont été dosés à des teneurs non négligeables ; ce sont là encore des herbicides utilisés sur les grandes cultures céréalières.

Tableau III-3 : Molécules analysées et quantités mesurées

Molécules analysées sur le site de BERCK	Quantité individuelle en pesticides (µg/m²)		
	2000	2001	2002 (6 mois)
24D	0,62	0,02	0,00
24DP	0,03	0,00	0,00
ACLONIFEN	0,00	0,00	0,00
ALACHLORE	3,24	1,81	2,46
ALDICARBE	0,00	0,00	0,00
AMETRYN	0,00	0,00	0,00
ATRAZINE	20,15	8,31	12,19
AZOXYSTROBIN	0,00	0,00	0,10
BENTAZONE	0,19	0,00	0,00
BROMACIL	0,00	0,03	1,41
BROMOXYNIL	0,05	0,00	0,00
CARBENDAZIM	1,91	0,86	0,35
CARBOFURAN	non mesuré	0,08	0,00
CHLORIDAZON	1,01	0,00	0,00
CHLORTOLURON	0,03	1,44	0,03
CYANAZINE	0,00	0,06	0,01
CYPROCONAZOL	0,04	0,15	0,03
CYPRODINIL	1,48	5,34	0,68
DEISOPROPYLATRAZINE	1,30	2,52	0,21
DEMETHON S METHYL SULFOXYDE	0,32	0,00	1,93
DESETHYLATRAZINE	4,91	2,14	0,12
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	0,34	0,55	0,49
DESMETRYN	0,00	0,00	0,00
DICAMBA	0,00	0,00	0,00
DIFLUFENICAN	0,00	1,00	0,00
DIMEFURON	0,20	0,00	0,00
DIMETHOATE	0,01	0,00	0,14
DINICONAZOL	0,00	0,00	0,00
DINOSEB	non mesuré	3,32	non mesuré
DIURON	1,26	4,57	5,74
EPOXYCONAZOL	0,00	0,35	0,34
ETHOFUMESATE	1,14	non mesuré	non mesuré
FEMPROPIDIN	0,00	3,14	0,00
FEMPROPIMORPHE	0,00	0,83	0,03
FLUAZIFOP P BUTHYL	0,00	non mesuré	non mesuré
FLUROXYPYR	0,00	0,00	non mesuré
FLUTRIAFOL	0,01	0,00	0,00
FLUZILAZOLE	0,00	0,34	0,00
HEXACONAZOL	0,00	0,14	0,00
HYDROXYATRAZINE	0,02	0,05	0,00
HYDROXYSIMAZINE	0,01	0,08	0,00
HYDROXYTERBUTHYLAZINE	0,04	0,00	0,00
IMAZAMETHABENZMETHYL	non mesuré	0,08	0,50
IMAZAQUIN	0,00	0,00	0,00
IMIDACLOPRID	0,10	0,00	0,00
IOXYNIL	0,00	0,06	0,00
ISOPROTURON	4,74	16,95	4,49
LENACILE	0,00	0,00	0,00
LINURON	0,00	0,00	0,34
MCPA	0,15	0,38	0,02
MCPP	0,07	9,84	0,82
METAMITRONE	non mesuré	0,46	0,48
METAZACHLOR	0,00	0,23	0,00
METCONAZOL	0,00	0,00	0,00
METHABENZTHIAZURON	0,00	0,06	0,00
METHOMYL	0,51	non mesuré	non mesuré
METOBROMURON	0,00	0,00	0,00
METOLACHLOR	3,02	2,20	0,01
METOXURON	0,18	0,07	0,00
METRIBUZIN	0,00	0,00	0,00
METSULFURON METHYL	0,00	0,00	0,00
MONODESMETHYLISOPROTURON	0,08	0,00	0,14
NEBURON	0,00	0,00	0,00
PENDIMETHALIN	0,00	0,00	0,05
PIRIMICARBE	0,04	0,00	0,00
PROCHLORAZE	0,00	0,07	0,00
PROMETRYN	0,00	0,00	0,00
PROPAZINE	0,19	0,00	non mesuré
PROPICONAZOL	0,00	0,01	0,00
PROPYZAMIDE	0,20	0,14	1,47
PROSULFOCARBE	0,00	2,15	1,59
SIMAZINE	0,30	0,14	0,20
TEBUCONAZOLE	0,49	0,25	0,01
TEBUTAM	non mesuré	0,85	0,00
TERBUMETHON	0,00	0,00	0,00
TERBUTHYLAZINE	0,17	0,31	0,08
PESTICIDES TOTAUX (µg/m²)	48,10	71,41	36,45

Molécules analysées sur le site de GRAVELINES	Quantité individuelle en pesticides (µg/m²)		
	2000	2001	2002 (6 mois)
24D	0,25	0,03	0,00
24DP	0,08	0,57	0,00
ACLONIFEN	0,00	0,00	0,00
ALACHLORE	1,41	0,70	1,46
ALDICARBE	0,00	0,50	0,00
AMETRYN	0,00	1,48	0,00
ATRAZINE	6,85	5,46	2,62
AZOXYSTROBIN	0,00	0,00	0,00
BENTAZONE	0,57	0,00	0,01
BROMACIL	0,00	0,00	0,00
BROMOXYNIL	0,10	0,00	0,00
CARBENDAZIM	1,07	2,50	0,25
CARBOFURAN	non mesuré	0,00	0,00
CHLORIDAZON	1,05	0,00	non mesuré
CHLORTOLURON	0,20	0,58	0,01
CYANAZINE	0,00	1,54	0,25
CYPROCONAZOL	0,51	0,03	0,03
CYPRODINIL	0,00	8,90	0,00
DEISOPROPYLATRAZINE	0,80	3,86	0,13
DEMETHON S METHYL SULFOXYDE	2,44	0,35	0,65
DESETHYLATRAZINE	1,86	0,61	0,80
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	0,20	0,23	0,01
DESMETRYN	0,00	0,00	0,00
DICAMBA	0,00	0,00	0,00
DIFENOCONAZOL	0,00	0,00	0,00
DIFLUFENICAN	0,00	0,16	0,00
DIMEFURON	0,01	0,00	0,00
DIMETHOATE	0,02	0,00	0,35
DINICONAZOL	0,00	0,00	0,00
DINOSEB	0,00	0,17	0,00
DIURON	5,15	5,35	6,85
EPOXYCONAZOL	0,00	1,05	0,01
ETHOFUMESATE	2,60	non mesuré	non mesuré
FEMPROPIDIN	0,00	2,07	0,00
FEMPROPIMORPHE	0,00	0,38	0,00
FENOXAPROP P	0,00	0,00	0,00
FLUTRIAFOL	0,00	0,00	0,00
FLUZILAZOLE	0,00	0,94	0,00
HEXACONAZOL	0,00	0,21	0,00
HYDROXYATRAZINE	0,00	0,00	0,00
HYDROXYTERBUTHYLAZINE	0,01	0,00	0,00
IMAZAMETHABENZMETHYL	non mesuré	1,23	0,00
IMAZAQUIN	0,00	0,00	0,00
IMIDACLOPRID	0,00	0,01	0,00
IOXYNIL	0,00	0,00	0,00
ISOPROTURON	4,88	27,10	5,12
LENACILE	0,00	0,00	0,00
LINURON	0,20	0,05	0,01
MCPA	1,64	0,91	0,60
MCPP	0,00	2,13	0,51
METAMITRONE	non mesuré	1,98	0,53
METAZACHLOR	0,01	0,00	0,00
METCONAZOL	0,00	0,00	0,00
METHABENZTHIAZURON	0,00	0,00	0,00
METHOMYL	0,78	0,00	0,00
METOBROMURON	0,96	0,20	0,00
METOLACHLOR	0,26	9,59	0,14
METOXURON	0,01	0,00	0,00
METRIBUZIN	0,06	0,00	0,00
METSULFURON METHYL	0,00	0,00	0,00
MONODESMETHYLISOPROTURON	0,00	0,03	0,06
NEBURON	0,00	0,00	0,00
PENCONAZOLE	0,00	0,00	0,00
PENDIMETHALIN	0,00	0,00	0,00
PIRIMICARBE	0,04	0,00	0,00
PROCHLORAZE	0,00	0,00	0,00
PROMETRYN	0,00	0,00	0,00
PROPAZINE	0,05	0,00	0,00
PROPICONAZOL	0,00	0,72	0,00
PROPYZAMIDE	2,18	1,39	0,50
PROSULFOCARBE	0,00	3,97	9,69
SECBUMETHON	0,00	0,00	0,00
SIMAZINE	10,20	0,25	0,06
TEBUCONAZOLE	0,09	0,39	0,00
TEBUTAM	1,73	1,73	0,05
TERBUMETHON	0,00	0,00	0,00
TERBUTHYLAZINE	0,00	0,15	0,01
TERBUTRYN	0,00	0,00	0,00
PESTICIDES TOTAUX (µg/m²)	48,28	89.49	30,71

Molécules analysées sur le site de CAMBRAI	Quantité individuelle en pesticides (µg/m²)		
	2000	2001	2002 (6 mois)
24D	0,99	1,08	0,05
24DP	0,92	0,01	0,14
ACLONIFEN	0,00	0,00	0,00
ALACHLORE	3,66	0,84	1,26
ALDICARBE	0,00	0,91	0,00
AMETRYN	0,00	0,35	0,01
ATRAZINE	11,51	7,97	13,50
AZOXYSTROBIN	0,00	0,00	0,24
BENTAZONE	0,74	0,00	0,07
BROMACIL	2,55	1,06	15,23
BROMOXYNIL	0,05	0,00	0,00
BUTRALINE	0,00	0,00	non mesuré
CARBENDAZIM	2,38	3,25	2,02
CARBOFURAN	non mesuré	0,00	0,43
CHLORIDAZON	1,73	0,00	non mesuré
CHLORTOLURON	0,44	2,55	0,16
CYANAZINE	0,00	0,00	0,03
CYPROCONAZOL	0,11	0,09	0,39
CYPRODINIL	1,60	20,44	1,45
DEISOPROPYLATRAZINE	1,18	11,83	1,41
DEMETHON S METHYL SULFOXYDE	3,61	3,03	0,01
DESETHYLATRAZINE	3,38	1,93	3,28
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	0,93	0,15	0,88
DESMETRYN	0,00	0,00	0,00
DICAMBA	0,00	0,20	0,00
DIFLUFENICAN	0,00	1,86	1,16
DIMEFURON	0,16	0,00	0,00
DIMETHOATE	0,24	0,00	0,02
DINICONAZOL	0,00	0,00	0,00
DINOSEB	non mesuré	2,89	non mesuré
DIURON	10,53	14,35	32,13
EPOXYCONAZOL	0,00	2,42	0,56
ETHOFUMESATE	3,89	non mesuré	non mesuré
FEMPROPIDIN	0,02	5,49	0,00
FEMPROPIMORPHE	0,02	0,41	0,00
FLUAZIFOP P BUTHYL	0,00	0,00	0,00
FLUROXYPYR	0,00	0,00	0,00
FLUTRIAFOL	0,13	0,00	0,00
FLUZILAZOLE	0,00	0,92	0,00
HEXACONAZOL	0,13	0,72	0,05
HYDROXYATRAZINE	0,10	0,04	0,28
HYDROXYTERBUTHYLAZINE	0,01	0,00	0,41
IMAZAMETHABENZMETHYL	non mesuré	non mesuré	1,14
IMAZAQUIN	non mesuré	0,00	0,00
IMIDACLOPRID	0,14	0,01	0,07
IOXYNIL	0,00	0,00	0,00
ISOPROTURON	5,84	29,66	7,59
LENACILE	0,00	0,00	0,00
LINURON	0,10	0,04	0,67
MCPA	0,81	1,82	1,55
MCPP	0,74	16,06	7,50
METAMITRONE	non mesuré	0,91	2,51
METAZACHLOR	0,04	0,96	0,51
METCONAZOL	0,00	0,00	0,00
METHABENZTHIAZURON	0,00	0,00	0,02
METOBROMURON	0,16	0,07	0,60
METOLACHLOR	0,59	2,97	0,08
METOXURON	0,41	0,00	0,00
METRIBUZIN	0,15	0,00	0,13
METSULFURON METHYL	0,00	0,00	0,02
MONODESMETHYLISOPROTURON	0,03	0,31	0,58
NEBURON	0,00	0,00	0,00
PENCONAZOLE	0,00	0,00	0,00
PENDIMETHALIN	non mesuré	0,00	0,58
PIRIMICARBE	0,10	0,17	0,01
PROCHLORAZE	0,00	0,12	0,00
PROMETRYN	0,00	0,00	0,00
PROPAZINE	0,06	0,00	0,00
PROPICONAZOL	0,00	1,53	0,02
PROPYZAMIDE	3,16	2,85	2,39
PROSULFOCARBE	0,31	12,38	8,87
SECBUMETHON	0,00	0,00	0,00
SIMAZINE	0,09	0,00	0,17
TEBUCONAZOLE	0,20	0,83	0,03
TEBUTAM	non mesuré	43,74	0,08
TERBUMETHON	0,00	0,00	0,00
TERBUTHYLAZINE	0,03	0,06	0,02
PESTIDES TOTAUX (µg/m²)	63,98	199,30	110,32

Molécules analysées sur le site de LILLERS	Quantité individuelle en pesticides (µg/m²)		
	2000	2001	2002 (6 mois)
24D	0,81	0,01	0,00
24DP	0,11	1,63	0,00
ACLONIFEN	0,00	0,00	0,00
ALACHLORE	8,52	0,27	2,17
ALDICARBE	0,00	0,00	0,00
AMETRYN	0,00	2,47	0,00
ATRAZINE	25,69	9,89	14,39
AZOXYSTROBIN	0,00	0,00	0,00
BENTAZONE	0,14	0,01	0,00
BROMACIL	0,17	0,01	0,23
BROMOXYNIL	0,45	0,76	0,00
BUTRALINE	0,00	0,00	0,00
CARBENDAZIM	2,03	2,24	1,02
CARBOFURAN	non mesuré	0,00	0,01
CHLORIDAZON	1,59	0,00	0,00
CHLORTOLURON	1,17	1,54	0,05
CYANAZINE	0,00	0,00	0,00
CYPROCONAZOL	0,03	3,99	0,66
CYPRODINIL	0,60	4,72	2,36
DEISOPROPYLATRAZINE	3,21	1,15	0,90
DEMETHON S METHYL SULFOXYDE	0,56	0,26	0,00
DESETHYLATRAZINE	5,30	2,38	2,20
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	0,21	0,00	0,01
DESMETRYN	0,00	0,00	0,00
DICAMBA	0,00	0,04	0,00
DIFENOCONAZOL	0,00	0,00	0,00
DIFLUFENICAN	0,00	1,47	2,41
DIMEFURON	0,02	0,00	0,25
DIMETHOATE	0,80	0,00	0,00
DINICONAZOL	0,00	0,00	0,00
DINOSEB	0,00	0,71	0,00
DIURON	10,28	5,14	1,46
EPOXYCONAZOLE	0,00	1,17	0,57
ETHOFUMESATE	5,35	non mesuré	non mesuré
FEMPROPIDIN	0,00	0,00	0,00
FEMPROPIMORPHE	0,00	0,54	0,00
FLUTRIAFOL	0,01	0,00	0,00
FLUZILAZOLE	0,00	0,57	0,00
HEXACONAZOL	0,18	0,70	0,00
HYDROXYATRAZINE	0,20	0,00	0,00
HYDROXYSIMAZINE	0,00	0,14	0,00
HYDROXYTERBUTHYLAZINE	0,09	0,00	0,15
IMAZAMETHABENZMETHYLE	non mesuré	0,05	0,55
IMAZAQUIN	0,00	0,00	0,00
IMIDACLOPRID	1,13	2,89	0,16
IOXYNIL	0,07	0,03	0,00
ISOPROTURON	14,40	18,04	27,60
LENACILE	0,00	0,00	0,00
LINURON	0,07	0,04	1,06
MCPA	0,29	2,10	0,13
MCPP	2,04	9,18	0,06
METAMITRONE	non mesuré	16,67	0,19
METAZACHLOR	0,00	0,83	0,00
METCONAZOL	0,00	0,00	0,00
METHABENZTHIAZURON	0,01	0,03	0,00
METHOMYL	0,11	0,22	0,00
METOBROMURON	1,08	0,07	0,07
METOLACHLOR	1,69	0,67	0,34
METOXURON	0,00	0,12	0,00
METRIBUZIN	0,10	0,00	0,21
METSULFURON METHYL	0,00	0,00	0,00
MONODESMETHYLISOPROTURON	0,40	0,46	0,79
NEBURON	0,00	0,00	0,00
PENCONAZOLE	0,00	0,00	0,00
PENDIMETHALIN	0,00	0,00	0,64
PIRIMICARBE	0,00	0,00	0,01
PROCHLORAZE	0,00	0,12	0,00
PROMETRYN	0,00	0,00	0,00
PROPAZINE	0,10	0,00	0,00
PROPICONAZOL	0,00	0,06	0,00
PROPYZAMIDE	1,02	0,88	1,54
PROSULFOCARBE	0,00	0,57	55,75
SECBUMETHON	0,00	0,00	0,00
SIMAZINE	0,07	0,21	0,41
TEBUCONAZOLE	0,48	0,98	0,00
TEBUTAM	non mesuré	4,55	0,28
TERBUMETHON	0,00	0,00	0,00
TERBUTHYLAZINE	0,01	0,18	0,01
TERBUTRYN	0,00	0,00	0,00
PESTIDES TOTAUX (µg/m²)	90,60	100,78	118,64

Molécules analysées sur le site de LILLE	Quantité individuelle en pesticides (µg/m²)		
	2000	2001	2002 (6 mois)
24D	0,74	0,26	0,00
24DP	0,01	0,00	0,00
ACLONIFEN	0,00	0,05	0,00
ALACHLORE	0,96	0,69	0,89
ALDICARBE	0,08	0,00	0,00
AMETRYN	0,00	0,00	0,00
ATRAZINE	3,46	6,82	3,95
AZOXYSTROBIN	0,00	0,00	0,00
BENTAZONE	0,01	0,00	0,00
BROMACIL	0,07	0,01	0,49
BROMOXYNIL	0,05	0,00	0,00
CARBENDAZIM	0,36	1,14	0,23
CARBOFURAN	non mesuré	0,01	0,00
CHLORIDAZON	0,51	0,27	0,00
CHLORTOLURON	0,24	1,40	0,03
CYANAZINE	0,00	0,11	0,13
CYPROCONAZOL	0,14	0,06	0,06
CYPRODINIL	0,65	3,31	0,30
DEISOPROPYLATRAZINE	0,85	0,91	0,18
DEMETHON S METHYL SULFOXYDE	0,14	0,03	0,00
DESETHYLATRAZINE	1,15	1,29	0,87
DESETHYLTERBUTHYLAZINE	0,58	0,27	0,00
DESMETRYN	0,03	0,00	0,00
DICAMBA	0,00	0,00	0,00
DIFENOCONAZOL	0,00	0,00	0,00
DIFLUFENICAN	0,00	1,01	0,02
DIMEFURON	0,08	0,00	non mesuré
DIMETHOATE	0,13	0,00	0,43
DINOSEB	0,04	non mesuré	non mesuré
DIURON	3,09	7,56	2,50
EPOXYCONAZOL	0,00	0,60	0,00
ETHOFUMESATE	1,11	non mesuré	non mesuré
FEMPROPIDIN	0,00	1,35	0,00
FEMPROPIMORPHE	0,00	0,14	0,03
FLUROXYPYR	0,00	0,00	0,00
FLUTRIAFOL	0,01	0,00	0,00
FLUZILAZOLE	0,00	0,13	0,00
HEXACONAZOL	0,01	0,16	0,00
HYDROXYATRAZINE	0,02	0,00	0,02
HYDROXYSIMAZINE	0,00	0,00	0,00
HYDROXYTERBUTHYLAZINE	0,00	0,01	0,00
IMAZAMETHABENZMETHYL	non mesuré	0,00	0,00
IMAZAQUIN	0,02	0,00	0,00
IMIDACLOPRID	0,01	0,09	0,00
IOXYNIL	0,00	0,00	0,00
ISOPROTURON	5,86	14,18	2,45
LENACILE	0,00	0,00	0,00
LINURON	0,00	0,25	0,08
MCPA	0,01	0,72	0,00
MCPP	0,00	2,52	0,00
METAMITRONE	non mesuré	0,67	0,04
METAZACHLOR	0,00	0,57	0,00
METCONAZOL	0,00	0,00	0,00
METHABENZTHIAZURON	0,00	0,07	0,00
METHOMYL	0,23	0,00	0,00
METOBROMURON	0,33	0,41	0,13
METOLACHLOR	0,63	1,21	0,20
METOXURON	0,03	0,00	0,00
METRIBUZIN	0,00	0,30	0,01
METSULFURON METHYL	0,00	0,00	0,00
MONODESMETHYLISOPROTURON	0,11	0,10	0,02
NEBURON	0,05	0,00	0,00
PENCONAZOLE	0,00	0,00	0,00
PENDIMETHALIN	0,00	0,00	0,06
PIRIMICARBE	0,10	0,00	0,69
PROCHLORAZE	0,00	0,00	0,00
PROMETRYN	0,00	0,00	0,00
PROPAZINE	0,26	0,00	0,00
PROPICONAZOL	0,00	0,01	0,00
PROPYZAMIDE	0,85	2,89	0,99
PROSULFOCARBE	0,65	1,88	9,25
SIMAZINE	0,16	0,07	0,00
TEBUCONAZOLE	0,04	0,30	0,00
TEBUTAM	non mesuré	4,47	0,00
TERBUMETHON	0,04	0,00	0,00
TERBUTHYLAZINE	0,00	0,16	0,01
TERBUTRYN	0,09	0,00	0,03
TETRACONAZOL	0,00	0,00	0,00
PESTICIDES TOTAUX (µg/m²)	23,98	58,45	24,10

D'autres produits ont également été observés à des concentrations parfois importantes tels que le tébutam (herbicide), la propyzamide (herbicide utilisé sur les arbres fruitiers), le cyprodinil (fongicide de grande culture et verger), le carbendazime (fongicide de grande culture, légumes et arbres fruitiers), le bromacil (herbicide), la simazine (herbicide) et la métamitrone (herbicide utilisé pour la culture des betteraves). L'imidacloprid (insecticide) qui est un produit suspecté de nuire au développement des abeilles, a pu être retrouvé à plusieurs reprises sur le site de Lillers.

III-3-2 Variations saisonnières des teneurs en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie

Sur les graphes de la figure III-4 sont représentées les teneurs quotidiennes en pesticides des produits rencontrés majoritairement sur les différents sites, pour l'année 2001. Les résultats obtenus en 2001 ont été confirmés par ceux des années 2000 et 2002.

La représentation annuelle (figure III-3, paragraphe III-2-3) a permis de mettre en évidence les variations saisonnières des teneurs totales en pesticides des eaux de pluie. Cependant, on constate au regard des graphiques de la figure III-4 que tous les produits phytosanitaires ne sont pas retrouvés à la même période.

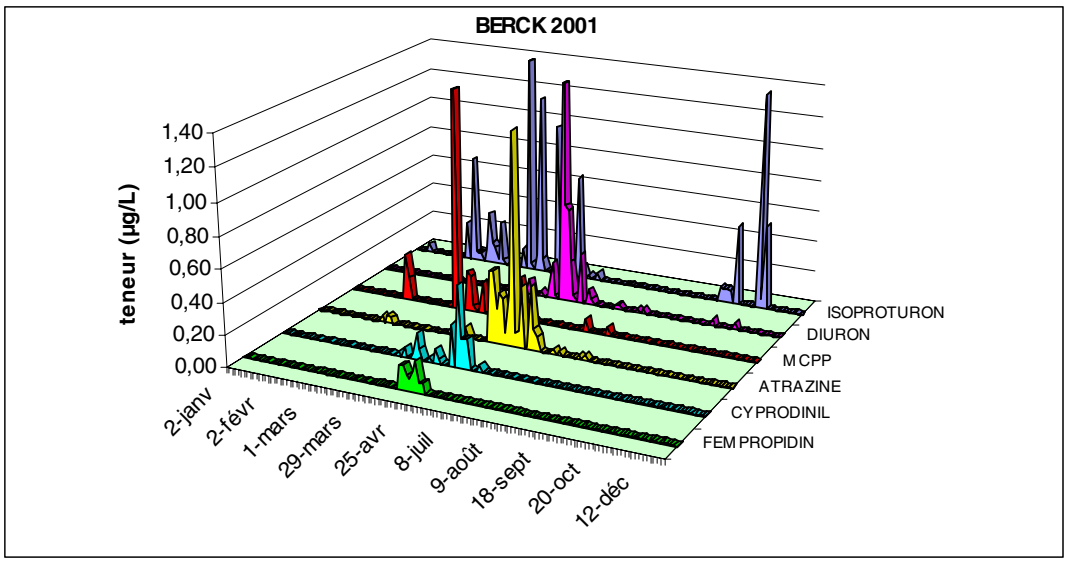
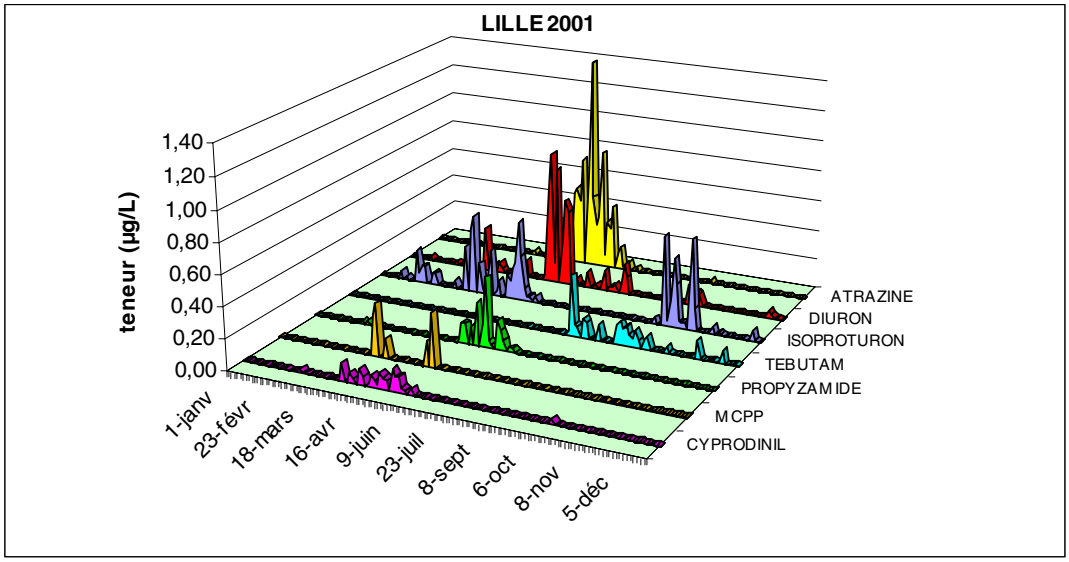
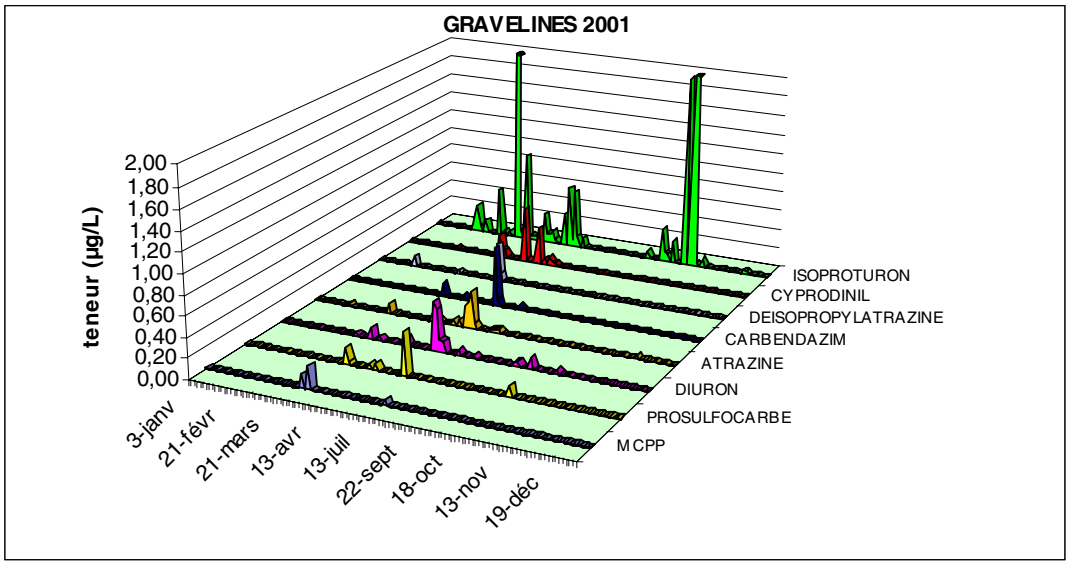


Figure III-4 : Variation saisonnière des teneurs des principaux pesticides rencontrés dans les eaux de pluie de la Région Nord/Pas de Calais (site de BERCK)





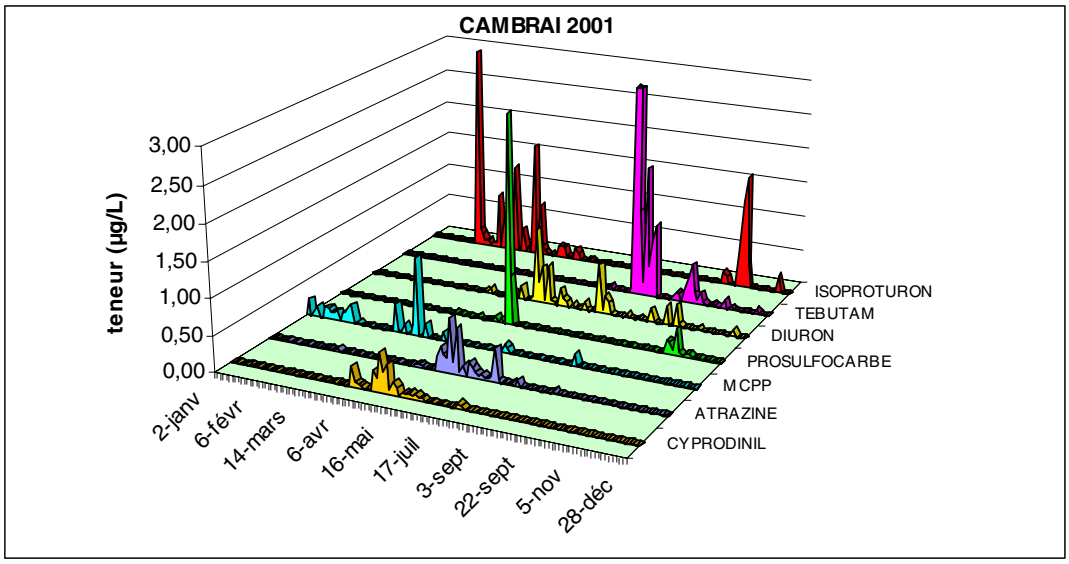


Figure III-4 : Variation saisonnière des teneurs des principaux pesticides rencontrés dans les eaux de pluie de la Région Nord/Pas de Calais (site de LILLE, GRAVELINES, CAMBRAI)

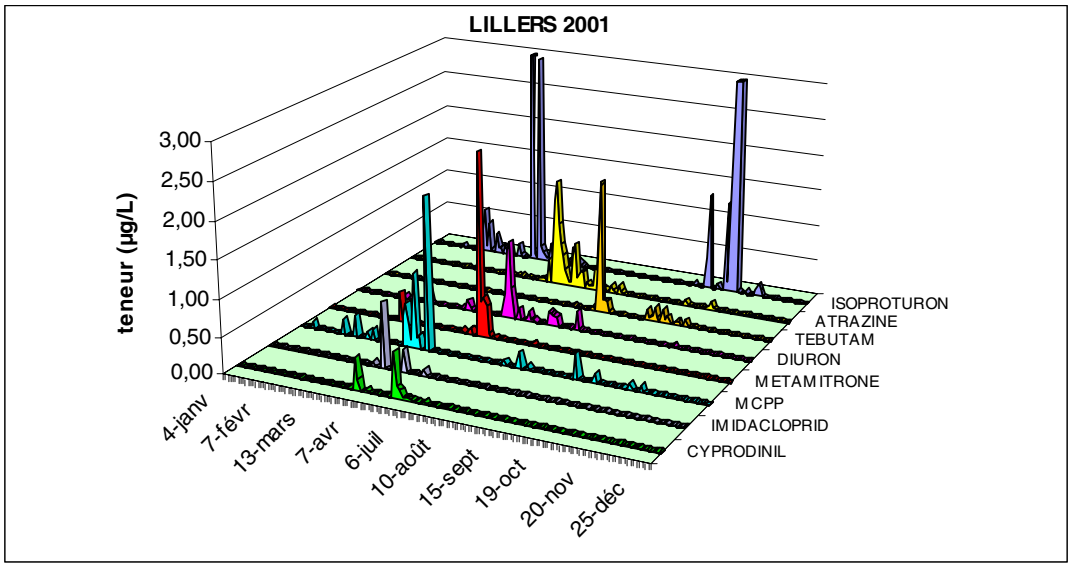


Figure III-4 : Variation saisonnière des teneurs des principaux pesticides rencontrés dans les eaux de pluie de la Région Nord/Pas de Calais (site de LILLERS)

Au regard de la figure III-4, on constate que l'atrazine est essentiellement retrouvée dans les eaux de pluie d'avril à début août, avec un pic de concentration au cours des mois de mai et juin. De même, la métamitrone, la cyprodinil, l'imidacloprid, la propyzamide et le prosulfocarbe sont retrouvés au cours des mois d'avril, mai et juin. En ce qui concerne le MCPP, il a été détecté un peu plus tôt dans l'année. En effet, dès le mois de février, nous avons mis en évidence la présence de cette molécule, notamment sur le site de Berck, Lillers et Cambrai. Cette molécule a été observée de février à avril, avec un pic de contamination en mars et avril. Le tébutam est au contraire dosé dans les eaux de pluie à partir du mois d'août jusqu'à début novembre notamment sur les sites de Lillers, Lille et Cambrai. L'année 2002 confirme cette observation. En effet, aucune trace significative de ce produit n'a été observée au 1er juillet 2002. En ce qui concerne l'isoproturon, on le retrouve au cours d'une première période variant de février à début juin, puis au cours d'une seconde période s'étalant de début octobre à fin novembre. Aucune trace d'isoproturon n'a été observée en dehors de ces deux périodes très spécifiques. Enfin, pour le diuron, il a été retrouvé à des teneurs variables essentiellement de mars à août. Toutefois, ce composé a été également ponctuellement observé dans les eaux de pluie en octobre et novembre (site de Lille et Cambrai).

La durée de l'étude permet, en complément, de mettre en évidence la répétabilité de ces résultats d'une année sur l'autre.

III-4 Corrélation entre les teneurs en produits phytosanitaires et différents paramètres

III-4-1 Corrélation entre les périodes d'utilisation des produits phytosanitaires et les teneurs observées dans les eaux de pluie.

Cette corrélation a pu être réalisée grâce au calendrier des périodes d'utilisation des produits phytosanitaires de la SRPV-FREDEC Nord-Pas de Calais.

La figure III-5 compare les teneurs observées dans les eaux de pluie (histogramme) avec les périodes d'utilisation (traits gras de couleur) des produits phytosanitaires.

La molécule d'atrazine est principalement appliquée d'avril à juin. On la retrouve, ainsi que ses sous-produits de dégradation (déséthylatrazine et déisopropylatrazine), dans les eaux de pluie à la même période. L'isoproturon, plutôt appliqué au cours des mois de mars et avril puis d'octobre à décembre, est retrouvé dans les eaux de pluie au cours de la même période. Le même constat a pu être établi également pour la fempropidin, le diuron, le prosulfocarbe et la cyprodinil.
Ces remarques peuvent être généralisées à la plupart des molécules rencontrées majoritairement dans les échantillons d'eau de pluie des différents sites étudiés (Berck, Gravelines, Lille, Lillers).

Par ailleurs, on observe, que dès que les périodes de traitements sont terminées, les contaminations des eaux de pluie disparaissent au bout de quelques semaines.

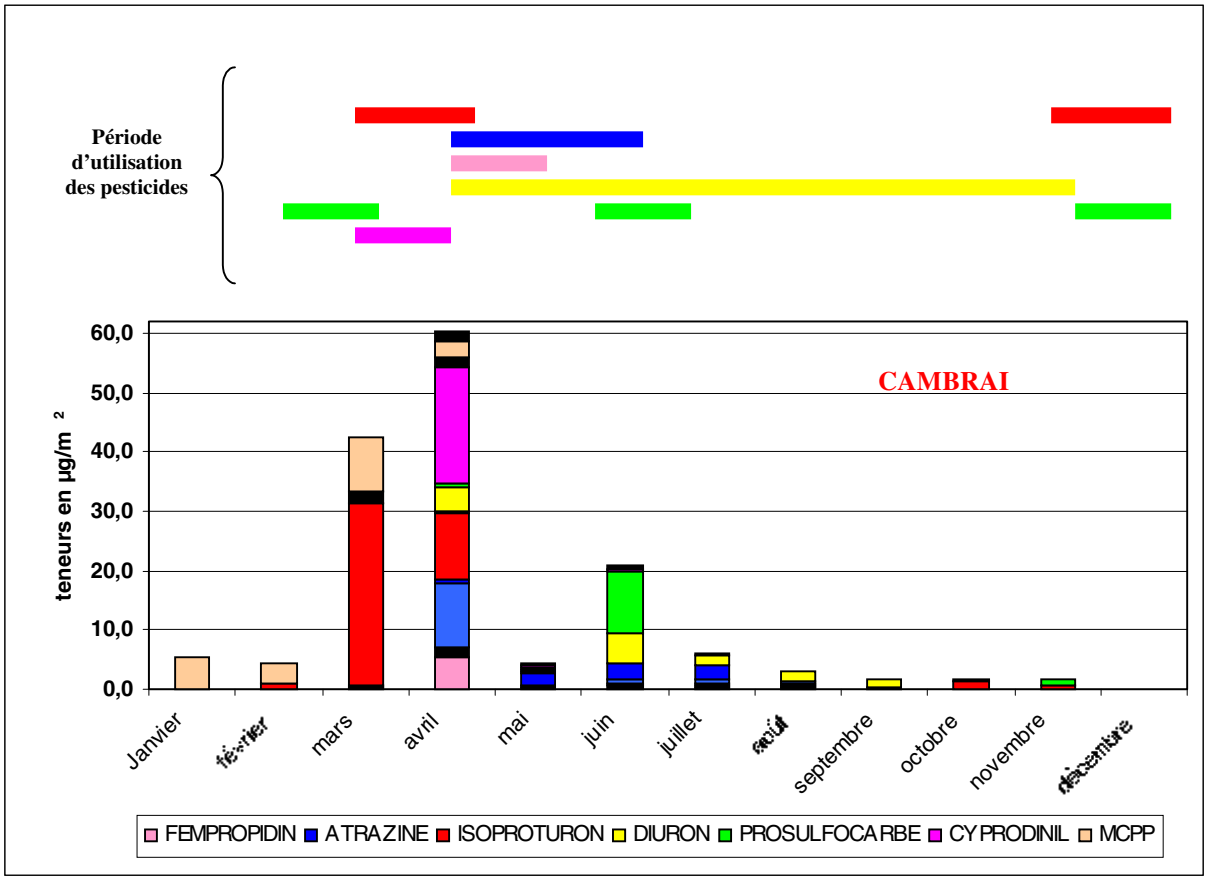


Figure III-5 : Corrélation entre les périodes d'utilisation des produits phytosanitaires avec les quantités observées dans les eaux de pluie

III-4-2 Influence des facteurs climatiques

A partir de l'année 2001, les données météorologiques ont été recueillies (cf § III-1), ce qui a permis de réaliser une exploitation statistique des résultats obtenus. Cette exploitation a été réalisée, pour l'année 2001, par Olivier Molinier de l'Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement (AGLAE).

III-4-2-1 Méthodologie

L'ensemble des données météorologiques ainsi que les valeurs de dosage des pesticides recueillies au cours de cette étude ont été traitées par Analyse en Composante Principale (ACP) normée. Cette technique permet de synthétiser l'information contenue dans un grand nombre de variables quantitatives.
Les composantes principales sont des axes synthétiques (ou axes factoriels) obtenus par combinaison linéaire des variables de départ. Chaque axe constitue en fait un résumé unidimensionnel des variables qu'il représente (propriété de décomposition de la variance totale).

L'ACP normée permet de visualiser les interrelations entre les variables de départ sur le cercle des corrélations (ce cercle est de rayon 1 car les variables utilisées ont été normalisées).
Il est possible de déterminer sur ce cercle si le point représenté est une bonne approximation du point original dont il est la projection. Plus un point est proche du cercle, meilleure est sa qualité de représentation.
Donc, lorsque deux points sont rapprochés et proches du cercle, les variables correspondantes sont corrélées positivement. Inversement, quand deux points sont diamétralement opposés et suffisamment proches du cercle, les variables correspondantes sont corrélées négativement. Enfin, deux points décalés de 45° et proches du cercle représenteront deux variables non corrélées.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que les représentations obtenues ne sont que des approximations des données initiales. La décomposition de l'information totale contenue dans la matrice de données initiale selon les différents axes factoriels est représentée par les valeurs propres qui caractérisent chaque axe (pourcentage d'information expliquée par l'axe). La sélection des axes factoriels intéressants est donc basée sur la part d'information (ou variance) qu'ils expliquent.
L'approximation sera d'autant meilleure que les deux premières valeurs propres seront élevées.

Les informations numériques permettant de décrire le lien entre les composantes principales et chaque variable de départ sont :

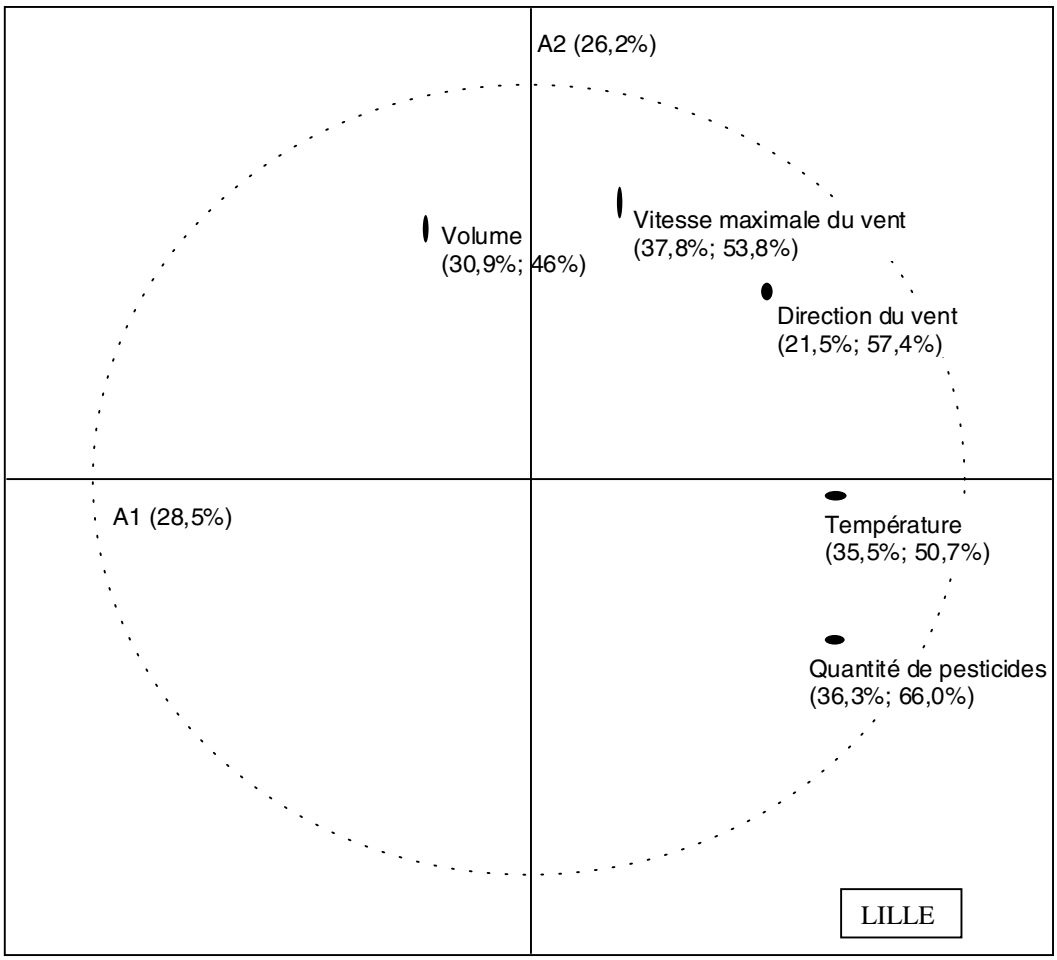
- les contributions absolues : part de chaque variable initiale dans l'élaboration de la composante principale.
- les contributions relatives : part de la variable initiale qui est reconstituée par la composante principale (qualité d'explication de l'élément dans l'espace factoriel).

Les tendances observées sur les cartes factorielles ont été vérifiées par des tests de corrélation de rang de Spearman. Ces tests, peu perturbés par la présence de valeurs extrêmes, attestent la significativité des corrélations observées.

III-4-2-2 Résultats obtenus pour les différents sites

Site de l'Institut Pasteur de Lille

La part d'information totale expliquée par le plan factoriel (1,2) est de 54,7%. Cela signifie que les corrélations observées, même significatives, restent des tendances qu'il faut considérer en tant que telles.
L'axe factoriel A1 représente la corrélation positive entre la quantité de pesticides dosée et la température mesurée. Cette corrélation corroborée par les tests de rang de Spearman apparaît comme la seule significative pour la variable quantité de pesticides sur le site étudié.
Sur l'axe factoriel A2 s'exprime la corrélation entre le volume d'eau mesuré et la vitesse maximale du vent. Pour ce site, ces deux variables apparaissent *a priori* peu ou pas corrélées avec la quantité de pesticides dosée.
La variable direction du vent n'apparaît, quant à elle, pas très explicative sur le plan factoriel représenté (point en position central par rapport aux axes A1 et A2).

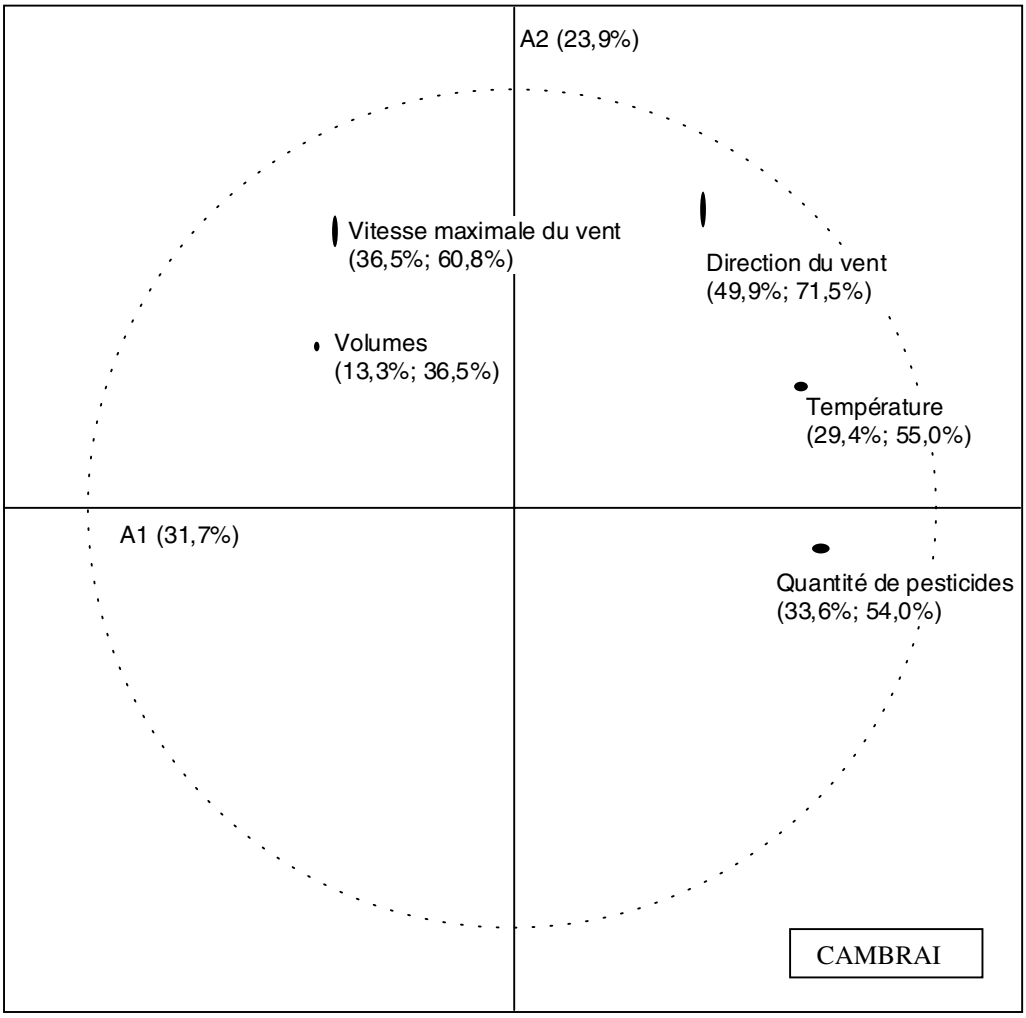


Légende:
Axe A1 horizontal : première composante principale (elle représente 28,5% de la variance totale).
Axe A2 vertical : deuxième composante principale (elle représente 26,2% de la variance totale).
Les points sont représentés en fonction de leur contribution aux axes (leur largeur témoigne de leur contribution à l'axe horizontal, leur hauteur témoigne de leur contribution à l'axe vertical).
Pour chaque point, deux pourcentages sont notés :

- le premier représente la contribution de la variable sur l'axe le plus représentatif
- le second représente la qualité de la représentation de la variable dans le plan

Site de Cambrai

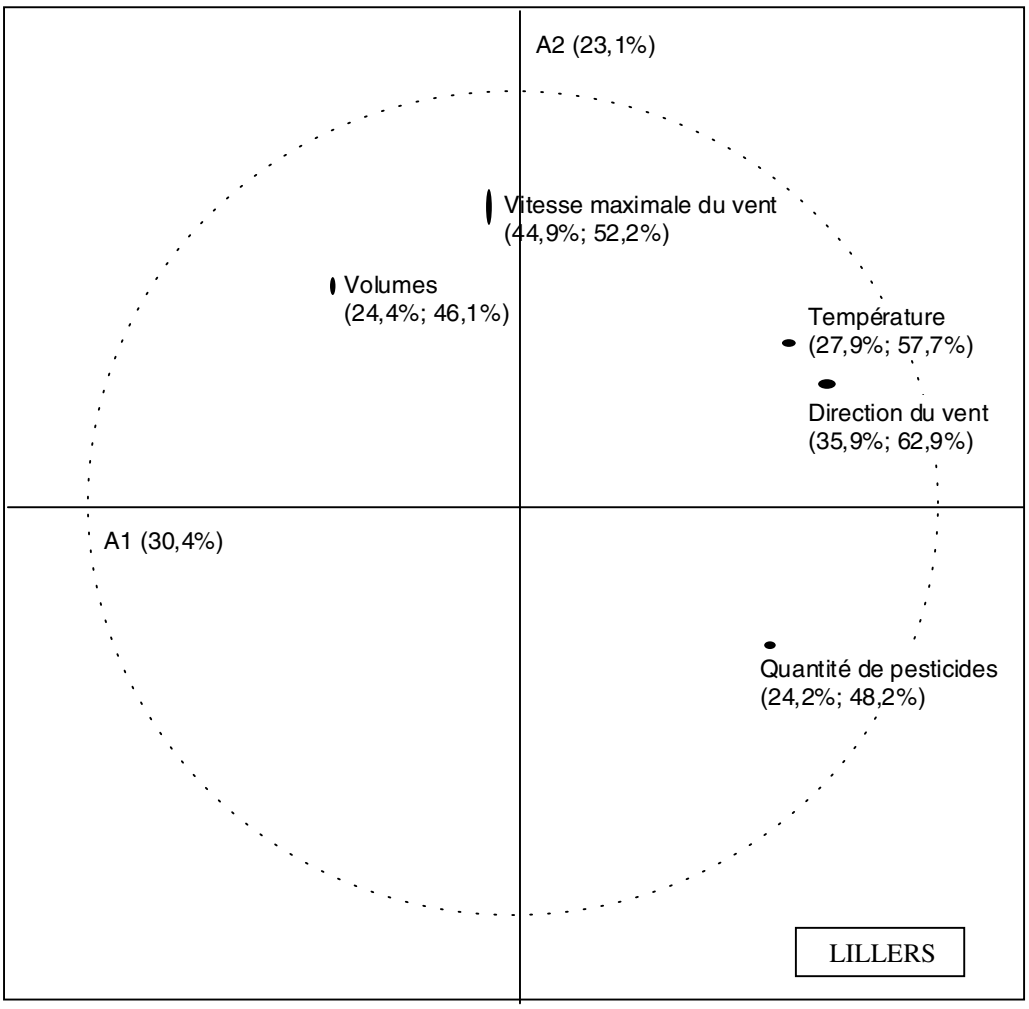
Pour ce site, les deux premières composantes principales expliquent 55,6% de l'information totale. Comme pour le site de l'Institut Pasteur de Lille, la corrélation qui apparaît la plus significative est celle existant entre la quantité de pesticides dosée et la température mesurée (représentée sur l'axe A1).
Pour ce site, le positionnement des variables "direction et vitesse maximale du vent" laisse supposer qu'elles ne constituent pas des facteurs susceptibles d'expliquer la quantité de pesticides retrouvée.
La variable "volume" s'exprime peu sur ce plan factoriel (1-2). Elle contribue fortement à l'élaboration de l'axe factoriel 3 (non représenté sur le schéma) sur lequel la variable quantité de pesticides ne contribue que très peu.



Légende:
Axe A1 horizontal: première composante principale (représente 31,7% de la variance totale).
Axe A2 vertical: deuxième composante principale (représente 23,9% de la variance totale).
Les points sont représentés en fonction de leur contribution aux axes (leur largeur témoigne de leur contribution à l'axe horizontal, leur hauteur témoigne de leur contribution à l'axe vertical).

Site de Lillers

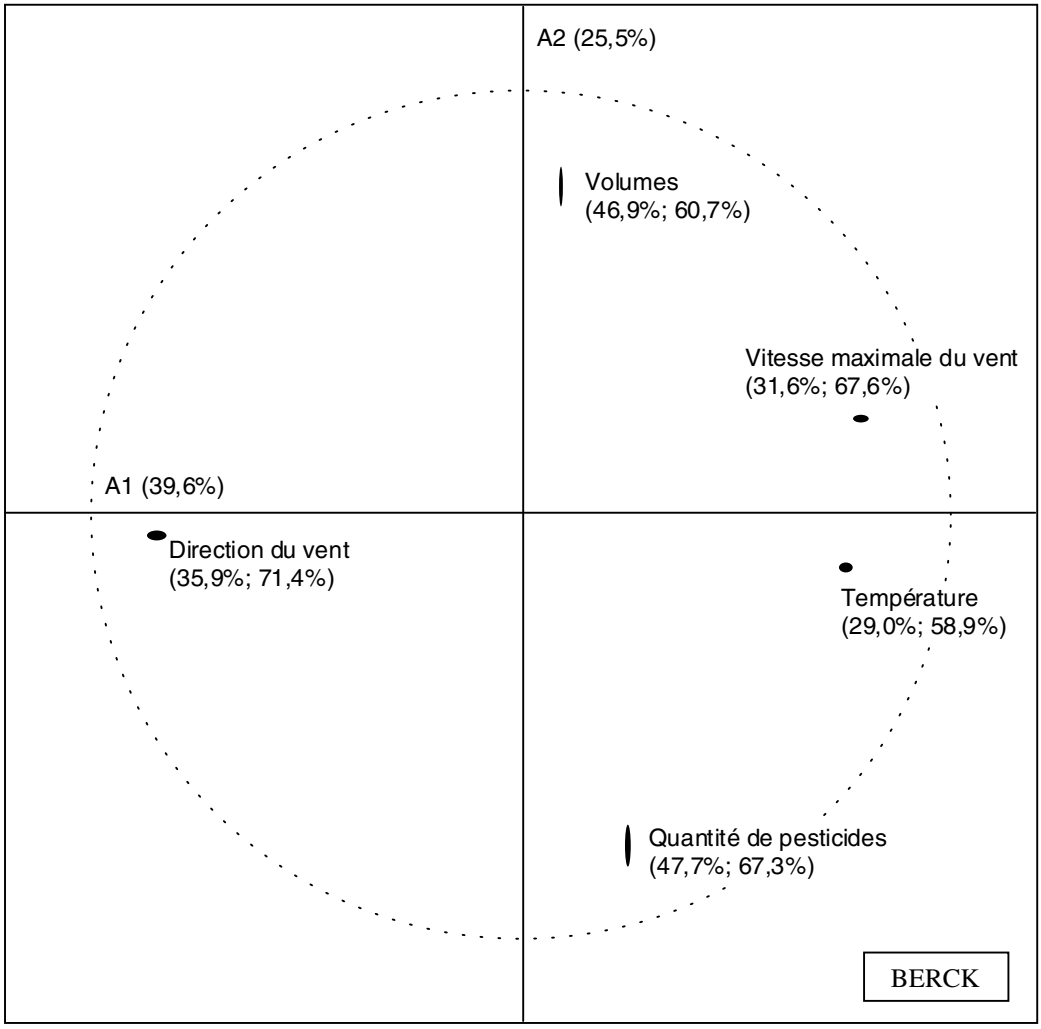
Pour ce site, la variable "quantité de pesticides" ne contribue pas fortement à l'élaboration des deux premiers axes factoriels. En outre, sa qualité de représentation sur le plan factoriel (1,2) n'est que très moyenne. La variable s'exprime essentiellement sur l'axe factoriel 4, axe sur lequel les autres variables ne sont que peu explicatives.
Il apparaît donc difficile de conclure sur l'effet potentiel d'un des facteurs étudiés sur la quantité de pesticides dosée sur ce site.
Notons néanmoins une tendance observée par les tests de corrélation de rang (test de Spearman), tendance décrivant une corrélation négative entre la quantité de pesticides dosée et le volume d'eau mesuré. Cette tendance pourrait être schématisée par les positions diamétralement opposées de ces deux variables sur le plan (1,2) du cercle des corrélations.
Elle pourrait par ailleurs traduire un probable effet de dilution des pesticides lorsque les précipitations sont importantes.



Légende :
Axe A1 horizontal: première composante principale (représente 30,4% de la variance totale).
Axe A2 vertical: deuxième composante principale (représente 23,1% de la variance totale).
Les points sont représentés en fonction de leur contribution aux axes (leur largeur témoigne de leur contribution à l'axe horizontal, leur hauteur témoigne de leur contribution à l'axe vertical).
Pour chaque point-variable sont présentées les contributions selon le modèle :
(contribution sur l'axe le plus représentatif ; qualité de représentation dans le plan)

Site de Berck

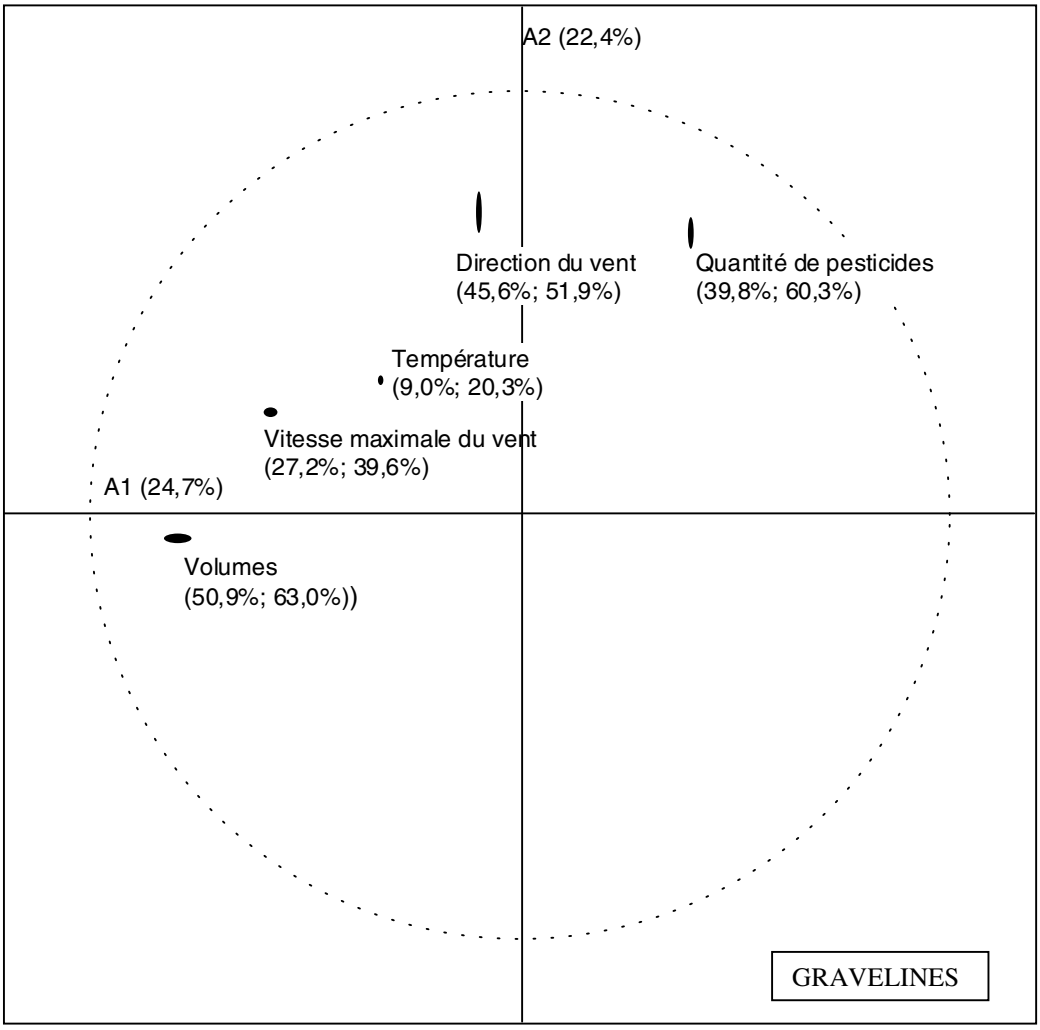
La part d'information totale expliquée par le plan factoriel (1,2) est de 65,1%.
Sur ce site côtier, la température semble être déterminée par la direction et la vitesse des vents (axe factoriel A1). En revanche, ces deux variables ne paraissent pas corrélées avec la quantité de pesticides mesurée.
A l'inverse, on observe une corrélation négative entre la quantité de pesticides et les volumes de précipitations, elle s'exprime de manière très prononcée sur l'axe factoriel A2. Les fortes teneurs en pesticides sont plutôt retrouvées lors de faibles précipitations.



Légende :
Axe A1 horizontal: première composante principale (représente 39,6% de la variance totale).
Axe A2 vertical: deuxième composante principale (représente 25,5% de la variance totale).
Les points sont représentés en fonction de leur contribution aux axes (leur largeur témoigne de leur contribution à l'axe horizontal, leur hauteur témoigne de leur contribution à l'axe vertical).

Site de Gravelines

La variance totale expliquée par le plan (1,2) n'est que de 47,1%. Globalement, il est difficile de dire qu'une structure forte se dégage des données recueillies pour ce site. En témoigne l'examen des valeurs propres qui montre que la variance expliquée se distribue de manière continue sur 4 des 5 axes factoriels émis (et non sur les 2 ou 3 premiers axes de l'analyse).
Ainsi, la variable "quantité de pesticides" amène sa plus forte contribution à l'élaboration de l'axe A2, axe également bien défini par la variable direction des vents. Notons toutefois que la corrélation entre les deux variables n'apparaît pas significative en test de rang de Spearman. En effet, la proximité des 2 points-variables sur le plan factoriel (1-2) est surtout attribuable à la présence de 1 ou 2 points qui, s'ils apparaissent singuliers, ne doivent pas pour autant être exclus de l'analyse (le premier point correspond à un pic de 8,13 $\mu g.L^{-1}$ en métolachlore datant du 18/04/01, le second à un pic de 5,04 $\mu g.L^{-1}$ en isoproturon datant du 06/11/01).
L'effet de la direction des vents sur la quantité de pesticides dosée demande donc confirmation.



Légende:
Axe A1 horizontal: première composante principale (elle représente 39,6% de la variance totale).
Axe A2 vertical: deuxième composante principale (elle représente 25,5% de la variance totale).
Les points sont représentés en fonction de leur contribution aux axes (leur largeur témoigne de leur contribution à l'axe horizontal, leur hauteur témoigne de leur contribution à l'axe vertical).

III-4-2-3 Conclusion

L'examen statistique de l'influence des facteurs climatiques sur la quantité de pesticides dans les eaux de pluie a permis de mettre en évidence certaines tendances de manière significative.
En premier lieu, le volume des précipitations semble jouer un rôle déterminant sur les quantités de pesticides dosées. Sur le site de Berck et de manière moins probante sur celui de Lillers, la corrélation négative entre les deux variables est apparue significative. Les fortes teneurs en pesticides sont plutôt retrouvées lors de faibles précipitations.
Ces observations pourraient confirmer le phénomène connu de dilution des quantités de pesticides lorsque les précipitations sont abondantes.

Un effet de la température a également été mis en évidence de manière significative sur les sites de Lille et de Cambrai. Il semblerait exister une gamme de températures au-delà et en-deça de laquelle les quantités de pesticides dosées sont moins importantes (sur le site de Lille par exemple, cette gamme pourrait approximativement correspondre à des températures maximales comprises entre 10 et 25°C).
Avant de conclure de manière formelle sur l'effet de ce facteur, il reste toutefois à vérifier si la période d'épandage des pesticides ne joue pas un rôle de facteur de confusion.

Le dernier point concerne l'effet de la direction des vents. Sur le site de Gravelines, certains pics de contamination en pesticides semblent correspondre à des directions privilégiées des vents. Notons néanmoins qu'aucune tendance globale n'a pu être mise en évidence de manière statistiquement significative. Ces observations demandent donc confirmation.

IV CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette étude réalisée en partenariat avec divers organismes régionaux était de faire une évaluation de la contamination des eaux de pluie de la région Nord/Pas-de-Calais. Rappelons que cette étude n'avait pas pour objectif d'évaluer l'impact environnemental et sanitaire des contaminations observées. De plus, aucune directive ou norme ne régit les teneurs en produits phytosanitaires admissibles dans les eaux de pluie et, la comparaison avec la directive « Eaux potables » n'est pas appropriée.

L'étude s'est scindée en deux parties. Il s'agissait en premier lieu de mettre en place le réseau de collecte pour effectuer des prélèvements quotidiens sur cinq sites répartis sur l'ensemble de la région Nord/Pas-de-Calais (Berck, Cambrai, Gravelines, Lille, Lillers) et de développer en parallèle une technique d'analyse permettant une recherche multiparamétrique de pesticides utilisant un volume d'échantillon le plus faible possible. Par ailleurs, cette étude se proposait de suivre quotidiennement (en cas de pluviométrie) les teneurs en produits phytosanitaires.

La première partie de l'étude a duré environ 6 mois ; elle a nécessité la mise en œuvre de la technique d'analyse par LC-MS-MS. Cette nouvelle technologie a permis le développement d'une méthode d'analyse d'environ 80 molécules différentes appartenant à diverses familles chimiques (triazines, urées substitués, azoles, carbamates, phénoxyalcanoïques, organophosphorés, morpholines, anilides, …). Toutefois, ni le glyphosate, ni les pesticides de la famille des organochlorés n'ont été suivis au cours de cette étude. Le développement de cette technique s'est soldé par l'obtention de l'accréditation COFRAC (programme 100-1 (physico-chimie des eaux)) en 2001.

La seconde partie de cette étude a réellement démarré fin 1999 début 2000 et s'est achevée en juillet 2002, près de 2000 analyses de 80 molécules ont été réalisées au cours de cette période.
Les analyses réalisées ont mis en évidence la présence de produits phytosanitaires dans les eaux de pluie. Plus de 50% des échantillons ont présenté au moins des traces de produits phytosanitaires et environ 10% ont montré des teneurs en produits phytosanitaires supérieures à 1 µg/L. Quelques teneurs supérieures à 5 ou 10 µg/L ont ponctuellement été retrouvées notamment sur les sites de Cambrai, Lillers et Gravelines en 2001 et 2002.

Globalement, le nombre d'échantillons contaminés a été plus important en 2001 et 2002 qu'en 2000. Les sites localisés en région rurale (Cambrai et Lillers) présentent les contaminations les plus fréquentes et les plus fortes. Les sites côtiers (Berck et Gravelines) sont légèrement moins touchés tandis que le site urbain de Lille montre une contamination en produits phytosanitaires environ 3 à 4 fois moins importante que celui de Cambrai.

Par ailleurs, les contaminations en produits phytosanitaires ne sont pas homogènes au cours de l'année.
Le second trimestre (mars, avril, mai) est toujours le plus contaminé, seul environ 10% des échantillons ne contiennent aucune trace de produits phytosanitaires. 75% des prélèvements contiennent des teneurs supérieures à 0,1 µg/L et près de 40% des concentrations supérieures à 1µg/L.
Le troisième trimestre présente généralement des contaminations moins importantes. Tandis que le premier et le dernier trimestre montrent des concentrations en pesticides beaucoup plus faibles. Environ 60% des échantillons ne contiennent aucune trace de produits phytosanitaires (à notre LQ) et moins de 10% des teneurs sont supérieures à 1µg/L.

Les quantités cumulées en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie sur une année varient entre 24 µg/m^2 (LILLE) et 199 µg/m^2 (CAMBRAI). Bien que ces chiffres soient sous estimés (seules 80 molécules ont été suivies sur les quelques centaines homologuées), ces résultats indiquent qu'à l'échelle de la Région, chaque année 200 à 2000 kg de produits phytosanitaires sont réintroduits dans l'environnement par l'intermédiaire des eaux de pluie. Près d'une cinquantaine de molécules ont été observées au moins une fois sur l'un des cinq sites et près de 30 molécules ont été retrouvées sur un même échantillon. Malgré quelques fluctuations en fonction des sites, les molécules les plus couramment retrouvées sont l'atrazine et ses sous-produits de dégradation (déisopropylatrazine et déséthylatrazine), l'isoproturon, le diuron, le prosulfocarbe, la propyzamide, le cyprodinil, l'alachlore, le métolachlore, le MCPP, la métamitrone, le tébutam, le carbendazime et le bromacil.
Toutes ces molécules ne sont pas retrouvées à la même période dans les eaux de pluie ; certaines telles que l'atrazine, la métamitrone, la cyprodinil, l'imidacloprid, la propyzamide, le prosulfocarbe sont plutôt retrouvés au cours des mois d'avril, mai et juin. Le MCPP est généralement observé plus tôt dans l'année (dès le mois de janvier). Au contraire le tébutam a été retrouvé à partir du mois d'août jusqu'à début novembre. Quant à l'isoproturon, il est spécifiquement détecté en mars, avril et mai puis en octobre et novembre. Ces résultats montrent que l'on retrouve essentiellement des herbicides, peu de fongicides et d'insecticides.
La comparaison de ces résultats avec les périodes d'épandage de ces produits a permis de mettre en évidence une corrélation étroite entre les périodes d'utilisation de ces molécules et les pics de contamination observés dans les eaux de pluie.

En marge des analyses de pesticides, une étude statistique des résultats a été réalisée avec les données climatiques (volume des précipitations, température, direction des vents). Le traitement statistique de ces données réalisé grâce à la collaboration d'AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement) a permis de mettre en évidence quelques tendances plus ou moins significatives.
Il apparaît que le volume des précipitations joue un rôle prépondérant sur les quantités de produits phytosanitaires observées dans les eaux de pluie. En effet, les fortes contaminations sont plutôt retrouvées lors de faibles précipitations. Ce résultat confirme le phénomène de dilution des teneurs en pesticides lors de fortes précipitations. Les micropolluants organiques en suspension dans l'atmosphère sont rapidement concentrés dans l'eau lors de brèves pluies d'orage, ce qui peut entraîner des contaminations ponctuellement importantes. D'autres effets, peut-être moins attendus, ont également pu être observés sur certains sites. L'examen statistique a mis en évidence un effet de la température sur les teneurs en pesticides retrouvées dans les eaux de pluie des sites de Lille et de Cambrai ; les contaminations importantes seraient observées pour des températures variant entre 10 et 25°C.
Le dernier point concerne l'effet de la direction des vents. Sur le site de Gravelines, il semblerait que les fortes contaminations seraient privilégiées par des vents provenant de sud-ouest à nord-ouest.
Il faut cependant rappeler que toutes ces corrélations, bien que significatives, restent des tendances.

Sur un plan général, les contaminations importantes parfois observées dans les eaux de pluie ne représentent qu'un faible nombre de journées par an. Il serait très dangereux de corréler ces teneurs avec d'éventuelles concentrations dans l'atmosphère. Malgré tout, les corrélations significatives mises en évidence entre les quantités de produits phytosanitaires et les périodes d'utilisation des produits, les températures, les volumes de précipitation et même la direction des vents confirment que tous les compartiments de l'environnement (eau, sol, atmosphère) sont reliés entre eux. La contamination de ces compartiments dépend des différentes voies

d'accumulation et de dispersion des produits apportés volontairement (fertilisants, produits phytosanitaires à usage agricole ou non agricole, …) ou non (retombées atmosphériques). L'analyse des impacts de l'activité humaine sur l'environnement revêt donc un caractère fondamental dans l'estimation des risques associés aux activités humaines et dans l'élaboration de pratiques durables.

Dans la suite logique de ce projet sur la contamination des eaux de pluie, une étude a démarré depuis mars 2003. L'objectif de ce nouveau projet d'étude, d'une durée de deux ans, sera de mettre en évidence la présence de produits phytosanitaires dans le compartiment atmosphérique sous la forme particulaire et gazeuse.

BIBLIOGRAPHIE

ARGAUER R. J., MASON H. C., CORLEY C., HIGGINS A. H., SAULS J . N. and LILJEDAHL L. A., 1968, Drift of water-diluted and undiluted formulations of malathion and azinphosmethyl applied by airplane, *J. Econ. Entomology*., **61**, 1015-1020

BINTEIN S and DEVILLERS J., 1996, Evaluating the environmental fate of atrazine in France, *Chemosphere*, **32**, 12, 2441-2456

BRUN G. L., HOWELL G. D. and O'NELL H. J., 1991, Spacial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada, *Environ. Sci. Technol*., **25**, 7, 1249-1261

BUCHELI T. D., MÜLLER S. R., HEBERLE S., SCHWARZENBACH R. P., 1998, Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof runoff and artificial stormwater infiltration, *Environ. Sci. Technol*., 32, 3457-3464

BUSER H. R., 1990, Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland, *Environ. Sci. Technol*., **24**, 7, 1049-1058

CALVET R., GOUY V., GAILLARDON P., BELAMIE R., 1996, Distribution des molécules pesticides entre les phases solides et liquides du sol. Signification du coefficient de distribution, In : Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants, Actes du Séminaire national Hydrosystèmes, Nancy, 22-23 mai 1996, 104-105

CAPEL P. D., LEUENBERGER C. and GIGER W., 1991, Hydrophobic organic chemicals in urban fog, *Atmospheric Environment*, **25A**, 1346-1335

CAPEL P. D., MA L., SCHROYER B. R., LARSON S. J., GILCHRIST T. A., 1995, Analysis and detection of the new corn herbicide acetolachlor in river water and rain, *Environ. Sci. Technol*., **29**, 6, 1702-1705

CARSON R. L., 1962, Silent spring. Riverside Press, Cambridge, MA, USA

CHEVREUIL M. and GARMOUMA M., 1993, Occurrence of triazines in the atmospheric fallout on the catchment bassin of the river Marne (France), *Chemosphere*, **27**, 1605-1608

CLEMENT M., ARZEL S., LE BOT, B., SEUX R., MILLET M., 2000, Adsortion / thermal desorption GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, *Chemosphere*, **40**, 49-56

CZERNICHOWSK-LAURIOL I., CAUDRON M., 1999, Pollution des eaux souterraines et superficielles par des produits phytosanitaires dans un même bassin hydrogéologique, Application dans le bassin de la Serre Département de l'Aisne, BRGM 98-J-228, rapport BRGM R40615

DELAAT J., BERGER P., POINOT T., KARPEL VEL LEITNER N. and DORE M., 1997, Modeling the oxidation of atrazine by H_2O_2/UV. Estimation of kinetic parameters, *Ozone Science & Engineering*, **19**, 395-408

GLOTFELTY D. E., MAJEWSKI M. S., SEIBER J. N., 1990, Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere, *Environ. Sci. Technol*., **24**, 3, 353-357

GLOTFELTY D. E., SEIBER J. N., LILJEDAHL L. A., 1987, Pesticides in fog, *Nature*, **325**, 602-605

GOOLSBY D. A., THURMAN E. M., POMMES M. L. and BATTAGLIN W. L., 1994, Temporal and geographic distribution of herbicides in precipitation in the midwest and northeast United States, 1990-91 , in Weigmann D. L., ed., New directions in pesticide research, development, management and policy. Proceedings or the fourth national pesticide conference, Richmond, Viginia, Nov. 1-3, 1993

GROVER R., 1986, Magnitude and source of airbourne residues of herbicides in Saskatchewan. Internatinal Symposium on Health and Safety in Agiculture, edited by J. A., Djosman, pp. 222-225. New York : Academic Press

HARAGUCHI K., KITAMURA E., YAMASHITA T. and KIDO A., 1995, Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation, *Atmospheric Environment*, 29, 2, 247-253

HAYES W. J., 1991, Dosage and other factors influencing toxicity. In W. J. Hayes & E. R. Laws : Handbook of Pesticide Toxicology. Academic Press, San Diego, CA, USA, 39-105

HORNSBY A. G., BUTTLER T. M., COLVIN D. L., JOHNSON F. A., KUCHAREK D. and T. A., Managing Pesticides for Soybean Production and Water Quality Protection, University of FLORIDA, http://edis.ufl.edu/BODY_SS043

KOCHANY J., MAGUIRE R. J., 1994, Sunlight Photodegradation of Metolachlor in Water, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 406-412

LEBLANC G. A., 1995, Are Environmental sentinels signalling ? *Environmental Health Perspectives*, **103**, 888-890

LODE O., EKLO O. M., HOLEN B., SVENSEN A., JOHNSEN A. M., 1995, Pesticides in precipitation in Norway, *Sci. Total Environ*., **160/161**, 421-431

LOUVEAUX J., 1984, Les traitements phytosanitaires et les insectes pollinisateurs, Pesson & J. Louveaux : Pollinisation et productions végétales. INRA-Paris, 663 p, 565-575

MADHUN Y. A., FREED V. H., 1990, Impact of pesticides on the environment. *In* : Pesticides in the soil environment. Soil Science Society of America Book Series, 2, Madison, WI, USA, 429-466

MILLET M., PALM W. U., ZETZSCH C., 1998, Abiotic degradation of halobenzonitriles : investigation of the photolysis in solution, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **44**, 44-50

MIRGAIN I, SCHENCK C. and MONTEIL H., 1993, Atrazine contamination of groundwaters in eastern France in relation to the hydrogeological properties of the agricultural land, *Environmental Technology*, **14**, 741-750

MOUVET C., 1996, La problématique du transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines. In : Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants, Actes du Séminaire national Hydrosystèmes, Nancy 22-23 mai 1996, 141-149

PERNOT P. , 2002, Comparaison pratique de techniques de prélèvement, Journée Technique d'information sur l'air et les produits phytosanitaires, journée organisée par l'ADEME et l'UIPP

PIMENTEL D. and LEVITAN L., 1986, Pesticides, amounts applied and amounts reaching pests, *BioScience*, **36**, 86-91

PIMENTEL D., 1995, Amounts of pesticides reaching taget pests : environmental impacts and ethics, *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, **8**, 1, 17-29

PIMENTEL D., ACQUAY H., BILTONEN M., RICE P., SILVA M., NELSON J., LIPNER S., GIODAN S., HOROWITZ A., DAMORE M., 1993, Assessment of environmental and economic impacts of pesticide use. In PIMENTEL & LEHMAN : The pesticide question : environment, economics and ethics. Routledge, Chapman and Hall, New York, 47-84

ROCHE F., 1998, Transferts des produits phytosanitaires vers l'atmosphère, Mécanismes de transfert des produits phytosanitaires, Document provisoire de la Cellule Régionale d'Etude des Pollutions des Eaux par les Produits Phytosanitaires (CREPEPP), Pays de Loire, mai 1998

RODIER J., 1984, L'analyse de l'eau, Dunod, Paris, 1061-1071

ROMERO E., SCHMITT P., MANSOUR M., 1994, Photolysis of pirimicarb in water under natural and simulated sunlight conditions, *Pestic. Sci.*, **41**, 21-26

SABIK H., 1991, Analyse de traces de pesticides organiques : intérêt, méthodologie, exemple, Thèse de doctorat en Chimie. Université d'Angers, juin 1991

SANUSI A., MILLET M., MIRABEL P., WORTHAM H., 1999, Gas-particle partioning of pesticides in atmospheric samples, *Atmospheric Environment*, 33, 4941-4951

SCHEWCHUK S. R., 1982, A study of the atmosphere as a dynamic pathway for the accumulation of crop applied pesticides. SRC Technical Report. Saskatoon, Saskatchewan, Saskatchewan Research Council

SCHOMBURG C. J., GLOTFELTY D. E. and SEIBER J. N., 1991, Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey California, *Environ. Sci. Technol*., **25**, 1, 155-160

SPEA, R., 1991, Recognised and possible exposure to pesticides. In W. J. Hayes & E. R. Laws : Handbook of Pesticide Toxicology. Academic Press, San Diego, CA, USA, 245-274

THURMAN E. M., GOOLSBY D. A., MEYER M. T. and KOLPIN D. W., 1991, Herbicides in surface waters of the midwestern United States. The effect of spring flush, *Environmental Science and Technology,* **25**, 1794-1796

TOMLIN C. D. S., 1997, The Pesticide Manual, eleven edition

UIPP (Union des Industries de la Protection des Plantes), 2000, Rapport annuel, une année de transition
VAN DER WERF HAYO M. G., 1997, Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement*, le courrier de l'environnement*, n°31, http:/inra.fr/Internet/Produits/dpenv/hayowe31.htm

WARE G. W., CAHILL W. P., ESTESEN B. J., KRONLAND W. C. and BUCK N. A., 1975, Pesticide drift deposit efficient from ground sprays on cotton, *J. Econ. Entomology,* **68**, 549-550

WELLS D. E. and JOHNSTONE S. T., 1978, The occurrence of organochlorine residues in rainwater, *Water*, *Air and Soil pollution*, **9**, 271-280

YATES W. E. and AKESSON N. B., 1973, Reducing pesticide chemical drift. *In Pesticide Formulations,* edited by J. W., Van Valkenburg, 275-341, New York, Marcel Dekker

Sites INTERNET

http://www.safe2use.com :ca-ipm/4-8-99.htm
California EPA and Dept. Of Pesticide, More pesticide poisons found in the rain

http://water.wr.usgs.gov/pnsp/atmos/atmos_1.html
Pesticides in the Atmosphere

http://wwwmn.cr.usgs.gov/atmospheric/text.htm
Wet Atmospheric Deposition of Pesticides in Minnesota, 1989-94

http://wwwmn.cr.usgs.gov/atmospheric/text.htm
Impact des pesticides sur les abeilles et les autres pollinisateurs par Jean-Noël Tasei, INRA, laboratoire de Zoologie, 86600 Lusignan ,
mail : tasei@lusignan.inra.fr

http://www.cws-sct.ec.gc.ca/hww-tap/pesticides/pestt.html
Les pesticides et les oiseaux sauvages

http:/www.uipp.org

http://club.ib.be/luc.opdecamp/pollut/eaupot.html

ANNEXE I : Physico-chimie de quelques prélèvements d'eau de pluie

	LILLERS									
	18/08/99	**23/10/99**	**18/12/99**	**03/03/00**	**13/4/00**	**25/05/00**	**27/9/00**	**29/03/01**	**14/07/01**	**09/11/01**
	mg/l	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
NO_2^-	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,09	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
NO_3^-	0,6	0,8	2,7	3,3	2	1,1	1,6	1	1,5	<0,5
Cl^-	< 2	< 2	4,3	13,2	<2	<2	<2	<2	9	34,6
TAC (°F)	< 0,2	0,4	< 0,5	0,5	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	non dosé	non dosé
SO_4^{--}	< 2	< 2	3,6	8,7	<2	<2	4,4	<2	2,2	5
NH_4^+	0,33	0,37	0,30	0,92	0,45	0,56	0,63	0,43	0,6	0,34
Na^+	2	2,77	4,16	6,5	1,93	<1	<1	non dosé	2,6	20,9
K^+	0,51	0,59	0,34	0,5	0,51	<0,5	<0,5	<0,5	1	1,5
Fe	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,38	0,05	<0,02	<0,02	0,03	0,17	0,09
Ca^{2+}	0,081	< 0,5	0,115	3,89	0,65	4,8	0,7	0,6	4	1,4
SiO_2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5	<0,5
TH (°F)	non dosé	2,2	non dosé	0,66	<0,05	<0,5	<0,5	<0,5	1,3	1,3
	µg/l	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**
Al	< 5	< 5	< 5	955	1100	12	15	22	450	34
Cu	< 20	< 20	< 20	<20	<10	<20	<20	<10	<10	<10
Mg	< 50	< 100	100	970	160	115	80	110	670	2430
Mn	< 10	< 10	< 10	20	<20	<20	<20	<10	35	<10
Zn	< 50	< 50	< 50	<50	20	700	<50	non dosé	30	<10
conductivité µS/cm	non dosé	23	35	67	21	17	12,6	13	40	131
pH	non dosé	5,9	non dosé	6,7	6,3	6,5	5,8	5,75	6,25	6

	CAMBRAI									
	18/8/99	**23/10/99**	**19/12/99**	**09/03/00**	**15/04/00**	**03/06/00**	**29/09/00**	**29/03/01**	**14/07/01**	**12/11/01**
	mg/l	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
NO_2^-	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,08	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	0,07	0,12
NO_3^-	0,8	< 0,5	2,5	1,9	1,3	2,1	1,3	0,7	2,5	3,2
Cl^-	< 2	< 2	2,5	5,2	<2	<2	<2	<2	<2	2
TAC (°F)	< 0,2	0,2	< 0,5	<0,2	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	non dosé	non dosé
SO_4^{--}	< 2	< 2	3,2	5,9	<2	<2	<2	<2	<2	<2
NH_4^+	0,62	0,13	0,21	0,7	0,52	0,85	0,81	0,34	1,2	1,5
Na^+	2	< 1	3,46	0,7	1,3	<1	<1	non dosé	<1	1,8
K^+	< 0,50	< 0,5	0,34	0,5	0,53	0,52	<0,5	<0,5	0,5	1,1
Fe	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,54	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0.09
Ca^{2+}	0,076	< 0,5	0,14	2,84	1,65	5,6	0,9	0,5	3,3	2
SiO_2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
TH (°F)	non dosé	2,5	non dosé	1,28	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,9	0,6
	µg/l	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**	**µg/l**
Al	< 5	< 5	< 5	1160	1100	26	5	5	23	36
Cu	< 20	< 20	< 20	<20	<10	<0,02	<20	<10	<10	<10
Mg	< 50	< 100	160	<20	100	150	<100	<100	280	350
Mn	< 10	< 10	< 10	410	<20	<20	<20	<10	10	<10
Zn	< 50	< 50	< 50	<5	20	740	<5	<10	35	80
conductivité µS/cm	non dosé	9	32	27	21	17	13,8	10	28	34
pH	non dosé	5,4	non dosé	6,4	6,8	6,6	6,5	6,05	6,3	5,95