

44332

DIRECTION DES RECHERCHES OCEANIQUES

DÉPARTEMENT ENVIRONNEMENT
LITTORAL ET GESTION DU MILIEU
MARIN

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES EN ZONES LITTORALES ET ESTUARIENNES

Jacek TRONCZYNSKI

IFREMER-DERO/EL

OEL04204



IFREMER

F26

DRO-90-05-MR

IFREMER
 Centre de Nantes
 B. P. n° 1049
 44037 NANTES CEDEX 01

DIRECTION DES RECHERCHES OCEANIQUES
 DEPARTEMENT MILIEU ET RESSOURCES

<p>AUTEUR</p> <p style="text-align: center;">Jacek TRONCZYNSKI</p>	<p>CODE :</p> <p>N° <u>90 - 05 - MR</u></p>
<p>TITRE</p> <p style="text-align: center;">PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES EN ZONES LITTORALES ET ESTUARIENNES</p>	<p>date : juin 1990</p> <p>tirage nb : 25</p> <p>Nb pages : 39</p> <p>Nb : 16</p> <p>Nb photos :</p>
<p>CONTRAT (intitulé)</p> <p>N° _____</p>	<p>DIFFUSION</p> <p>libre <input checked="" type="checkbox"/></p> <p>restreinte <input type="checkbox"/></p> <p>confidentielle <input type="checkbox"/></p>

RESUME

— Ce document constitue un travail de réflexion et une synthèse de recherches bibliographiques centrés sur une évaluation du devenir géochimique en milieu dulçaquicole et marin des principaux produits phytosanitaires utilisés sur le littoral en France. On présente les sources et les voies d'entrées, les niveaux de présence, la distribution dans les différents compartiments abiotiques et les processus prédominants de la dégradation de ces composés xénobiotiques dans l'environnement aquatique.

ABSTRACT

This report represents some thoughts and the bibliographical review focused on an appraisal of the geochemical fate in freshwater and marin environments of principal pesticides used on French littoral. The sources and routes of entry, concentrations, distribution between non-living compartments and main degradation processes of these xenobiotic substances in the aquatic environment are presented.

Mots-clés : Produits phytosanitaires, pollution, environnement aquatique, littoral.
 Key-words : Pesticides, pollution, aquatic environment, littoral.

RAPPORT RELATIF AU PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES EN ZONES LITTORALES ET ESTUARIENNES

Jacek Tronczynski
IFREMER – DRO/MR – Nantes

AVANT-PROPOS

L'élaboration d'un projet de recherche concernant l'impact des produits phytosanitaires sur la qualité des eaux littorales ne constitue pas un fait nouveau au sein d'IFREMER. Des études ponctuelles ont été réalisées sur les conséquences de l'aménagement agricole des marais de Charente-Maritime et sur la qualité des eaux conchylicoles (Marchand, 1989 a ; CSRU, 1986 ; DDAF, 1986).

Ces travaux ont insisté sur le développement conjoint, et dans une grande proximité, d'activités aquacoles et agricoles. L'intensification de la production agricole implique en effet l'utilisation massive d'engrais et de produits phytosanitaires et engendre des modifications notables des marais. On constate notamment un changement qualitatif et quantitatif des eaux de ruissellement, de lessivage et de drainage, eaux qui entrent directement dans les bassins versants des zones littorales ; le littoral marin se trouve ainsi soumis à des apports potentiels de produits phytosanitaires – des biocides, molécules à toxicité élevée –.

On remarque, par contre, que très peu de ces travaux ne sont consacrés à l'étude systématique du mécanisme de transport, des niveaux de concentration et de la distribution spatiale et temporelle des produits phytosanitaires dans les différents compartiments de l'environnement, pas plus qu'à leur mobilité et leur rémanence en milieu marin. Il est nécessaire que ces aspects soient mieux connus et ils constitueront une avancée pour l'évaluation des effets et de l'écotoxicité de ces produits.

Nous présentons ci-dessous une réflexion sur le devenir des produits phytosanitaires. Elle s'organise autour des axes suivants :

- problématique,
- sources et voies d'entrée des produits phytosanitaires en milieu aquatique,
- caractérisation qualitative et quantitative de l'utilisation des pesticides,
- comportement biogéochimique des produits phytosanitaires.

1. PROBLEMATIQUE

Précisons tout d'abord quelques points de cette problématique esquissée dans les lignes précédentes.

On observe périodiquement des mortalités de moules au printemps (mars – avril) dans les zones qui avoisinent les marais littoraux saintongeais situés de l'embouchure de la Charente à la Gironde ou dans le marais poitevin, en bordure de la baie de l'Aiguillon. Depuis quelques années, des marais littoraux subissent l'aménagement agricole intensif basé sur un développement des cultures axées principalement sur les céréales. L'intensification de la production agricole implique de profondes modifications du marais. Les phénomènes de mortalités coïncident souvent avec des périodes d'épandages de produits phytosanitaires et de fortes pluies qui entraînent des écoulements accrus d'eaux douces en zone littorale. Ces eaux drainent un bassin où l'activité agricole est dominante. Les conchyliculteurs ont donc associé la modification de la qualité des eaux de ruissellement à la proximité de ces activités agricoles. Les

causes directes des mortalités de moules ne sont cependant toujours pas élucidées. La mise en cause des produits phytosanitaires souvent avancée reste sans preuve formelle et scientifiquement justifiée.

Il en ressort deux problématiques distinctes, quoique très liées :

- la caractérisation de la qualité du milieu marin côtier par rapport aux paramètres chimiques (naturels et anthropogéniques),
- la mise en évidence des effets biologiques provoqués par les perturbations physiques et chimiques du milieu (perturbations qui peuvent également être naturelles ou issues d'une activité humaine).

La relation entre le milieu abiotique, régi par un ensemble d'interactions physiques et chimiques, et les organismes qui y vivent se traduit donc par des liens de cause à effet. Cette problématique éclairera notre approche de recherche sur les produits phytosanitaires et les deux aspects qu'elle induit, qualité du milieu et effets biologiques, appellent quelques commentaires et méritent d'être resitués dans un contexte plus général.

1.0. QUALITE DU MILIEU

Les paramètres physiques, chimiques et biologiques définissent la qualité du milieu marin. Les problèmes fondamentaux auxquels la recherche est confrontée dans le domaine de la chimie marine et de la chimie de l'environnement, relèvent entre autres les aspects suivants :

- Etude de la composition chimique, spéciation chimique, détermination des concentrations ou des activités des constituants chimiques (naturels, anthropogéniques) dans l'eau, dans les sédiments et dans les organismes marins,
- Mise en évidence et compréhension des paramètres et des processus qui influencent et déterminent la présence de ces constituants chimiques (naturels et anthropogéniques) en milieu marin. Ce sont les processus de transport, de transfert et de transformation des composés chimiques qui déterminent leur distribution et leur temps de résidence dans chaque compartiment de l'environnement marin.

L'objectif est de constituer la base des critères scientifiques permettant d'évaluer la relation entre la composition de l'eau et des sédiments et leur rôle écologique.

La connaissance des mécanismes et de la vitesse des processus qui contrôlent les caractéristiques chimiques, permet d'exprimer quantitativement ces phénomènes ou de les modéliser.

Les résultats de ces études sont utilisés pour comparer et pour interpréter à long terme les conditions de l'environnement marin et d'en suivre l'évolution. Ces données servent également à définir des directives (ou des normes : données numériques de la concentration d'un paramètre chimique) qui constituent un point de référence pour évaluer la qualité de l'environnement marin. Il est important de préciser que des directives de qualité sont établies en fonction des acquis scientifiques du moment et qu'à ce titre elles peuvent être à tout moment remises en cause ou tout au moins voir leurs valeurs relativisées.

1.1. EFFETS BIOLOGIQUES

Effets létaux

L'effet léthal est celui qui cause directement la mort d'un organisme. Il est probablement plus difficile d'émettre un diagnostic *post-mortem* sur la mortalité des organismes marins dans la mesure où cela requiert des connaissances sur la physiologie et la biochimie de ces organismes et sur les caractéristiques physico-chimiques de leur milieu au moment même du phénomène. Ainsi on parvient

assez rarement à mettre en évidence les causes (ou la cause) qui entraînent de façon directe des effets létaux sur des organismes aquatiques (comme par exemple une toxicité aiguë), ce qui permettrait d'établir une relation de cause à effet. Ces effets sont le plus souvent issus d'un stress écologique complexe provoqué par un ensemble de perturbations physico-chimiques ou biologiques de l'équilibre statique, dynamique du milieu aquatique et de l'organisme vivant.

Il convient ainsi d'établir les paramètres prépondérants susceptibles de contribuer aux phénomènes de mortalité des coquillages dans un milieu de culture intensive, de sélectionner les sites d'études, l'échelle spatiale et temporelle ainsi que les paramètres à surveiller.

L'étude de la mortalité des coquillages causée par les perturbations du milieu naturel fait appel en outre à la détermination du seuil de résistance de ces organismes. Le seuil de résistance n'est pas nécessairement fixe ; il peut varier en fonction du stade de développement (larves, juvéniles, adultes) ou de l'état physiologique (période de reproduction, appauvrissement des réserves énergétiques...) des organismes marins. Les phénomènes d'adaptation dans le monde vivant exposé à un stress permanent sont connus. La variabilité temporelle et la fréquence d'apparition de conditions défavorables jouent probablement un rôle important dans le déséquilibre biologique. Les organismes aquatiques résistent parfois mieux aux concentrations élevées mais constantes de certains xénobiotiques qu'à des concentrations élevées mais survenant de façon aléatoire ou périodique (EPA, 1985).

La mort d'un organisme marin intervient au moment où son seuil de résistance est dépassé ; ceci peut résulter de l'apparition d'un stress supplémentaire déclenchant l'effet final de mortalité. L'action de substances toxiques à l'état de traces dans le milieu marin pourrait ainsi jouer ce rôle de "coup de grâce" sur les organismes.

Il est essentiel pour mieux cerner l'ensemble de ces questions, interpréter les résultats et proposer des solutions, de préciser la variabilité naturelle de la mortalité des coquillages (liée par exemple : aux apports d'eau douce, aux changements de régime hydrochimique) et de tracer la frontière entre les phénomènes naturels et les modifications de la qualité du milieu marin provoquées par diverses activités humaines (ex : aménagement du littoral ; rejets urbains et industriels ; etc...) susceptibles elles aussi de causer des mortalités.

Connaître l'évolution de la part induite par les produits phytosanitaires dans le stress écologique global exige donc l'apport substantiel d'informations, de données et de recherches multiples et pluridisciplinaires.

On peut d'ores et déjà remarquer qu'il est peu probable que l'on parvienne, sauf pour des cas extrêmes, à attribuer la cause de la mortalité des coquillages au seul fait de la présence, dans les zones littorales, d'une substance toxique en particulier (comme un pesticide *per se*). Les effets des produits phytosanitaires seront donc en général perçus comme des effets sublétaux.

Effets sublétaux

Les effets sublétaux peuvent, de façon indirecte, réduire les chances de survie ou de reproduction des organismes et provoquer un changement dans la composition ou la diversité de la population de ces organismes (Connell et Miller, 1984).

La réponse spécifique d'un organisme aquatique en présence d'un polluant peut être évaluée en termes de grandeur de l'effet entraîné, selon le temps nécessaire à l'expression de cet effet, et par rapport à la concentration initiale du polluant. On exprime souvent les mesures de toxicité des contaminants en milieu aquatique, comme des concentrations qui provoquent, après un certain temps, des effets dans 50 % de la population (ex : 24 - ou 96 heures - EC 50).

D'autres paramètres et indices sont communément utilisés dans l'évaluation qualitative ou

quantitative et la prédiction de la toxicité de composés chimiques. Ce sont par exemple : relation dose - réponse ou relation concentration - réponse, dose médiane effective (ED 50) ou concentration médiane effective (EC 50), limite de la tolérance médiane (TL 50), relation quantitative de la structure et de l'activité (QSAR) etc. Toutefois, la plupart de ces mesures déterminent seulement la réponse des organismes par rapport aux polluants individuels, tandis que cette réponse peut être différente pour des mélanges complexes de polluants qu'on trouve généralement dans l'environnement marin. Il semble aujourd'hui, particulièrement difficile d'évaluer la toxicité de ces mélanges qui couvrent toute la gamme des effets par l'action antagoniste ou synergique des polluants. Les effets sublétaux peuvent se s'exprimer dans le comportement ou la physiologie des organismes. Ces effets apparaissent également dans le fonctionnement biochimique des organismes ; ils peuvent être réversibles ou irréversibles. S'ils sont de type cancérogènes et mutagènes par exemple, ces effets irréversibles, impliquent des réactions pouvant altérer les molécules DNA (Rand et Petrocelli, 1985).

L'action secondaire des produits phytosanitaires qui pénètrent dans le milieu aquatique peut ainsi se traduire par des effets sur le comportement, la biochimie, la résistance ou la reproduction des organismes aquatiques, et donc globalement diminuer leur capacité de survie. En France la mise sur le marché (homologation) et l'autorisation provisoire de vente des produits agropharmaceutiques sont attribuées sur la base d'un dossier biologique et d'un dossier toxicologique de ces produits. Le dossier toxicologique comporte notamment les études sur : la toxicité aiguë, chronique, subchronique, l'écotoxicité et éventuellement servent à évaluer le teratogénèse, la mutagénèse et la cancérogénèse des produits. Pour pouvoir appréhender ces effets on a tout intérêt à connaître les niveaux de concentrations des produits phytosanitaires et les processus qui expliquent leur présence et leurs concentrations dans le milieu littoral.

1.2. INDUSTRIE AGROCHIMIQUE

A la complexité de la problématique que nous venons d'évoquer, s'ajoute l'évolution rapide et incessante des pratiques agricoles, particulièrement spectaculaire dans le domaine de l'industrie agrochimique. Les progrès effectués dans la chimie organique de synthèse, soutenus par la conception de nouvelles molécules, y prennent une part sensible (FOURNIER, 1988). L'interdiction d'utilisation des pesticides organo-halogénés (surtout chlorés), dans les pays de l'OCDE, a été en partie à l'origine de cette mutation. On connaît actuellement une très grande diversification des biocides - matières actives disponibles sur le marché. En France, deuxième consommateur mondial de pesticides, on utilise quelques 450 molécules organiques actives dans l'agriculture ou pour d'autres traitements anti-parasitaires.

L'industrie agrochimique évolue actuellement vers la production de composés peu rémanents, peu bioaccumulables, biodégradables, hautement toxiques, de plus en plus sélectifs, et dont le mode d'action vise des processus biochimiques bien ciblés. En parallèle à cette évolution, on observe aussi un déplacement des problèmes posés à l'environnement par ces nouvelles molécules massivement utilisées. Par exemple, la toxicité des pesticides reste toujours très élevée pour les organismes non-ciblés et surtout aquatiques. Les concentrations létales peuvent apparaître à l'état de traces (ex : LC 50, 48 h, du malathion est de 0.13 $\mu\text{g/l}$ pour la crevette). D'autre part leur durée de vie et leur rémanence dans l'environnement sont courtes. Ces composés chimiques se trouvent fortement dispersés en milieu marin ; souvent à l'état de traces, les concentrations de ces polluants sont à la limite des seuils de détection dans le milieu marin, et ce même en utilisant les techniques analytiques performantes et fines habituellement utilisées en chimie marine.

L'ensemble de ces problèmes conditionne l'orientation, le cadre de travail et la démarche à proposer pour le projet de recherche sur les produits phytosanitaires. Ce document se présente comme un travail de réflexion et une synthèse de recherches bibliographiques centrés sur les arguments et la définition du contenu scientifique d'un tel programme.

2. SOURCES ET VOIES D'ENTREE DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

2.1. CLASSIFICATION DE LA POLLUTION PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

L'utilisation et la production des produits phytosanitaires et des activités qui y sont rattachées constituent des sources potentielles (ou existantes) de pollution, et déterminent les voies d'entrée de ces composés chimiques dans l'environnement naturel. La pollution peut être d'origine accidentelle ou non accidentelle. La classification et les sources propres de la pollution par ces produits sont présentées dans le tableau 1.

Tabl. 1 : Classification de la pollution par les produits phytosanitaires

POLLUTION ACCIDENTELLE

Industrielle
Agricole
Transport
Entreposage

POLLUTION NON ACCIDENTELLE

Pollution directe – source ponctuelle :

Effluents
Immersion en mer
Utilisation directe en milieu aquatique

Pollution diffuse – source non ponctuelle :

Agricoles (épandage, traitement des sols, etc)
Forestière
Domestique, ruissellement urbain
Désherbage des routes et des voies ferrées

Ces types de pollutions ont les caractéristiques suivantes :

2.2. POLLUTION ACCIDENTELLE

Cette pollution concerne les déversements de produits phytosanitaires issus de l'industrie agrochimique, lors de leur transport, durant leur entreposage ou au moment de leur utilisation agricole ou autre. Les accidents sont liés à des défaillances humaines, matérielles ou à des catastrophes naturelles. Ces types de pollution sont limités dans le temps et restent généralement localisés. L'évaluation qualitative et quantitative des polluants en jeu, peut être habituellement déterminée lors de la pollution accidentelle. Les accidents ont souvent des conséquences écologiques à caractère immédiat et catastrophique.

2.3. POLLUTION NON ACCIDENTELLE

La pollution non accidentelle peut être divisée en pollution directe et pollution diffuse selon le caractère spécifique des sources et des voies d'entrée dans l'environnement aquatique.

2.3.1. Pollution directe : source ponctuelle

Les sources de cette pollution par les produits phytosanitaires sont principalement les rejets des effluents industriels : agrochimique, textile, agricole et alimentaire, urbain, traitement du bois ou autre. Une autre forme de rejet est constituée par l'immersion ou incinération en mer de déchets de fabrication.

Enfin, des pesticides peuvent être volontairement utilisés en milieu aquatique pour traiter des plantes, désherber les berges et lutter contre les moustiques (Collet, 1988 ; Chapman, 1987). Les apports directs de pesticides sont plus difficiles à quantifier et se caractérisent par des variations temporelles, journalières et saisonnières. Sur le plan qualitatif, ils représentent un nombre limité de produits.

2.3.2. Pollution diffuse : source non ponctuelle

La pollution diffuse des produits phytosanitaires provient principalement d'usages agricoles. D'autres utilisations de ces produits, comme dans le domaine forestier, le désherbage des routes et des chemins de fer, des usages domestiques et le ruissellement urbain, contribuent à des apports diffus de ces composés vers les écosystèmes aquatiques.

L'échelle spatiale des apports diffus n'est pas limitée. Ils sont généralement cycliques et répétitifs. L'évaluation qualitative et quantitative des apports diffus en milieu aquatique est sans doute l'aspect le plus difficile à cerner. Ces évaluations font l'objet d'études pluridisciplinaires et de modélisation mathématique (Marchand, 1989 ; Collet, 1988 ; Lanelle *et al.*, 1986, Leite, 1986 ; Frere, 1975).

La pollution non accidentelle engendre une contamination chronique du milieu aquatique. Les effets biologiques sont généralement sublétaux et leur signification écologique est encore parfois peu connue.

Pour conclure, il semble qu'il faille prendre en compte, dans la définition de notre programme de recherche, ces considérations quant à l'importance de la forme accidentelle ou non, directe ou diffuse, de la pollution du milieu aquatique par les produits phytosanitaires, tant les caractéristiques qualitatives, quantitatives, spatiales et temporelles de celle-ci en dépendent.

L'évaluation quantitative et qualitative des produits phytosanitaires utilisés en agriculture en France a fait l'objet de plusieurs enquêtes (IFREMER, CEMAGREF, UIPP, ACTA). Ces données seront présentées ci-dessous, plus en détail. Les caractéristiques observées pour la pollution accidentelle ou autres formes d'apports de pesticides seront traités plus sommairement.

3. EVALUATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DE LA POLLUTION PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES EN FRANCE

3.1. POLLUTION INDUSTRIELLE ACCIDENTELLE

Ces rejets n'entrent pas dans les statistiques de consommation de produits phytosanitaires. Leur importance quantitative est relativement faible par rapport à la consommation globale. La composition qualitative de ces rejets est hasardeuse. Ces accidents sont par contre responsables de la plupart des catastrophes écologiques entraînant une mortalité élevée de la faune et de la flore aquatiques. De nombreux exemples d'accidents reliés à la production et au stockage de pesticides ont été signalés. L'année 1986, pour elle seule, enregistre neuf déversements notables dans le Rhin (Collet, 1988).

L'accident de SANDOZ Ltd reste un exemple exceptionnel. L'incendie d'entrepôts de pesticides (1 300 tonnes) à Schweizerhalle (Suisse) a provoqué un déversement dans le Rhin de 1 à 3 % (soit 10 à 40 tonnes) de la quantité totale des pesticides entreposés (Capel *et al.*, 1988). Des rejets plus importants ont été estimés pour les organophosphorés : disulfoton (3 000 à 8 900 kg), thimeton (1 200 à 3 900 kg), propetamphos (160 à 1 900) et etrimfos (290 à 1 800 kg) ; pour le nitrophenol : DNOC (660 à 2 000 kg) et enfin oxadixyl (250 à 1 900 kg). Il est intéressant de noter que ces produits ne sont pas ceux qui ont causé (à l'exception de l'etrimfos) le plus de dommages biologiques.

Ce sont par contre l'endosulfan et le formothion, rejetés en quantités relativement faibles par rapport aux autres produits (20 à 60 et 3 à 6 kg respectivement) qui ont été surtout responsables de la mortalité massive des poissons et des organismes benthiques (Capel *et al.*, 1988 ; Rich, 1986 ; Deininger, 1987).

Enfin, c'est à l'échelle temporelle que l'importance quantitative de ces déversements a été la plus frappante. Le Rhin a reçu directement, en quelques heures, une quantité équivalente à 0.01 % de triazines, 1 % d'organophosphorés et 0.01 % d'autres désherbants par rapport à l'ensemble de l'utilisation annuelle de ces produits en France. On note également que près d'un tiers de la masse déversée de disulfoton a été transportée jusqu'à l'estuaire du Rhin, d'après les mesures effectuées à la station Lobith, à 862 km en aval du site de l'accident.

3.2. POLLUTION NON ACCIDENTELLE

3.2.1. Effluents industriels

Les effluents industriels et urbains peuvent contribuer sensiblement et localement à la contamination de l'écosystème aquatique par les produits phytosanitaires.

L'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (EPA) estime que l'industrie agrochimique rejette des quantités notables pour chaque tonne de produits fabriqués (tabl. 2). On estime, à partir d'analyses des effluents des usines et selon les types de produits, que 0.03 à 0.3 % de la production totale s'échappe dans l'environnement (Hackman, 1978).

Tabl. 2 : Rejets des pesticides dans les effluents d'industrie agrochimique (EPA)

	Rejets (kg/tonne)	Concentrations dans les effluents (mg/l)
Produits organohalogénés	0.3	10
Produits organophosphorés	0.4	10
Produits organonitrés	2.8	80

Ces chiffres indiquent que les effluents agrochimiques pourraient constituer un apport de pesticides localement très important.

D'autres effluents qui proviennent d'industries utilisant les produits phytosanitaires sont susceptibles d'avoir des pertes similaires. On peut ainsi citer les usines de traitement du bois (insecticide dieldrine), l'industrie du textile (antimites : malathion, lindane, dieldrine) l'industrie agro-alimentaire (conservation des fruits et légumes) (Marchand, 1989 b ; Sauvegrain, 1981).

Les effluents urbains représentent une autre source de micropolluants organiques - pesticides inclus. Des pesticides organochlorés ont été décelés dans les effluents urbains de France (Toulon, Nantes) à des concentrations situées entre 0.24 à 0.33 $\mu\text{g/l}$ pour le DDT et entre 0.05 et 0.32 $\mu\text{g/l}$ pour le lindane (Marchand, 1985 ; Marchand *et al.* 1986). A titre d'exemple, les mêmes composés se trouvent dans les effluents urbains en Amérique du Nord, à un niveau variant de 0.02 à 0.84 $\mu\text{g/l}$ et de 0.05 à 0.11 $\mu\text{g/l}$ pour le DDT et le lindane respectivement.

Ces données indiquent qu'une proportion significative de pesticides peut être transmise au milieu aquatique par les effluents industriels et urbains. Ces sources des produits phytosanitaires doivent être considérées avec attention, en termes d'apports, dans le cas précis d'un projet d'étude, pour le choix du

site et des substances prioritaires.

Une tentative d'enquête (auprès de UIPP) sur la répartition géographique et le profil de la production de l'industrie agrochimique en France n'a pas fourni les informations recherchées. La présence de ce type d'industrie surtout à proximité des estuaires ou de la zone littorale, devrait être identifiée dans le cadre de nos études.

3.2.2. La démoustication

Les campagnes de démoustication constituent un autre cas d'introduction directe de produits phytosanitaires en milieu aquatique. La lutte contre les larves des moustiques en France est menée sur les littoraux méditerranéen et atlantique (Marchand, 1989 a ; Wassef, 1989).

L'organisme responsable de ces actions pour la côte méditerranéenne est "Entente Interdépartementale de démoustication du littoral méditerranéen" (EID - LM). Les renseignements fournis par cet organisme témoignent d'une maîtrise du contrôle des apports. (Wassef, 1989).

Les produits utilisés sont en majorité des insecticides organophosphorés à l'exception de la deltaméthrine (pyrothrenoïde de synthèse).

Les caractéristiques quantitatives sont présentées dans les tableaux 3 et 4.

Tabl. 3 : Doses et concentrations par matières actives utilisées pour la démoustication

	Dose g/ha	Emulsion g/l	Granulés %
Fénitrothion	500	500	3
Temephos	200	500	-
Chlorpyriphos	-	500	15
Deltaméthrine	1	25	-

Tabl. 4 : Quantités annuelles (kg) par matières actives utilisées en France pour la démoustication (en 1975, 1985 et 1988)

	1975	1985	1988
Fénitrothion	8 028	16 340	18 805
Temephos	8 023	1 095	802
Chlorpyriphos	-	-	178
Deltaméthrine	-	-	3.1
TOTAL	16 051	17 435	19788

Une résistance développée par les insectes ces dernières années a conduit au remplacement quasi total de l'utilisation du temephos par le fénitrothion. Elle a également conduit à des expérimentations sur deux toxines bactériennes de *Bacillus sphaericus* utilisée contre *Culex pipiens* en milieu urbain et de *Bacillus thuringiensis* épandue en milieu naturel contre *Aedes*.

Comparés à la consommation agricole française d'organophosphorés, les chiffres cités pour 1988 représentent 1.1 % du tonnage total annuel utilisé sur le territoire métropolitain ; pour la seule façade méditerranéenne cette consommation atteint 5.4 % de la consommation sur cette façade.

Ces traitements visent des sites délimités, assez bien contrôlés et avec un objectif bien ciblé. Ces interventions entraînent néanmoins d'éventuelles pollutions assez localisées et généralement de faible durée.

Le traitement contre les moustiques peut parfois être considéré comme une source majeure de contamination du milieu littoral par les produits phytosanitaires dans d'autres pays ; ainsi la lutte contre la malaria en Afrique occasionne toujours un apport considérable de composés rémanants, le plus souvent banis ailleurs (ex : le DDT) ou d'autres pesticides en quantité très importante (Broche et Peschet, 1983 ; Chapman, 1987).

3.3. POLLUTION DIFFUSE

Les sources de cette forme de pollution par les pesticides sont principalement liées à leur utilisation dans l'agriculture, la foresterie, le désherbage des routes et la vie domestique (ruissellement dans les eaux du tissu urbain et jardinage).

3.3.1. Forêts

Les données concernant l'utilisation des produits phytosanitaires dans ce domaine sont de nature plutôt qualitative. Les statistiques fournies par l'Office National des Forêts s'avèrent souvent incomplètes (exemple : insuffisance de données sur les exploitations forestières privées). A l'échelle nationale, les forêts occupent 26 % du territoire métropolitain, soit près de 14 millions d'ha (SCESS, 1983). Les surfaces forestières consomment assez peu de produits antiparasitaires.

D'une manière générale les forêts subissent des traitements insecticides et surtout herbicides.

Les insecticides appliqués pour combattre les ravageurs sont le diflubenzuron (40 - 75 g/ha) et la deltaméthrine (1.3 g/ha) (Wassef, 1989 ; Alzieu, 1977). On constate que les doses appliquées sont relativement faibles et les traitements ne sont pas systématiques et ils dépendent du degré d'infestation.

Les herbicides les plus utilisés sont le glyphosate, l'hexazinone, le fosamine d'ammonium, le dalapon, l'oxyfluorfen et le 2,4-D. Les quantités utilisées restent cependant faibles étant donné que seules les nouvelles plantations de moins de 5 ans ne sont traitées. Les peupleraies en plein reçoivent dans leur totalité des traitements herbicides, la surface concernée est de 26 430 ha (Wassef, 1989).

3.3.2. La Société Nationale des Chemins de Fer (S N C F)

Les données présentées et relatives au désherbage des voies ferrées sont quantitatives pour l'ensemble du territoire national. La S N C F emploie exclusivement des herbicides pour un traitement se déroulant de début avril à fin juin. Les doses moyennes utilisées sont de 3.3 kg de matière active par hectare, appliquées en une seule fois. Le tableau 5 représente le tonnage annuel des principaux herbicides en 1988 (d'après Wassef, 1989).

Ce tonnage pour un an s'élève à environ 0,6 % du tonnage d'herbicides utilisés en France, ce qui, globalement, ne représente pas vraiment un apport important d'herbicides susceptibles d'être, par leur écoulement, à l'origine de la contamination diffuse des zones littorales françaises. Le fait que les doses moyennes soient élevées et appliquées en une seule fois, provoque donc une concentration initiale

d'herbicides importante dans le sol qui rend l'action résiduelle plus durable et constitue toutefois un facteur de risque à prendre en compte.

Tabl. 5 : Quantités (en kg) annuelles des herbicides utilisés par la SNCF en 1988 sur le territoire national.

Matière active	1988/1989 (kg)
Diuron	86 485
Aminotriazole	61 873
Atrazine	43 057
2,4-D	28 719
Simazine	14 167
Dalapon	9 392
Ethidimuron	7 650
Bromacil	5 200
Dichlorprop	4 624
Piclorame	3 557
Hexazinone	1 300
Dimefuron	1 060
Dichlobenil	535
Glyphosate	417
Asulame	208
TOTAL	268 244

3.3.3. Les routes nationales

Les directions départementales de l'Équipement (DDE) sont chargées des campagnes de désherbage des routes. L'enquête menée auprès des DDE (Wassef, 1989) indique l'absence d'une documentation complète concernant les quantités de pesticides utilisés. Les surfaces traitées varient de 16 à 250 ha par département (en moyenne de 100 ha), les spécialités sont utilisées en quantité variant de 500 à 4 500 kg. La dose moyenne située autour de 10 kg de matière active par ha est très élevée.

Les pesticides utilisés sont principalement : l'aminotriazole, la simazine, l'atrazine, le 2,4-D, le piclorame, le diuron et le glyphosate. Le désherbage des routes n'est pas à l'origine d'un apport important de produits phytosanitaires, ni par la quantité ni par l'ampleur de la surface traitée. On doit toutefois prêter attention au fait que ces produits peuvent être transférés assez rapidement en milieu aquatique par les eaux de ruissellement (Wassef, 1989).

3.3.4. Agriculture

L'agriculture est de loin le plus important consommateur de produits phytosanitaires en France (approximativement 90 %) (Collet, 1988).

Nombre d'enquêtes constatent l'absence de statistiques complètes sur la consommation des pesticides dans le domaine agricole, ce qui rend difficile l'évaluation quantitative de ces produits. (ACTA, 1980 ; Fougeroux et Bourdet, 1989 ; Bourdet, 1989 ; Wassef, 1989 ; Collet, 1988). Cette situation est en partie due à la confidentialité commerciale et à la réticence des industriels à fournir des informations sur les profils de leur production ou de leurs ventes. D'autre part, l'évolution spectaculaire des pratiques agricoles depuis vingt ans a favorisé l'émergence d'une multitude de nouveaux produits destinés au milieu rural. Il n'existe pas, en France, de gestion centralisée ou régionale de l'utilisation des pesticides.

Les enquêtes fournissent donc des estimations indirectes des quantités employées. Le choix des produits est établi en fonction des types de cultures et des parasites qui les menacent. Les méthodes d'application, les doses, la période et la fréquence d'épandage ainsi que la superficie traitée sont autant de paramètres qui déterminent les caractéristiques qualitatives et quantitatives des apports de pesticides en milieu rural. La localisation d'une culture entraîne donc la répartition spatiale et temporelle des flux entrants de produits anti-parasitaires. Ces paramètres sont à la base des estimations de quantités de pesticides présentées ci-dessus.

La description quantitative des produits phytosanitaires utilisés en France est répartie en grandes catégories selon l'activité (mode d'action) principale des produits : insecticides, fongicides et herbicides. Ces trois catégories recouvrent la majorité des pesticides employés en France. Les molluscicides, rodenticides, et acaricides représentent des catégories moins importantes. L'importance des pesticides quant aux risques encourus par l'environnement devrait être établie en fonction de leur appartenance à une famille chimique (ex : triazines, aryloxyacides, organochlorés, etc...) ou mieux encore en fonction des composés chimiques de ces produits - molécules organiques de synthèse (ex : atrazine, lindane, carbufuran...).

Cette évaluation doit enfin s'effectuer en prenant en compte les grandes régions agricoles ou géographiques ayant une certaine homogénéité géomorphologique et végétale (Collet, 1988). Les risques de contamination par les pesticides du milieu littoral et estuarien dépendent directement du transport de ces produits dans le bassin versant des grands fleuves français (Seine, Loire, Garonne, Rhône) et dans les bassins de six régions (Nord, Bretagne/Normandie, Poitou/Charente, Aquitaine, Languedoc/Roussillon, Provence) où s'écoulent des fleuves côtiers.

Les quantités de produits phytosanitaires répartis selon ces régions à l'échelle nationale ont été présentées récemment (Collet, 1988 ; Marchand, 1989 a). Dans le cadre précis d'un site d'étude ces informations sont développées au niveau régional (ex : marais de Charente-Maritime, de la baie d'Aiguillon) (DDAF, 1986, CSRU, 1986, Marchand, 1988).

Dans les grandes lignes, les quantités de pesticides utilisés en France sont présentées suivant leurs catégories, leurs familles chimiques et les matières actives.

3.3.4.1. Catégories

Le tableau 6 présente les tonnages annuels (1985) recouvrant les plus grandes catégories de produits (seulement des composés organiques de synthèse). Les estimations de ces quantités réparties par bassin versant apparaissent dans le tableau 7 (d'après Collet, 1988).

Tabl. 6 : Tonnages annuels (1985) des herbicides, insecticides et fongicides.

Catégorie	Tonnes/an	%
Herbicides	36 320	57
Fongicides	21 580	34
Insecticides	6 260	10

Tabl. 7 : Estimations des quantités de matières actives utilisées en agriculture par région et par bassin versant (chiffres exprimés en tonnes/an).

Région	Insecticides	Herbicides	Fongicides	Total
Nord	356	2094	691	3141
Bretagne/Normandie	485	2728	553	3766
Poitou/Charente	276	1552	3769	5597
Aquitaine	226	864	368	1458
Languedoc/Roussillon	209	656	10905	11770
Provence	47	233	2165	2445
Bassin versant				
Seine	1359	8254	3849	13462
Loire	1110	7652	4483	13245
Garonne	633	3566	7514	11713
Rhône	412	2285	7915	10612
Total	5113	29884	42212	77209

On remarque que les grandes quantités utilisées correspondent aux bassins versants des quatre grands fleuves. Les variations qualitatives reflètent en effet un changement dans la répartition géographique des cultures dominantes. Ainsi dans les bassins versants de la Seine et de la Loire ce sont des herbicides (triazines, urées substituées et aryloxyacides) qui sont le plus utilisés car les cultures céréalières y sont dominantes. L'utilisation plus importante de fongicides (surtout des carbamates) dans les régions de la Garonne et du Rhône reflète leur épandage en quantité sur les vignes ou en horticulture.

Pour une description plus détaillée de cette répartition des quantités par bassin versant et par famille chimique, on peut se référer au travail de Collet 1988.

3.3.4.2. Familles chimiques

Les quantités de produits phytosanitaires utilisées en 1980, 1984, 1988, classés par famille chimique, sont présentées dans le tableau 8 (source UIPP). Ces données représentent les quantités de matières actives entrant dans la composition de spécialités anti-parasitaires à usage agricole : ces spécialités sont celles qui sont vendues en France pour y être utilisées.

On remarque que les triazines, les urées substituées et les aryloxyacides sont les plus vendus dans la catégorie des herbicides. Les fongicides sont largement représentés par les carbamates (et les composés minéraux).

Tabl. 8 : Tonnages de matières actives entrant dans la composition des spécialités utilisées en France

MATIERES ACTIVES	1980	1984	1988
INSECTICIDES			
Carbamates	.891	1.172	1.406
Organohalogénés	1.827	1.814	2.095
Organophosphorés	1.697	1.962	1.366
Pyréthroides	-	-	.130
Insecticides divers	.373	.545	1.195
Acaricides	-	-	.465
Total	4.688	5.493	6.656
FONGICIDES			
Carbamates	12.500	12.881	13.049
Dérivés du benzène	.022	.492	.966
Dicarboximides	3.269	4.268	4.824
Amines-Amides	1.792	1.357	1.774
Heterocycles divers	.752	1.457	3.540
Diazines	.074	.040	.48
Cuivre	5.471	8.585	7.366
Soufre mouillable	15.783	24.634	16.566
Fongicides divers	.139	.228	1.642
Total	39.802	53.941	49.774
HERBICIDES			
Benzonitriles	.467	.553	.671
Composés phénoliques	3.536	2.401	2.182
Amides	3.341	2.243	4.348
Carbamates	1.760	1.489	1.021
Aryloxyacides	6.877	7.160	5.805
Diazines	.399	.408	.796
Toluidines	.667	.909	1.070
Triazines	6.915	7.567	7.054
Urées substituées	5.931	7.522	6.550
Dérivés picoliniques			.415
Herbicides divers	2.607	2.576	6.163
Total	32.500	32.827	36.073

3.3.4.3. Matières actives

Il est plus difficile de déterminer les quantités de matières actives réellement utilisées en agriculture. Les paramètres qui interviennent sont, entre autres, la surface traitée chaque année, le nombre de traitements par culture et la dose employée (variable ou fixe).

Une estimation des quantités de matières actives utilisées en France a été récemment effectuée (Bourdet, 1989 ; Fougeroux et Bourdet, 1989). Certaines de ces données approximatives et incomplètes sont mentionnées dans les tableaux 9, 10 et 11.

Plusieurs observations s'en dégagent :

- Les herbicides le plus abondamment employés (triazines, urées substituées et aryloxyacides) sont représentés par les composés suivants : atrazine, isoproturon, chlorturon, aminotriazole, MCPP, alachlore et métolachlore.
- Le lindane apparaît comme l'insecticide organochloré toujours utilisé en quantité relativement importante. Les autres insecticides mentionnés sont le dichloropropène, le carbofuran, l'aldicarbe, le terbufos, le thiophanox ou des insecticides en végétation (Bourdet, 1989) pour lesquels il n'y a pas de données quantitatives (seulement les surfaces traitées) ce sont : le parathion, le deltaméthrine, le endosulfane plus la thiométoate, diméthoate.
- Dans la catégorie des fongicides, les composés minéraux (fongicides de première génération Cu, S) occupent toujours une place très importante (13 % de surfaces traitées). En ce qui concerne les surfaces traitées par les produits de synthèse organique c'est l'utilisation des carbamates qui domine (dithiocarbamates).

On peut encore signaler comme autres groupes de composés notables les phthalimides et les triazoles mais on ne possède pas une description détaillée sur la répartition quantitative des matières actives utilisées.

En conclusion, le choix des familles chimiques de produits phytosanitaires ou des matières actives prioritaires, dans la mesure où il repose seulement sur l'importance quantitative de leur utilisation agricole dans l'étude des risques de contamination diffuse de l'environnement, permet d'établir :

- l'apport de ces produits dans le milieu terrestre rural,
- les caractéristiques temporelles et spatiales de ces apports.

Pour des cas concrets d'étude de la qualité du milieu aquatique par rapport aux produits phytosanitaires, une enquête à l'échelle régionale en fonction du site étudié permet d'estimer les apports potentiels de ces composés. La connaissance du comportement biogéochimique du transfert et de la transformation des produits phytosanitaires dans l'environnement permettra de dégager des critères de sélection des composés à risque susceptibles de se trouver dans les eaux continentales et par la suite dans les zones littorales et estuariennes. L'ensemble de ces paramètres doivent être examinés conjointement avec les caractéristiques écotoxicologiques des produits phytosanitaires.

Tabl. 9 : Certains herbicides utilisés en pré et semi-levée en 1988 (d'après Bourdet, 1989).

Matières actives	Cultures	Surfaces traitées (ha)	tonnage M.A. approximatif (tonnes/an)
TRIAZINES			
Atrazine	maïs	3 180 000	6 000
Métamitron	betterave	270 000	594
Metribuzine	pomme de terre	60 000	42
UREES SUBSTITUEES			
Chlorturon	céréales	300 000	1 178
Isoproturon + Néburon	céréales	150 000	450
Metbenzthiazuron	céréales, pois	150 000, 55 000	574
Linuron	tournesol	128 000	64
CARBAMATES			
EPTC	maïs	90 000	300
Diallate + triallate	betterave	110 000	160
AMIDES			
Alachlore	maïs	404 000	970
Métolachlore	maïs	320 000	800
Carbétamide	tournesol	182 000	385
Napropamide	colza	311 000	350
Tebutame	colza	78 000	280
Métazachlore	colza	112 000	140
DIVERS			
Ethofumésate	betterave	760 000	760
Trifluraline	colza, tournesol	138 000, 320 000	165, 384
Toluidines	maïs, céréales, pois	90 000, 300 000, 270 000	135, 150, 405
Chloridazone	betterave	200 000	260
Flurochloridone	pomme de terre	30 000	15
	tournesol	191 000	143

Tabl. 10 : Certains herbicides utilisés en post-levée en 1988 (d'après Bourdet, 1989)

Matières actives	Cultures	Surfaces traitées (ha)	Tonnage M.A. approximatif (tonnes/an)
Isoproturon	céréales	2 700 000	4 050
Aminotriazole	vigne	387 000	1 900
MCPP (Mecoprop)	céréales	1 400 000	1 260
Phénol colorants (dinoterb, bromoxynil, DNOC)	maïs, lin	820 000, 44 000	1 148, 88
Glyphosate	vigne	246 000	738
Bifénox	céréales	500 000	375
Bentazone	maïs, pois	160 000, 88 000	240, 406
Autres			
Carbamate	betterave	900 000	850
Triazine	betterave	210 000	600

Tabl. 11 Certains insecticides du sol en 1988 (d'après Bourdet, 1989)

Matières actives	Cultures	Surfaces traitées (ha)	Tonnage M.A. approximatif (tonnes/an)
Dichloropropène	vigne	5 100	2 550
Lindane	maïs	950 000	1 425
	tournesol	164 000	164
	betterave	30 000	45
	pomme de terre	1 000	2
Carbofuran	maïs	340 000	204
	tournesol	182 000	109
	betterave	82 000	50
	colza	43 000	20
Aldicarbe	betterave	69 000	69
	vigne	9 000	18
Terbufos	maïs	160 000	39
	betterave	112 000	23
	tournesol	92 000	22
Thiophanox	betterave	32 000	26

4. COMPORTEMENT BIOGEOCHIMIQUE DES PRODUITS PHYTOSANTAIRES

Si l'on considère le devenir des produits antiparasitaires dans l'environnement du point de vue de la qualité des eaux et des risques de pollution d'origine diffuse, on voit se dégager deux principaux thèmes de recherche :

- étude du transfert de ces produits des zones d'épandage vers les eaux souterraines et superficielles continentales,
- étude de la dispersion, de la distribution et de la dégradation (chimique et biologique) de ces produits dans l'environnement aquatique, continental et marin.

Ces thèmes relèvent de domaines divers : chimie des sols, hydrologie, hydrodynamique, chimie des eaux continentales et marines.

4.1. TRANSFERT VERS LE MILIEU AQUATIQUE

Le transfert des pesticides du milieu terrestre vers le milieu aquatique continental (ou directement marin) constitue une problématique du ruissellement d'écoulement épidermique et hypodermique et du lessivage des ces composés. On peut donc s'interroger sur les aspects suivants :

1°) Quelle est la quantité de pesticides qui est entraînée et transférée dans les eaux superficielles et souterraines par rapport à la quantité appliquée dans l'écosystème rural ?

2°) Quels sont les paramètres et les mécanismes prépondérants dans ces transferts ?

Quelques études se sont penchées sur l'estimation des pertes de pesticides occasionnées par le ruissellement pluvial, des quantités initiales appliquées qui se trouvent entraînées vers les milieux aquatiques (Wauchope, 1978 ; Hall, 1974 ; Ritter *et al.* 1974).

De nombreux facteurs peuvent influencer sur ce transfert ; on peut en identifier quelques-uns :

- intensité et durée des pluies,
- temps écoulé entre l'application des produits et les premières précipitations,
- conditions météorologiques générales dans lesquelles est effectué l'épandage (température, vent, etc....),
- couverture végétale des sols,
- géomorphologie du terrain,
- type des sols,
- méthode d'application,
- propriétés des produits.

Les combinaisons de ces variables sont si nombreuses et la complexité des milieux récepteurs est telle que la collecte de données est parfois insuffisante pour appréhender le fonctionnement dynamique de ce système.

On a développé par ailleurs des modèles mathématiques de simulation afin de prévoir les pertes de produits phytosanitaires (ou de composés minéraux) causées par l'écoulement de l'eau (Leite, 1986)

Une double approche, théorique et expérimentale, contribue également à améliorer le réseau de mesures et les protocoles d'échantillonnage. Ceci se traduit notamment dans la détermination de paramètres indispensables à analyser, la localisation des stations et la fréquence des mesures.

Cependant, les phénomènes climatiques étant de nature aléatoire et notre capacité à les prédire étant limitée, il reste difficile de faire des prévisions à long terme du transfert (et des pertes) des

pesticides en milieu aquatique.

Un modèle hydrologique de simulation des apports, soutenu par les données des précipitations moyennes depuis 15 ans, démontre que la variabilité d'entraînement des pesticides (de l'atrazine) est principalement contrôlée par les changements de conditions météorologiques. D'autre part, les quantités de produits phytosanitaires entraînés par un seul orage (ou une pluie à très forte intensité) pourraient constituer la part la plus importante des pertes annuelles. Ainsi, on estime qu'une seule forte précipitation parvient apparemment à concentrer plus de 90 % du ruissellement pluvial annuel des pesticides de parcelles agricoles. Ces charges critiques sont parfois difficiles à quantifier à cause du plus grand volume et de la plus forte dilution des produits (Wu *et al.*, 1983 ; Triplett *et al.*, 1978).

Dans un travail de synthèse, Wauchope (1978) a compilé l'ensemble des données estimant les pertes de pesticides dans les eaux superficielles continentales qui traversent le milieu rural, en tenant compte des méthodes d'application et de la pente du terrain. On distingue trois grands groupes de produits selon leurs pertes potentielles par rapport aux quantités appliquées :

1°) Les pesticides appliqués sous forme de poudre mouillable (sur les sols) indiquent régulièrement les plus grandes pertes. La perte maximale est en général de l'ordre de 5 % de la quantité appliquée pour un terrain de 10 à 15 % de pente, et une perte d'environ 2 % pour un terrain de 3 % de pente. Les pesticides de ce groupe sont le plus souvent des herbicides (triazines, urées, aryloxyacides). Il est à noter que la perte peut être plus forte encore (ex : 14 %) si une grosse précipitation survient peu après l'épandage.

2°) Les pesticides insolubles dans l'eau appliqués sous forme d'émulsion (habituellement sur la végétation) montrent une perte à long terme de l'ordre de 1 % ou moins, par exemple : les pesticides organochlorés sont généralement lessivés durant une longue période après leur épandage et la quantité entraînée par les eaux d'écoulement varie moins en fonction des conditions météorologiques et de la pente du terrain.

3°) les pesticides appliqués en solution aqueuse et qui pénètrent les sols indiquent des pertes moins élevées de 0,5 % mais plus sensibles aux variations climatiques.

De nombreuses exceptions attestant de pertes plus importantes ont été signalées, ainsi pour les triazines on cite des chiffres de 18 % ou de plus ou moins 1 % (Wu *et al.*, 1983).

En conclusion, pour caractériser le transfert des pesticides du milieu terrestre rural au milieu aquatique des eaux continentales, on doit prendre en compte :

- la grande variabilité des quantités de produits entraînés d'une année à l'autre,
- l'importance de l'intensité des précipitations intervenant peu de temps après l'épandage,
- l'influence des méthodes d'application et de la pente du terrain,
- la possibilité de modélisation mathématique limitée par la capacité prévisionnelle des conditions météorologiques,
- les produits les plus mobiles (généralement les plus solubles) ne sont pas nécessairement ceux qui montrent les plus grandes pertes.

La grande variabilité de ces phénomènes implique donc la nécessité de programmes de surveillance à long terme pour établir le ruissellement des pesticides, autrement dit pour obtenir une estimation fiable des pertes (charges) moyennes et pour caractériser de façon adéquate la probabilité des pertes critiques.

Ces transferts entre le milieu terrestre rural et le milieu aquatique, déterminent les flux entrants de pesticides qui constituent les apports potentiels de ces produits en milieu estuarien et littoral.

4.2. DEVENIR ET TRANSPORT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES EN MILIEU AQUATIQUE CONTINENTAL ET MARIN

La contamination des zones éloignées de l'environnement aquatique par les produits phytosanitaires s'opère principalement par leur dispersion à travers l'eau et l'air. Le transport des pesticides s'effectue généralement en concomitance avec le mouvement des grandes masses d'eau ou d'air et des particules de sols ou de sédiments qui jouent un rôle de vecteur pour ces molécules.

On retrouve les produits phytosanitaires dans le milieu aquatique sous forme dissoute (libre), colloïdale (complexée) ou particulaire (adsorbée).

Leur transport dans l'eau est contrôlé essentiellement par l'advection et la dispersion.

Quand ils sont associés aux particules en suspension, les pesticides peuvent connaître un autre type de transport, la chute verticale dans le processus de sédimentation.

Le transfert des composés chimiques organiques à l'interface de deux phases, entre l'air et l'eau ou entre les sédiments et l'eau, apparaît comme une autre forme de mouvement des pesticides, intervenant à une autre échelle spatiale et temporelle. Cet échange s'opère dans le micro-environnement de la couche mince (benthique ou de surface) et s'accompagne souvent de processus de changement d'état physique (dissous, gazeux, solide-adsorbé) et de la diffusion moléculaire de substances chimiques.

La nature chimique des produits phytosanitaires, les processus de leur transport et les conditions locales, gouvernent la **distribution** de ces composés chimiques entre les compartiments abiotiques (eau, sédiment, particules en suspension, air) et biotiques (faune et flore) de l'environnement.

La persistance et les conditions locales du milieu déterminent le **temps de résidence** des produits phytosanitaires dans chaque compartiment de l'environnement où il se trouve.

L'ensemble de ces facteurs et de ces processus influence donc conjointement le devenir biogéochimique des pesticides et la bio-disponibilité, l'écotoxicité et donc les effets de ces produits sur l'environnement.

La distribution et la rémanence des produits phytosanitaires dans l'environnement sont les deux principaux aspects qui semblent influencer sur leur devenir.

4.2.1. Distribution

La distribution des produits phytosanitaires dans l'environnement dépend de leurs propriétés physiques et chimiques. Les pesticides recouvrent une très large gamme de propriétés. Même des molécules appartenant à une même famille chimique montrent une très grande variabilité de leurs propriétés et en conséquence font preuve de différences notables dans leur comportement biogéochimique.

En règle générale la distribution dérive des propriétés physiques fondamentales des composés organiques (exemple : solubilité dans l'eau, pression de vapeur, coefficient de partage octanol/eau...) (Lyman *et al.*, 1982) et elle s'exprime habituellement par leur coefficient de partage perçu comme l'état d'équilibre entre deux phases (Karickhoff *et al.*, 1979).

Le coefficient d'adsorption entre l'eau et le sédiment/sol (ces derniers étant plus souvent présentés comme la fraction du carbone organique "foc" du sorbant solide) K_{oc} , représente l'échange entre l'état dissous et l'état adsorbé. Ce coefficient est en général perçu comme une adsorption linéaire et réversible (Karickhoff *et al.*, 1979).

Le coefficient de partage dans le système de deux solvants, tel que eau/octanol (K_{ow}) est communément utilisé pour décrire le caractère lipophile et hydrophobe d'un composé organique. Le facteur de bio-concentration (BCF) indique la tendance de ce composé à s'accumuler dans les tissus des organismes aquatiques.

Ces paramètres sont prépondérants pour évaluer la distribution des composés organiques entre les différents compartiments de l'environnement.

Le tableau 12 présente la gamme des valeurs de ces paramètres (solubilité, K_{oc} , K_{ow} et BCF) calculées ou réellement mesurées, pour certaines familles de pesticides, d'après les données de Kenaga et Goring (1978). Les grands écarts observés entre les paramètres (Tabl. 12) dans chaque famille de produits résultent des différences de structure chimiques de composés (ex : nombre et caractère des substitutions, caractère ionique ou non-ionique, polarité différente, etc....).

A ces différences s'ajoutent les variations des conditions locales (température, pH, turbidité, COD etc....) qui influent directement sur la solubilité des composés organiques dans l'eau et sur leurs coefficients de partage. Les facteurs de bio-concentration varient selon l'espèce, l'état physiologique et les tissus dans lesquels les composés ont été dosés.

On remarque une corrélation inverse entre la solubilité dans l'eau et les coefficients de partage (tabl. 12, 13). La solubilité dans l'eau est un paramètre très souvent évoqué dans la littérature et il peut être utile pour une première évaluation approximative de la tendance de partage ou de bio-concentration des composés organiques. Pour une gamme de solubilité dans l'eau arbitrairement désignée, Kenaga et Goring (1978) ont estimé la gamme des coefficients correspondants, K_{oc} , K_{ow} , BCF (tabl. 13).

L'hypothèse d'un état d'équilibre semble la plus valable à retenir pour les substances persistantes dans l'environnement (Mackay, 1979). Si le composé organique n'a pas atteint cet état d'équilibre, il diffusera jusqu'à y parvenir (Mackay et Paterson, 1981, 1982). Cette dynamique peut être décrite en recourant à des paramètres statiques et cinétiques inscrits dans des modèles du devenir biogéochimique des composés organiques (Mackay, 1979).

En résumé il apparaît donc que la distribution des pesticides entre les compartiments biotiques et abiotiques de l'environnement doit être évaluée en fonction des propriétés physico-chimiques d'un composé donné et dans les conditions spécifiques du milieu.

4.2.2. Dégradation

La dégradation des produits phytosanitaires dépend surtout de leur hydrolyse, de leur photodégradation et de leur bio-dégradation (Lyman *et al.*, 1982 ; Mulla *et al.*, 1981). Le degré et la vitesse de ces processus tiennent également à la nature chimique des produits et au régime hydrochimique dans l'environnement (pH, température, teneur en matière organique...). L'étude de la cinétique de ces processus repose sur des données quantitatives.

La difficulté d'estimation de l'importance de la dégradation réside actuellement dans la fiabilité et la précision de détermination des cinétiques des réactions établies de façon théorique ou expérimentale ; le plus difficile étant probablement de calculer avec les données disponibles à ce jour, une estimation quantitative de la photodégradation (photolyse directe ou indirecte) et de la bio-dégradation (microbiologique en aérobie et anaérobie) (Lymnan *et al.*, 1982).

Tabl. 12 : La solubilité dans l'eau (mg/l), le coefficient d'adsorption (Log Koc), le coefficient de partage eau/octanol (Log Kow) et le facteur de bio-concentration (BCF) selon la famille chimique de produits phytosanitaires. Gamme de valeurs estimées pour chaque famille (d'après Kenaga et Goring, 1978).

Famille chimique	Solubilité eau (20-25° C) (mg/l)	Log Koc*	Log Kow**	BCF***
Organochlorés	0.002 - 10	2.61 - 5.38	2.91 - 6.01	220 - 84500
Organophosphorés	0.2 - 650 000	1.51 - 4.66	0.48 - 6.31	0 - 1 440
Carbamates	4.0 - 10 000	1.71 - 3.35	1.51 - 3.14	0 - 120
Aryloxyacides	23 - 2 100 000	0.40 - 3.61	1.70 - 4.09	0 - 146
Triazines	3.5 - 750	2.13 - 3.22	2.19 - 3.46	0 - 184
Urées subst.	0.2 - 3 850	1.43 - 3.83	1.29 - 3.60	0 - 468
Toluidines	0.6 - 1.1	3.56 - 4.88	4.12 - 4.34	214 - 8 900

* Log Koc - coefficient de partage entre l'eau et la fraction du carbone organique fixe de l'adsorbant solide (sol ou sédiment)

** Log Kow - coefficient de partage entre l'eau et l'octanol

*** BCF - facteur de bio-concentration.

Tabl. 13 : Utilisation de la solubilité dans l'eau (mg/l) pour calculer Koc, Kow et BCF. Les valeurs estimées* pour des solubilités dans l'eau fixées arbitrairement (d'après Kenaga et Goring, 1978).

Solubilité (SE) (mg/l)	Koc	Kow	BCF
0.001	195 000	301 000	29 700
0.01	55 000	109 000	8 300
0.1	5 500	40 000	2 270
1.0	4 400	14 400	618
10	1 230	5 200	169
100	346	1 900	46
1 000	98	690	13

* estimation selon l'équation de régression, $p = 95 \%$

$\log Koc = 3.64 - 0.55 (\log SE)$ (n = 106, r = - 0.84)

$\log Kow = 4.158 - 0.800 (\log SE)$ (n = 90, r = - 0.84)

$\log BCF = 2.791 - 0.564 (\log SE)$ (n = 36, r = - 0.72)

Le métabolisme des pesticides par les organismes d'un autre niveau trophique que les bactéries peut constituer une autre forme de leur dégradation. Les produits de la transformation des composés anti-parasitaires peuvent s'avérer plus rémanents et plus toxiques que les substances d'origine (Mulla, 1981 ; Kovacs, 1983).

L'étude de la dégradation des composés phytosanitaires permet d'évaluer leur rémanence et leur temps de résidence dans l'environnement. Les données sur le devenir biogéochimique des pesticides en milieu estuarien et littoral sont très restreintes.

Nous présentons les caractéristiques des données (solubilité, Koc, Kow, BCF) pour les composés choisis et par famille chimique de produits, organophosphorés, carbamates, triazines, urées substituées.

4.2.3. Organophosphorés

Les matières actives classées dans ce groupe recouvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques qui contrôlent leur devenir et leur comportement dans l'environnement aquatique (tabl. 14). La rémanence de ces produits est variable et dépend des conditions locales du milieu ou des conditions dans lesquelles sont effectuées les expériences au laboratoire (Eto, 1974).

La littérature concernant le devenir de ces produits dans l'environnement aquatique mentionne des données contradictoires ou tout au moins qui décrivent des situations très spécifiques. Il serait donc préférable d'éviter toute généralisation quant à leur rémanence ou leur mobilité.

Dans le tableau 14 sont rassemblées les propriétés de quelques composés considérés comme les plus utilisés en France.

Les composés organophosphorés qui figurent dans ce tableau peuvent être divisés en trois groupes en fonction de leur solubilité dans l'eau :

- 1 : composés ayant une solubilité inférieure à 10 mg/l (bromophos, chlorpyrifos, temephos, azinphos-éthyl);
- 2 : composés ayant une solubilité comprise entre 10 et 20 mg/l (parathion éthyl et methyl, malathion, thiométon, fénitrothion, diazinon) ;
- 3 : composés ayant une solubilité supérieure à 200 mg/l (diméthoate).

Bromophos et chlorpyrifos

Le bromophos et le chlorpyrifos se caractérisent par leur faible solubilité dans l'eau et des coefficients de partage (Koc, Kow) assez élevés. L'adsorption sur les particules en suspension (MES) ou sur les sédiments est l'un des principaux processus de leur enlèvement non destructif de la colonne d'eau (Marshall et Roberts, 1978). Leurs facteurs de bio-concentration indiquent qu'ils peuvent être accumulés dans les organismes aquatiques. Metcalf (1974) a signalé des valeurs de BCF de 72 à 690 pour les algues et les gastéropodes dans un écosystème aquatique modèle. Pour les poissons le BCF du chlorpyrifos varie de 310 (gold fish) à 6 000 (poisson-chat) (Metcalf, 1974 ; Branson et al., 1975 ; Smith et al., 1972).

Tabl. 14 : Propriétés physico-chimiques de quelques produits organophosphorés

Produits	Solubilité dans l'eau (20 - 25° C) (mg/l)	Koc*	Kow**	BCF***
Parathion - éthyl	24	4 800	6 400	103 - 345
Parathion - méthyl	57	9 800	82	63 - 771
Diméthoate	25 000	1.7	0.51	0 - 2
Malathion	145	282 - 890	780	0 - 37
Thiometon	200	237	208	0 - 31
Fénitrothion	14 - 30		2 400	10
Temephos	non soluble			
Chlorpyrifos	0.3 - 4	13 600	97 700	320 - 450
Azinophos - éthyl	4 - 5			
Azinophos - méthyl	33			
Bromophos - éthyl	0.14			
Bromophos - méthyl	0.7			
Diazinon	40		10 000	300 - 360
Terbufos	12			

* Koc : coefficient de partage entre l'eau et la fraction organique de l'adsorbant solide (sédiment)

** Kow : coefficient de partage entre l'eau et octanol

*** BCF : facteur de bio-concentration

Valeurs estimées selon Kenaga et Goring, 1978

$\text{Log Koc} = 3.64 - 0.55 (\text{log WS})$

$\text{Log Kow} = 4.158 - 0.80 (\text{log WS})$

$\text{Log BCF} = 2.791 - 0.564 (\text{log WS})$

WS = solubilité dans l'eau

On possède toutefois peu de données de terrain qui permettraient d'évaluer l'importance de ces processus dans des situations réelles. Marshall et Roberts (1978) suggèrent en se fondant sur des données de terrain que le chlorpyrifos se trouve principalement dans les sédiments. La vitesse de l'hydrolyse dépend largement de la température et du pH du milieu. On constate une stabilité hydrolytique meilleure à une température basse et avec un pH situé entre 7 et 8. En présence de matière en suspension l'hydrolyse est plus faible ou tout au moins se trouve concurrencée par la sorption sur les particules. La demi-vie hydrolytique ($T_{1/2}$) du chlorpyrifos varie de 10 à 100 jours à une température située entre 15 et 35° C et avec un pH entre 5 et 9. (Marshall et Roberts, 1978). La dégradation microbienne peut être responsable de demi-vie très écourtée dans les eaux naturelles (Schaefer et Dupras, 1970). On a observé que la demi-vie du chlorpyrifos dans des sols stérilisés et non stérilisés était respectivement de 24 et 2.5 semaines (Milles et al., 1979).

Les deux composés existent sous forme de méthyl et d'éthyl, la forme éthyl étant en général moins soluble dans l'eau (Worthing, 1987). Ces deux composés sont considérés comme dangereux et toxiques pour les poissons.

Rappelons que le chlorpyrifos (éthyl) est utilisé pour le traitement des sites larvaires lors des campagnes de démoustication sur le littoral méditerranéen.

Temephos

Le temephos est non-soluble dans l'eau ; on possède très peu de données précises sur ce produit (Worthing, 1987). On a tendance à considérer que son comportement dans l'environnement est similaire à celui du chlorpyrifos. Ce produit est également employé dans les campagnes de démoustication.

Azinphos

L'azinphos éthyl est peu soluble dans l'eau, de 4 à 5 mg/l (l'azinphos - méthyl de 33 mg/l). L'hydrolyse est, pour le moment, le seul processus contrôlant le devenir de l'azinphos qui ait été étudié. Cette hydrolyse augmente rapidement en milieu alcalin. Lors d'un essai au laboratoire, on a estimé sa demi-vie hydrolytique entre 30 et 70 jours dans des eaux naturelles ayant un pH situé entre 5.1 et 8.4 (Weiss et Gakstatter, 1965). On a toutefois également signalé une demi-vie de 30 à 240 heures dans des eaux d'étang (Flint et al., 1974). Cette dégradation plus rapide a été assignée à la dégradation photolytique et microbiologique.

Le groupe deux des pesticides organophosphorés se caractérise par une solubilité aqueuse plus élevée (de 10 à 200 mg/l) et, en général, par des coefficients de partages plus faibles.

Parathion, malathion, fenitrothion

Le parathion (éthyl) et le malathion sont les deux matières actives les plus utilisées et également les plus étudiées. Le fenitrothion possède des propriétés et une structure qui sont proches de celles du parathion.

Ces pesticides peuvent rester en solution ou être adsorbés sur les particules en suspension. Leur rémanence dans l'eau dépend du pH, de la température, de la turbidité et des caractéristiques

biologiques du milieu (Mulla, 1981). Le parathion et le fénitrothion ont une stabilité hydrolytique en milieu neutre et subissent une hydrolyse rapide en milieu alcalin. La vitesse minimale d'hydrolyse du malathion se situe à un pH 4 et augmente sensiblement avec un pH plus faible ou plus fort (Wolfe *et al.*, 1977).

Ces trois pesticides possèdent une activité photolytique élevée. Le malathion et le parathion, exposés pendant une semaine à la lumière ultra-violette (UV) et solaire, connaissent une dégradation rapide de 50 à 75 % de leur concentration initiale (Eichelberger et Lichtenberg, 1971). La demi-vie photolytique du fénitrothion a été établie à 10 h en cas d'exposition à la lumière solaire. La résistance photolytique diminue en milieu alcalin (Miyamoto, 1977).

Les données de terrain fournissent des renseignements plus pertinents sur la rémanence des pesticides. On constate un manque de données sur la présence des produits organophosphorés en milieu marin estuarien et littoral. Les études sur les eaux continentales (rurales) sont plus nombreuses. L'analyse des concentrations résiduelles du malathion après épandage (214 g/ha) dans les eaux du ruisseau, indique une élévation de 0.15 mg/l 4 heures après le traitement, et une diminution à moins de 0.001 mg/l 24 heures plus tard (Mulla *et al.*, 1981). Les concentrations de malathion dans les eaux de marais salants (Floride) sont de 5 µg/l et de 0.5 µg/l après deux applications différentes de 420 g/ha et 56 g/ha en trois fois (Tagatz *et al.*, 1974).

La plupart de ces types d'études mettent en évidence la courte durée de vie du malathion dans les eaux naturelles continentales (Miles, 1976 ; Eto, 1974 ; Braun et Frank, 1980).

Le parathion est plus persistant dans l'environnement aquatique. Nicholson *et al.* (1962) a suivi des concentrations résiduelles du parathion dans les eaux d'un étang, entre les mois de mars et décembre. L'épandage a eu lieu deux fois par semaine entre avril et fin juillet (0.6 lb/A). Des concentrations minimales ont été décelées en mars (0.02 µg/l) et novembre/décembre (0.01 µg/l). Les concentrations maximales ont été observées à la mi et à la fin de juin et de juillet (1.22 et 1.13 µg/l). On a détecté des traces de parathion dans une étude de surveillance des pesticides dans le Rhin (Herzel, 1972). Ces concentrations varient, selon le site d'échantillonnage, entre 5 et 55 µg/l et de 0.15 à 0.4 µg/l sur les particules en suspension.

Le déversement de produits organophosphorés dans le Rhin (cas de Sandoz) donne des renseignements précieux sur leur devenir en milieu aquatique. Les concentrations d'organophosphorés déversés (entre autres le fénitrothion, le parathion, le thiometon et le disulfaton) ont été dosées ou estimées pour quatre stations (362, 489, 640 et 862 km en aval du point de déversement) dans les heures et les jours qui ont suivi l'accident. On a recouru à un modèle mathématique pour interpréter la série temporelle des mesures des concentrations du disulfaton et du thiometon et pour prédire le profil longitudinal des concentrations des autres produits (Capel, 1986). Ce modèle, pour calculer la distribution spatio-temporelle des concentrations dans l'eau, incorpore les données sur la masse des produits déversés, le débit, la vitesse de flux et la profondeur de l'eau. Il prend également en compte, en fonction des produits étudiés, les calculs du transport par advection ou dispersion, l'échange avec des zones d'eau stagnante, le transfert dans l'atmosphère (volatilisation) ou dans le sédiment (adsorption et flux sédimentaire) et les transformations chimiques ou biologiques dans la colonne d'eau. Quelques exemples illustrent bien l'influence des processus d'enlèvement des composés et l'influence des caractéristiques hydrodynamiques de la rivière sur le profil spatio-temporel des concentrations (Capel *et al.* 1986).

Certains pesticides ont été immédiatement dégradés dans l'eau (exemple : les dichlorvos, une demi-vie hydrolytique de 0.25 jour à pH de 7.4 celui du Rhin). D'autres ont été transportés intacts tout au long du fleuve et exportés dans son estuaire (exemple : oxadixyl ou propetamphos). Les pesticides du groupe des organophosphorés (disulfaton, thiométon, parathion et fénitrothion) ont subi, selon les résultats de Sandoz, des transformations biologiques et ce processus a été reconnu déterminant pour leur devenir. Leur demi-vie dans les eaux du Rhin a été calculée à environ 10 jours ; les concentrations résiduelles à l'embouchure de l'estuaire (station Lobith) étaient inférieures à 25 ng/l.

En conclusion, il apparaît donc que les produits qui ne sont pas adsorbés sur les particules en suspension, qui ne sont pas volatils et qui sont chimiquement et biologiquement stables, sont déversés dans l'estuaire du Rhin à un taux et à une vitesse qui sont équivalents à leur dilution, au débit, et au temps de résidence de l'eau dans le Rhin. Le flux des autres produits dans l'estuaire se fait en fonction de la combinaison du taux de leur déversement, de la vitesse, de leur transformation et de l'importance des processus qui prolongent leur temps de résidence dans le Rhin (adsorption, transport particulaire, resuspension, etc...).

Avec ces exemples de pollution agricole diffuse et accidentelle par les organophosphorés dans les eaux continentales, on réalise que les concentrations de ces produits sont en général très faibles et leurs résidus de courte durée, dépendant toutefois de leur nature chimique et des conditions locales du milieu. L'absence évidente de données sur le milieu marin laisse penser que leur présence dans ce milieu pourrait n'avoir qu'un caractère local, ponctuel ou transitoire. Elle témoigne également de la difficulté analytique qui nécessite un développement de techniques et de stratégies d'échantillonnage (ex : concentrations *in situ*) et des techniques de laboratoire adaptées au dosage de ces produits à l'état de traces.

L'écotoxicité élevée et le mode d'action (inhibition de l'activité enzymatique acétylcholinestérase) des produits organophosphorés sur les organismes aquatiques indiquent tout de même des risques pour l'environnement marin.

4.2.4. Carbamates

Certains carbamates se rapprochent, par leurs propriétés physico-chimiques (leur solubilité et leurs coefficients de partage), des caractéristiques des produits organophosphorés (tabl. 15).

Tabl. 15 : Propriétés physico-chimiques de quelques carbamates

Produits	Solubilité dans l'eau (20-25° C) (mg/l)	Koc	Kow	BCF
Carbaryl	40	230	230	77
Carbofuran	415	158	40	20
Propoxur	2000	66	33	8
Diallate	14	1900	1028	140
Triallate	4	2220	3597	283
Aldicarbe	7800	32	2	4
Methomyl	10000	160	1.4	3

En général, les carbamates sont considérés comme une classe de pesticides moins stables dans l'environnement que les organophosphorés et les organochlorés et comme ne constituant pas un groupe de contaminants chroniques, à long terme (Kuhr et Dorough, 1976). Kuhr et Dorough (1976) ont présenté un travail de synthèse sur la stabilité biologique (dans les plantes et les animaux...) et dans

l'environnement (terrestre, atmosphérique et aquatique) des carbamates. Des travaux plus récents confirment ces observations, mais à la restriction près que la plupart des données proviennent d'essais au laboratoire avec un nombre de molécules restreintes. Aucune recherche systématique ne semble actuellement, à notre connaissance, porter sur le devenir des carbamates dans l'environnement aquatique.

Les principaux processus qui contrôlent le temps de résidence et la distribution des carbamates dans l'environnement aquatique sont l'hydrolyse, la photolyse et la biodégradation. La vitesse et l'importance de ces processus varient avec les caractéristiques physico-chimiques du milieu (température, pH, turbidité, etc...) (Kuhr et Dorough, 1976). La dégradation apparaît souvent plus rapide dans les eaux naturelles.

L'étude de la dégradation hydrolytique du carbaryl, du propoxur et de l'aminocarb dans les eaux de surface d'une rivière (Eichelberger et Lichtenberg, 1971) montre que les trois composés se trouvent en-dessous du seuil de détection ($0.01 \mu\text{g/l}$) après 8 semaines (concentrations initiales = $10 \mu\text{g/l}$) alors qu'après 1 semaine ils subsistent en proportions respectives de 5, 50 et 60 % dans l'eau.

La demi-vie hydrolytique du carbaryl a été évaluée de 1 500 à 15 jours à un pH de 5 et 7 respectivement, et de 32 et 12 jours dans les eaux de deux étangs ruraux ayant un pH de 6.7 et de 7.2 (Wolfe *et al.*, 1978). La vitesse d'hydrolyse du carbofuran dépend elle aussi du pH ; elle est réduite à 1 000 jours avec un pH de 4.5, à 20 jours avec un pH de 7 et à moins d'un jour avec un pH de 8.5 (NRCC, 1979). On a relevé également des données sur la dégradation photolytique (directe ou indirecte) des carbaryl, propham, carbofuran, propoxur et autres carbamates (NRCC, 1982, Wolfe *et al.*, 1978, Palmere, 1978). La demi-vie photolytique (UV = 290 nm) du carbaryl est de 6.6 jours et de 5 à 6 jours pour le carbofuran (UV = 300 - 400 nm). Avec un pH situé entre 5 et 9 la vitesse de dégradation photolytique ne varie pas (Wolfe *et al.*, 1978).

La sorption sur les particules en suspension ou sur le sédiment n'apparaît pas significative dans l'enlèvement des carbamates de la colonne d'eau (NRCC, 1979, 1982). Les carbamates ne sont pas fortement bioconcentrés par les organismes du fait de leur faible caractère lipophile et d'une dégradation et d'un métabolisme rapides (NRCC, 1979, Lockhart *et al.*, 1984).

Même si certains carbamates présentent très peu de risques de contamination pour le milieu marin, il convient cependant de prendre des précautions avant de généraliser en France l'emploi massif des fongicides et, dans ce groupe, des dithiocarbamates, pour lesquels on constate un manque réel de descriptions détaillées des matières actives les plus abondamment utilisées.

4.2.2.3. Triazines et urées substituées

Ces deux groupes d'herbicides, triazines et urées substituées, sont présentés ensemble car leurs propriétés physiques et chimiques dans l'environnement aquatique sont assez similaires, leur mode d'action semblable et leur écotoxicité proche. Les tonnages annuels de leur utilisation en France sont également du même ordre. Le tableau 16 rassemblent les caractéristiques de certains triazines et certains urées substituées.

Le comportement dans l'environnement de triazines a fait l'objet de nombreux travaux. Cet effort est probablement lié à l'augmentation considérable de l'utilisation des herbicides dans l'agriculture durant les deux dernières décennies (exemple : on a relevé un accroissement de 280 % de la consommation entre 1966 et 1981 en U.S.A.).

L'atrazine est, de loin, la plus étudiée et la mieux connue (Stevenson *et al.*, 1982, Eisler, 1989).

Tabl. 16 : Propriétés physico-chimiques des triazines et des urées substituées

Produits	Solubilité dans l'eau (20-25° C) (mg/l)	Koc	Kow	BCF
TRIAZINES				
Atrazine	33	149	476	0 - 11
Simazine	3.5	135	155	0 - 305
Propazine	8.6	160	785	183
Prometryn	48	810	650	70
Terbutryn	25	700	1 096	101
Metribuzine	1 200	88	49	11
Metamitron	1 800	70	36	9
UREES				
Isoproturon	55	482	583	65
Chlortoluron	70	421	480	56
Neburon	4.8	2 300	4 102	255
Methabenzthiazuron	59	463	551	62
Metoxuron	678	121	78	16
Linuron	75	820	154	54
Monuron	230	100	29	29
Diflubenzuron	0.2	6790	-	1531

Atrazine

L'étude de l'entraînement de l'atrazine par les eaux de ruissellement et de lessivage des sols, permet une évaluation massive de ses pertes et une estimation des flux entrants en milieu aquatique (Edwards, 1972 ; Hall *et al.*, 1972, 1974 ; Frank et Sirons, 1979 ; ; Gaynor et Volk, 1981 ; Chevreuil, 1978 ; Sinegaroff, 1981 ; Wu *et al.*, 1983). Ces pertes peuvent varier de moins de 1 % à 18 % de la quantité totale appliquée (cf paragraphe 4.1.) mais ne dépassent généralement pas 3 %.

La pénétration verticale de l'atrazine en quantité détectable dans les sols n'est pas, en général, supérieure à 30 cm de profondeur (Wu, 1980 ; Wu et Fox, 1980 ; Chevreuil, 1978). La contamination des eaux souterraines se trouve ainsi limitée (Beste, 1983 ; Wolf et Jackson, 1982).

La persistance de l'atrazine dans les sols est extrêmement variable : la demi-vie s'étale de 20 à 385 jours selon les différents types de sols étudiés (Jones *et al.*, 1982 ; Forney, 1980 ; Stevenson *et al.* 1982 ; Stratton, 1984).

D'autres données indiquent une variation de 20 à 120 jours de cette demi-vie de l'atrazine, et ce en fonction des doses appliquées, de la saison et du type de sol (Ivany *et al.*, 1985 ; Frank et Sirons, 1985). En règle générale, les concentrations d'atrazine décroissent d'autant plus rapidement que le sol est humide, riche en matière organique et en argile, que son pH est acide et que la lumière et la température sont élevées (Eisler, 1989). Wu (1980) a estimé que le résidu d'atrazine restant dans les sols d'une année sur l'autre est de 5 à 13 % de la quantité épanchée.

Sous forme fortement liée aux particules des sols, l'atrazine et les produits de sa dégradation, dealkylés et hydroxylés, se révèlent extrêmement rémanents (Capriel *et al.*, 1985). Cette étude effectuée avec des molécules marquées (^{14}C) indique que 50 % de la quantité initiale d'atrazine se maintient dans le sol sous forme liée (non-extractible par solvant organique) pendant une durée de 9 ans. Ces données suggèrent que cette fraction de l'atrazine n'est pas prise en compte par les analyses courantes et n'entre pas dans le calcul du bilan du résidu de l'atrazine qui apparaît ainsi grandement sous-estimé (Capriel *et al.*, 1985).

En ce qui concerne l'environnement estuarien et aquatique, la dynamique de l'atrazine a fait l'objet de plusieurs études (Means *et al.* 1983 ; Stevenson *et al.* 1983 ; Wu, 1980).

Means *et al.* (1983) ont présenté des résultats sur le transport et le devenir des herbicides (atrazine, linuron - urée substituée) dans la baie de Chesapeake. On a observé un changement d'habitat et un déclin de la population des macrophytes aquatiques (*Potamogeton perfoliatus* et *Myriophyllum spicatum*) modifications qui ont été associées aux apports d'herbicides (Kemp *et al.* 1985, Means *et al.* 1983). Cette recherche révèle que le flux des herbicides dans le système estuarien s'effectue en fonction de leur écoulement, de leur persistance dans le sol et dans l'eau, de leur solubilité dans l'eau, de leur vitesse de dégradation et de la cinétique du mécanisme de sorption aux sols, particules en suspension, et les sédiments (Means *et al.* 1983).

La distribution spatiale des concentrations d'atrazine et de linuron indique une source de pollutions agricoles diffuses qui interviennent dans le même temps que l'épandage de ces produits et dans certaines conditions météorologiques. Les teneurs maximales ($\sim 1 \mu\text{g/l}$) dans l'eau sont transitoires, concomitantes de premières fortes précipitations après l'épandage et se trouvent rapidement diluées à un niveau non détectable (Albanis *et al.*, 1986 ; Chevreuil, 1978).

La sorption par la matière colloïdale se révèle comme un processus influant directement sur le transport des herbicides (atrazine, linuron) au niveau estuarien (Means *et al.*, 1983 ; Means *et al.*, 1980). Les valeurs du Koc (coefficient de partage) sont de 10 à 35 fois plus élevées pour la matière colloïdale que sur la fraction du carbone organique des sédiments ou des sols. La capacité de sorption des colloïdes dans la baie de Chesapeake varie dans le temps et dans l'espace.

Ce phénomène a été associé aux variations de composition de la matière colloïdale, essentiellement organique au printemps et en été (- 90 % organique) et avec une fraction inorganique, composée d'argiles faiblement cristallisées, qui s'accroît pendant les mois d'hiver (Sigelo et Helz, 1981 ; Sigelo *et al.*, 1982).

La fraction inorganique associée aux colloïdes diminue leur capacité de complexation vis-à-vis des composés organiques non-polaires (tels que les herbicides dans notre exemple) (Karichoff, 1979). Ces considérations ne sont pas sans conséquences pour le transport des herbicides en milieu estuarien. En effet, les micropolluants organiques non-polaires peuvent être mobilisés par la matière colloïdale et être exportés plus rapidement et plus loin de l'écosystème estuarien vers les zones côtières.

Il est nécessaire d'évoquer maintenant le modèle physico-chimique de l'équilibre dynamique de partition des xénobiotiques organiques entre la fraction de la matière organique de l'adsorbant solide (foc) et la phase dissoute, dans le système des trois composantes solide/dissoute/colloïdale (Morel et Gschwend, 1987 ; Brownawell, 1986 ; Brownawell et Farrington, 1986).

Les mesures de coefficient de partage Koc effectuées au laboratoire et la divergence apparue dans la description thermodynamique d'adsorption (ex : rôle de la concentration des particules, cinétique de désorption) par rapport aux mesures du Koc dans les eaux naturelles résulteraient de la présence de colloïdes (Morel et Gschwend, 1987). Ces considérations sont également fondamentales pour notre compréhension du transport, de la distribution, des transformations et de l'écotoxicologie des micropolluants organiques dans l'environnement aquatique.

La dégradation des herbicides dans les sédiments estuariens (salinité entre 8 ‰ et 18 ‰) est plus rapide que dans les sols. Les demi-vies de l'atrazine et du linuron sont de 2 à 10 et de 8 à 30 fois plus courtes que dans les sols (Means *et al.*, 1983 ; Jones *et al.*, 1982). Ceci peut expliquer le fait qu'aucun de ces herbicides n'a été décelé dans les sédiments de la baie de Chesapeake. Il est possible qu'une plus grande diversité des micro-organismes dans les sédiments estuariens soit à l'origine d'une dégradation rapide et empêche toute accumulation de ces produits à un niveau détectable.

D'autre part, le caractère réversible de l'adsorption, dont la rapidité a été établie (moins de 2 heures, Wauchope et Myers, 1985), ou la remobilisation des herbicides dans les eaux interstitielles (riches en matières organiques colloïdales) pourraient faciliter la désorption de ces produits.

Les traces d'atrazine (et autres pesticides) trouvées dans les eaux pluviales témoignent de leur transport possible par l'atmosphère vers l'écosystème estuarien (Wu, 1981 ; Richards *et al.*, 1987). Le temps de résidence et la stabilité photochimique modérée indiqueraient un transport à longue distance par les voies atmosphériques. On connaît peu le modèle spatial et temporel de la distribution des herbicides et leur partition dans l'atmosphère entre la phase gazeuse (vapeur) liquide (aérosols) et solide (particules). L'enrichissement en atrazine de la microcouche de surface des eaux estuariennes (estuaire du Rhode, USA) suggère l'existence d'un transfert entre l'atmosphère et l'eau. Les données actuellement disponibles ne permettent toutefois pas d'établir la direction dominante dans laquelle ce transfert s'effectue (Wu, 1980 ; Mackay, 1979).

Les études citées montrent, sur la base de quelques molécules représentatives, que le transfert des herbicides dans les zones estuariennes est réellement possible. Du fait des leurs propriétés physico-chimiques proches, d'autres triazines et des urées substituées pourraient avoir un comportement biogéochimique semblable (rémanence, transport, partition) en milieu aquatique.

Herbicides en milieu aquatique en France

On a récemment relevé la présence d'urées substituées dans les eaux du littoral français (rade de Brest, Durand, 1987). Les concentrations varient entre 5 ng/l (seuil de détection) et 700 ng/l selon les produits analysés (les teneurs les plus élevées concernent le métoxuron et la néburon). Dans le canal du Curé en Charente Maritime, ces concentrations atteignent un niveau de 500 à 800 ng/l et de 800 à 2 800 ng/l respectivement pour le métoxuron et le néburon (Durand, 1987). Des triazines ont été détectées dans plusieurs bassins versants en France. En Seine et Marne, on a constaté des teneurs en atrazine de 150 à 600 ng/l (Chevreuil, 1978). En Bretagne et Charente les concentrations d'atrazine varient entre 200 et 14 000 ng/l (maximum près des champs d'épandage, Snegaroff, 1979, 1981). Plus récemment, des teneurs de 1 300 ng/l pour l'atrazine et 140 ng/l pour la simazine ont été signalées en Charente-Maritime (CSRU, 1986).

Le problème de la contamination par les herbicides des eaux continentales et, par extension, des zones estuariennes et littorales, se fait ressentir au niveau européen. L'atrazine et la simazine se trouvent sur la liste des substances prioritaires de la CEE (CEE, 1989). Les produits de la dégradation des urées substituées sont les différents dérivés de l'aniline (chlorés), des xénobiotiques, également toxiques pour l'homme, la faune et la flore aquatiques et dont certains figurent sur la liste de la CEE (CEE, 1982).

L'utilisation massive de l'atrazine a conduit à l'interdiction pure et simple de cette matière active en Suède (Reutergardh, communication personnelle) et à une interdiction pendant un an en Italie (Bougeard, 1990).

Les herbicides apparaissent comme un groupe important de produits phytosanitaires susceptibles de contribuer à la contamination de l'environnement marin littoral. Les apports de ces produits et leur distribution dans les zones estuariennes et littorales françaises sont pour une large part inconnus et les conséquences écologiques le sont encore d'avantage.

5. CONCLUSION

Les quelques conclusions qui se dégagent de cette présentation sont les suivantes :

- A l'heure actuelle, les études systématiques des produits phytosanitaires dans le milieu marin restent très limitées. Le nombre de pesticides recherchés est également très restreint.

- Ce sont les pollutions accidentelles ou sources ponctuelles (effluents ...) et la pollution diffuse agricole qui constituent les sources existantes ou potentielles d'apports de produits phytosanitaires en zones littorales et estuariennes. On remarque que les caractéristiques qualitatives, quantitatives, spatiales et temporelles des apports des produits phytosanitaires dépendent de la forme de la pollution (diffuse, accidentelle ou autre).

- Le risque potentiel existe surtout lorsque l'activité agricole (ou autre) est proche du milieu marin.

- L'évolution de l'industrie agro-chimique et des pratiques agricoles diminue les risques de contamination par les pesticides :

- * utilisation de produits plus toxiques (la quantité appliquée diminue),

- * les produits sont de moins en moins rémanants.

- Le produit à redouter est celui qui est utilisé en grande quantité, qui est persistant et qui est toxique.

- Nous retenons trois familles chimiques à risques : les triazines, les urées substituées et les composés organophosphorés ; dans chaque cas nous retenons également quelques matières actives, ce sont : 1) chlorpyrifos, parathion, fénitrothion et temephos dans les organophosphorés ; 2) atrazine, simazine, terbutryn dans les triazines, quantitativement les plus importants ; 3) la gamme des urées substituées : isoproturon, chlorotoluron, neburon, metoxuron, linuron, monuron. Ce choix reste arbitraire ainsi d'autres produits peuvent être étudiés localement. De nombreux produits ne se retrouvent qu'à l'état de traces et la détermination des matières actives à rechercher, se fait aussi en fonction de la possibilité réelle de trouver ces substances en milieu marin (facteurs de dispersion et dilution très élevés) et en fonction de la capacité analytique.

- Les concentrations de produits phytosanitaires sont en général très faibles dans les eaux continentales ou marines et leurs résidus sont de courte durée, dépendant toutefois de leur nature chimique et des conditions locales du milieu. Le nombre limité de données sur le milieu marin laisse penser que leur présence dans ce milieu pourrait n'avoir qu'un caractère local, ponctuel ou transitoire.

- Le devenir des produits phytosanitaires en milieu aquatique, leurs temps de résidence et leur distribution dépendent de leurs propriétés intrinsèques physiques et chimiques et des conditions locales du milieu. Nous retenons, parmi les propriétés prépondérantes à étudier, la solubilité, les coefficients de partage (eau/sédiment, eau/octanol) et le facteur de bio-concentration

- Les paramètres physico-chimiques sélectionnés du milieu qui accompagnent le dosage de pesticides sont : pH, t°, S°/‰, MES, COP, COD.

Liste de références bibliographiques

- Acta, 1980. Etude concernant les surfaces agricoles recevant un traitement phytosanitaire et la nature des produits utilisés. ACTA, Paris, 12 p.
- Albanis T. A., P. J. Pomonis et A. T. Sdoukos, 1986. Seasonal fluctuations of organochlorine and triazines pesticides in the aquatic system of Ioanine Basin (Greece). *Sci. Total Environ.* **58**, 243 – 253.
- Alzieu Cl., 1977. Toxicité et persistance en milieu marin d'un insecticide dérivé des benzoylurées : le diflubenzuron. *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **41**, 317–324.
- Beste C. E. (ed.), 1983. *Herbicide handbook of the weed science society of America*. Weed Science Society of America, Illinois, 515 p.
- Bougeard Ph. L'atrazine hors la loi en Italie, Ouest-France avril 1990.
- Bourdet M., 1989. Etude concernant les surfaces agricoles recevant un traitement phytosanitaire et la nature des produits utilisés. Diplôme DUT, ACTA, Paris, 77 p.
- Branson D. R., W. B. Brock et G. A. Blau, 1975. Predicting a bioconcentration potential of organic chemicals from partitioning coefficients. In : *Symposium on structure – activity correlations in studies of Toxicity and Bioconcentration with Aquatic Organisms*. G. D. Veith et D. E. Konasewich (Eds.). March 11–13, Canada, Ontario, 99 – 118.
- Braun H. E. et R. Frank, 1980. Organo-chlorine and organophosphorus insecticides : their use in eleven agricultural watersheds and their loss to stream waters in southern Ontario, Canada, 1975–1977. *Sci. Total Environ.*, **15**, 169 – 192.
- Broche Y. et J. L. Peschet, 1983. Pollution d'origine agricole. RNO en Côte d'Ivoire. Rubrique III.
- Brownawell B. J. et J. W. Farrington, 1986. Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 157.
- Brownawell, B. J., 1986. The role of colloidal organic matter in the marine geochemistry of PCBs. Ph. D. thesis, MIT – WHOI joint program, 318 p.
- C.S.R.U. – IFREMER La Tremblade, 1986. Influence de la mise en culture de l'îlot des Tonnes sur la qualité des eaux du canal de Brouage. Rapport sur l'état initial. Campagne 1984–85., 59 p..
- Capel P. D., Giger W., Reichert P., Wanner O., 1988. Accidental input of pesticides into the Rhine River. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 9, 992–997.
- Capriel P., A. Haish et S. U. Khan, 1985. Distribution and nature of bound (non-extractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after the herbicides application. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 567 – 569.
- CEE, 1982. Communication de la commission au conseil relative aux substances dangereuses susceptibles de figurer sur la liste I de la directive 76/464/CEE du Conseil. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 14 juillet 1982 C 176/7 – C 176/10.

- Chapman D. V., 1987. Pesticides in the aquatic environment. MARC Monitoring and Assessment Research Centre, Report 39, 62 p.
- Chevreuril M., 1978. Evolution et transfert des pesticides exemple du bassin versant de l'Orgeval. Thèse de 3e cycle. Université Paris VII, 65 p.
- Collet M., 1988. Evolution des transferts existants ou potentiels de produits phytosanitaires utilisés en agriculture vers le milieu marin. Rapport DEA, DERO-88-04-EL IFREMER Brest, 111 p.
- Connell D. W. et G. J. Miller, 1989. Chemistry and Ecotoxicology of Pollution. John Wiley a Sons, Inc., New York, 444 p.
- DDAF, 1986. Canal du Curé. Note de synthèse des études réalisées en 1984.
- Deiningner R.L., 1987. J. Am. Water Works Assoc., 79, 78-83.
- Durand G., 1987. Mise au point de l'analyse d'une famille d'herbicides, les phénylurées, dans l'eau. DEA, Université de Bretagne Occidentale, IFREMER, 24 p.
- Edwards W. M., 1972. Agricultural chemical pollution as affected by reduced tillage systems. In : Proc. no-tillage systems symp., 21 Feb. 1972, Ohio, 30 - 40.
- Eichelberger J. W. et J. J. Lichtenberg, 1971. Persistence of pesticides in river water. Environ. Sci., Technol. 5, 541-544.
- Eisler R., 1989. Atrazine hazards to fish, wildlife and invertebrates : a synoptic review. Contaminant Hazard Reviews. Report n° 18. Fish and Wildlife Service. U. S. Dep. of the Interior 53 p.
- EPA US, 1985. Guidelines for deriving numerical national water criteria for the protection of aquatic organisms and their uses. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Eto M., 1974. Organophosphorous pesticides. Organic and biological chemistry. CRC Press 387 p.
- Flint D. R., O. D. Church, H. R. Shaw et J. Akman 1970. Soil runoff leaching and adsorption and water stability with guthion, Chemagro Report 28936. Kansas City, Missouri (réf. dans Worthing, 1987).
- Forney D. R., 1980. Effects of atrazine on Chesapeake bay aquatic plants. M. S. Thesis. Auburn University, Alabama, 76 p. (dans Eisler, 1989).
- Fougeroux A. et M. Bourdet, 1989. Les produits phytosanitaires. Evaluation des surfaces et des tonnages par type de traitement en 1988. La Défense des Végétaux, 259, 3 - 8.
- Fournier J., 1988. Chimie des pesticides. Cultures et Techniques. Agence de Coopération Culturelle et Technique, 351 p.
- Frank R. et G. J. Sirons, 1979. Atrazine : its use in cown production and its loss to stream waters in southern Ontario, 1975 - 1977. Sci. Total Environ. 12, 223 - 239.
- Frank R. et G. J. Sirons, 1985. Dissipation of atrazine residues from soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 34, 541 - 548.
- Frere M. H., C. A. Onstad et H. N. Holtan, 1975. ACTMO - An Agricultural Chemical Transport Model. ARS-H-3 U.S. Department of Agriculture. 54 p.

- Gaynor J. D. et V. V. Volk, 1981. Runoff losses of atrazine and terbutryn from unlimed and limed soil. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 440 - 443.
- Hackmann E. E., 1978. Pesticides production In : Toxic organic chemicals - Destruction and waste treatments. Noyer Data Corp. : 148 - 173.
- Hall J. K., M. Pawlus et E. R. Higgins 1972. Losses of atrazine in runoff water and soil sediment. *J. Environ. Qual.* **1**, 172 - 176.
- Hall J. K., 1974. Erosionol losses of s-triazine herbicides. *J. Environ. Qual.* **3**, 174-180.
- Ivany J. A., J. M. Sadler, E. R. Kimball et K. B. Mc Roe, 1985. Atrazine persistence and residue effects on rotation crops. *Can. J. Plant Sci.* **65**, 363 - 368.
- Jones, T. W., W. M. Kemp, J. C. Stevenson et J. C. Means, 1982. Degradation of atrazine in estuarine water/sediment systems and soils. *J. Environ. Qual.* **11** : 632 - 638.
- Karickhoff S. W., D. S. Brown et T. A. Scott, 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* **13**, 241.
- Kemp W. M., W. R. Boynton, J. J. Cunningham, J. C. Stevenson, T. W. Jones et J. C. Means, 1985. Effects of atrazine and linuron on photosynthesis and growth of the macrophytes, *Potamogeton perfoliatus* L. and *Myriophyllum spicatum* L. in an estuarine environment. *Marine Environ. Res.* **16**, 255 - 280.
- Kenaga E.E. et C. A. I. Goring, 1978. Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning and concentration of chemicals in Biota. *Aquatic toxicology*, ASTM STP 707, J. G. Eaton, P. R. Parish et A. C. Hendricks, Eds, 78 - 115.
- Kovacs M. F., 1983. EPA guidelines on environmental fate. *Residue Reviews* **85**, 4-10.
- Kuhr R. J. et H. W. Dorough, 1976. Carbamate insecticides : chemistry, biochemistry and toxicology. CRC Press Inc. Cleveland, Ohio, 301 p.
- Lanelle C., M. Gutton et J. Gerard, 1986. Evaluation des apports d'origine agricole au milieu marin. *ENGREF. IFREMER.*
- Leite L.A.K., 1986. Contribution de la modélisation à l'étude des pollutions diffuses d'origine agricole. Etude comparative des principaux modèles évaluant l'impact de ces pollutions sur les eaux superficielles continentales. *CERGRENE - ENPC, DEA*, 72 p.
- Lockhart W. L., D. A. Metner, B. N. Billeck, G. P. Rawn et D. C. G. Muir, 1984. Bioaccumulation of some forestry pesticides in fish and aquatic plants. In : *Chemical and biological controls in forestry*. N. Y. Garner et J. Harvey (Eds), 298 - 315.
- Lyman W. J., W. F. Reehl, D. H. Rosenblatt, 1982. Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behaviour of organic compounds. McGraw-Hill Book Company.
- Mackay D., 1979. Finding fugacity peisable. *Environ. Sci. Technol.* **13**, 1218 - 1223.
- Mackay D. et S. Paterson, 1981. Calculating fugacity. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1006 - 1014.
- Mackay D. et S. Paterson, 1982. Fugacity revisited. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 654 A - 660 A.

- Marchand M., 1985. Processus géochimiques d'apports et de distribution des pollutions organiques dans l'environnement marin. Etude appliquée aux hydrocarbures et hydrocarbures halogénés. Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Paris VI, 310 p.
- Marchand M., J. C. Caprais, P. Pignet, V. Porot, 1986. Les flux polluants entrant et sortant de la station d'épuration de Toulon-Est évalués sur un cycle journalier. Rapport IFREMER, DERO-86-15-EL, 67 p.
- Marchand M., 1989 a. Les produits phytosanitaires agricoles et la qualité des eaux marines littorales. T.S.M. - L'Eau, 10, 511-521.
- Marchand M., 1989 b. La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques. Revue des Sciences de l'Eau, 2, 229 - 264.
- Marshall W. K. et J. R. Roberts, 1978. The ecotoxicology of chlorpyrifos. Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, NRCC n°16079. Ottawa, 314 p.
- Means J. C., S. G. Wood, J. J. Hassett et W. L. Banwart, 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons on sediments. Environ. Sci. Technol. 14, 1524 - 1528.
- Means J. C., C. Hetfield et R. Wijayarathne, 1983. Degradation of linuron and treflan in estuarine sediment - water systems. Environ. Pollut. (dans Means *et al.*, 1983).
- Means J. C., R. D. Wijayarathne et W. R. Boynton, 1983. Fate and transport of selected herbicides in an estuarine environment. Can. J. Fish Aquat. Sci. 40 (suppl. 2), 337 - 345.
- Metcalf R. L., 1974. A laboratory model ecosystem to evaluate compounds producing biological magnification. Essays Toxicol. 5, 17 - 28.
- Miles J. R. W., 1976. Insecticide residues on stream sediments in Ontario, Canada, Pest. Monit. J. 10, 87.
- Miles J. R. W., C. M. Tu et C. R. Harris, 1979. Persistence of eight organophosphorous insecticides in sterile and non-sterile mineral and organic oils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 22, 312 - 318.
- Miyamoto J., 1977. Degradation of fenitrothion in terrestriid and aquatic environments including photolytic and microbiol reactions. NRCC, Ottawa n° 16073, 105 - 134.
- Morel F. M. M. et Ph. M. Gschwend, 1987. The role of colloids in the partitioning of solutes in natural waters. In : Aquatic Surface Chemistry W. Stumm (ed.). J. Wiley & Sons, 405 - 421.
- Mulla M. S., L. S. Mian et J. A. Kawecki, 1981. Distribution, transport, and fate of the insecticides malathion and parathion in the environment. Residue Reviews. 81, 159 p.
- NRCC, 1979. Carbofuron : Criteria for interpreting the effects of its use on environmental quality. NRCC report n° 16740, 191 p.
- NRCC, 1982. Effects of propoxur on environmental quality with particular reference to its use for control of biting flies. NRCC, report n° 18572, Ottawa, 238 p.
- Palmere R. M., 1978. Photodecomposition of carbofuran. FMC Corporation, report P - 0157 (dans NRCC 1979).
- Rand G. M. et S. R. Petrocelli, 1985. Introduction. In : Fundamentals of Aquatic Toxicology. Methods and Applications. G. M. Rand and S. R. Petrocelli (eds). Mc Graw - Mill Int. Book Co. N. Y., 1-28.

- Rich V., 1986. *Nature*, **324**, 201.
- Richards R. P., J. W. Kramer, D. B. Baker et K. A. Krieger, 1987. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. *Nature*, **327**, 129 - 131.
- Ritter W. F., H. P. Johnson, W. G. Lovely et M. Molnau, 1974. Atrazine, propachlor and diazinon residues on small agricultural watersheds. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 37 - 42.
- Sauvegrain P., 1981. Les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales. Rapport n° 2. Les pesticides organochlorés et les autres. Association française pour l'étude des eaux, 1981, 225 p.
- SCESS, 1983. Resencement général de l'agriculture 1980 - Système de production agricole. Ministère de l'agriculture, 113 p.
- Schaefer C. H. et E. M. Dupras, Jr, 1970. Factors affecting the stability of dursban in polluted waters. *J. Econ. Entomol.* **63**, 701 - 705.
- Sigelo A. C. et G. R. Helz, 1981. The composition of estuarine colloidal material : major and trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2501 - 2509.
- Sigelo A. C., T. C. Hoering et G. R. Heltz, 1982. The composition of estuarine colloidal material : organic components. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1619 - 1626.
- Sinegaroff J., 1979. La pollution des eaux par les triazines herbicides dans le secteur du marais charentais, *Phytiatrie - Phytopharmacie*, **28**, 249 - 261.
- Sinegaroff J., 1981. La pollution de l'eau par les herbicides dans le cadre de l'aménagement du marais charentais. *Phytiatrie - Phytopharmacie*, **30**, 115 - 126.
- Smith G. N., Y. Taylor et B. S. Watson 1972. Ecological studies on chlorpyrifos. The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. (référence dans Marshall et Roberts) unpublished report.
- Stevenson J. C., T. W. Jones, W. M. Kemp, N. R. Boynton et J. C. Means, 1982. An overview of atrazine dynamics in estuarine ecosystems. In : J. O. Costolow, L. E. Cronin, T. B. Duke et W. Mc Clellan (Eds). *Agrichemicals and estuarine productivity*. John Wiley & Sons Ltd. N. Y.
- Stratton G. W., 1984. Effects of the herbicide atrazine and its degradation products, alone and in combination, on phototrophic microorganisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **13**, 35 - 42.
- Tagatz M. E., P. W., Borthwick, G. M. Cook et D. L. Coopage, 1974. Effects of ground applications of malathion on salt-marsh environments in north-western Florida. *Mosq. News* **34**, 309 (dans Mulla 1981).
- Triplett G. B. (JR), B. J. Conner et W. M. Edwards, 1978. Transport of atrazine and simazine in runoff from conventional and no-tillage corn. *J. Environ. Qual.* **7**, 77-84.
- Wassef A., 1989. L'eau et les produits phytosanitaires dans les bassins Rhône - Méditerranée - Corse. Premiers éléments synthétiques. INA, Agence de bassin Rhône - Méditerranée - Corse, 81 p.
- Wauchope R. D., 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - A Review, *J. Environ. Qual.*, **7**, 459-472.

- Wauchope R. D. et R. S. Myers, 1985. Adsorption - Desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater - sediment aqueous slurries. *J. Environ. Qual.*, **14**, 132 - 136.
- Weiss C. M. et J. H. Gakstatter, 1965. The decay of anticholinesterase activity of organic phosphorus insecticides on storage in water of different pH. *Proc. Znd. Int. Water Pollut. Res. Conf. August 1964, Tokyo, Adv. Water Pollut. Res. 1* : 83 - 102.
- Wolf D. C. et Jackson, 1982. Atrazine degradation, sorption and bioconcentration in water systems. *Arkansas Water Resour. Res. Cen. Publ.*, **87**, 40 p.
- Wolfe N. L., R. G. Zepp et D. F. Paris, 1978. Carbaryl, protham and chlorprotham : a comparison of the rates of hydrolysis and photolysis with the rate of biolysis. *Water Res.*, **12**, 565 - 571.
- Worthing C. R., 1987. *The pesticide manual. A world compendium. 8th edition BCPC - British Crop Protection Council.* 1081 p.
- Wu T. L. et B. M. Fox, 1980. Rate of disappearance of atrazine and alachlor in cornfield soils. *Proc. Northeast Weed. Sci. Soc.* **34**, 147 - 154.
- Wu T. L., 1980. Dissipation of the herbicides atrazine and alachlor in a Maryland corn field. *J. Environ. Qual.* **9**, 459 - 465.
- Wu T. L., 1981. Atrazine residues in estuarine water and the aerial deposition of atrazine into Rhode river, Maryland, *Water, Air and Soil Pollution*, **15**, 173 - 184.
- Wu T. L., D. L. Correll et H. E. H. Remenapp, 1983. Herbicides runoff from experimental watersheds. *J. Environ. Qual.*, **12**, 330 - 336.