

Rémanence des pesticides dans les eaux issues de parcelles agricoles récemment converties à l'Agriculture Biologique.

D. Schrack^{1,2}, X. Coquil¹, A. Ortar², M. Benoît¹

¹ : INRA, UR055 SAD – ASTER, 662 avenue Louis Buffet, F 88500 Mirecourt,

² : AFSSA, LERH, 40 rue Lionnois, F 54000 Nancy

Correspondance : benoit@mirecourt.inra.fr

L'utilisation de pesticides a pour conséquence une contamination de l'environnement et en particulier les eaux souterraines et superficielles. La présence de pesticides dans les eaux est observée longtemps après la fin de leur utilisation. L'étude de parcelles récemment converties à l'agriculture biologique permet d'évaluer la rémanence des produits phytosanitaires dans les eaux et d'évaluer les effets de la conversion sur l'amélioration des qualités des ressources en eau.

Résumé :

L'utilisation importante des produits phytosanitaires en agriculture a engendré la contamination des eaux superficielles et souterraines qui constituent les ressources destinées à la consommation humaine. La Directive Cadre Européenne 91/474 impose une obligation de résultats : un retour à un bon état écologique d'ici à 2015. Les interactions complexes au sein du sol immobilisent les pesticides et influencent ainsi leurs transferts vers les eaux de surface qui peuvent entraîner une contamination durable. La persistance des pesticides apparaît très variable. Les études portant sur la dégradation et la persistance des pesticides sont nombreuses, mais peu les évaluent à long terme. L'installation expérimentale (240 ha) de l'unité de recherche INRA ASTER de Mirecourt a été convertie depuis 2004, et certifiée conforme au cadre réglementaire de l'agriculture biologique en septembre 2006. L'étude de la persistance des pesticides dans les eaux issues de parcelles agricoles suite à la conversion permettra d'évaluer la durée de cette rémanence, et la capacité de résilience des milieux.

Mots clés : rémanence, produits phytosanitaires, eaux superficielles, pratiques agricoles, qualité des eaux.

Abstract: Persistence of pesticides in water from farm plots recently converted to organic farming

In Europe, the pervasive use of pesticides in agricultural areas has led to the deterioration of the quality of groundwater and surface water, resources earmarked for human consumption. The aim of the European Water Framework Directive 91/474 is to restore the "good ecological status" of surface water and to protect water that might be used for drinking water production by 2015. Interactions within the soil determine the fate of environmental pesticides. Water resource contamination may persist for a long time after the last use of pesticides (i.e., atrazine). Pesticide persistence is highly variable. The fate and persistence of pesticides in the environment depend on agricultural pesticide practices and on soil interactions, which are interrelated physical, chemical and biological processes that are often site-specific.

This study, which is taking place at INRA's Mirecourt Experimental Station in the Lorraine region of France, will make it possible to evaluate the persistence and environmental resilience of pesticides in water from plots recently converted to organic farming, within the framework of the WFD. A database includes all pesticide practices from 1969 to 2004, the year of the last treatment.

It is hoped that the Mirecourt study, five years after the end of pesticide use, will shed light on the long-

term persistence of pesticides in water resources.

Key words: agricultural practices; water quality; persistence; surface water.

Introduction

L'utilisation importante des produits phytosanitaires en agriculture a engendré la contamination de l'environnement. A la suite de leur application, ces molécules sont susceptibles de quitter leur site d'application et sont alors considérées comme des micropolluants organiques à l'origine de la pollution de tous les compartiments environnementaux. Du fait de leur écotoxicité, de leur potentiel de bioaccumulation, et de leurs actions endocriniennes, ces molécules présentent un risque pour l'environnement en général (Cuppen *et al.*, 2000, Van Den Brink *et al.*, 2000, Hanson *et al.*, 2002, Yamaguchi *et al.*, 2003, Wendt-Rasch *et al.*, 2004 ; Capkin *et al.*, 2006). Ainsi, de nombreuses études ont montré la contamination de l'air et des précipitations (Abott *et al.*, 1965 ; Tatsukawa *et al.*, 1990 ; Chevreuil et Garmouma, 1993 ; Goolsby *et al.*, 1993 ; Dorfler et Scheunert, 1997 ; Blanchoud *et al.*, 2002 ; Buser, 1990 ; INVS, 2006). Les ressources en eau sont aussi concernées par cette pollution. Ainsi, en France, 36 % et 25 % des eaux superficielles et souterraines sont de qualité médiocre à moyenne du point de vue de leur teneur en pesticides (IFEN., 2007).

Face à la détérioration de la qualité des ressources en eaux par les pesticides, les pouvoirs publics ont au niveau national et européen pris des mesures pour limiter au maximum ces pollutions. Ainsi, la directive européenne 91/414/CE et ses modifications successives règlementent les homologations de produits au niveau européen. Au niveau national, l'Etat incite les professions utilisatrices à les utiliser de manière à limiter les impacts (Codes des bonnes pratiques agricoles, lutte intégrée, mise en place de bandes enherbées,...). Enfin, découlant des conclusions du Grenelle de l'Environnement, le développement de l'Agriculture Biologique (objectif de 20% en 2020) en particulier sur les aires de captages, apparaît comme un outil de préservation et de reconquête de la qualité de l'eau (plan quinquennal de partenariat entre l'Agence de l'Eau Seine Normandie et le Groupement d'Agriculture Biologique (GAB) d'Ile de France en 2008).

L'installation expérimentale (IE) de l'INRA de Mirecourt se situe dans la petite région agricole du plateau lorrain au sein du bassin versant du Madon, affluent de la Moselle constituant la principale ressource en eau de l'agglomération nancéienne. Les usages passés de produits phytosanitaires peuvent altérer durablement la qualité des ressources en eaux par leur persistance et les processus mis en jeu, et occasionner une rémanence dans les eaux. Un point est fait sur la persistance des pesticides avant de présenter l'étude portant sur l'évaluation des impacts de systèmes agricoles passés en agriculture conventionnelle et convertis au cadre réglementaire de l'Agriculture Biologique depuis 2004, sur la qualité de l'eau quittant par les parcelles, en se focalisant sur la rémanence des pesticides.

Définition de la persistance

La persistance dans le sol d'une molécule appliquée est déterminée par la dissipation qui est le résultat de l'ensemble des phénomènes déterminant la quantité de substance présente à un moment donné dans un compartiment donné. Elle est influencée par de nombreux facteurs soulignés par Arias-Estévez *et al.* (2008). Ainsi, définir la persistance des pesticides revient à évaluer la résultante de l'action de ces processus qui contribuent à la disparition de la molécule dans l'environnement. Elle est appréhendée par le terme de demi-vie. On distingue les concepts de DT50 qui représente le temps pris pour la dégradation (mesurée au laboratoire) ou de la dissipation (au champ) de 50% de la quantité appliquée au départ (Craven et Hoy., 2005). Les valeurs de DT50 (dissipation) sont très utilisées pour estimer la persistance. Néanmoins, pour une même molécule, les valeurs observées peuvent présenter une

grande variabilité illustrant la variabilité des effets des conditions climatiques, de la nature des sols et des pratiques culturales (Devilleers *et al.*, 1997).

Historiquement, le concept de persistance appliqué aux pesticides concernait les aspects agronomiques ; ce terme définit le temps pendant lequel l'action du pesticide appliqué se manifeste dans la parcelle cultivée. Il a été élargi par la suite à des considérations environnementales. La signification de la persistance d'une substance dépend de son mode d'observation. Ainsi, Calvet *et al.* (1980) définissent trois sortes de persistance dans les sols (Figure 1), basées sur la cinétique de dissipation : (i) la persistance agronomique correspondant au temps pendant lequel les effets phytotoxiques se manifestent, (ii) la persistance chimique résultant d'analyses chimiques (valeur dépendant de la sensibilité de la méthode) et enfin (iii) la persistance environnementale basée sur l'observation d'effets sur les organismes non cibles et le milieu.

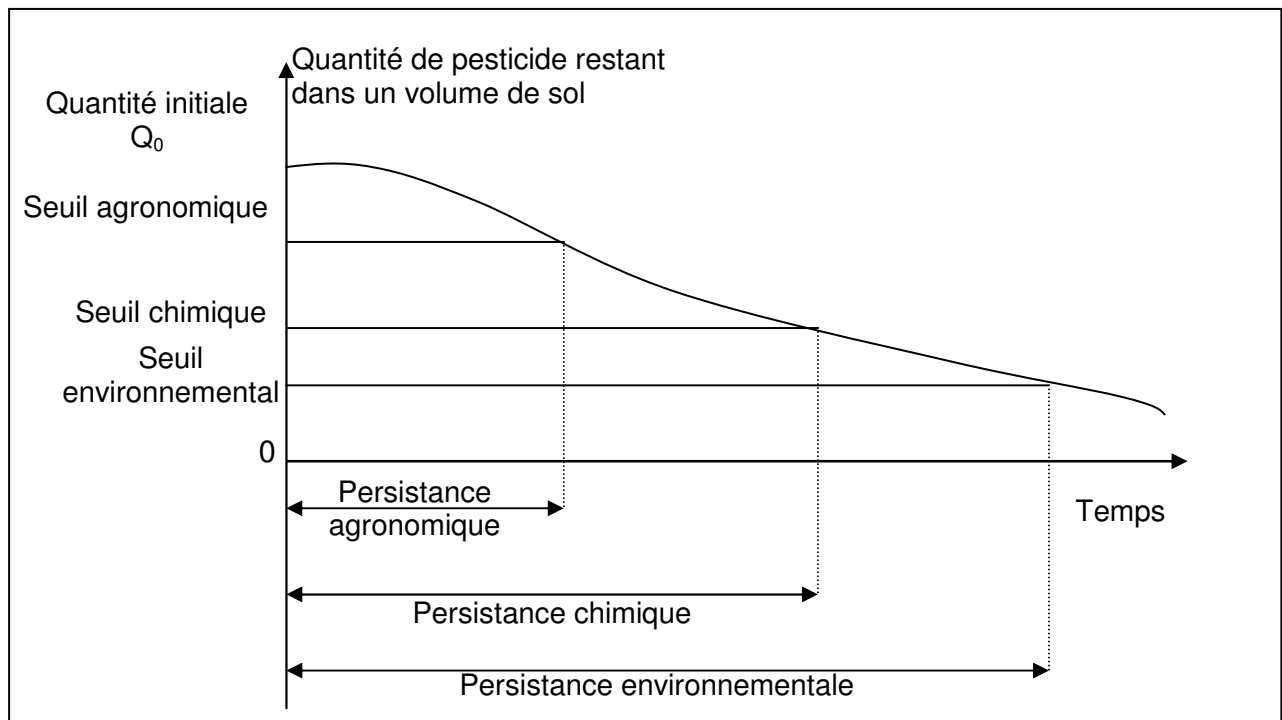


Figure 1 : Les différentes définitions de la persistance d'un pesticide dans le sol (d'après Calvet *et al.*, 2005)

Processus influençant la persistance des pesticides dans le sol

Le comportement des pesticides dans les sols est gouverné par une variété de processus complexes. Ainsi, la dégradation biologique et/ou chimique, les phénomènes de sorption, désorption, volatilisation, le ruissellement, le lessivage, et l'absorption par les plantes sont les principaux processus contrôlant le transport des pesticides du sol vers les autres compartiments environnementaux. L'importance relative de ces processus varie avec la nature chimique des molécules appliquées, les caractéristiques des sols et le climat. La rétention et la dégradation des pesticides dans les sols sont les deux phénomènes fondamentaux conditionnant leur devenir dans l'environnement (Linn *et al.*, 1993 cité par Arias-Esteverz *et al.*, 2008 ; Barriuso *et al.*, 2005).

La dégradation est fondamentale pour diminuer la quantité de résidus dans le sol. Elle est contrôlée par des facteurs abiotiques et biotiques et implique des interactions entre les différents constituants du sol, les microorganismes présents et les molécules de pesticides. On distingue généralement la dégradation abiotique et biotique pour décrire les transformations chimiques. Les transformations abiotiques sont dues à des réactions chimiques qui ne sont pas catalysées par des systèmes enzymatiques. Les

principales transformations abiotiques sont des réactions d'oxydation, de réduction, de conjugaison, d'hydrolyse, et des photoréactions. Ces deux dernières sont majoritaires (Marcheterre *et al.*, 1988). La dégradation biotique est due à l'action de divers organismes vivants qui transforment chimiquement les molécules grâce à leurs systèmes enzymatiques. Les principaux mécanismes de la dégradation par les microorganismes sont le métabolisme direct, le co-métabolisme, la conjugaison et la condensation. Calvet *et al.* (2005) ont décrit précisément ces deux types de dégradation. Néanmoins, la dégradation d'une molécule peut faire intervenir des réactions chimiques abiotiques et biotiques.

Les phénomènes de rétention jouent aussi un rôle fondamental dans le devenir des pesticides dans les sols, et en particulier leur persistance (De Jonge *et al.*, 1996). Ils correspondent principalement à l'adsorption, transfert d'un composé de la phase liquide ou gazeuse du sol vers la phase solide et, à l'inverse, à la désorption. La première est un phénomène plus ou moins réversible dépendant de nombreux paramètres. La désorption se caractérise souvent par une hystérésis, due à la formation de résidus liés au sol et non extractibles. Le partage des pesticides entre phases solides, liquides et gazeuses varie selon les caractéristiques physico-chimiques des molécules et les propriétés du sol (Calvet *et al.*, 1989). La teneur en matières organiques du sol est un des principaux facteurs influençant la rétention des pesticides sur la phase solide du sol. Une corrélation positive est observée pour la majorité des pesticides entre rétention et teneur en matières organiques des sols (Spark et Swift, 2002 ; Calvet *et al.*, 2005 ; Ahmad *et al.*, 2006). Le pH, les argiles, les oxydes du sol influencent aussi la rétention (Laird *et al.*, 1992 ; Munoz, 1992 ; Gilchrist *et al.*, 1993 ; Calvet *et al.*, 2005).

La rétention et la dégradation sont en étroite relation (Gevao *et al.*, 2000 ; Guo *et al.*, 2000) La rétention diminue l'accessibilité des composés aux microorganismes du sol, réduisant ainsi leur dégradabilité. Ce couplage rétention/dégradation permet de déterminer la mobilité d'une substance. L'indice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) indique la capacité potentielle d'infiltration d'une molécule (Gustafson, 1989), illustrant ce couplage. La formation de résidus non extractibles est due à deux mécanismes que sont (i) la formation de liaisons covalentes entre les molécules et la matière organique et (ii), la séquestration des molécules et/ou de ses produits de dégradation. La matière organique est le facteur clef de leur formation. D'autres facteurs peuvent influencer leur formation, comme le pH (Loiseau et Barriuso, 2002) et le temps (Mamy et Barriuso, 2007). La formation de ces résidus est souvent considérée comme une voie de dissipation contribuant à l'élimination du pesticides du sol, en diminuant la disponibilité à la dégradation (Gevao *et al.*, 2003). Néanmoins, cette stabilisation n'est pas définitive dans le temps et pourrait être à l'origine d'une pollution très diffuse et différée dans le temps (Furhman et Liechtenstein, 1978 ; Schiavon *et al.*, 1996 ; Hayar *et al.*, 1997, Gevao *et al.*, 2000 ; Loiseau et Barriuso, 2002).

De la persistance dans les sols à la rémanence dans les eaux

Les processus de dissipation déterminant la persistance des pesticides dans le sol ne conduisent pas toujours à la minéralisation des molécules. Ils peuvent engendrer des produits de dégradation (métabolites) pouvant contaminer durablement les ressources en eau. On peut alors parler de rémanence des pesticides dans l'eau. Il ressort de la littérature de nombreuses études portant sur la dissipation des pesticides dans l'environnement, mais peu appréhendent le très long terme.

Néanmoins, quelques études ont montré que des usages passés de produits phytosanitaires pouvaient être à l'origine d'un impact durable sur les ressources en eaux. Ainsi Novak *et al.* (1998) ont mis en évidence des concentrations importantes en atrazine et métabolites (DEA, DIA) dans les eaux de drainage de parcelles traitées 7 ans auparavant. Les mêmes auteurs ont mis en évidence le lessivage d'isoproturon sur des colonnes de sols 3 ans après traitement. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'atrazine par Bulher *et al.*, (1993) et par Reiml *et al.* (1989) concernant le lessivage du buturon 12 ans après traitement. Concernant les usages passés des pesticides organochlorés, au Canada, Wan et Kuo (2005) observent la présence de ces molécules plus de trente ans après la fin de leur utilisation.

Des résultats similaires sont observés en Asie concernant les mêmes molécules (Larson *et al.*, 1997 ; Zhou *et al.*, 2006 ; Hu *et al.*, 2007 ; Ibrahim *et al.*, 2007). La durée du risque environnemental lié à des pratiques phytosanitaires passées, en particulier la contamination des ressources en eaux destinées à la consommation humaine, peut être durable et est généralement sous-évaluée. Les enregistrements fiables et chroniques à très long terme (décennies) des pratiques agricoles, en particulier des applications de produits phytosanitaires sont rares rendant difficiles les mises en correspondances entre analyses des eaux et pratiques agricoles.

Particularités de l'AB :

Les eaux destinées à la consommation humaine proviennent essentiellement de captages des eaux superficielles et/ou de pompage des eaux souterraines. Le Code de la Santé Publique a instauré l'obligation de mettre en place des paramètres de protection sur le bassin d'alimentation « en vue de protéger la qualité de l'eau ». Au sein de ces derniers, les pratiques agricoles font l'objet de servitudes (traitements phytosanitaires, amendements organiques et minéraux,...). Néanmoins, malgré ces dispositifs, l'IFEN (2007) a montré la dégradation par les pesticides et les nitrates de la qualité des eaux destinées à la production d'eau potable. Cette dernière impose aux producteurs d'eau potable d'utiliser des filières de traitement adaptées et coûteuses afin de respecter les normes sanitaires relatives à la distribution d'eau potable. Cependant, des actions préventives locales ont vu le jour, en partenariat entre la profession agricole et les gestionnaires de l'eau, tournées vers le développement de l'Agriculture Biologique (AB). Le cahier des charges de l'AB est un cadre réglementaire interdisant le recours aux intrants de synthèse. Toutefois, la période de conversion à l'AB réglementairement fixée à trois ans, n'est pas synonyme d'une eau exempte de tous pesticides. Comme vu précédemment, des concentrations importantes ont été observées dans les eaux sur des périodes supérieures à trois années du fait de la persistance de certaines molécules dans le sol. Les pratiques mises en œuvre par l'AB sur des bassins d'alimentation de captage permettent à court terme de préserver les ressources en eau tout en réduisant les coûts de traitement par la réduction de la pollution à la source, et à long terme, d'améliorer leur qualité. Ainsi, en Allemagne, depuis 1991, la politique de la ville de Munich a incité les agriculteurs de la vallée de Mangfall, située à proximité des captages d'eau potable, à se convertir à l'AB. Cette conversion de grande ampleur a permis d'améliorer significativement entre 2001 et 2005 la qualité des eaux : de 43% pour les teneurs en nitrates et de 54% en produits phytosanitaires (Service de distribution municipal des eaux de Munich, 2006 cité par FNAB *et al.*, 2008). En France, le programme de recherche Agriculture Environnement Vittel (AGREV) a favorisé, sur le bassin d'alimentation des eaux minérales de Vittel, la mise en place de pratiques agricoles préservant la qualité des eaux, fondées essentiellement sur des pratiques proches du cadre réglementaire de l'AB (utilisation de produits phytosanitaires interdite, apports en azote réglementés) (INRA, 1993). Lons-Le-Saunier a depuis 1993 formalisé des conventions avec les agriculteurs afin de préserver la ressource et s'orienter aujourd'hui vers la généralisation de l'AB sur le bassin d'alimentation des captages (FNAB *et al.*, 2008). Plus récemment, l'Agence de l'Eau Seine Normandie a signé en 2008 avec le GAB d'Ile de France, un plan quinquennal visant à développer l'AB sur les bassins d'alimentation des captages d'eau potables prioritaires de la région Ile de France.

L'étude mise en place :

Le domaine expérimental de Mirecourt s'est converti au cadre réglementaire de l'AB en septembre 2004, rendant possible l'étude des relations entre pratiques agricoles passées et présentes sur la qualité des eaux. La rémanence des pesticides est particulièrement étudiée. Suite à la conversion, les parcelles de l'IE n'ont reçu aucun traitement. Ainsi, nous faisons l'hypothèse que les pratiques agricoles, et plus particulièrement les pratiques phytosanitaires effectuées avant la conversion à l'AB,

peuvent dégrader durablement sur la qualité des eaux, et par là même que le passage à des pratiques agrobiologiques peut être utilisé pour reconquérir cette qualité.

Matériels et méthodes

L'installation expérimentale du Joly présente l'enregistrement annuel exhaustif de l'ensemble des pratiques agricoles (en particulier phytosanitaires) et des occupations de sols pour chaque parcelle. Ainsi, il a été possible de retracer le passé phytosanitaire de chaque parcelle de l'IE de 1969 à Septembre 2004. Cette date marque l'arrêt de l'utilisation des pesticides sur le domaine et le début de sa conversion à l'AB. Sur cette période, 97 produits commerciaux ont été utilisés sur les parcelles du domaine, ce qui représente un total de plus de 140 molécules de synthèse.

Afin d'étudier la rémanence de ces molécules dans les eaux transitant par les parcelles de l'installation, l'échantillonnage de la phase liquide du sol s'est porté sur trois groupes de parcelles équipées de réseaux de drainage et/ou de sites à bougies poreuses. (Féodoroff et Ballif, 1969 ; Benoît *et al.*, 1995, Heydel *et al.*, 1998). Ces deux modes de prélèvements renseignent différemment ; les bougies poreuses prélèvent localement la solution du sol alors que les réseaux de drainage intègre la variabilité de toute l'aire drainée. Des prélèvements sont effectués (i) ponctuellement sur les drains et les sites à bougies poreuses et (ii) mensuellement proportionnellement aux débits drainés.

Le choix des molécules de pesticides à suivre s'appuiera sur l'adaptation aux enjeux de la rémanence, de la méthode SIRIS (Système d'Intégration des Risques par Interaction des Scores), méthode mathématique d'aide au classement des molécules en fonction de leur risque de contamination des eaux (Vaillant *et al.*, 1995). Le risque de contamination des eaux est calculé en tenant compte des paramètres physico-chimiques des molécules (coefficient K_{oc} de partage carbone organique eau, solubilité dans l'eau, dégradabilité dans l'eau et le sol) tout en tenant compte de la toxicité des molécules vis-à-vis de la santé humaine.

Le dosage des molécules et des produits de dégradation des pesticides utilisés par le passé est effectué au Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Hydrologie de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments à Nancy par différentes méthodes analytiques (HPLC DAD ; GC et GC/MS ; LC/MS/MS).

Perspectives

Les résultats des dosages permettront de mettre en relation la rémanence des pesticides appliqués avant conversion à l'AB avec les pratiques phytosanitaires, en évaluant l'influence des différents types de sols présents (argileux, limono argileux et limono sableux) et des changements de pratiques suite à la conversion. La présence de pesticides dans les eaux issues de l'IE malgré la période de conversion à l'AB pourrait inciter une évolution, des modalités de conversion avant certification AB en prenant mieux en compte les pratiques antérieures en conventionnel (monoculture, rotations courtes, ...) afin de garantir des produits sains et exempts de résidus de pesticides au consommateur.

La diversité des sols, les pratiques agricoles passées et actuelles devraient permettre dans une seconde phase d'extrapoler les résultats obtenus à des territoires plus vastes (exploitations, bassins versants du Madon) et d'évaluer la sensibilité de ces territoires à la rémanence des pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine. Enfin, l'extrapolation des résultats obtenus, c'est-à-dire la conversion au cadre réglementaire de l'AB à l'échelle d'un bassin versant, permettra d'évaluer la capacité de l'Agriculture Biologique comme moyen pour atteindre les objectifs de la directive cadre européenne (DCE 2000/60/CE).

Conclusion :

Cette étude sur la rémanence débutée fin 2007, soit 3 ans après la conversion à l'AB, et se terminera en 2010, soit 6 ans de recul pour les dernières molécules appliquées. Les résultats de ce travail apporteront des éléments de réponse sur (i) la durée et l'évaluation de la rémanence des pesticides appliqués par le passé en agriculture conventionnelle, (ii) la capacité de résilience des milieux (en lien avec la diversité des sols) en particulier à la suite d'un changement de pratiques agricoles (conversion à l'AB) et (iii) les capacités d'atteindre, ou non, les objectifs réglementaires de la Directive Cadre Européenne qui stipule que les eaux souterraines et de surface doivent retrouver un bon état écologique d'ici à 2015.

Références bibliographiques:

- Abbott D.C., Harrison R.B., Tatton J.O.G., Thomson J., 1965. Organochlorine pesticides in the atmospheric environment. *Nature* 208, 1317–1318
- Ahmad R., Nelson P.N., Kookana R.S., 2006. The molecular composition of soil organic matter as determined by ¹³C NMR and elemental analyses and correlation with pesticide sorption. *European Journal of Soil Science* 57, 883–893.
- Arias-Esévez M., Lopez-Periago E., Martinez-Carballo E., Simal-Gandara J., Merut J.C., Garcia-Rio L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 123, 247-260.
- Barriuso E., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y., Louchart X., Schiavon M., Aurousseau P., 2005. Pollutions organiques diffuses : mobilité et persistance des polluants organiques dans les sols. In: Girard M.C., Walter C., Rémy J.C., Berthelin J., Morel J.L. (Eds.), *Sols et Environnement* Dunod, Paris, 832 p.
- Benoît M., Saintôt D., Gaury F., 1995. Mesures en parcelles d'agriculteurs des pertes en nitrates. Variabilité sous divers systèmes de culture et modélisation de la qualité de l'eau d'un bassin d'alimentation. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France* 81, 175-188.
- Blanchoud H., Garban B., Ollivon D., Chevreuil M., 2002. Herbicides and nitrogen in precipitation: progression from west to east and contribution to the Marne river (France). *Chemosphere* 47, 1025-1031.
- Buhler D.D., Randall G.W., Koskinen W.C., Wyse D.L., 1993. Atrazine and alachlor losses from subsurface tile drainage of a clay loam soil. *Journal of Environmental Quality* 22, 583–588.
- Buser H.K., 1990. Atrazine and other s-triazine herbicides in lake and in rain in Switzerland. *Environmental Science Technology* 24, 1049–1058.
- Calvet R., Terce M., Arvieu J.C., 1980. Mise au point bibliographique: adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants: 4-Consequences des phénomènes d'adsorption. *Annales Agronomiques* 31, 385-411
- Calvet R., 1989, Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 83, 145-177.
- Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y., 2005. Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole, 637 p.
- Capkin E., Altinok I., Karahan S., 2006. Water quality and fish size affect toxicity of endosulfan, an organochlorine pesticide, to rainbow trout. *Chemosphere* 64, 1793–1800
- Chevreuil M., Garmouma M., 1993. Occurrence of triazines in the atmospheric allout on the catchment basin of the river Marne (France). *Chemosphere* 27, 1605–1608.
- Code de la Santé Publique, Article L1321-2 <http://www.legifrance.gouv.fr>
- Craven C., Hoy S., 2005. Pesticides persistence and bound residues in soil – regulatory significance, *Environmental Pollution* 133, 5-9.

- Cuppen J.G.M., Van den Brink P.J., Camps E., Uil K.F., Brock T.C.M., 2000. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. *Aquat. Toxicol.* 48, 233–250.
- De Jonge R.J., Breure A.M., van Andel J.G., 1996. Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC). *Water Resarch.* 30 (4), 883–892.
- Devillers J., Bintein S., and Domine D., 1997. Modelling the environmental fate of atrazine. SAR and QSAR in Environmental Research 6, 63-79.
- Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, Journal officiel n° L 327 du 22/12/2000, 0001 – 0073.
- Dorfler U., Scheunert S., 1997. Triazine herbicides in rainwater with special reference to the situation in Germany, *Chemosphere* 35, 77–85.
- Equipe de recherche AGREV 1, 1993. Cahiers des charges concernant l'agriculture sur le périmètre de protection de Vitte. In Deffontaines J.P., Benoît M., Brossier J., Chia E., Gras F., and Roux M. (Eds) *Agriculture et Qualité des Eaux : Diagnostic et propositions pour un périmètre de protection.* INRA, 334 p.
- Féodoroff A., Ballif J.L., 1969. Etude de l'infiltration in situ à l'aide de tensiomètres. *Annales Agronomiques* 20, 475-504.
- FNAB - ITAB - GABNOR - FRAB Champagne Ardenne, du SEDARB et CGAB, 2008. L'agriculture biologique : un outil efficace et économe pour protéger les ressources en eau. <http://www.itab.asso.fr/downloads/autres-publi/kit-eau-partiea.pdf>
- Fuhremann T.W., Lichtenstein E.P., 1978. Release of soil-bound methyl 14C parathion residues and their uptake by earthworms and oat plants. *J. Agri. Food Chem.* 26, 605-609.
- Gevao B., Semple K.T., Jones K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3–14.
- Gevao B., Jones K., Semple K., Craven A., Burauel P., 2003. Nonextractable pesticide residues in soil. *Environmental Science Technology* 37, 138-144.
- Goolsby, D.A., Thurman, E.M., Pomes, M.L., Meyer, M., Battaglin, W.A., 1993. Occurrence, deposition, and long range transport of herbicides in precipitation in the Midwestern and Northwestern United States. *Selected papers on Agricultural Chemicals in Water Resources of the Midcontinental United States*, p. 75–88.
- Guo L., Jury W.A., Wagenet R.J., Flury M., 2000. Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *Journal of Contaminant Hydrology* 43, 45–62.
- Gilchrist G.F.R., Gamble D.S., Kodama H., Khan S.U., 1993. Atrazine interactions with clay minerals: kinetics and equilibria of sorption, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 41, 1748-1755.
- Gustafson D.I., 1989. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticides leachability. *Environmental Toxicology Chemistry* 8, 339-357.
- Hanson M.L., Sibley P.K., Mabury S.A., Solomon K.R., Muir D.C.G., 2002. Trichloroacetic acid (TCA) and trifluoroacetic acid (TFA) mixture toxicity to the macrophytes *Myriophyllum spicatum* and *Myriophyllum sibiricum* in aquatic microcosms. *Science of Total Environment.* 285, 247–259
- Hayar S., Munier Lamy C., Chone T., Schivon M., 1997, Physico-chemical versus microbial release of 14C-atrazine bound residues from a loamy clay soil incubated in laboratory microcosms. *Chemosphere* 34, 2683-2687.
- Heydel, L., 1998. Diagnostic et maîtrise des contaminations des eaux souterraines par les résidus d'atrazine. Thèse INPL, Vandoeuvre-Les-Nancy, 159 p.
- Hu J., Zhu T., Li Q., 2007. Organochlorine Pesticides in China. In: Li A., Tanabe S., Jian G., Giesy J.P., Lam P.K.S. (Eds.), *Persistent Organic Pollutants in Asia.* *Developments in Environmental Science*, 7. Elsevier, Saint Louis, p. 159-211.

- Ibrahim, S., 2007. Persistent Organic Pollutants in Malaysia. In: Li A., Tanabe S., Jian G., Giesy J.P and Lam P.K.S. (Eds.), Persistent Organic Pollutants in Asia. Developments in Environmental Science, 7. Elsevier, Saint Louis, p. 629-655
- IFEN, 2007. Les pesticides dans les eaux – Données 2005, Institut Français de l'Environnement, 39 p.
- INVS, 2006, Exposition aérienne aux pesticides des populations à proximité de zones agricoles Bilan et perspectives du programme régional intercire, 64 p.
http://www.invs.sante.fr/publications/2006/exposition_pesticides/exposition_pesticides.pdf
- Laird D.A., Barriuso E., Dowdy R.H., Koskinen W.C., 1992. Adsorption of atrazine on smectites. Soil Science Society American Journal 56, 62-67.
- Larson S.J., Capel P.D., Majewski M.S., 1997. Pesticides in surface waters—distribution, trends, and governing factors. In: Gilliom R.J. (Ed.), Series of Pesticides in Hydrologic System 3, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, 373 p.
- Linn D.M., Carski T.H., Brusseau M.L., Chang F.H., (Eds.), 1993. Sorption and Degadation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil. Soil Science Society of America, Madison, WI, 260 p.
- Loiseau L., Barriuso E., 2002. Characterization of the atrazine's bound (non extractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. Environmental Science and Technology 36, 683-689.
- Mamy L., Barriuso E., 2007. Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. European Journal of Soil Science 58, 174-187.
- Marcheterre L., Choudry G.G., Webster G.R.C., 1988, Environmental photochemistry of herbicides, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 10, 61-126.
- Munoz J.F., 1992, Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires. Etude d'un bassin versant viticole : l'Ardière (Beaujolais). Mise au point de méthodes analytiques de pesticides. Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I – Institut de Chimie et biologie moléculaire. 175 p.
- Novak S., Portal J.-M., Morel J.-L., Schiavon M., 1998. Mouvement des produits phytosanitaires dans le sol et dynamique de transfert par l'eau. Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France 84, 119-132.
- Reiml D., Scheunert I., Friedhelm K., 1989. Leaching of conversion of ¹⁴C Buturon from soil during 12 years after application. Journal of Agricultural and Food Chemistry 37, 244-248.
- Schiavon M., Portal J.M., Guimont H-Ph., 1996. Etude du transfert par les eaux de drainage de divers produits phytosanitaires dans trois sols de Lorraine. Campagne 1994-1995. Rapport ENSAIA, CNRS, AE Rhin Meuse, 13 p.
- Spark, K.M., Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. Sci. Total Environ. 298, 147–161.
- Tatsukawa, R., Yamaguchi, Y., Kawano, M., Kannan, N., Tanabe, S., 1990. Global monitoring of organochlorine insecticides – an 11-year case study (1975–1985) of HCHs and DDTs in the open ocean atmosphere and hydrosphere. In: Kurtz D.A. (Ed), Long Range Transport of Pesticides, Lewis, Chelsea, MI, USA, 127–141.
- Vaillant M., Jouany J.M., Devillers J., 1995. A multicriteria estimation of the environmental risk of chemicals with the SIRIS Methode. Toxicology Modelling 1, 57-72.
- Van den Brink P.J., Hattink J., Bransen F., Van Donk E., Brock T.C.M., 2000. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers and final conclusions Aquat. Toxicol. 48, 251–264.
- Wendt-Rasch L., Van den Brink P.J., Crum S.J.H., Woin P., 2004. The effects of a pesticide mixture on aquatic ecosystems differing in trophic status: responses of the macrophyte *Myriophyllum spicatum* and the periphytic algal community. Ecotox. Environ. Safe 57, 383–398.
- Wan M.T., Kuo J.-N., 2005. Residues of Endosulfan and other Selected Organochlorine pesticides in Farm Areas of the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. Journal of Environmental Quality 34, 1186-1193.

Yamaguchi N., Gazzard D., Scholey G., Macdonald D.W., 2003. Concentrations and hazard assessment of PCBs, organochlorine pesticides and mercury in fish species from the upper Thames : River pollution and its potential effects on top predator. *Chemosphere* 50, 265-273.

Zhou R., Zhu L., Yang K., Chen Y., 2006. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *Journal of Hazardous Materials* 137, 68-75.